

셀룰로오스 섬유에 방사시 공기층 거리가 물성에 미치는 영향

홍영근 · 조성무* · 이화섭*

수원대학교 공과대학 고분자공학과
*한국과학기술연구원 섬유고분자연구실
(1993. 5. 20 접수)

Effects of Air-Gap Distances on Properties of Cellulose Fiber Spun

Young Keun Hong, Seong Mu Jo* and Wha Seop Lee*

Department of Polymer Science and Engineering, College of Engineering,
University of Suwon, Suwon 445-743, Korea

*Fiber Science Laboratory, Division of Advanced Materials, KIST,
P.O. Box 131, Cheongryang, Seoul, Korea

(Received May 20, 1993)

Abstract—The effects of air-gap distance on properties of cellulose fiber spun from the 6 wt% solution of cellulose in monohydrate N-methylmorpholine N-oxide (NMMO) were investigated. The diameter of fiber spun was drastically reduced in 10 cm of air-gap distance at fixed drawing speed, however, no great change was observed beyond 40 cm. As the distance lengthened, the Cellulose II structure was first appeared and followed by Cellulose II and IV mixed morphology. Also the degree of crystallinity and the size of crystals were tending to decrease.

1. 서 론

인견은 천연섬유의 고유특성(축감, 광택 및 염색성 등)을 가지고 있어 섬유제품의 고급화 및 다용화에 필수적인 소재이며 최근의 천연섬유 선호에 힘입어 크게 각광을 받고 있다. 현재 대부분의 인견은 1892년 개발된 비스코스 공정¹⁾에 의하여 생산되고 있는데 이 비스코스 공정은 이황산 탄소를 사용함에 따른 공해문제를 야기하며 제조공정이 복잡하다. 따라서 무공해 공정에 의하여 인견을 생산하려는 연구가 1970년대부터 범세계적으로 진행되어 왔다.^{2,3)} 그 중에서 가장 주목받고 있는 공정 중의 하나가 3급 아민옥사이드를 셀룰로오스의 용매로 사용하는 공정이며, 이는 영국의 Courtaulds사에 의해 채택되어 현재 나일론이나 폴리에스테르에 필

적하는 물성을 갖는 인견이 생산되고 있다.⁶⁾

섬유의 물성면에서 보면, 비스코스 인견은 높은 팽윤성을 지니며 낮은 응력하에서도 습윤신도가 급격히 증가하고 습윤탄성율이 낮은 단점을 지니고 있는 반면에, 아민옥사이드 용매에 의하여 제조되는 셀룰로오스 섬유는 인장강도 및 탄성률이 높으며 (특히 습윤상태의 물성), 다른 섬유들과 혼합성이 뛰어난 성질을 갖고 있는 것으로 알려지고 있다.⁷⁾

셀룰로오스를 용해시킬 수 있는 아민옥사이드 중에서 N-메틸몰포린 N-옥사이드(이하 NMMO라 칭함)의 용해력이 가장 우수하고 독성이 없는 것으로 알려지고 있으며,⁸⁾ 아민옥사이드 용매계에서는 셀룰로오스를 활성화시켜 셀룰로오스 pore의 내부면적을 열리게 하는 역할을 위하여 물의 사용이 필수적인 것으로 알려지고 있다. 셀룰로오스에 대한

NMMO의 용해력은 물의 함량이 증가할수록 급격하게 감소하게 되며 2.5 수화물부터는 물과의 수소 결합에 의하여 NMMO의 N-O기가 포화되기 때문에 더 이상의 셀룰로오스에 대한 용매로 작용할 수 없는 것으로 알려지고 있다.⁹⁾

아민옥사이드를 용매로 사용하여 셀룰로오스 섬유를 제조하는 방법에 관하여는 현재까지 많은 특허에 의하여 주장되었으나¹⁰⁾ 이들에 관한 학술적 연구는 거의 보고된 바 없다. 따라서 본 연구에서는 셀룰로오스가 용해된 NMMO 방사원액을 방사하여 셀룰로오스 섬유를 제조함에 있어서 공기층의 거리가 섬유의 물성에 미치는 영향을 검토하여 보았다.

2. 실험

2.1. 재료 및 시약

본 연구에 사용된 셀룰로오스는 ITT Rayonier사에 의하여 공급된 펄프(RAYONEX-P)로써, 105±2°C에서 4시간 동안 건조하여 사용하였다. 이때 수분 함유량은 6.45%이었다. 제조자가 제공한 펄프의 조성은 α-cellulose(93.5%), β-cellulose(3.7%), γ-cellulose(4.8%)이다. 이 펄프에 대하여 ASTM(D 1795-62)의 방법에 따라 0.5 M Cuene 용액으로 고유점도를 측정하여 중량평균중합도를 조사한 결과, 1035의 중합도를 지니고 있었다.

N-메틸폴피롤린 N-옥사이드(NMMO)는 Aldrich사에 의하여 공급된 60% 수용액을 사용하였다.

2.2. 방사용액 제조

펄프를 사용한 방사용액의 제조는 셀룰로오스의 농도를 전체 용액에 대하여 무게비 6%로 제조하였다. 소정량의 60 wt% NMMO 수용액에 방사원액에 대하여 무게비 1%에 해당하는 양의 항산화제(propyl allate)를 먼저 용해시킨 후, 이 용액을 기계교반기와 진공증류장치를 갖춘 1500 ml 용량의 resin kettle에 넣고, 분쇄기로 분쇄하여 건조시킨 펄프를 넣었다. 이 펄프 슬러리를 교반과 함께 90°C/15 mmHg에서 1 수화물의 NMMO 조성이 될 때까지 물을 감압증류하여 제거하였다. 제조된 방사원액을 고화될 때까지 실온에서 방치한 다음에 덩어리로 분쇄하여 건조한 분위기 하에 보관하면서 사용하였다.

Table 1. Spinning conditions for cellulose fiber production

Cellulose content in dope	6 wt%
Spinning nozzle	φ 0.2 mm (3 hole)
Spinning temperature	110°C
Air-gap distance	1~85 cm
Coagulant	water, 10% and 20% aq. NMMO
Length of coagulation bath	150 cm (room temperature)
Take-up speed	50 m/min

2.3. 방 사

무게비 6%의 셀룰로오스 용액은 110°C의 방사 온도에서 좋은 방사성을 가지므로 이를 방사원액으로 사용하였다. 방사장치로는 온도조절기가 부착된 원통형 가압방사장치를 사용하였다. 완전히 탈포된 셀룰로오스 용액을 방사구를 통하여 실온의 대기중으로 압출하고 응고액속에서 응고시킨 후, 채취된 섬유를 증류수로 수세하여 용매를 완전히 제거하고 100°C의 오븐에서 건조시켜 desiccator에 보관하였다. 자세한 방사조건은 Table 1에 나타내었다.

2.4. 섬유의 물성 측정

섬유의 직경은 Zeiss제 광학현미경을 사용하여 측정 관찰하였다.

섬유시료의 WAX 회절피크는 섬유다발을 시편틀에 평행하고 밀도가 크도록 배열하여 양끝을 고정시켜서 시편을 만든 후, Rigaku D/Max-IIIa를 사용하여 2θ를 5~20° 범위에서 측정하여 얻었다.

섬유의 결정화도는 상기 WAX 회절피크로부터 Hinrichsen 방법에¹¹⁾ 따라 결정하였으며, 결정크기는 (002)면의 회절피크로부터 (002)면에 수직인 결정크기를 Scherrer의 식에 따라 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

방사 후 수세 및 건조과정을 거친 섬유의 굵기를 Fig. 1에 나타내었다. 10 cm까지의 공기층 구간에서는 제조된 섬유의 직경이 급격히 감소하였으며 40 cm 이상에서는 큰 변화를 나타내지 않고 있다. Fig. 1에서 (A), (B), (C)는 동일한 권취속도에서 방출량을

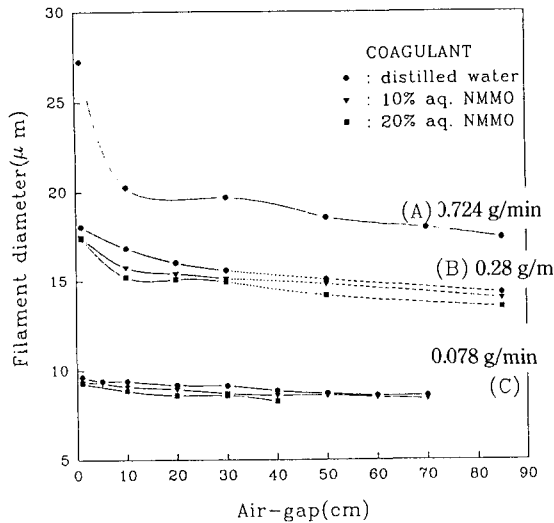


Fig. 1. Filament diameter versus distance between spinneret and coagulant.
Take-up speed: 50 m/min. Outflow: (A) 0.724 g/min, (B) 0.28 g/min, (C) 0.078 g/min.

달리한 것으로 큰 방출량, 즉 방사 건인비가 낮을 때에는 공기층의 거리에 따라서 섬유의 직경이 크게 변화되고 있음을 보여주고 있다.

일반적으로 고분자용액의 용액방사에서 용액은 노즐을 통과한 후, 공기층 구간에서 주위의 대기 매개체와 mass transfer가 존재하지 않기 때문에 steady state flow $[\rho(x)\pi R(x)2V(X)=W, \rho=\text{밀도}, R=\text{용액체 흐름의 반반경}, V=\text{용액체 흐름의 속도}, W=\text{용액체 토출량}, x=\text{공기층 거리}]$ 가 적용되고 있다.¹²⁾ 본 실험의 경우, 섬유의 직경은 공기층 구간과 응고액내에서 동시에 변화되고 있는 상황임에도 불구하고 공기층 거리에 따른 섬유 직경의 감소 경향은 일반 고분자 용액의 경우에 있어서 spinning line을 따라서 방사구로부터의 공기층 거리에 따른 용액체 흐름의 직경 감소 경향과 매우 유사하였다. 따라서 섬유의 직경의 변화가 일어나고 있는 공기층 구간(40 cm)에서는 셀룰로오스 용액의 선속도 변화율의 증가($dV(x)/dx > 0$)와 함께 직경이 감소되는 신장변형이 일어나고 있으며, 그 이상의 공기층 구간은 셀룰로오스 용액의 선속도 변화율이 더 이상 변하지 않고($dV(X)/dx = 0$) 직경도 변화하지 않고 신장변형이 없는 구간으로 생각된다. Fig. 1은 또한 동일한 방출량하에서 응고액 조성에

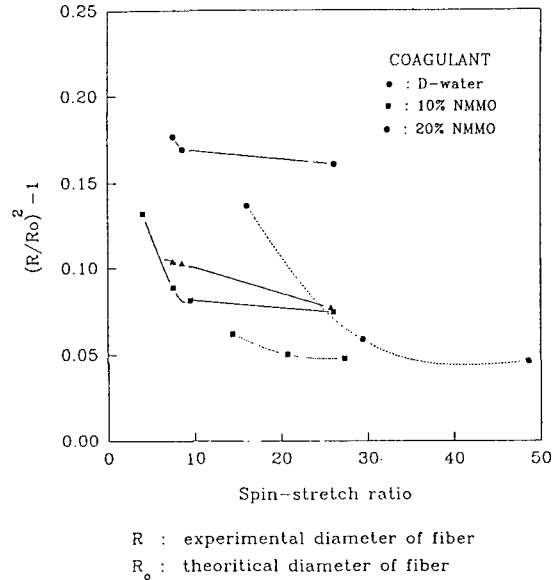


Fig. 2. Effect of spinning draft on volume porosity at different coagulant.

Air-gap distance: 1 cm (solid line: variation of dope outflow at fixed take-up speed of 50 m/min. Outflow: 0.5, 0.27, 0.23, 0.078 g/min. Dashed line: variation of take-up speed at fixed dope outflow of 0.068 g/min). R: experimental diameter of fiber, R_0 : theoretical diameter of fiber.

따라서도 섬유의 직경이 달라지고 있음을 보여주고 있다. 즉 증류수, 10% NMMO 수용액, 20% NMMO 수용액 순으로 섬유의 직경은 가늘어지고 있다. 그러나 큰 방사 건인비(적은 방출량)에서는 응고액의 조성에 따른 영향은 그리 크지 않았다.

방사된 셀룰로오스 용액은 응고액내에서 섬유 내부에 존재하는 용매의 응고액쪽으로 확산속도와 응고액의 섬유내부쪽으로의 확산속도차에 따라 서로 다른 다공성(porous)의 섬유구조를 이루며 이 다공성 구조는 섬유 구조의 치밀성과 연관된다. 이와 관련하여 여러 방사 건인비(고정된 권취속도에서 방출량을 변화시킨 경우)에서 제조된 섬유의 굵기로부터 섬유의 체적 다공성(volume porosity)를 조사한 결과에 의하면(Fig. 2), 응고속도가 빠를수록 다공성도는 증가하였으나 방사 건인비가 커질수록 체적 다공성도는 감소하였다.

그러나 대체로 30 이상의 방사 건인비에서는 응고속도(응고액 조성차이)나 방사 건인비가 체적 다

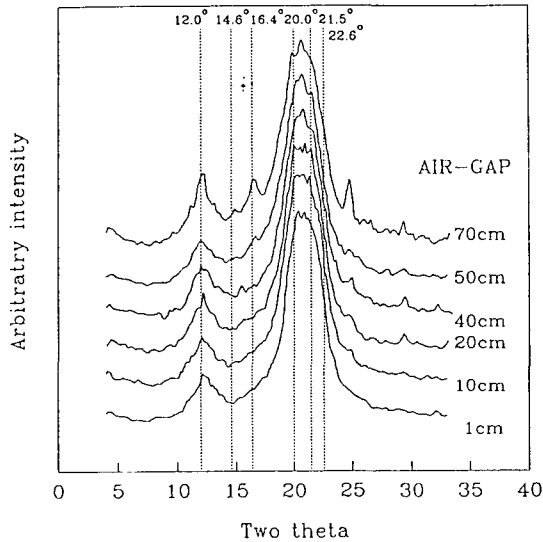


Fig. 3. X-ray diffractograms of cellulose fibers which were prepared by spinning at different air-gap distance.

공성도에 별 영향을 미치지 못하는 것으로 나타나고 있다. 셀룰로오스 용액의 유체가 응고액속에서 응고될 때 유체의 직경이 크게 되면 표면과 내부 사이에 응고속도의 차이가 커지므로 치밀하고 균일한 조직의 섬유를 얻을 수가 없다. 따라서 셀룰로오스 용액을 방사할 때 동일한 방출량이라도 적절한 공기층 거리를 유지함으로써 방사된 섬유가 보다 가는 직경을 지니며 응고액속으로 입수될 수 있다. 또한, 섬유가 응고액 속에서 응고될 때 최소의 다공성도를 갖기 위하여는 적정 수준의 방사 전압비를 유지하는 것이 필요하다고 생각된다.

Fig. 3 및 4에서는 상기에서의 여러 공기층 구간에서 물을 응고액으로 사용한 방사에 의하여 제조한 섬유들의 X-ray 회절곡선과 셀룰로오스 섬유의 결정화도를 나타내었다. X-ray 회절곡선들은 공기층 길이에 관계없이 전형적인 Cellulose II의 결정구조를 보여주고 있다. 특히, 공기층 길이가 40, 50, 70 cm로 증가함에 따라 15.4° 부근에서 새로운 회절 피크가 미약하게나마 성장되고 있는 모습을 보여주고 있는데, 이것은 Cellulose IV의 결정구조가 새로이 형성되고 있음을 나타내는 것으로 생각된다.^{13,14)}

Fig. 4에 의하면, 제조된 섬유의 결정화도는 공기

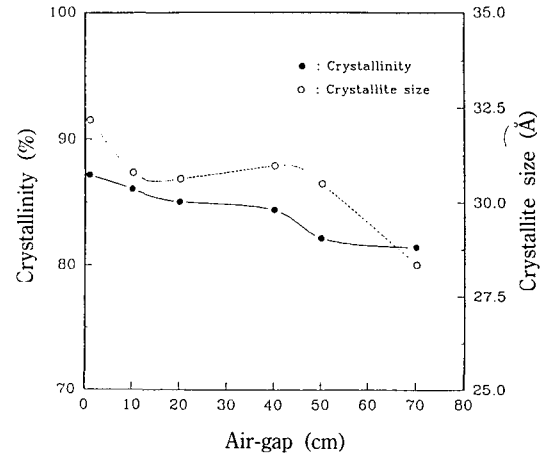


Fig. 4. Crystallinity and crystallite size for cellulose fibers which were prepared by spinning at different air-gap distance.

층 길이가 길어짐에 따라 약간씩 감소하고 있으며 (002)면에 수직인 결정크기 또한 감소하고 있다. Hermans¹⁵⁾는 X-ray를 이용한 셀룰로오스 섬유의 결정화도 조사 보고서에서 비스코스 레이온(최저)의 그 값은 40%이고 목면(최고)은 70%라고 발표하였다. 그러나 Segal¹⁶⁾은 목면의 그 값은 89%이고 레이온은 75%라고 보고하였다. 본 연구에서는 공기층의 거리에 따라 그 값이 90%에서 80%까지의 범위를 나타내고 있다. 비교하기 위하여 Hinrichsen 방법¹¹⁾에 따라 동일한 방법으로 결정한 Asahi 비스코스 레이온의 결정화도는 65.7%이었는데, 이것으로 보아 이들 수치의 차이는 비결정영역을 나타내기 위한 방법의 차이 때문인 것으로 보이며, 여기서 보다 중요한 것은 결정화도의 절대 수치보다는 결정화도의 상대수치로서 결정화도의 증감경향이라고 생각된다. 일반적으로 고분자 용융체의 경우에 방사구로부터 멀어짐에 따라 신장 변형이 일어나는 구간에서 북굴절률 및 배향성의 증가와 함께 결정크기도 증가하는 경향을 보여주는데 반하여,^{12,17)} Fig. 13의 결과는 특이하다할 수 있다. 이에 대한 원인은 아직 불분명하나 셀룰로오스의 미세구조 변화 즉 Cellulose II에서 Cellulose IV로의 변이 때문이 아닌가 여겨진다.

4. 결 론

셀룰로오스가 용해된 1 수화 N-메틸몰포린, N-옥사이드(NMMO) 방사원액을 방사하여, 방사 중의 공기층 거리가 제조된 셀룰로오스 섬유의 물성에 미치는 영향을 조사하였다. 동일한 권취속도에서 10 cm까지의 공기층에서는 제조된 섬유의 직경은 급격히 감소하였으며, 40 cm 이상에서는 큰 변화를 보이지 않았다. 또한 방출량이 많을수록 즉, 방사 건인비가 낮을수록 공기층 거리에 따른 섬유직경의 변화가 크게 나타났다. 공기층 거리가 증가함에 따라 셀룰로오스의 미세형태는 Cellulose II 형태에서 Cellulose II와 IV의 혼합형태로 변화하였으며, 또한 제조된 섬유의 결정화도와 결정 크기도 감소 경향을 나타내었다.

참고문헌

1. C. F. Bross, E. J. Bevan and C. Beadle, *Br. Pat.* **8**, 700 (1892).
2. A. F. Turbak, *Tappi Journal*, **67**(1), 94-96 (1984).
3. R. D. Gilbert, *Mesophases of Cellulose and Derivatives*- a review, in press.
4. a) C. L. McCormick and T. R. Dawsey, *JMX-REX. Macromol. Chem. Phys.*, **C30**(384), 405 (1990); b) A. F. Turbak, A. Kafrawy, F. Synder and A. Auerbach, *USP* **4**, 302, 252 (1981).
5. D. L. Johnson and S. P. Minn, *USP* **3**, 508, 941 (1970).
6. *The Chemical Engineer*, **17**, 14 June 1990.
7. 산업기술정보원, 세계기술뉴스브리프, 제182호 (93-10) (1993).
8. C. L. McCormick, P. A. Collais, and B. H. Hutchinson, *Macromolecule*, **18**, 2394 (1985).
9. E. Maia and S. Perez, *Acta Crystallogr.*, **B38**, 849 (1982).
10. a) C. C. McCorsley, III, and K. V. Julianna, *USP* **4**, 142, 913 (1979); b) C. L. Henry (Akzona Incorp.) *USP* **4**, 290, 815 (1981); c) K. V. Julianna (Akzona Incorp.) *USP* **4**, 324, 593 (1982); d) C. Michels and P. Malitzke, *Ger (East) DD* **271**, 534 (1989).
11. G. Hinrichsen, *J. Polym. Sci. Part No*, **38**, 303 (1972).
12. A. Ziabicki, "Fundamentals of Fiber Formation", John Wiley & Sons, 1976.
13. H. Mark, "Cellulose and Cellulose Derivatives", (E. Ott *et al.*, Ed), Chap. 4, Interscience, 1954.
14. R. H. Marchessault and P. R. Sundararajan, "The Polysaccharides", (G. O. Aspinall Ed.), Academic Press, 1981.
15. P. H. Hermans and A. Weidinger, *J. Polym. Sci.*, **6**, 533 (1951).
16. E. Segal, *J. Applied Poly. Sci.*, **8**, 1325 (1964).
17. M. Matsui, 纖維學會誌(日本), **38**, 508 (1982).