

〈研究論文(學術)〉

재생셀룰로오스섬유 물성에 대한 응고액과 열처리의 효과

홍 영 근

수원대학교 공과대학 고분자공학과
(1995년 10월 2일 접수)

Effects of Coagulants and Annealing on Properties of Regenerated Cellulose Fibers

Young Keun Hong

Dept. of Polymer Eng., Suwon Univ., Suwon, Korea
(Received October 2, 1995)

Abstract—Cellulose(cell)/dimethylacetamide(DMAc)/lithium chloride(LiCl) solutions were prepared and spun to fibers in coagulants. Then, obtained fibers were annealed in appropriate chemicals.

The fibers from cell/DMAc/LiCl showed cell III morphology prior to annealing without differentiating the kind of coagulants. Morphology of crystallite, however, was affected by annealing. Annealed fibers at 170°C showed cell IV morphology and had better mechanical properties than others.

1. 서 론

셀룰로오스는 지구상에서 가장 풍부한 유기자원인 면서도 그 용도가 제한되어 있어 널리 쓰이지 못하고 있다. 그 이유는 결정도와 수소결합정도가 높아 셀룰로오스가 일반적인 용매에 잘 용해되지 않아, 원하는 모양으로 재성형하기가 어렵다는 것이다.

그러나 석유화학물질이 점점 고갈됨에 따라 그 대체물질로서 셀룰로오스의 중요성은 더욱 커지고 있다. 따라서 셀룰로오스를 용해시키고자 하는 노력이 여러 곳에서 나타나고 있고 또한 그동안 많은 용매가 개발되었다.

Turbak¹⁾은 셀룰로오스를 용해시킬 수 있다고 보고된 여러 용매체계에 대하여 이들을 아래와 같이 4가지로 분류하였다. 처음 3가지는 직접용매이며 마지막 네번째는 유도체를 통한 간접용매이다.

- 산성용매
- 염기성 용매
- 복합 용매

• 유도체 용매

산성 용매로는 phosphoric acid²⁾ 및 trifluoroacetic acid(TFA)³⁾ 또는 그것과 methylene chloride(MC)와의 혼합물⁴⁾을 들 수 있다. 그러나 인산은 용해성이 부족하고 삼불화초산류는 용해성 및 방사성은 뛰어나나 부식성이 흠이다.

염기성 용매로는 “Camilon” 공정의 dimethylformamide와 N₂O₄ 혼합용매 체계와 “Tencel” 공정의 N-methyl morpholine N-oxide와 H₂O의 혼합용매 체계를 들 수 있다. 그러나 이들 용매 또한 안정성과 폭발성이 문제로 대두되고 있다. 복합용매로서 대표적인 것은 N-methyl-2-pyrrolidinone(NMP) 또는 N,N-dimethylacetamide(DMAc)와 LiCl과의 혼합물⁷⁾이다. 여기서는 효과적인 LiCl의 회수, 재사용 문제가 남아 있다.

유도체 용매로는 전형적으로 비스코스 공정에서의 cellulose xanthate를 형성하는 CS₂를 들 수 있다. 최근에 dimethylsulfoxide와 paraformaldehyde(PF) 혼합물⁸⁾이 개발되었다. 여기서는 중간(tran-

sient) 유도체로서 methylol cellulose가 생성되었다가 셀룰로오스로 재생되는데 PF가 다량 소비되고 회수 및 재사용이 어려운 문제를 안고 있다.

본 연구에서는 용매회수가 거의 완전하며 공해를 유발시키지 않는 것으로 알려지고 있는 DMAc/LiCl 혼합용매를 이용하며 응고액을 달리하고, 열처리하여 얻어진 셀룰로오스 재생섬유의 물성에 관하여 알아 보았다.

2. 실험

셀룰로오스 시료는 α-cellulose(sigma)로서 DP는 약 600이다. 이를 진공오븐(80℃)에서 하루동안 말린 후 데시케이트에 보관하여 사용하였다. LiCl(Aldrich)은 진공오븐(100℃)에서 건조시킨 후 사용하였으며, DMAc(Aldrich)는 더이상의 정제과정 없이 그대로 사용하였다.

셀룰로오스는 DMAc/LiCl(93 : 7, w/w) 안에서, 실온에서 용해시켰다. 용액의 농도는 부피 퍼센트(w/v %, 즉 셀룰로오스 무게/용액의 부피×100)로 표시하였다.

방사는 원통형 가압 방사장치를 사용하였다. 실온의 방사원액을 실온의 응고욕 안에서 응고하였다. 노즐의 직경 및 권취속도는 0.12mm 및 11m/min이었다. 응고액으로는 물, 메탄올, 아세톤 및 아세틸아세톤 4가지를 사용하였다. 권취된 섬유는 이틀간 증류수에 침지하여 용매를 완전히 제거한 후 진공오븐에서 80℃로 하루동안 건조시켰다. 건조된 섬유를 다시 글리세롤 안에서 170℃로 또는 에틸렌글리콜 안에서 190℃로 각각 1시간 동안 긴장상태 또는 무긴장상태로 열처리하였다.

제조된 섬유의 기계적 성질은 인장시험기(Instron, Model 4201)를 이용하여 실온에서 시편길이 25mm, 인장속도 10mm/min으로 측정하였으며 섬유의 겉모양은 Jeol SEM을, 미세구조 분석은 Rigaku X-ray기를 이용하여 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

DMAc/LiCl에는 셀룰로오스가 10% (w/v) 정도까지 용해될 수 있으나 본 연구에서는 7% 용해되어

있는 용액을 방사원액으로 취하여 방사하였다. Table 1에 방사된 섬유의 기계적 성질을 나타내었다.

Table 1. The mechanical properties of cellulose fibers from DMAc/LiCl(93 : 7, w/v) cellulose

Coagulant	Tenacity (g/d)	Elongation (%)	Initial Modulus (g/d)
water	2.95	4.23	225.32
methanol	2.52	5.77	161.34
acetone	1.93	3.67	138.68
acetylacetone	1.87	3.87	167.68

물속에서 응고시킨 섬유의 인장강도와 초기탄성률이, 다른 액체 속에서 응고시킨 섬유의 그것들보다 우수하게 나타났다. 이는 물의 크기가 다른 응고제들보다 작아 섬유내부로의 유입이 가장 빨라 결국 섬유내부에 존재하는 용매를 가장 빨리 섬유바깥으로 끄집어 내는데에 그 원인이 있지 않나 여겨진다. 이 추론은 아세틸아세톤을 제외하고, 용매를 불분하고, 물, 메탄올, 아세톤에 그대로 적용된다. Ziabicki도 그의 저서⁹⁾에서, "coagulation value"를 인용하여 이 추론을 뒷받침하고 있다. 응고치(coagulation value)¹⁰⁾는 응고제의 크기가 작을수록 확산에 의한 물질전달이 빠르다는 것을 나타낸다. 결국 작은 응고제는 섬유내부의 용매를 신속히 제거하여 섬유고분자의 결정현상을 돕는다. dimethylformamide안의 1% polyacrylonitrile에 대한 물, 메탄올, 아세톤의 응고치는 그 크기 순서에 따라 각각 10, 23 및 100을 나타낸다¹⁰⁾.

다음, X-ray를 이용하여 방사된 섬유의 미세구조를 알아보았다. Fig. 1은 응고액을 달리하여 얻어진 섬유들의 X-ray 회절곡선을 보여주고 있다.

셀룰로오스는 크게 4가지 미세형태를 갖고 있다고 알려지고 있다¹¹⁾. 천연의 셀룰로오스는 Cell I 형태를 갖고, 비스코스 레이온은 Cell II를, 셀룰로오스를 암모니아 수용액에 처리하면 Cell III, ethylenediamine으로 처리하면 Cell IV 형태를 갖는다. 문헌¹²⁾에 따라, 제조된 섬유들은 응고액의 종류에 관계없이 한가지 Cell III 미세구조를 갖고 있음이

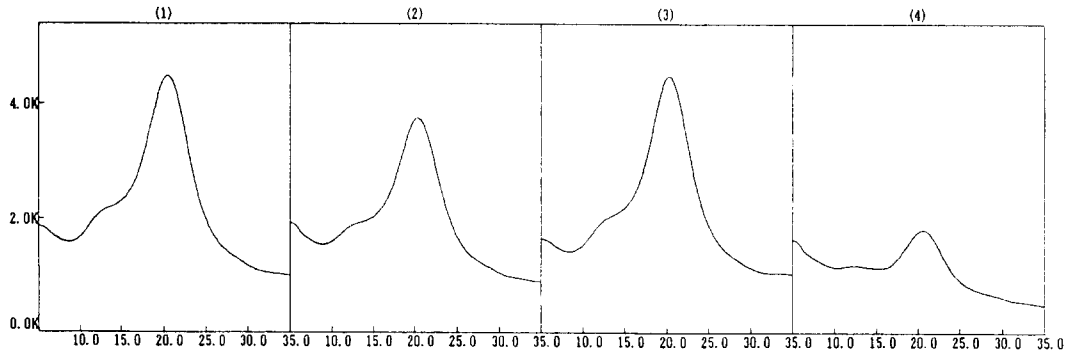


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of fibers spun from cell/DMAc/LiCl solution using different coagulants of (1)water, (2)methanol, (3)acetone, and (4)acetylacetone.

판명되었다.

표 1의 인장강도 수치, 그림1의 결정성 정도, 응고액의 분자크기, 유전상수(dielectric constant)로 대변되는 극성, 그리고 용액에서의 이온력(ionization potential) 등의 크기를 순서화하여 표 2에 나타내었다.

표 2에서 보면 섬유유의 인장강도는 응고액 분자크기와 극성에 지대한 영향을 받고 섬유유의 결정성은 응고액 분자크기 및 극성과 연관이, 특히 이온력과 깊은 관계가 있는 것으로 보인다.

전자현미경 조사에서, 응고액을 달리하여 방사된 섬유들은 서로 다른 표피층을 나타내었다.

섬유유의 표피층(skin)의 변형과 중심층(core)의 변형 사이에 큰 차이가 나면 원형모양에서 이탈한다고 주장하였다. 즉, 강성분포(rigidity gradient)는 단면이 원형에서 벗어나게 하는 원동력이 된다 함이다. 강성분포는 용매의 섬유바깥쪽으로는 흐름(flux-out) 속도가 응고액의 섬유흐름(flux-in) 속도보다 빠르면 증가한다. 그러므로 강성분포는 응고액의 분자크기가 증가함에 따라 현저히 커지고, 반면에 응고액의 온도 및 농도 그리고 고분자의 농도에는 별로 큰 영향을 받지 않는다. 따라서, 그림 3에서와 같이, 응고액의 분자크기는 섬유유의 단면을 결정하는 가장 중요한 요소이다.

Table 2. Order of values of some parameters of coagulants and fiber properties upon them

Coagulant	Tenacity	Crystallinity	Size	Polarity ¹³⁾ (diele. const.)	Ionization ¹⁴⁾ (ev)
water	1	1	1	1(78.30)	1(12.60)
methanol	2	3	2	2(32.66)	3(10.84)
acetone	3	1	3	3(20.56)	2(9.69)
acetyl-acetone	4	4	4	4(20.00)	4(8.87)

그림 2는 응고액 분자의 크기가 커질수록 섬유유의 겉모양은 점점 더 거칠어지고 있음을 보여준다. 각 섬유유의 단면을 아래 그림에 도식하였다.

위 그림에서 보면 섬유유의 단면은 응고액에 크게 좌우됨을 알 수 있다. 다시 Ziabicki¹⁰⁾는 응고되는

Gilbert¹⁵⁾는 셀룰로오스의 polymorph구조, 즉 미세구조가 재생셀룰로오스섬유유의 물리화학적 성질을 크게 좌우한다고 지적하고, 고강도/고탄성률 섬유유는 Cell I 또는 IV구조의 존재에서 만이 실현될 수 있다고 주장하였다.

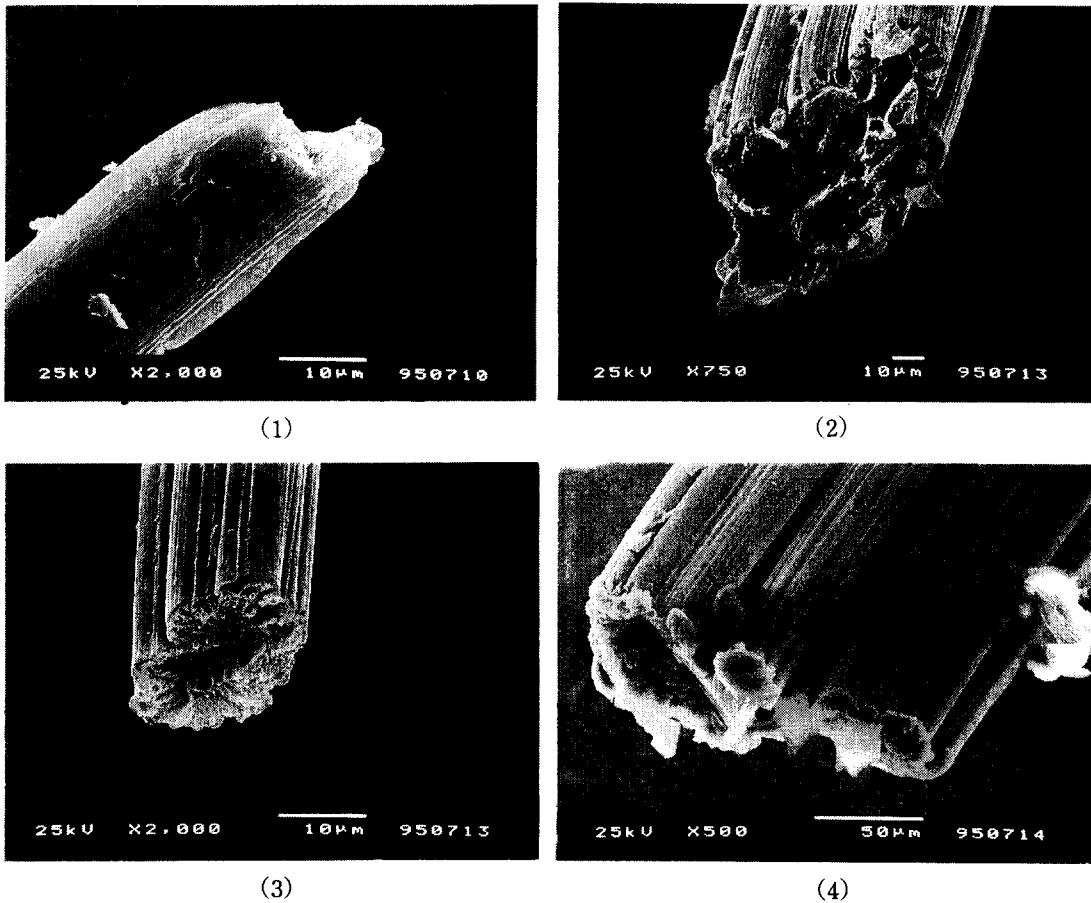


Fig. 2. SEM photographs of fibers spun from cell/DMAc/LiCl solution using different coagulants of (1)water, (2)methanol, (3)acetone, and (4)acetylacetone.

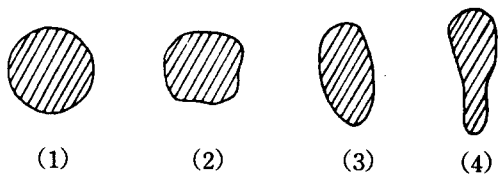


Fig. 3. The cross-sectional shapes of fibers spun from cell/DMAc/LiCl solution using different coagulants of (1)water, (2)methanol, (3)acetone, and (4)acetylacetone.

에틸렌글리콜과 글리세롤을 이용하여 열처리한 재생셀룰로오스 섬유의 X-ray회절곡선은 아래와 같이 나타났다(Fig. 4).

문헌¹²⁾에 따라, 열처리한 재생셀룰로오스 섬유는 응고액의 종류에 관계없이, 또한 긴장상태에 관계없이 온도에만 의존하여 170°C에서 처리된 섬유는 Cell IV의 구조로 바뀌었다. 그러나 Cell IV, 또는 Cell IV_{II}의 구별은 할 수 없었다. 그리고 190°C에서 처리된 섬유는 Cell III의 구조를 그대로 유지하였다. 왜 170°C에서는 미세구조가 바뀌고 반대로 190°C에서는 구조가 그대로 유지되는지는 좀 더 연구해 볼 과제이다.

열처리 후 섬유의 기계적 물성은 아래와 같이 나타났다(표 3).

응고액을 달리하여 방사되고 열처리된 재생셀룰로오스 섬유는 Cell IV구조에서, 응고액에 관계없이, 대체로 Cell III구조보다 더욱 우수한 물성을 나타

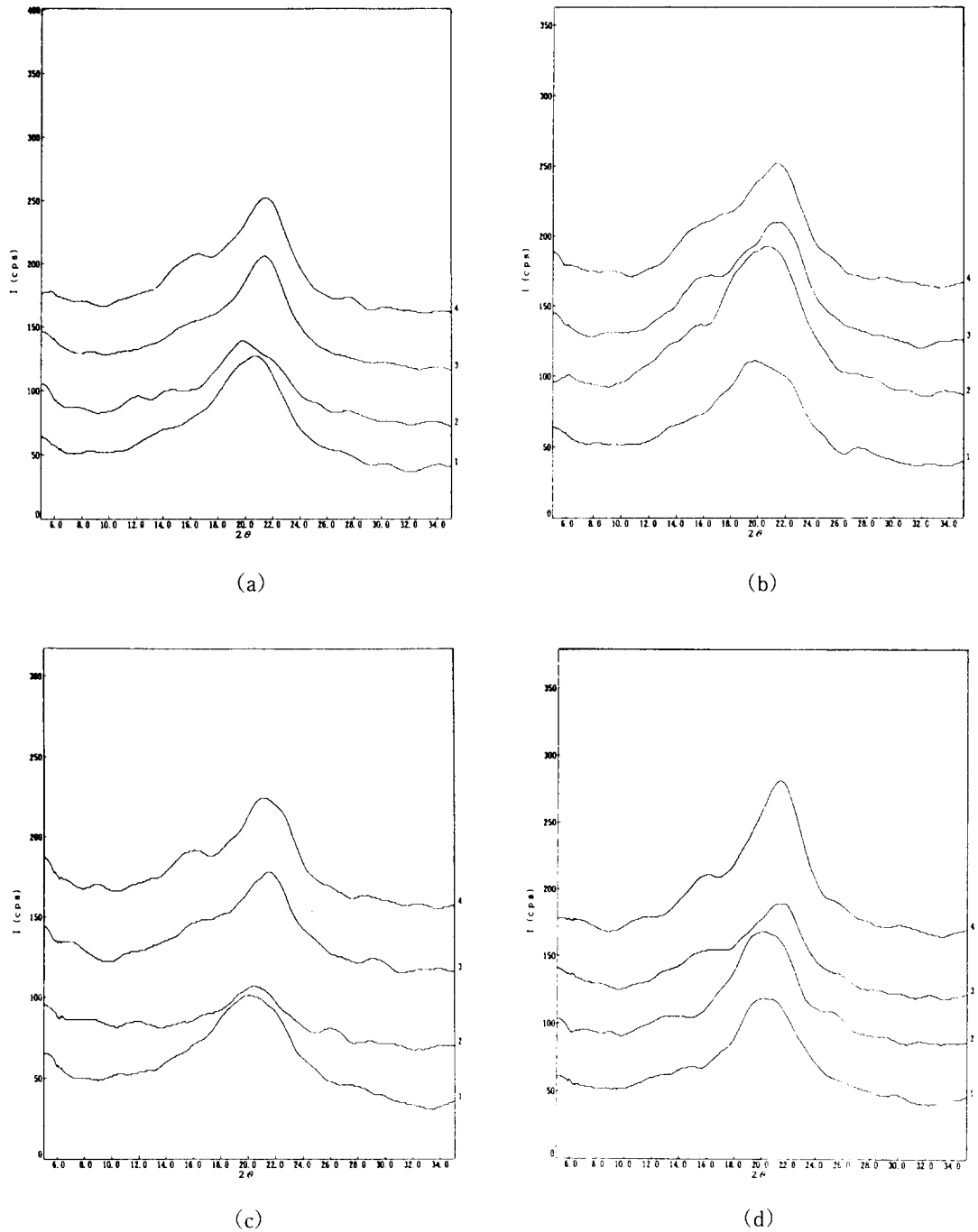


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of annealed fibers spun from cell/DMAc/LiCl solution using different coagulants of (a)water, (b)methanol, (c)acetone, and (d)acetylacetone.

- | | |
|------------------------|--------------------------|
| 1. 190°C under tension | 2. 190°C without tension |
| 3. 170°C under tension | 4. 170°C without tension |

내었다. 긴장된 상태에서 열처리된 섬유는 무긴장된 상태에서 처리된 섬유보다 나은 물성을 나타내고 있다. 이는 긴장된 상태에서, 보다 완벽한 결정체가 이루어진 것이 아닌가 여겨진다.

Table 3. The mechanical properties of annealed fibers spun from cell/DMAc/LiCl

Coagulant	Temp. (°C)	Tension	Tenacity (g/d)	Elongation (%)	Modulus (g/d)
water	170	T	3.36	4.28	258.97
		NT	2.59	4.28	214.30
	190	T	1.84	5.95	129.73
		NT	1.70	5.17	166.58
methanol	170	T	2.12	9.84	128.68
		NT	1.59	9.67	101.89
	190	T	1.52	6.09	104.88
		NT	1.92	7.52	116.61
acetone	170	T	4.32	5.41	395.33
		NT	3.05	10.97	226.11
	190	T	2.58	9.64	149.56
		NT	2.52	11.04	138.47
acetyl-acetone	170	T	3.73	7.76	224.74
		NT	2.13	9.37	123.33
acetone	190	T	2.69	5.03	191.23
		NT	2.99	5.63	194.22

T : annealed under tension

NT : annealed without tension

4. 결 론

Cell/DMAc/LiCl용액을 조성하여 방사 및 열처리한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 방사된 섬유는 응고액에 관계없이 Cell III의 미세구조를 나타내었다. 이는 섬유의 미세구조는 방사될 때 응고액에 관계없이 이미 방사노선(spinning line)에서 결정되고 응고액은 다만 결정성 정도만에 영향을 미침을 보여준다.

2) 방사된 섬유를 열처리한 결과, 응고액에 관계없이, 170°C에서 처리된 섬유는 Cell IV구조를 나타내었고 190°C에서 처리된 섬유는 Cell III구조를

그대로 견지하였다.

3) 열처리된 섬유의 기계적 물성조사에서, Cell IV구조가 Cell III구조보다 섬유에 더 나은 물성을 부여하였다. 특히 긴장된 상태에서 얻어진 Cell IV구조가 가장 우수한 물성을 나타내었다.

참 고 문 헌

1. A. F. Turbak, R. B. Hammer, R. E. Davies, and H. L. Hergert, "Cellulose Solvent," CHEMTECH, 5551, Jan.(1980).
2. J. O. Warwicker, R. Jeffries, R. L. Colbran, and R. N. Robinson, A Review of the Literature on the Effect of Caustic Soda and Other Swelling Agents on the Fine Structure of Cotton, The Cotton Silk and Man-made Fiber Research Association, Shirley Institute, Manchester, England(1966).
3. A. K. Kripunov, "Dissolution of Cellulose in Trifluoroacetic Acid", Tezisy Doky. Vses. Kouf. Khim. Fiz. Tsellyul 1st, 2, 183(1975).
4. D. L. Patel and R. D. Gilbert, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 19, 1231(1981).
5. A. S. Chegolya, D. D. Grinshpan, and E. Z. Burd, *J. of Text. Res.*, 9, 501(1989).
6. C. C. McCorsley and J. K. Varga, U. S. Patent, 4142913(1979).
7. A. F. Turbak, TAPPI, 67, 94(1984).
8. D. C. Johnson, in Cellulose Chemistry and Its Applications(T. P. Nevell and S. H. Zeronian, Eds.), NY, pp. 181 - 201(1985).
9. A. Ziabicki, "Fundamentals of Fiber Formation", John Wiley & Sons(1976).
10. V. Grobe and K. Meyer, *Faserforschung U. Textiltech*, 10, 214(1959).
11. H. MarK, "Cellulose and Cellulose Derivatives" (E. Ott et al. Ed), Chap.4, Interscience, N. Y.(1954).
12. R. H. Marchessault and P. R. Sundararajan in "The Polysaccharides"(G. O. Aspinall Ed), Academec Press, N. Y.(1981).

13. C. Reichardt, "Solvents and Solvent Effect in Organic Chemistry", VCH(1988).
14. D. R. Lide, "Handbook of Chemistry and Physics", CRC(1992).
15. R. D. Gilbert, *Chemtracts Macromol.*, 3, 142 (1992).