

The Effect of Lithium Chloride on the Wet Spinning of Polyvinyl Chloride in N,N-Dimethylformamide

이 수, 박성실, 오강석, 오영세*, 김성룡*
 창원대학교 공업화학과, * 한일합섬 기술연구소

Introduction

폴리염화비닐(PVC)를 섬유소재로 이용하려는 연구가 1930년경부터 약 20년간 활발히 전개된 결과, 프랑스 Rhovyl사(상품명 Rhovyl)와 일본 Teijin사(상품명 Teviron)가 1950년경에 PVC섬유를 본격 상업화하였다. 그 이후 새로운 합성섬유인 아크릴, 나일론 및 폴리에스터섬유가 상업화 되면서 PVC섬유는 더 이상 시장성을 확보하지 못하였다. 하지만 PVC섬유의 독특한 성질, 즉 뛰어난 난연성, 낮은 열전도성, 내약품성, 내후성 및 높은 열 수축성으로 현재까지 일정부분의 시장을 유지해 오고 있다. 특히 PVC섬유의 음이온 대전성은 류머티스 및 관절통 환자에게 매우 유익한 것으로 알려져 있다. 따라서, PVC섬유는 의류용 뿐만 아니라 산업용, 인조 모발용 등으로 그 활용범위가 점점 확대되고 있어 이에관한 연구의 필요성이 다시 제기되고 있다. PVC를 섬유화하는 방사 방법에는 melt-spinning, dry-spinning 및 wet-spinning을 들 수 있는데, melt-spinning은 PVC의 용융점과 열분해온도가 비슷하여 적절한 조건을 가진 process의 개발이 어렵다. 다만 많은 양의 가소제 또는 안정제가 첨가되면 melt-spinning이 가능하나, 이는 곧 섬유물성을 저하시키는 요인이 된다. 최근에는 높은 인장강도가 요구되지 않는 인조모발용은 melt-spinning에 의해 제조 되기도 한다. 한편, 상업적인 규모의 PVC섬유 제조 process에는 주로 용매를 이용한 dry-spinning과 wet-spinning이 도입되고 있다. dry-spinning의 경우 benzene-acetone 또는 CS₂-acetone의 혼합용매계가 사용되고 wet-spinning의 경우 tetrahydrofuran 또는 cyclohexanone 등의 용매가 사용되고 있으며 용매의 종류에 따라 응고액의 조건과 응고사의 형태 및 최종섬유의 물성이 달라진다.

본 연구에서는 wet-spinning에서 검토된적이 없는 dimethylformamide (DMF)를 용매로 선정하여 용고액의 종류 및 응고 액의 조성에 따라 PVC섬유의 형태와 물성거동을 조사하였고 LiCl을 첨가했을 때 dope의 거동과 LiCl 이 PVC의 습식방사에 미치는 영향에 대해 고찰하였다.

Experimental

PVC수지는 DP가 1,300인 powder를 사용하였고, N,N-dimethylformamide(DMF)는 Tokyo kasei 1급 시약을 정제없이 사용하였다. 그리고 methyl alcohol(MeOH)은 공업용을 사용하였다. 60°C에서 DMF를 용매로 LiCl을 0.5%첨가 후 PVC 농도가 17wt%인 spinning dope를 만든 후 습식방사를 실시한다. 이때 방사에 사용된 Nozzle은 hole 수가 26개, hole 직경이 0.4mm이다. 질소의 압력은 0.3MPa로 조절한다. Bobbin의 직

경은 50mm이고 bobbin의 속도는 250rpm(78m/min)으로 방사를 실시한다. 응고욕은 MeOH, H₂O, MeOH/H₂O=8/2, 6/4, H₂O/DMF=8/2로 하였다. 응고욕을 거친 fiber는 수세를 거쳐 45°C dry oven에서 24시간 건조한다. 수동 연신기를 이용해 각각 3배, 5배 연신을 실시하여 응고사와 연신사의 물성을 측정한다. 섬유 물성 및 형태는 SEM, Rheovibron, Tensilon을 사용하여 측정했다.

Result

습식 방사로 제조된 섬유의 기계물성은 응고사 구조에 크게 의존하는데, 응고사 구조는 대개 단면의 형태, 내부 void 유·무와 크기로 결정된다. 그리고, 응고사 구조 형성은 용매와 비 용매와의 상호 확산속도 비, 즉 응고사에서 응고액으로의 용매 확산속도(J_s)와 응고계에서 응고사으로의 비용매 확산속도(J_n) 비에 의존한다. 용매 확산속도가 비용매 확산속도보다 빠를 경우 ($J_s/J_n > 1$), 응고사 내부 압력이 낮아져 단면 형태는 함몰되어 비대칭형을 이루게 되며¹⁾, 반대로 용매 확산속도가 비용매 확산속도보다 느릴 경우 ($J_s/J_n < 1$), 응고사 표면에 강한 skin층이 형성되어 단면 형태는 원형을 유지하나 비용매가 응고사 내부로 침투되어 거대 void가 radial 방향으로 형성된다²⁾. Fig. 1에서 MeOH의 경우 응고력이 적당하여 응고사의 표면에 skin층이 형성되지 않지만 다른 응고욕의 경우 응고과정에서 형성된 응고력이 너무 커서($J_s/J_n \ll 1$) 응고사 표면에 skin층이 먼저 형성되어 응고사 내부에 존재하는 void가 함몰되어 그 흔적이 표면에 나타난 결과이다. 응고욕이 MeOH인 경우 응고사 구조가 치밀하고 단면형상도 원형으로 나타났고, MeOH함량이 많을수록 단면 구조가 치밀하게 나타났다.

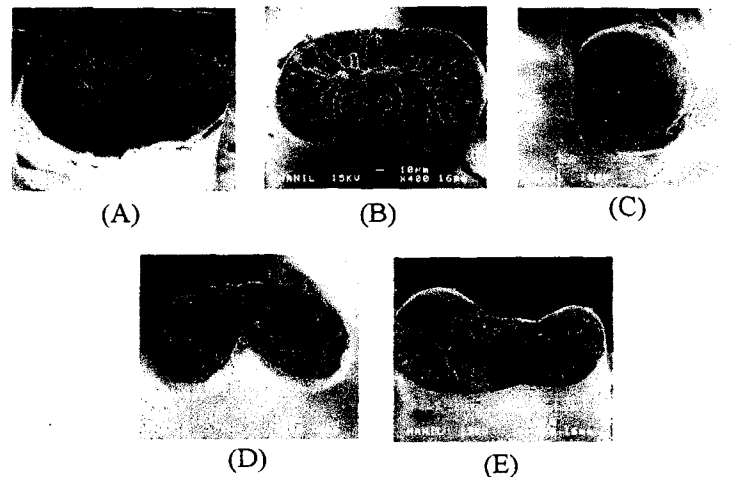


Fig. 1 SEM micrographs of coagulated PVC fiber
; (A) H₂O, (B) H₂O/DMF=8/2, (C) MeOH, (D) H₂O/MeOH=2/8,
(E) H₂O/MeOH=4/6

Refrence

1. V. Grade and K Meyer, *Faserforsch. und Textiltech.*, **20**, 467(1969).
2. Q. Baojun, P. Ding, and W. Zhengjiu, *Adv. in Polym. Tech.*, **6**, 509(1986)