

〈研究論文(學術)〉

Cellulose-EVOH 섬유 제조와 물성에 관한 연구

문병화 · 임상규 · 손태원 · 김삼수

영남대학교 섬유학부
(1998년 8월 11일 접수)

A Study on the Preparation and Properties of Cellulose-EVOH Fibers

Byeung Hwa Moon, Sang Kyoo Lim, Tae Won Son, and Sam Soo Kim

School of Textile, Yeungnam University, Kyungsan 712-749, Korea
(Received August 11, 1998)

Abstract— In this study, Cellulose-Poly(Ethylene-Co-Vinyl Alcohol) (EVOH) fibers from MMNO(N-methylmorpholine-N-oxide)/water/cellulose/EVOH were prepared according to changes of EVOH content(wt %), which is main factors to dry-jet wet spinning. The mechanical properties and morphology of produced fibers were investigated. The resultant fibers had tensile strength of 3.7~4.5g/d, elongation of 3.3~7.5% and exhibited lower density than the density of pure cellulose fiber.

1. 서 론

인공적으로 만들어진 최초의 화학섬유로서 등장한 비스코스 레이온은 1891년 영국의 C. F. Cross와 E. J. Bevan에 의하여 개발되어 상품으로서의 가능성을 보이자, 그 기술이 1905년 영국의 Courtaulds사에 이양되어 세계에서 최초로 공업적인 생산을 하게 되었다¹⁾. 그 후 약 100년이 지난 현재에도 계속 비스코스 레이온을 생산하고 있다. 비스코스 레이온은 강력, 수축성 등이 약한 성질을 가지고 있으므로 많은 연구자들의 노력에 의해 제조기술의 개량을 구사함으로써 고강력사, 고강력·고신도사 및 폴리노직 섬유 등의 많은 개량사의 제조가 가능하게 되었으나 아직도 물성면에서의 개선을 요하며 공정의 단축화 및 많은 화학약제, 특히 2황화수소(CS_2), 강산, 강알칼리 등에 의한 환경문제를 야기하는 문제점을 가지고

있다²⁾.

1980년 Courtaulds사는 단순히 셀룰로오스를 용해시켜 재생 셀룰로오스 섬유를 amine-oxide계 용제로 용해시켜 건습식 방사법으로 방사하는 기술을 개발하게 되었다. 이와같은 방사기술은 제 3급 amine-oxide를 용매로 하여 셀룰로오스를 용해시킨 용액에서 셀룰로오스 섬유를 재생시키는 방법을 기초로 하여 크게 발전하게 되었다^{3,4)}. 이러한 기술의 개발로 얻어진 섬유가 Tencel이다. Tencel은 Courtaulds사의 재생 셀룰로오스 섬유의 상품명이다. 그 후 오스트리아의 렌칭사가 네델란드의 엔카사의 기본특허를 이용하여 셀룰로오스 섬유를 개발하여 Lyocell이라는 명칭으로 시판하게 되었다. 현재 Lyocell은 크게 Tencel(Courtaulds사), Lenzing Lyocell(Lenzing사), New Cell(AKZO사), Alceru(TIYK사)의 상품명으로 4사에서 생산 및 연구개발 중에

있다^{5,6)}.

Lyocell의 제조법은 용해 펄프를 amine-oxide계 용제(특히 N-methylmorpholine-N-oxide)와 혼합하여 용해시키므로 투명하고 다갈색의 점성용액을 얻는다. 이 용액을 응고욕에 직접 방사하여 응고욕에서 셀룰로오스를 재생시킨다. 응고된 셀룰로오스는 수세, 건조과정을 거쳐 섬유로 제조된다. 응고욕이나 수세과정에서 제거된 용매는 거의 완전히 회수가 가능하며 안정성도 좋다. 이렇게 제조된 Lyocell이 섬유로서 가지는 특징으로는 감성면에 있어서 팽팽함, 탄탄한감, 탄력성을 가지는 동시에 부드러운 느낌이 있어 제품으로서 우수한 트레이프성을 나타낸다⁷⁾.

본 연구에서는 Lyocell 제조에 있어 보다 향상된 성질을 부여하기 위하여 MMNO를 주용매로 하여 셀룰로오스에 Poly(Ethylene-Co-Vinyl Alcohol) (EVOH)을 소량 혼합시켜서 섬유를 제조하였으며 제조된 섬유의 특성을 조사하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

셀룰로오스(Temnac사, Canada)는 α -셀룰로오스의 함량이 90% 이상이고 평균중합도가 1,050인 펄프를 사용하였다. 원료펄프는 고속분쇄기로 분말상으로 분쇄하여 50°C에서 24시간동안 건조하여 사용하였다. 셀룰로오스의 용매는 50% MMNO(Basf사)를 농축한 87% MMNO를 사용하였으며 용해과정에서의 일어나는 산화와 중합도의 감소를 방지하기 위해 n-propylgallate(Aldrich사)를 산화방지제로 사용하였다. 셀룰로오스와 혼합하기 위하여 사용한 EVOH(Aldrich사)의 에틸렌 함량은 38 mole %이며 녹는점은 175°C이다.

2.2 Cellulose-EVOH 용액의 제조 및 방사

셀룰로오스 용액은 펄프(12g)과 87% MMNO(87g)을 90~110°C에서 셀룰로오스가 완전히 용해되어 균일한 용액이 될 때까지 교반하고 용해도중 EVOH의 산화분해로 일어나는 중합도의 감소를 방지하기 위해 n-propylgallate를 무게 중량비로 1%

첨가하여 12% 농도로 제조하였다.

EVOH-MMNO 용액은 EVOH(12g)과 87% MMNO(87g)을 90~110°C에서 EVOH가 완전히 용해되어 균일한 용액이 될 때까지 교반하고 용해도중 EVOH의 산화분해로 일어나는 중합도의 감소를 방지하기 위해 n-propylgallate를 무게 중량비로 1% 첨가하여 12% 농도로 제조하였다.

셀룰로오스 용액과 제조된 EVOH 용액을 99/1, 97/3, 95/5, 93/7, 90/10의 중량비로 용융·혼합하였다. 이때 온도는 110~120°C로 하였다. 이렇게 제조된 셀룰로오스-EVOH 용액을 상온에서 고화시킨 후 잘게 분쇄하여 원통형 가압 방사장치 내부에 넣고 방사온도를 110~120°C하여 방사한후 응고욕을 통과시켜 제조하였다. 응고욕과 방사기사이에 일정한 공기층(air-gap)을 두어 이 부분에서 인장이 일어나게 하였다. 이때 인장률(stretch ratio)은 30으로 하였다. 자세한 방사조건은 Table 1에 기술하였다.

Table 1. Dry-jet/wet spinning conditions for Cellulose-EVOH fiber

Spinning condition	
Nozzle	D=0.15mm, 12 hole, Pt/Au(60/40)
Temperature	110~120°C
Extrusion rate	0.96m/min
Stretch ratio	30
Air-gap	5cm
Coagulants	MMNO/water(at 25°C) 20wt%

2.3 열적 특성

제조된 12% 셀룰로오스와 셀룰로오스-EVOH 용액을 각각 10mg 정도씩 취하여 DSC(DuPont, TA-900)를 사용하여 질소기류 하에서 측정하였으며, 이때 승온온도는 10°C/min.으로 하여 상온에서 200°C까지 측정하였다.

2.4 밀도 측정

제조된 섬유의 밀도는 사염화탄소(CCl₄)와 n-heptane의 혼합용액을 사용하여 부침법으로 측정하였으며, 이때 측정온도는 25°C이었으며 혼합용액에 담긴 시료를 감압하여 방치함으로써 기포를 제거하

여 측정하였다.

2.5 인장강신도 측정

방사된 섬유를 증류수에서 하루동안 침지하여 용매를 제거하고 50°C에서 건조된 시료를 사용하였다. 섬유의 기계적 성질은 인장시험기(W. Germany Textechno M사제 Vibromat & Fafegraph FPE/M형)를 사용하여 시편 20 mm, 인장속도 20mm/min로 측정하였다.

2.6 SEM에 의한 섬유형태 관찰

제조된 섬유의 내부구조를 확인하기 위하여 ISI SS-130 주사전자현미경을 사용하여 배율($\times 2500$, 5000)로 관찰하였다. 이 때 섬유는 액체질소 속에서 파단시켜 얻어진 섬유의 파단면을 금으로 진공증착한 후 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Cellulose-EVOH 용액의 열적거동

Fig. 1은 셀룰로오스 용액과 셀룰로오스-EVOH 용액의 DSC thermodiagram이다. Fig. 1의 (a)는 제조된 12% 셀룰로오스 용액의 DSC thermodiagram으로 용매로서 역할을 하지 못한 5/2 hydrate MMNO의 녹는점 피크나 나타났고 60°C 부근에서는 broad한 피크가 나타났다. 일반적으로 MMNO-H₂O-Cellulose 계에서 monohydrate를 용매로 사용한 경우는 60°C 부근의 broad한 피크와 72°C 부근의 sharp한 피크가 나타난다. 이것은 재결정화를 말하며 즉, 제대로 발달하지 못한 결정들이 녹아서 보다 완전하고 더 큰 결정구조를 형성하여 이들이 보다 높은 온도에서 녹는다⁷⁾.

그러므로 본 실험에서 제조된 12% 셀룰로오스 용액은 재결정화가 일어나지 않았다는 사실을 알 수 있다. 3, 10% 셀룰로오스-EVOH 용액에서는 한 개의 피크가 나타나는 반면 50% 용액에서는 두 개의 피크가 나타나 약간의 상분리 현상을 보여준다. 즉 10% 미만의 셀룰로오스-EVOH 용액에서는 두 용액이 상분리되지 않고 물리적으로 잘 혼합되어 있음을 알 수 있다.

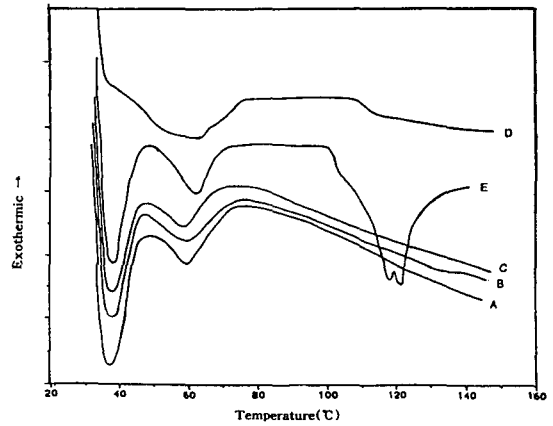


Fig. 1 DSC thermogram of cellulose-EVOH solutions. (A) 12% cellulose solution ; (B) 3% cellulose-EVOH solution ; (C) 10% cellulose-EVOH solution ; (D) 50 % cellulose-EVOH solution ; (E) 12% EVOH solution.

3.2 Cellulose-EVOH 섬유의 밀도 특성

Fig. 2는 Cellulose-EVOH 섬유의 밀도변화를 나타낸 그림이다. EVOH의 함량이 증가할수록 밀도는 선형적으로 감소하는 경향을 나타낸다. 이는 순수 셀룰로오스에 EVOH를 소량 첨가하여 혼합하면 셀

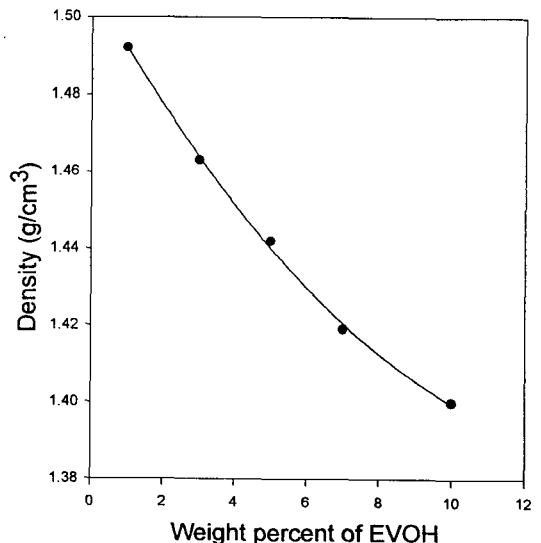


Fig. 2 Density vs. weight percent of EVOH.

룰로오스보다 상대적으로 밀도가 낮은 EVOH에 의하여 셀룰로오스-EVOH 섬유가 영향을 받는 것으로 생각되며 EVOH의 함량이 증가할수록 순수 셀룰로오스 섬유보다 상대적으로 낮은 밀도를 갖게된다.

3.3 Cellulose-EVOH 섬유의 역학적 특성

Fig. 3과 4는 Cellulose-EVOH 섬유의 강도와 신도의 변화를 EVOH의 함량비에 따라 도시한 것이다. EVOH의 함량이 증가하면 강도가 증가하는 반면 신도는 감소하는 경향을 보여준다.

제조된 Cellulose-EVOH 섬유의 인장강도는 3.7~4.5g/d의 강도를 나타내고 신도는 3.3~7.5%의 값을 나타내고 있다. 순수 셀룰로오스 섬유가 갖는 강도(3~7g/d)에는 크게 차이를 보이지 않으나 신도(10~30%)는 약한 것으로 보여지나 인장률(stretch ratio) 및 응고속 조성을 변화시키면 새로운 의류용 섬유로서의 사용가능성을 가질 것으로 생각된다.

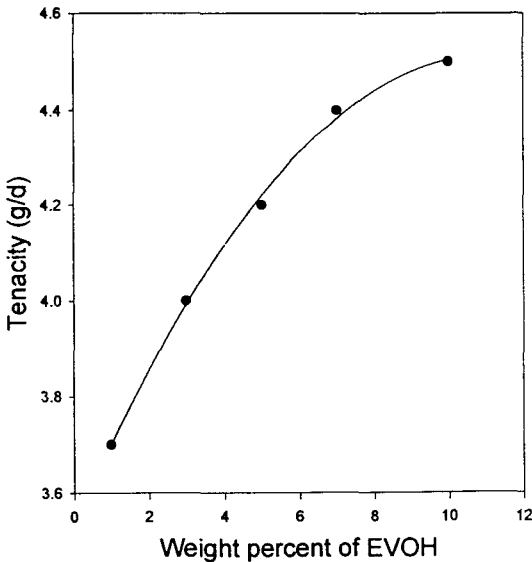


Fig. 3 Tenacity vs. weight percent of EVOH.

3.4 Cellulose-EVOH 섬유의 Morphology

Fig. 5는 셀룰로오스 섬유와 EVOH가 10% 첨가된 셀룰로오스-EVOH 섬유의 파단면의 전자현미경 사진으로 셀룰로오스-EVOH 섬유의 파단면은 셀룰로오스 섬유 보다 훨씬 tough한 파단면 구조를 보여

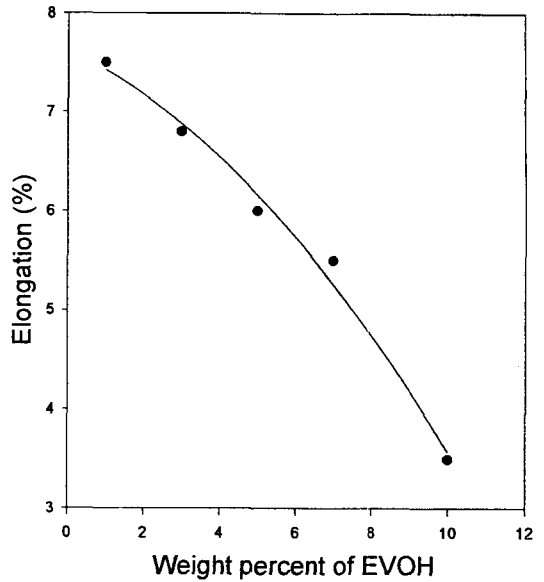


Fig. 4 Elongation vs. weight percent of EVOH.

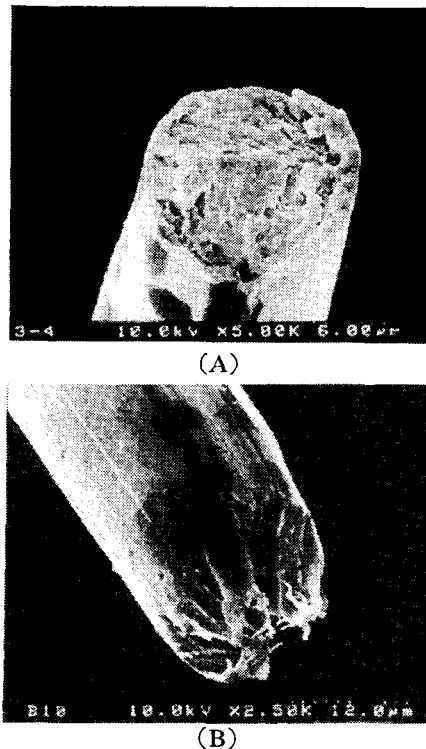


Fig. 5 SEM photographs of cellulose fiber and cellulose-EVOH fiber. (A) cellulose fiber ; (B) cellulose-EVOH fiber.

주고 있으며 단면은 균일하고 치밀한 구조를 보여 준다. 이는 MMNO의 분자량이 물에 비해 매우 크므로 섬유의 미세구조는 물의 섬유내부로의 확산 또는 MMNO의 섬유외부로의 확산속도에 큰 영향을 받으므로 응고욕에서 MMNO가 충분히 빠져나가 섬유의 단면이 균일하고 치밀한 구조를 보여주는 것으로 생각된다.

4. 결 론

본 연구에서는 기존의 재생셀룰로오스 섬유의 물성향상을 위하여 MMNO를 공용매로 사용하여 EVOH와 혼합하여 섬유를 제조한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 제조된 Cellulose-EVOH 섬유의 인장강도는 3.7~4.5g/d의 강도를 나타내고 신도는 3.3~7.5% 정도이다.
2. 제조된 Cellulose-EVOH 섬유의 밀도는 기존의 셀룰로오스 섬유의 밀도보다 낮은 값을 가진다.

3. 제조된 섬유의 내부구조는 매우 치밀하며 tough한 파단면을 가진다.
4. 10% 미만의 셀룰로오스-EVOH 용액에서는 두 용액이 상분리되지 않고 물리적으로 잘 혼합되어 있다.

참고문헌

1. G. E. Linton, *Natural and Man-Made Textile Fibers*, Duellsloan & Pearce, New York (1996).
2. H. Chanzy, *Carbohydrate polym.*, 2, 229(1982)
3. M. Dube, *J. Polym. Sci. : Polym. Letter*, 22, 163 (1984)
4. N. E. Franks and J. K. Varga, *U.S. Pat*, 4,196,282 (1980).
5. Clarence C. Mcorsley, *U.S Pat*, 4,416,698(1983).
6. H. Chanzy and M. Paillet, *Polymer*, 31, 400(1990)
7. 문병화, 임상규, 손태원, 전영민, 윤철중, 오영세, *한국섬유공학회지*, 34, 477(1997).