

아크릴 섬유

이 흥 재 · 유 해 옥

1. 서 론

아크릴 섬유는 85% 이상의 아크릴로니트릴(acrylonitrile)로 이루어진 섬유형성능이 있는 선형의 합성 고분자로부터 만들어진 인조섬유라고 정의되어 있으며, 모다크릴(modacryl) 섬유는 35~85%의 아크릴로니트릴을 함유하는 섬유형성능이 있는 합성 고분자로 만들어진 인조섬유라고 정의되어 있다.¹

아크릴로니트릴은 프랑스 화학자 무뢰(C. Moureu)가 최초로 1893년에 아크릴아미드(acrylamide)와 에틸렌시아노히드린(ethylene cyanohydrin)을 탈수시켜 아크릴로니트릴을 합성하는 두가지 방법을 보고하고, 그 1년 후에 아크릴로니트릴의 중합에 대해서 보고하였다. 그러나 아크릴로니트릴로부터 얻어진 중합체가 용점에 도달하기 전에 열분해를 일으키며, 또한 그 당시 적당한 용매가 발견되지 못하여 가공이 곤란하였기 때문에 상당기간 관심을 끌지 못하였다.¹

그런데 제2차 세계대전 직전, 독일 파르벤인두스트리(I. G. Farben-ineustrie)의 라인(H. Rein)이 염화벤질 피리디늄(benzyl pyridinium chloride)과 같은 제4급 암모늄 화합물의 수용액, 또는 브롬화 리튬(lithium bromide), 티오시아산 나트륨(sodium thiocyanate) 및 과염소산 알루미늄(aluminium perchlorate)과 같은 금속 염의 수용액에 용해된 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile: PAN)로부터 최초로 섬유를 제조하였다. 그러나 그 당시 이들 무기용매에 의하여 중합체의 가수분해 및 착색현상, 섬유 중에 무기물의 잔존 등과 같은 발생되는 문제점을 잘 해결하지 못하였기 때문에 만족 할만한 섬유를 얻지 못하였다. 그런데 라인은 1942년에 디메틸포름아미드가 폴리아크릴로니트릴의 좋은 용제라는 것을 발견하였으며, 거의 때를 같이하여 뒤폰사의 라담(G. H.

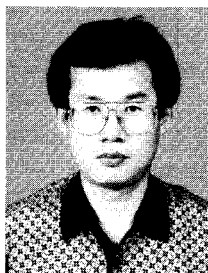
Latham)도 용제 디메틸 포름아미드를 발견하였는데, 뒤폰사는 디메틸 포름아미드를 이용하여 1948년에 최초로 올론(Orlon)이라는 아크릴 섬유의 공업화에 성공하였고 디메틸아세트아미드는 1949년 미국의 켈스트랜드(chemstrand)사에 의하여 아크릴란(Acrilan)의 제조에 이용되었으며, 로단염은 1951년 미국의 아메리칸 시아나미드(American Cyanamid)사에 의하여 크레슬란(Creslan)의 제조에 이용되었고, 이러한 기술은 미츠비시 본넬(삼롱 Vonnell)사 및 니혼 엑슬란(일본 Exlan)사에 의하여 각각 기술도입 또는 기술제휴에 따라 일본으로 이전되었다.²

한편 아크릴 섬유가 본격적으로 국내에 선을 보이기 시



이흥재

1989 한양대 공업화학과 (B.E.)
1992 KAIST 화학과 (M.S.)
1995 KAIST 화학과 (Ph.D.)
1995~ 태광산업 중앙연구소
현재 (선임연구원)



유해옥

1979 부산대 화공과 (B.E.)
1981 태광산업(주) 입사
1985~ 태광산업 동래공장 염색부
현재 근무(과장)

Acryl Fiber

태광산업 중앙연구소(Heung Jae Lee and Hae Uk Yhu, Department of Polymer Research, Taekwang Industrial Co., LTD., Daejeon 303-390, Korea)

작한 것은 6.25 동란이 있었던 50년대 초로서 전쟁으로 인하여 양모의 가격이 급상승 되자 양모 대체용으로 아크릴 섬유의 수요가 크게 늘어나게 되었고 군수물자의 엄청난 수요는 한국 섬유 산업의 터전을 잡게 하는 동기가 되었다.

국내에서는 NaSCN 수용액을 용매로 제조한 태광산업의 acelan과 질산을 방사용매로 사용하여 제조한 한일합섬의 hanilon이 대표적인 아크릴 섬유의 상품이다.

본고에서는 태광산업에서 생산하는 아크릴 섬유를 토대로 중합, 방사, 염색, 그리고 아크릴 섬유의 용도에 대해 중점을 두고 서술하고자 한다.

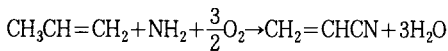
2. 중합체의 제조

2.1 아크릴로니트릴 단량체의 합성

2.1.1 프로필렌을 사용하는 아크릴로니트릴의 공업적 제법

프로필렌을 출발 물질로 한 제조법은 미국의 스탠다드 오일(Standard Oil)사의 소하이오(Sohio)법과 영국의 디스틸러(Distillers)법을 비롯하여, 미국의 뒤퉁, 일본의 아사히(Asahi) 및 미쯔비시(Mitsubishi), 이탈리아의 스남(Snam) 등과 같은 대부분의 회사들이 개발하여 현재 공업적으로 가장 많이 이용되는 방법이다.

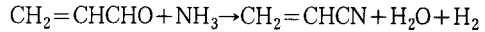
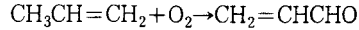
1) 소하이오(Sohio)법 : 프로필렌, 암모니아 및 공기를 가열하여 다음과 같은 1단계 기상 암모니아산화(ammoxidation)반응으로 아크릴로니트릴을 제조하는 방법을 소하이오법이라고 하는데 여러 가지 촉매가 사용된다.



이 때 촉매로서는 인몰리브덴산염 혹은 비스머드, 주석, 안티몬의 몰리브덴산염 또는 인텟스텐산비스머드가 사용되는데, 촉매 단독으로 사용하거나 실리카와 같은 적당한 캐리어(carrier)와 같이 사용하기도 한다. 그리고 기체상 반응물의 몰비, 반응 온도(425~510 °C), 압력(2~3 atm) 및 반응시간(촉매와의 접촉 시간 : 10~25 초) 등의 반응 조건에 따라 주생성물 아크릴로니트릴, 아크롤레인(acrolein) 및 시안화수소 등이 생성된다. 이 방법으로 태광산업은 년 25만톤의 AN 공장이 97년에 준공 예정이다.

2) 디스틸러(Distiller)법 : 디스틸러사는 역시 프로필렌, 암모니아 및 공기로 된 기체 반응물과 몰리브덴산코발트(cobalt molybdate)촉매로서 소하이오법과 유사한 아크릴로니트릴의 제조공정인 디스틸러법을 개발하였으며, 촉매에 이산화티탄을 첨가하여 아크릴로니트릴의 수

율을 향상시킬 수 있었다. 또한 디스틸러사는 프로필렌에서 아크롤레인을 거쳐 다음 반응과 같은 2단계 공정에 의하여 아크릴로니트릴을 제조하는 디스틸러법도 개발하였다.



2.2 아크릴로니트릴의 정제

아크릴로니트릴은 시안화비닐 혹은 시아노에틸렌으로 명명되기도 하며, 분자량(M_w)=53.06, 비점(b_p 760)=77.3 °C, 융점(mp)=-83.55 °C, 밀도(d_4 20)=0.8060 을 나타내는 폭발성, 가연성 및 유독성의 액체이다. 아크릴로니트릴은 불순물이 거의 없는 고품질의 화합물로 생산되고 있으나 일반적으로 저장시에 소량의 중합금지제를 첨가한다. 중합금지제에는 여러 종류가 있는데 그 중에서 가장 효과적으로 널리 사용되는 것으로는 암모니아와 히드로퀴논의 모노메틸에테르(monomethyl ether)이다. 중합 시에 아크릴로니트릴 단량체 중의 불순물(주로 중합금지제)을 제거하는 과정을 아크릴로니트릴의 정제라고 한다. 대부분의 경우, 종류에 의해서 중합금지제는 제거되지만, 아크릴로니트릴에 존재하는 중합금지제를 완전히 제거하기 위해서는 중합금지제의 특성에 따라 묶은 산, 또는 알칼리 수용액으로 1차 세정한 후 염화칼슘, 혹은 다른 적당한 건조제로서 아크릴로니트릴에 잔존하는 수분을 건조시킨 후 마지막으로 증류로 정제하여 바로 중합에 사용한다. 세정과정 중에 아크릴로니트릴이 부분적으로 물에 용해되므로 아크릴로니트릴의 손실이 방지되도록 주의하여야만 한다. 그리고 아주 순수한 단량체를 얻는 데는 분별(fractionation)법이 사용된다.

2.3 중합 방법

아크릴로니트릴 단량체는 산소, 수분, 아민류 및 중합금지제가 제거되면 실온에서도 급격히 중합되어 백탁이 나타난다. 특히 산소가 존재하면 과산화물을 형성시켜 중합을 금지시키지만 많은 양의 과산화물이 생성된 경우에는 중합이 시작될 때 과산화물의 높은 열분해 속도 때문에 폭발이 발생할 수도 있다.

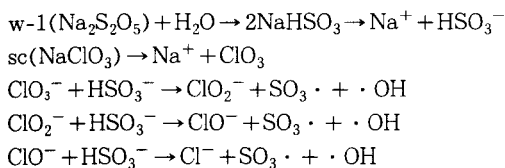
아크릴로니트릴 중합체는 단량체 아크릴로니트릴에 거의 용해가 되지 않으므로 과상중합(bulk polymerization)과정 중에 고분자가 침전되어 불균일중합이 되므로 아크릴로니트릴의 과상중합은 대단히 복잡하게 되며 중합속도론에 관한 많은 연구가 진행된 오늘날에도 아직 중합반응에 대한 이해가 부족한 상태이다. 아크릴로니트릴의 자유라디칼 기구에 의한 과상중합은 시간에 따라 중합속도가 변하는 자기촉매반응(autocatalytic reaction)의 특징을 가지고 있는데, 이것은 중합 중에 생성된 고분자의 침전과 관련된다. 아크릴로니트릴의 과상중합(bulk

polymerization)은 큰 발열반응의 특성 때문에 보통 공업적으로 잘 활용되지 않는다. 그러나 몬테디슨 파이버(Montedison Fibre)사는 연속교반 탱크반응기를 사용하여 피상중합으로 아크릴로니트릴을 중합하는 공업적인 공정을 개발하였다.

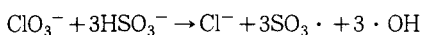
아크릴 섬유 제조에서 가장 널리 이용되고 있는 것은 매질로서 물을 사용하는 현탁중합(혹은 분산중합)법이다. 물은 열전달과 냉각매체로서 작용할 뿐만 아니라 생성된 고분자의 비용매이기 때문에 여과 및 원심분리로서 생성된 고분자를 쉽게 회수할 수 있는 것이 장점이다.⁴

현재 태광산업이 사용하는 중합법은 suspension중합이며, redox에 의해 radical이 생성된다. Redox 중합은 물에 가용성인 monomer를 수용액 중합 또는 유화중합을 행하는 경우 촉매인 peroxide 이외에 소량의 환원제를 첨가하면 중합속도는 현저히 증가되고 나아가서 중합온도를 낮출 수 있음이 알려졌다. 이와 같이 과산화물계의 촉매와 환원제를 첨가하여 행하는 중합을 redox(reduction-oxidation)중합이라 하고 환원제를 activator라 한다. 이 redox 중합에는 대략 monomer 100몰, 촉매 0.2~2몰 및 활성제 1~4몰 정도에서 행해지고 있다. 중합은 radical에 의해서 개시되며 이 radical은 촉매에 의해서 생기게 되는데 촉매를 분해시키고 radical을 생성하는 물질을 가해서 중합을 촉진시킬 수 있다.

태광산업이 채택하고 있는 redox 중합을 예를 들어 설명하면 다음과 같다. 산화제로서 sodium chlorate(sc)와 환원제인 sodium Metabisulfite(w-1)을 사용하여 중합을 한다. 이 경우 반응이 복잡하며 2종의 radical이 생성되게 된다.



상기 반응을 합하면



즉 양론적으로는 $Na_2S_2O_5(w-1)$ 3mol에 대하여 $NaClO_3(sc)$ 1mol이 필요하다. 이와 같이 이 system에 있어서는 electron donor와 electron acceptor 양자가 radical을 생성하고 monomer와 개시반응을 일으킨다. 또한 이 경우에 Ag^+ , Cu^+ , Fe^{2+} 등의 중금속 이온이 존재하면 redox 중합의 속도는 현저하게 촉진된다. 결국 이러한 promotor가 중합반응에 미치는 영향이 매우 크기 때문에 중합조의 재질은 SUS사용을 금하고

aluminium으로 제한하고 또한 Fe 조합에 보다 세심한 주의가 필요하다.

그 외 상업적으로 중요한 섬유용 아크릴 고분자의 중합 방법은 용액중합이다. 이 용액중합은 연속혼합 탱크에 고분자의 용매와 단량체를 동시에 공급시켜서 균일한 용액 상태로 중합을 진행시키며, 미반응 단량체를 회수한 후 얻어진 고분자 용액은 직접 방사에 이용된다. 이 공정의 이점은 여과, 건조 및 방사원액(dope)제조단계 등이 생략되므로 생산가격이 절감된다는 점이다. 그러나 용액중합은 두가지 단점이 있다. 첫째, 특히 유기용제를 사용하기 때문에 견고한 방사원액의 형성이 어려워 건식방사(dry spinning)가 곤란하므로 주로 습식방사(wet spinning)를 하여야 한다는 점이다. 둘째, 유용한 용제의 대부분은 대단히 높은 연쇄이동상수값을 가지므로 고분자의 분자량을 높이기 어렵다는 점이다. 염화아연과 티오시안산염 수용액을 고분자 용제로 사용한 용액중합이 보고된 바 있다. 그런데 습식방사의 용매로 잘 이용되는 디메틸아세트아미드는 대단히 큰 연쇄이동상수 때문에 용액중합용의 용매로는 부적당하다. 용액중합에 α -부티로락톤, 에틸렌 카보네이트 및 디메틸아세트아미드 등과 같은 유기용매를 사용한 것이 보고되고 있으며, 염화아연 수용액, 티오시안산 나트륨 수용액, 티오시안산 칼슘, 질산, 과염소산 나트륨 혹은 마그네슘 수용액 등과 같은 무기용매를 사용한 용액중합도 보고되고 있다.⁸

3. 섬유의 제조

3.1 방사

아크릴 섬유의 방사법에는 습식방사법, 건식방사법 및 용융방사법이 있으나 습식방사법이 가장 많이 이용되고 있다. 가소제를 혼합시켜 용융상태(140 °C~180 °C)를 만들 수 있어서 용융방사도 가능하지만 고분자의 안정성에 문제점이 많기 때문에 아직 공업적인 아크릴 섬유의 제조에는 용융방사법이 거의 이용되지 못하고 있다. 또한 아크릴로니트릴 함량이 많은 아크릴 고분자의 건식방사에서는 비등점관계로 용제는 디메틸포름아미드가 주로 사용되고 있다.

건식법은 간단히 말해서 용매의 증발에 의해서 고분자를 농축시키는 방법이고, 습식법은 상분리법과 젤화법으로 대별된다. 상분리법은 고분자용액에 비용매를 가하여 고분자 농후상과 고분자 희박상으로 분리시키는 방법이며, 젤화법은 온도변화 혹은 농도변화에 의하여 용액 내부에서 고분자의 분자간 결합을 형성시키는 방법이다. 건식법과 젤화법에서는 균일한 고분자 용액이 균일한 고상으로 변화하는 과정을 거쳐 섬유가 형성되지만, 상분리의 경우는 반드시 불균일계의 발생을 동반한다. 이러한 섬

표 1. 상업용 아크릴 섬유 생산에 사용되는 용매와 이용률

용 매	용해온도(℃)	방사방법	이용률(%)
디메틸포름아미드(DMF)	실온	건식	22
디메틸아세트아미드(DMAc)	실온	습식	11
숙시노니트릴	129~139	습식	23
디메틸술폭사이드(DMSO)	실온	습식	3
에틸렌카보네이트	40	습식	2
티오시안산나트륨수용액	0	습식	23
질산	0	습식	12

유형성과정의 차이는 최종제품의 구조와 물성에 영향을 미치기 때문에 방사방법의 선택은 중요하다. 상업용 아크릴 섬유 생산에 사용되고 있는 용매들과 이들의 이용률은 표 1에 나타나 있다.

디메틸포름아미드는 건식 및 습식방사에 동시에 사용되므로 가장 이용률이 높은 유기용매이며 그 다음이 디메틸아세트아미드이다. 무기용매로는 티오시안산나트륨(NaSCN) 및 질산의 수용액이 많이 이용되고 있다. 약 78% 정도는 습식방사가, 그 나머지는 건식방사가 세계적인 상업용 아크릴 섬유 생산에 이용되고 있다. 전형적인 아크릴 섬유의 방사용매와 그 고분자농도는 표 2와 같다.

방사원액 제조의 공정들은 중합방법에 따라 다르다. 용액중합의 경우에는 중합의 용매와 방사의 용매가 동일하므로 중합된 고분자를 회수하지 않고 중합물을 직접방사원액으로 사용하는 것이 가능하나, 현탁중합으로 제조된 경우 여러 공정을 거쳐 얻어진 고분자를 상기 용매를 사용하여 상기농도의 방사원액을 제조한다. 방사원액 제조시 섬유에 필요한 첨가제가 부여된다. 즉 소광(dull) 및 반소광(semidull)섬유는 이산화티탄을 방사원액에 부여시켜 얻은 것이며, 유색섬유는 옹고과정 중에 섬유의 염착좌석과 반응할 수 있는 불용의 안료 혹은 가용의 산성 염료를 방사원액에 도입시킴으로써 제조된다. 그리고 섬유의 난연성은 염소, 브롬 혹은 인을 가진 화합물을 첨가함으로써 증가되며, 난연성의 상승효과를 위하여 안티몬 화합물 및 지르코늄 염류 등이다. 그외의 첨가제로서는 광안정성을 향상시키는 약제가 사용된다.

아크릴 섬유에서는 최초로 방적용의 단섬유 제조공정이 개발되었고, 그 후 이 기술을 기초로 장섬유의 제조기술이 개발되었다. 단섬유 제조공정은 초멀티 필라멘트의 토우를 제조하는 공정이므로 생산속도는 기껏해야 수백 m/min 정도이다. 이것에 비해, 장섬유 제조의 경우 고속 방사기술이 개발되고 있다.

아크릴 단섬유의 방사방법에는 방사구금을 옹고액에 침지시켜 옹고액 중에서 방사액을 토출하는 침지법과, 방사구금을 옹고액의 표면에서 일정 거리에 위치시켜 방사액을 공기 또는 불활성 가스 중에 토출하여 옹고액으로 유도시킨 기격습식방사(air gap)법 두 종류가 있다. 침지법의 경우 방사액은 토출 후 즉각 옹고액과 접촉하여

표 2. 대표적인 방사용매와 고분자 농도

용 매	고분자 농도
유기용매-건식방사	25~32%
유기용매-습식방사	20~32%
NaSCN, 45~55% 수용액	10~15%
ZnCl ₂ , 55~65% 수용액	8~12%
HNO ₃ , 65~75% 수용액	8~12%

옹고가 일어나기 때문에 연신율을 높이는 어렵다(특히 저농도영역의 경우). 이에 반해 기격습식방사법에서는 공중을 주행하는 방사액이 미옹고 상태이기 때문에 높은 연신을 행할 수 있다. 거기에서 기격습식방사법에서 제조된 섬유는 침지법의 섬유에 비해 표면의 평활성이 높고 섬유의 광택도가 높은 특징을 가지고 있다. 아크릴 장섬유도 이러한 두개의 방사기술을 기초로 개발되었다.

3.2 연신 및 열고정

건식방사탑 혹은 습식방사 옹고욕에서 나온 필라멘트는 배향이 되지 않은 상태이므로 강도가 낮다. 따라서 방직섬유용에 요구되는 비등방적 기계적 성질을 얻기 위하여는 주로 배향연신을 수행한다. 첫번째 롤러에서 나온 섬유를 세척하여 용제를 제거하고 나서 꿇는 점 혹은 꿇는 점에 가까운 온도의 물에서 연신을 수행한다. 연신은 고분자쇄를 섬유축 방향으로 배향시킴으로써 섬유에 고탄성을 및 고강도를 부여한다. 연신된 섬유는 열처리 과정을 거침으로써 분자구조가 안정화되어 최종섬유의 물성이 향상된다.⁵

습열처리하는 보통 열수 또는 120℃ 정도의 수증기 중에서, 건열처리는 130℃~170℃에서 일정한 조건으로 수축을 할 수 있도록 처리한다. 이와 같은 열처리 조건은 중합체의 조성 및 방사조건 등을 고려하여 연신후 섬유의 미세구조 및 분자사슬의 특성을 정확히 분석하여 결정하여야 한다.

열처리에 의한 아크릴 섬유의 구조적 변화는 인접한 사슬사이 니트릴 그룹들의 세그먼트의 운동성에 기인되므로 열에너지를 가하면 쌍극자들의 상호작용력을 변화시켜 구조적 변화를 야기시키게 된다.

Dumbleton 등은 열수에서 연신된 아크릴 섬유는 연신 방향으로 미세 void가 fibril사이에 남아 있어 불투명한 섬유를 만드나 건열처리 과정에서 물의 제거와 함께 치밀화되므로 투명한 섬유가 된다고 보고하였다.⁵ Kobayashi 등은 무긴장하에서 건열처리한 후 배향도의 변화를 X-ray, Infrared Dichroism 및 Sonic Modulus 등을 이용하여 분석한 결과, 어느 정도의 열수축은 PAN 분자 구조내에서 fold 구조의 성장을 야기시키며 비정상(amorphous phase)의 배향도의 감소는 일어나지 않는 것으로 보고하였다.⁵ 이와 같이 후처리 공정의 기능에 따라 섬유에 부여되는 특성이 다르다. 즉 건조 공정은 연신 후 섬유내부에 존재하는 미세공(micro void)들을 제거하여

섬유를 치밀화시키며, 열처리 공정은 섬유의 체적을 안정화시키고 구조의 결합을 제거하는데 그 목적이 있다.

4. 아크릴 섬유의 구조

아크릴 섬유를 구성하고 있는 분자쇄의 특성에 관하여 살펴보면, 아크릴 분자쇄는 분자쇄내 입접 니트릴기에 의한 쌍극자-쌍극자간 상호작용으로 인하여 축방향으로 일정하게 반복되는 주기없이 비틀리고 꼬인 helix 형태를 이루고 있으며, 또 다소 펼쳐진 중간직성의 분자쇄 구조를 하고 있다. 또한 아크릴 분자쇄의 강직성은 분자간 상호인력에 관계되는 용융열이 적음에도 불구하고 용융점이 높다는 사실로써 설명될 수 있다. 즉 아크릴의 용융점이 높게 나타나는 근본 원인은 용융전 다소 펼쳐진 형태를 하고 있는 분자쇄가 용융상태에서도 분자쇄내 입접 니트릴기의 상호작용으로 어느정도 펼쳐진 상태를 유지하기 때문이다. 열역학적인 측면에서 본다면 용융전후의 엔트로피 차가 크지 않기 때문으로 볼 수 있다. 아크릴 분자쇄의 펼쳐진 형태에 대한 또 하나의 증거는 아크릴이 비록 결정을 형성하지 못하는 tacticity, 즉 atactic 분자쇄 구조를 지닌 비입체 규칙성(nonstereo-regularity) 고분자임에도 불구하고, 충분히 결정상을 형성할 수 있는 고분자라는 사실에서도 찾아진다. 아크릴이 이처럼 결정상을 형성할 수 있는 것은 니트릴기의 반발력으로 인하여 다소 펼쳐진 분자쇄의 형태를 취하고 있기 때문이다.⁶

분자쇄의 이와 같은 특성으로 인하여 아크릴 섬유는 일반 합성섬유와 다른 형태의 구조를 형성한다. 결정 구조학적 측면에서 볼 때 아크릴 섬유는 분자쇄축(섬유축)방향으로 일정한 반복 주기를 갖지 못하여 축 방향으로의 회절이 쉽게 관찰되지 않고, 다만 측면 방향으로의 회절만 잘 관찰될 수 있었다.

아크릴의 유리전이온도(T_g)에 관하여는 여러 연구들간에 약간씩 차이가 있으나 컴플라이언스(compliance) 및 선팅창계수와 같은 비동적 측정 결과, 이들 성질들의 뚜렷한 변화가 나타나는 온도, 즉 T_g 는 85~95 °C 부근이다. 그런데 동력학적 및 유전성질의 측정 결과의 T_g 는 105~140 °C로서 정적인 경우의 T_g 보다 높게 나타난다. 시차주사열량분석계(DSC)로 측정한 순수 아크릴의 T_g 는 20 °C/min에서 약 100 °C이며, 아크릴로니트릴/초산비닐 공중합체의 T_g 는 초산비닐의 함량이 큰 경우 저하된다는 연구결과가 있다. 또한 DSC(10 °C/min)로 측정한 결과 건조 아크릴의 T_g 가 100 °C이던 것이 습윤시에는 64 °C로 감소된다는 연구결과도 있다.

아크릴 섬유의 또 다른 주요 특성은 분자량 분포이다. 전형적인 아크릴 섬유의 수평균 분자량은 40,000~60,000(대략 반복단위 1000)정도이며 중량평균 분자량은

90,000~140,000 정도되므로 다분산도(polydispersity index: M_w/M_n)는 1.5~3.0 정도이다. 그리고 고분자의 분자량은 고분자가 방사용매에 쉽게 용해되기 위해서는 작아야 하지만 적당히 견고한 방사원액을 만들기 위해서는 충분히 높아야 한다.

섬유의 염색성은 고분자의 분자량 분포에 의존한다. 왜냐하면 대부분의 아크릴 섬유의 염색성은 고분자 말단에 존재하는 개시제의 술폰산기(sulfonate) 및 술페이트(sulfate)성분에 기인하기 때문이다. 따라서 섬유내 염착 좌석은 고분자의 수평균 분자량에 반비례하며 분자량이 작은 고분자의 분율에 크게 의존한다. 좋은 유동학적 성질을 나타내는데 요구되는 분자량 분포와 좋은 염색성을 나타내는데 요구되는 분자량 분포 사이에는 임계 밸런스가 유지되어야만 하는데, 밸런스가 성립될 수 없는 경우에는 섬유에 염색성을 부여할 수 있는 술폰산기를 갖는 단량체를 약간 도입시킨다. 예로서 태광산업의 acelan은 소량의 염료 수용체인 sodium metally sulfonate을 투여해서 제조하는 경우가 있다.

5. 아크릴 섬유의 염색^{9,10}

5.1 아크릴 섬유의 정련과 표백

5.1.1 정련

정련은 오점 혹은 방사 유제, 제편용 유제등 염반의 원인이 되는 인자를 제거하고, 염색을 균일하게 하기 위한 전처리 공정이며 정련의 일반 조건은 다음과 같다.

비이온(Nonionic)세제 : 0.5~1.0 g/L

처리 온도 : 60~70 °C

처리 시간 : 20~30분

*비이온계의 정련제이면 그 종류는 문제가 되지 않는다.

5.1.2 표백

아크릴 섬유는 생지 자체가 대단히 회기 때문에 용도에 따라서 그대로 사용하고, 특별히 표백할 필요는 없다. 그러나 제품에 따라서 고도의 백도를 요구할 경우에는 아염소산 소다(NaClO_2)와 형광 염료(cation형, 분산형)의 병용으로 표백할 수 있다.

① 아염소산 소다에 의한 표백

(ㄱ) pH는 3.5정도로 한다.

(ㄴ) 온도는 85 °C로 유지시킨다.

(ㄷ) 사용량 0.8~1.0 g/L

(ㄹ) 시간 : 45~60분

(ㄹ) 탈염소 처리

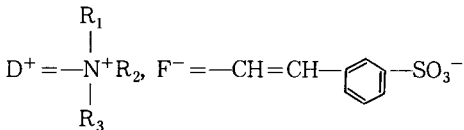
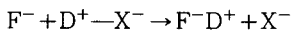
② 형광 염료 : 형광염료는 자외선에 의해 여기되어 푸른 빛을 발생하고 섬유가 흡수한 푸른 빛을 보충하여 회색 보이는 것이다. 현재 아크릴 섬유용 형광염료는 cation 염료형과 분산염료형의 두종류로 대별된다.

5.2 아크릴 섬유의 염색

5.2.1 염착기구

아크릴 섬유는 anion성의 염착좌석을 가지고 있기 때문에, cation 염료와는 다음과 같은 이중의 결합기구를 나타낼 수 있다.

섬유의 anion기와 염료의 cation기가 ion결합을 함으로써 염착하는 기구로서 Langmuir식에 따라 다음과 같이 나타낼 수 있다. 즉, 염료의 cation기는 염료분자중의 4급 ammonium기이며 섬유의 anion기는 섬유중에 공중합되어 있는 styrene sulphone산이 H⁺을 방출할 때 생긴다.



5.2.2 온도의존성

80℃이하의 온도에서는 염료 분자가 섬유 내부로 확산되지 않으나, 80~90℃의 2차 전이점에서는 폴리머 세그먼트의 운동이 급격히 일어나며, 염료의 흡수가 급격히 일어난다. 염료는 염욕이 끓기 전까지의 저온에서는 내부까지 충분히 확산되지 않고 표면에만 염색된 ring 염색상태로 되어 있다가 b.p.에서 약 20분간 유지시키면 주변 확산이 이루어져 건뢰성있는 완전한 염색이 이루어진다.

5.2.3 포화항수

Cation염료의 아크릴 섬유에 대한 염색속도 및 염착평형은 아크릴 섬유가 가지고 있는 anion성의 염착좌석의 수에 의해서 크게 영향을 받는다.

이 좌석을 상대적으로 나타내는 방법으로서 W. Beckmann은 분자량 400의 순수염료가 섬유 중량에 대해서 최고로 어느 정도 흡착하는가를 취하여 그 량을 포화항수라 불렀다. 그 염료로는 Malachite Green이 사용되었으며, 섬유항수 값이 너무 크면 불균염의 우려가 있고, 또한 너무 작으면 농색 염색이 곤란하다. 대표적인 아크릴 섬유의 포화항수는 다음과 같다.

섬유	DONNEL 17	ACELAN NK	CASIMILON	BASLON	TOLEYLON
포화항수	1.4	1.8	2.1	2.1	3.2

5.2.4 Cation 염료의 포화치 및 F치

Cation 염료는 그 분자량 및 순도가 다르다. 따라서, 섬유에 대한 최고 흡착율도 다르게 된다. 염료의 F치는 다음식에 의해 계산되어지며, 염료의 포화치는 염료제조

회사에서 결정되어 출고된다.

$$F = Sf/Ds$$

Sf : 아크릴 섬유의 포화항수
Ds : Cation 염료의 포화치

5.2.5 염색계수

염색계수란 섬유의 총염착좌석에 대한 염료와 조제가 차지하는 좌석수의 백분율을 말한다.

$$D.C = \frac{D \times Df + R \times Rf}{Sf}$$

D : 사용염료의 %
Df : 사용염료의 수치
R : 사용조제의 %
Rf : 사용조제의 수치
Sf : 사용 Acryl 섬유의 상대포화항수

염색계수는 피염물의 성질과 상태에 따라 다르나, 경험적으로 균염성이 나쁜 Winch, 회전 back염색은 80으로, 균염성이 좋은 Cheese염색이나 분사염색은 60으로 한다.

5.2.6 완염제

아크릴 섬유의 완염제는 cation type과 anion type의 두 가지가 있으나, 주로 cation type의 완염제가 사용된다. 이 cation type의 완염제는 cation 염료와 같이 섬유에 염착되며 아크릴 섬유 내에 염착좌석이 가지고 있는 산성기에 cation 염료와 경쟁하므로써 염료의 염착속도를 느리게 하여 균염을 얻는 작용을 한다. 각 사의 완염제의 F 차는 다음과 같다.

품명	제조회사	형	F차	품명	제조회사	형	F차
Levelon PAN	동남합성	PAN	0.56	Sun Retarder PAN	한국정밀화학	PAN	0.60
Panalon KAN	화영산업	PAN	0.60	Astragal PAN	Bayer	PAN	0.55

5.2.7 상대친화력

2종의 cation 염료를 각각의 포화치만큼 사용하여 아크릴 섬유가 염착평형에 도달할 때까지 염색한 후 염착된 그 염료의 염착량을 구하여 상대적인 비율의 값으로 나타낸 것을 상대친화력이라 하며, 이 때의 기준염료로는 Astrazon Gol/Yellow GL을 사용하였다. 상대 친화력의 값은 염료표에 R-A차로 표시되어있다. 즉 R-A 차가 크면 섬유와의 결합력이 강하지만 염반이 쉽게 일어난다. 실제 염색에 있어서는 R-A 값의 차가 0.7이내가 요망된다.

5.2.8 용수의 영향

Cation 염료는 분산 및 산성염료에 비하여 용수에 상당히 민감하므로 염색용수의 수질이 염색에 부적합할

경우 색상불량, 염반, 오염을 일으키게 된다. 요구되어지는 관리기준은 경도 30 ppm이내, pH 6.7~7.4, 철 0.05 ppm, 염소 4~8 ppm이내이다.

5.2.9 유연제

보통 cation성의 것이 일반적으로 사용되어지며 촉감을 조정할 뿐만 아니라 섬유에 정전기 발생을 억제하며 세탁내구성 있는 것을 선택하여야 한다. 처리방법은 동욕, 별욕처리법이 있으며 처리량은 증가할수록 부드럽지만 일정 량을 초과하면 불쾌감을 유발한다.

5.2.10 서빙

아크릴 섬유는 80 °C 부근에서 2차점이점을 갖는 열가소성섬유로 염색완료후 냉각시간에 따라 촉감이 좌우된다. 보통 100 °C 부터 60 °C 까지 냉각하는데 30-40분이 필요하다. 냉각시의 유속이 bulky사의 촉감을 크게 좌우하므로 염색시의 유속을 1/2로 하여 행한다.

5.3 아크릴 혼방물의 염색

5.3.1 H-Type 혼방물 염색

H-Type은 일반 아크릴(K-Type)섬유와 달리 물리적 성질은 거의 비슷하나 화학적 구조가 다르기 때문에 염색성은 다르다. H-Type은 산성 염료에 의해 염색이 되며, cation 염료에는 친화력이 없으므로 염색이 되지 않는다. 그리고 K-Type은 cation 염료에 의해 염색이 된다는 것은 잘 알려져 있는 사실이다. 그러므로 H-Type과 K-Type으로 혼방된 아크릴 絲는 양쪽에 각각 다른 색상으로 cross dyeing 또는 한 쪽은 염색을 하고, 다른 쪽은 염색을 하지 않은 color로 일욕에서 blinding이나 cross-staining없이, multi-color염색이 가능하다.

H-Type은 산성 및 중성욕에서 anion 염료에 안정하며 뛰어난 염착성을 가지므로, anion염료로 염색이 가능하다. 염료 선정시 염료상호간이 상용성이 좋은 염료와 K-Type에 오염이 적은 염료를 사용하여야 한다.

5.3.2 아크릴/Wool 혼방품의 염색

① 염료의 선택

양모의 염색에는 매염염료, 건염염료, 산성염료(합금속염료), 반응성염료 등이 사용되나, 아크릴/wool 혼방품의 염색에는 주로 cation 염료/반응성 염료에 의한 1욕 염색법이 가장 보편화되어 있다.

② 염색시의 문제점

(ㄱ) Cation 염료와 wool용 염료는 이온성이 상반되기 때문에, 상호 blocking 현상에 의해 침전물을 형성하는 경우가 있으므로, 비이온 또는 양성이온계 침전방지제, 분산제의 첨가가 필요하다.

(ㄴ) Cation 염료중 일부는 혼방염색시 가부분해취하되는 경향이 있으며, 분해 정도는 주로 염료 구조에 의하여 결정되지만, pH나 염색온도, 염색시간등 부수적요인도 중요하다.

(ㄷ) 아크릴 섬유에 대한 균염성

Wool에 대한 오염효과가 양호하거나 보편적인 cation 염료는 anion에 대한 흡착율이 감소하기 때문에 담색이나 증색 염색에는 완염제가 필요하다.

(ㄹ) 아크릴/wool 혼방사 염색시 pH는 매우 중요하며, 염색공정 전체에 걸쳐 4~5로 유지시켜 주는 것이 바람직하다.

5.3.3 아크릴/셀룰로오스의 염색

① 염료의 선택

아크릴/셀룰로오스 혼방품의 염색에는 일반적으로 다음과 같은 방법이 사용된다.

염 색 방 법	특 성	비 고
Cation 염료/직접염료(1욕법)	동욕동시염색시 증기절약, 염색조작간편	산성욕에서 사용가능한 직접 염료 사용
Cation 염료/반응성 염료, 나프톨염료, 황 화염료, VAT염료	건뢰도가 좋은 색상의 염색	특수한 색상 건뢰도가 좋은 색상이 요구되는 염색에 사용. 반응성염료는 특히 아크릴의 오염을 줄이는데 효과적임.

② 염색시의 문제점

(ㄱ) Cation 염료로 아크릴/셀룰로오스 혼방품을 중, 농색으로 염색한 때에는 염료의 종류나 염색조건에 따라 셀룰로오스 부분이 오염되는 경우가 있다.

(ㄴ) 셀룰로오스 염료에의 오염.

(ㄷ) Cation 염료와 직접염료를 동욕에서 동시에 사용하면 염료 상호간의 침전때문에 염색이 불가능한 경우가 있다.

(ㄹ) Cation 염료의 완염제로 사용되는 cation 조제는 때때로 직접염료의 용해도를 감소시키고 또 직접염료와 착염을 형성하여 침전을 일으키거나 침전이 생기지 않을 때도 직접염료의 완염효과가 커서 염착력이 현저히 감소되기 때문에 이런 종류의 완염제는 1욕 염색에 사용하지 않는 것이 좋다.

6. 아크릴 섬유의 성질 및 특징

아크릴 섬유는 nylon과 반대로 종전에는 staple뿐이었는데, 그 이유로는 방적전용의 합성섬유라는 관점에 있었다. 지금도 대세는 변하지 않았지만, 최근에는 일부 filament도 만들어지게 되었다. Nylon을 silk type, polyester를 cotton type이라고 하면, 아크릴은 wool type의 섬유이다.

아크릴은 밀실밀실하고 부드러우며, 탄성과 보온성이 우수함 등, wool에 유사한 촉감을 가지고 있다. 이 때문에 최근에는 모든 wool 분야에 진출하려 했지만, 너무 급히 추진하여 모든 부분에 전부 성공했다고는 말할 수

없었다. 그러나 그 가운데, 아크릴의 특성이 knit에 알맞다는 것이 확인되어 곧 그 분야에서 커다란 성공을 거두게 되었다.³

아크릴 섬유가 가지고 있는 우수한 성질은 다음과 같다.

1) 부품성인한 soft : 섬유가 부풀어 있고, 밀실밀실하고 부드러워서, wool과 같은 soft한 감촉이 있다.

2) 가볍고 따뜻하다 : Wool과 polyester 등보다 가볍고, 무게는 Nylon과 같은 정도이다. 또 부품성으로 인해 따뜻하다. 또 섬유에는 감촉이 찬 것과 따뜻한 것이 있는데, 아크릴은 따뜻한 감촉이 높아, 따뜻한 touch를 가지고 있다.

3) 탄성이 좋다 : Wool과 같이 탄성회복율이 좋기 때문에 구김이 그다지 생기지 않는다.

4) 발색이 좋다 : 아름다운 색으로 염색되고 선명한 발색이 얻어진다.

5) 일광에 강하다 : 대개의 섬유가 일광, 특히 자외선에 오래 쬐면 강도가 저하한다던지, 변색한다던지 하지만, 아크릴은 거의 변하지 않는다. 섬유중에서도 내후성에서 가장 뛰어나다.

6) 약품과 벌레, 곰팡이에 침해받지 않는다 : 산과 알칼리등에 강하고 벌레와 곰팡이에도 침해받지 않기 때문에 보존도 간단하다.

7) Wash and Wear: 거의 수분을 흡수하지 않기 때문에 세탁 후 곧 마른다.

8) Pleat성이 좋다 : 열가소성이 좋기 때문에 pleat가

잘 부여된다. 또 열 set에 의해 bulky사를 만드는 것이 가능하다.

이와 같은 특징으로 아크릴 섬유를 가공할 수 있는데 그중 대표적인 것이 bulky사의 가공이다. Bulky사는, 수축성이 다른 staple을 혼합하여 방직하고, 후에 열처리하여 권축을 나타내어, 부품성을 부여한 것이다.

태광산업의 아크릴 섬유인 Acelan의 물성과 나일론, 폴리에스테르, 양모 및 면 등의 물성과 비교한 자료를 표 3에 나타냈다.

7. 아크릴 섬유의 용도

세계의 각 아크릴 섬유 생산회사들은 용도에 따라 특수한 기능을 지닌 다양한 종류의 제품을 생산하고 있다. 그 용도를 살펴보면 다음과 같다.

7.1 옥외비품용

아크릴 섬유는 우수한 내후성을 지니므로 차양천막, 텐트, 방수 외투, 차양, 차덮개 및 옥외 가구용에 사용된다. 비록 자외선 성분이 많이 함유된 광선이 내려쬐이는 더운 기후에도 아크릴 섬유는 내구성이 우수하므로 차양천막 등에 이용할 수가 있다.

7.2 옥내비품용

아크릴 섬유는 태양광선에 대한 우수한 저항성을 가지므로 특히 커튼용에 적합하다. 아크릴 섬유는 난연성이

표 3. 각종 섬유의 물성비교

섬유용 성능	Acelan	폴리아미드계 (필라멘트)	폴리에스테르계 (스태플)	양모(메리노)	면
건조시 강도(g/d)	3.0~4.0	4.8~6.4	4.7~6.5	1.0~1.7	3.0~4.9
건조시 신장도(%)	35~49	28~45	20~50	25~35	3~7
비중	1.17	1.14	1.38	1.32	1.54
공정수분율(%)	2.0	4.5	0.4	15.0	8.5
열적 성질	열에 잘 견딤. 160℃ 부근에서 약간 착색하나 기계적 성질은 거의 유지됨.	연화점 : 180℃ 용융점 : 215~220℃, 용융과 동시에 서서히 연소. 149℃에 방치하면 황변	연화점: 238~240℃ 용융점: 225~260℃ 용융과 동시에 서서히 연소.	100℃:경화 130℃:열분해 205℃:눈는다 300℃:탄화	120℃:5시간에 황변 150℃분해
염색성	산성 염기성	산성 분산 반응성	분산 나프톨 배트아조	산성 매염 배트릴링	직접 배트 아조인디고
내산성	염산, 65% 황산, 45% 초산에도 강도 저하 없음.	진한 농산에 일부 용해 1% 염산, 1.5% 황산에는 강도 저하 거의 없음.	진한 염산 75% 황산, 초산에 내구성 양호	열황산에 의해 분해. 다른 강산, 약산에는 가열해도 견딤.	열희산, 냉농산에 분해, 냉약산에 불변
내약품성	일반적으로 양호함. 열포화 염화 아연, 로단 염 등에 용해	일반적으로 양호함	일반적으로 양호함	과산화물 또는 SO ₃ 에 표백	하이포염소산염에 표백, 동 암모니아액에 팽윤 또는 분해
감별법	불꽃을 내면서 빨리 연소하며, 시고 쓴 냄새를 내고, 부서지기 쉬운 흑갈색의 덩어리가 남는다.	오그라들면서 녹고 서서히 연소한다. 단단한 갈색 덩어리를 남긴다.	녹아서 등글게 되고 연기를 내면서 서서히 탄다. 단단한 흑갈색 덩어리를 남긴다.	털을 태우는 것 같은 악취를 내며, 딱딱하고 광택이 있는 덩어리를 남긴다.	중이 타는 냄새를 내면서 급히 타고 불꽃을 내면서 타는데, 회색의 부드러운 재를 남긴다.

없는 것이 단점이나, 파일 및 양탄자용에는 폴리에스테르 섬유보다 더 적합하다.

7.3 산업용

아크릴 섬유는 지금까지 의류용으로 주로 사용되어 왔으나 최근에는 고강도 탄소섬유 및 내열성 oxidized 아크릴 섬유의 전구체(precursor)로 많이 이용되고 있다. 특히 아크릴 섬유는 내알칼리성과 같은 화학적 성질, 내후성 및 내열성이 우수하여 고강력화한 아크릴 섬유를 석면 대체용 또는 콘크리트 보강소재로 사용하는 등 점차 그 용도가 고기능 섬유 쪽으로 확대되고 있고 이러한 섬유를 만들기 위해서는 고강력 고탄성화가 요구되므로 현재 이에 대한 여러 연구가 보고되어 있다.⁷ 또한 아크릴 섬유는 내약품성이 우수하므로 전기도금 공업에서 양극 가방 용에 사용된다. 이 양극 가방은 양극으로부터 떨어지는 입자들을 모으므로 도금 용액을 깨끗하게 하며 아크릴 가방은 천연섬유 가방보다 수명이 훨씬 길다. 아크릴은 여과천 및 화학약품의 보호천에 이용되지만, 가격이 비싼 것이 문제점이다.

7.4 니트웨어

아크릴 섬유는 겉옷 뿐만 아니라 속옷용으로 널리 사용되고 있다. 저지(jersey)니트드레스 직물에는 80% 아크릴/20% 양모가 많이 사용되고 있다. 100% 아크릴 혹은 65% 아크릴로된 플리스 직물(fleece fabric)은 코트 용으로 사용되며, 50% 아크릴/50% 양모는 남자용 양복지에 이용되고 있다. 그 밖에 우산천, 드레스셔츠 및 넥타이용 등에도 아크릴이 이용되고 있다. 또한 아크릴 섬유는 섬유의 평균 굵기에 따라 부드러운 아기용 모포

혹은 보통의 모포에 사용된다.

7.5 모다크릴섬유

모다크릴 섬유란 35~85%의 아크릴로니트릴로 이루어진 섬유로 화학적 저항성이 높고 난연성이 있기 때문에 특히 화학공장 작업자 및 광부 등의 화학약품 보호복에 잘 이용되며, 산류 및 산성염료 용액 등의 화학약품 여과천에 이용된다. 술 대신 사용되는 페인트 볼러 커버용에도 이용된다. 때가 잘 타지 않으므로 담요용에 잘 이용되며, 침대 커버, 가구 및 실내장식품 등에도 이용된다. 또한 모포용의 파일직물에도 사용되며, 카펫용에 대량 사용된다. 속옷, 잠옷, 니트 블라우스 및 남자용 양말 등과 같은 기타 의류용에도 이용되고 있으며 다른 양복지의 혼합 재료로도 이용되며, 인형의 머리 및 가발용에도 이용된다.

참 고 문 헌

1. 화섬협회, 한국의 화섬산업, 221 (1993).
2. 한국섬유공학회, 인조섬유, 465 (1994).
3. 태광산업주식회사, 섬유가이드 (소재편), 79 (1993).
4. 태광산업자료.
5. 조현옥, 한국섬유공학회지, 31, 874 (1994).
6. 이화섭, 한국섬유공학회지, 30, 77 (1993).
7. 조현옥, 한국섬유공학회지, 32, 74 (1995).
8. C. B. Hartwig, Acrylic Fiber in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 1, 334 (1988).
9. 조환, 한국섬유공학회지, 4, 48 (1992).
10. 赤土正美, 染色加工概論, 纖維研究會(日), 1972.