

<研究論文(學術)>

N-Methylmorpholine-N-Oxide 처리에 의한 셀룰로오스 직물의 구조변화와 태분석

조규민* · 강건우 · 임용진 · 김미경** · ¹김태경** · 이해정***

경북대학교 공과대학 염색공학과

*영남이공대학 섬유패션산업계열

**한국염색기술연구소 염색연구팀

***한국생산기술연구원

(2003. 5. 19. 접수/2003. 7. 11. 채택)

The Structural Change and Hand of Cellulosic Fiber treated with N-methylmorpholine-N-oxide

Kyu-Min Jo^{*}, Gun-Woo Kang, Yong-Jin Lim, Mee-Kyung Kim^{**}, ¹Tae-Kyung Kim^{**}, and Hae-Jung Lee^{***}

Department of Dyeing and Finishing, College of Engineering, Kyungpook National University, Taegu, Korea

^{}Division of Textile Fashion Industry, Yeungnam College of Science and Technology, Taegu, Korea*

*^{**}Textile Dyeing Research Team, Korea Dyeing Technology Center, Taegu, Korea*

*^{***}Korea Institute of Industrial Technology, Kyunggi-Do, Korea*

(Received May 19, 2003/Accepted July 11, 2003)

Abstract—N-methylmorpholine-N-oxide(NMMO) is recently known as a solvent dissolving cellulose to produce a new regenerated cellulosic fiber, lyocell.

In this study, four kinds of cellulosic fibers (lyocell, regular cotton, treated cotton with 50% and 75% NMMO aqueous solution) was examined and compared in terms of mechanical properties and dyeability.

The swelling of cotton treated with NMMO aqueous solution is higher than that of cotton treated with water.

In dyeing rate, the cotton treated with NMMO was faster than regular cotton. NMMO treatment decreased the crystallinity of cotton fabrics and improved their softness and smoothness.

Keywords : N-methylmorpholine-N-oxide, Cellulosic fiber, Lyocell, Dyeing, C. I. Direct Red 2, Swelling, X-Ray diffraction, KES-FB System

1. 서 론

셀룰로오스계 재생 인조섬유인 레이온 섬유는 천연 고분자 셀룰로오스를 적당한 용매에 용해시킨 후 다시 섬유로 재생시킨 것으로 외관과 광택이 견과 비슷하여 인견이라 불리며, 주로 비스코

스 공정에 의하여 제조되고 있다. 그러나 기존의 비스코스공정은 이황화탄소를 사용하기 때문에 심각한 환경 공해 문제가 야기된다고 알려져 있다¹⁻²⁾. 따라서 최근에는 이황화탄소를 사용하지 않고 셀룰로오스를 직접 용해시킬 수 있는 용매인 N-methylmorpholine-N-oxide(NMMO)를 사용하여 새로운 셀룰로오스 섬유가 제조되고 있다. 셀룰로오스는 NMMO 용매계에서 고농도로 용해될 수 있을 뿐만 아니라, 공정이 간단하고 사용된 용매는 완전

¹Corresponding author. Tel. : + 82-53-350-3730 ; Fax. : + 82-53-350-3818 ; e-mail : ktk615@hanmail.net

히 회수될 수 있으므로 비스코스공정에서의 환경 오염과 같은 공해문제를 일으키지 않는다¹⁻³⁾.

현재, NMMO 용매 공정 기술이 공업화에 성공하였고, 그 결과 셀룰로오스 유도체를 거치지 않고 용매에 의한 용해 및 방사에 의해 셀룰로오스 그 자체가 재생 셀룰로오스 섬유가 된다는 점에서 신 인견면 섬유(리오셀, Lyocell)라는 새로운 이름으로 불리게 되었다³⁻⁹⁾.

본 연구에서는 이러한 NMMO 수화물이 셀룰로오스에 미치는 영향 등을 알아보기 위하여 NMMO로 처리된 면직물의 구조변화와 염색성을 일반 면직물 및 리오셀 직물과 비교하여 보았다.

2. 실험

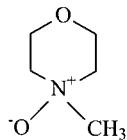
2.1 시료 및 시약

2.1.1 시료

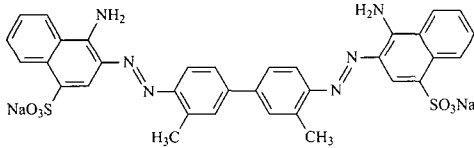
정련된 100% 면직물(50's, 140×80 yans/in)과 2.2 데니어의 HANIL Lyocell[®](한일합섬(주)) 직물을 사용하였다.

2.1.2 염료 및 시약

면직물 처리액으로 Aldrich사의 N-Methylmorpholine-N-Oxide(NMMO)를 그대로 사용하였으며, 염료는 직접염료인 C. I. Direct Red 2(Benzopurpurin 4B)를 사용하였다. NMMO와 염료의 구조는 아래와 같고, 그 외의 시약은 1급 시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였다.



N-Methylmorpholine-N-Oxide(NMMO)



C. I. Direct Red 2(Benzopurpurin 4B)

λ_{max} : 500nm(in water), 512nm(in 25% pyridine)

Molecular Weight : 724.73g/mole

2.2 실험방법

2.2.1 팽윤도 측정

면직물을 물과 50% NMMO 수화물 내에서 상온 및 50℃와 70℃의 조건으로 각각 30, 60, 120분간

처리한 후 고속원심분리기를 이용하여 과잉의 처리액을 제거한 후 처리 시간별 팽윤도를 다음 식에 의해 계산하였다. 또한 처리액에 의해 흡수팽윤된 시료를 상온의 증류수로 24시간 동안 수세하여 처리액을 제거시킨 후 다시 고속원심분리하여 이때의 팽윤도를 측정하였다.

$$\text{팽윤도}(\%) = \frac{(\text{팽윤된 시료무게}) - (\text{팽윤 전 시료의 건조무게})}{(\text{팽윤 전 시료의 건조무게})} \times 100$$

2.2.2 XRD (X-Ray Diffractometry)에 의한 내부 구조분석

각 50%와 75% NMMO 수화물 내에 처리된 면직물 및 미처리된 면직물, 그리고 리오셀 섬유의 X-선 회절곡선은 $\text{CuK}\alpha$ 선을 사용하여 X'pert (Philips, Netherland)에 의해 2θ 각은 5~40°의 범위로, Step size는 0.04°/sec으로 하여 측정하였다.

결정화 지수는 각각 분리된 반사면의 X-선 회절 강도 곡선으로부터 아래식과 같이 전체 적분강도에 대한 결정회절의 적분강도의 비로 구하였다⁵⁾.

$$DC = \frac{I_c}{I_c + I_a} \times 100$$

DC : 결정화 지수

I_c : 결정영역에 의한 회절적분강도

I_a : $2\theta=18^\circ$ 를 기준으로 한

비결정영역에 의한 회절적분강도

2.2.3 Scanning Electron Microscopy(SEM)에 의한 시료의 단면 관찰

JSM-5800LV(JEOL, Japan)을 이용하여 400배 배율로 NMMO 처리, 미처리 면직물 및 리오셀 직물의 표면형태 변화 및 단면 변화를 관찰하였다.

2.2.4 염색속도 측정

50%와 75% NMMO 처리 및 미처리 면직물 그리고 리오셀 직물 각 0.5g을 3% owf의 C. I Direct Red 2 염료를 사용하여 육비 40:1의 조건으로 80℃에서 일정시간 간격으로 염색하여 염색속도를 얻었다. 염색기는 고압 pot형의 Auto Textile Dyeing Machine(고려과학산업, 한국)을 사용하였다.

2.2.5 염착량 측정

염색이 끝난 시료를 충분히 수세하여 미고착 염료를 제거하고, 진공하에서 완전 건조 후 25% pyridine 수용액으로 90℃에서 완전히 추출하였다. 추출액의 흡광도를 분광광도계(UV-Vis. Spectrophotometer UV-2100, Shimadzu)를 사용하여 측정하고 미리 작성한 검량선으로부터 염착량을 계산하

었다.

2.2.6 KES-FB 시스템을 이용한 직물의 태 측정

50%와 75% NMMO 수화물에 각각 처리, 미처리된 면직물 및 리오셀 직물의 역학적 특성치는 KES-FB 시스템을 사용하여 Table 1의 6개 항목에 대하여 16가지 특성치를 표준상태에서 경, 위사 방향으로 각 3회씩 측정하고 그 평균값을 구하였다. 감각평가치(primary hand value, HV)는 Woman's suit를 기준으로 한 Koshi(stiffness), Numeri (smoothness), Fukurami(fullness& softness), Sofutosa (soft filling)의 기본태를 산출한 다음, 측정된 기본태를 이용하여 종합태(Total Hand Value, THV)를 산출하였다⁶⁾.

3. 결과 및 고찰

3.1 팽윤도 측정

NMMO는 물과의 상호작용이 매우 강해서 흡습률이 매우 높다. NMMO의 수화물에서 NMMO의 한 분자는 1~2.5개의 수산기와 수소결합을 형성할 수 있으며, 이와 비슷한 수소결합은 셀룰로오스에 적용되어 NMMO 수화물이 셀룰로오스를 팽윤 및 용해시킬 수 있다. 이 때, NMMO 용액의 물

은 NMMO 분자가 셀룰로오스 섬유소 내부로 침투를 원활히 할 수 있도록 섬유소를 팽윤시키는 역할을 하게 된다고 알려져 있다¹⁻³⁾. 그러므로 본 연구에서는 우선 이러한 현상을 대표적인 셀룰로오스계 섬유인 면섬유에 적용하여, NMMO 수화물 내에서 면직물의 팽윤을 알아보기 위해 물과 50% NMMO 수화물 내에 각각 처리된 면직물의 팽윤도를 측정, 비교하여 Table 2에 나타내었다. 그 결과 물에서 보다 50% NMMO 내에서 처리된 면직물의 팽윤도가 더 컸으며, 온도가 증가할수록 팽윤도가 다소 증가됨을 알 수 있다.

그리고 물에 처리된 면직물의 경우에 24시간 동안 수세 후에도 온도가 증가할수록 팽윤도가 다소 크게 나타남을 확인할 수 있었는데 이는 NMMO 수화물에서와 마찬가지로 온도에 의한 영향이라 생각된다.

3.2 X-선 회절에 의한 결정화도 및 내부구조

Fig. 1은 50%와 75% NMMO 수화물이 각각 처리된 면직물과 미처리 면직물, 그리고 리오셀 직물의 X-선 회절강도곡선을 나타낸 것이다. 미처리 면직물의 경우는 $2\theta=14.6^\circ$ 와 16.4° 에서 각각 (101)면과 (10 $\bar{1}$)면의 회절강도가 나타나고, $2\theta=22.6^\circ$ 에서 (002)면의 회절강도가 나타나고 있어 일반적

Table 1. Basic mechanical properties and symbols of fabric⁵⁾

Parameters	Symbol	Description	Unit
Tensile	LT	Linearity of load/extension curve	-
	WT	Tensile energy	gf · cm/cm ²
	RT	Tensile resilience	%
Bending	B	Bending rigidity	gf · cm ² /cm
	2HB	Hysteresis of bending moment	gf · cm/cm
Shear	G	Shear stiffness	gf/cm · degree
	2HG	Hysteresis of shear force at 0.5° shear angle	gf/cm
	2HG ₅	Hysteresis of shear force at 5° shear angle	gf/cm
Compression	LC	Linearity of compression/thickness curve	-
	WC	Compressional energy	gf · cm/cm ²
	RC	Compressional resilience	%
Surface	MIU	Coefficient of friction	-
	MMD	Mean deviation of MIU	-
	SMD	Geometrical roughness	micron
Weight & Thickness	W	Fabric weight	mg/cm ²
	T	Fabric thickness	mm

Table 2. Swelling ratio of cotton treated with water and 50% NMMO solution at room temperature, 50°C and 70°C

	Treatment time (min)	Swelling ratio (%)		
		after treatment	after washing	
R.T.	Water	30	26.2	27.1
		60	26.3	27.3
		120	27.4	27.6
	50% NMMO	30	55.2	34.4
		60	54.2	34.6
		120	55.3	35.1
50°C	Water	30	32.8	29.1
		60	33.6	29.5
		120	34.1	29.7
	50% NMMO	30	59.3	36.7
		60	66.3	37.2
		120	66.4	39.4
70°C	Water	30	50.2	30.9
		60	51.3	31.3
		120	52.8	31.5
	50% NMMO	30	72.5	45.3
		60	73.6	46.2
		120	75.9	47.3

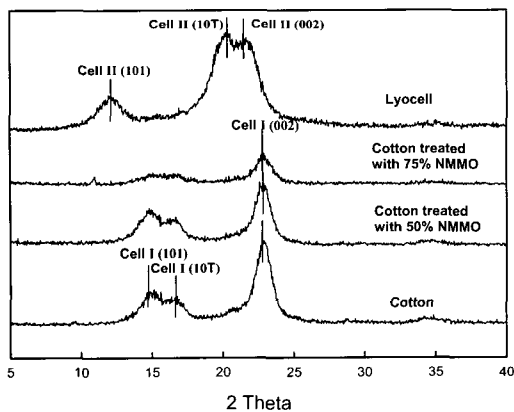


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of various cellulosic fibers.

으로 알려진 바⁷⁾와 같이 셀룰로오스 I의 구조를 잘 나타내고 있다. 리오셀 섬유의 X-선 회절은 $2\theta = 12^\circ$ 에서 (101)면, $2\theta = 20.3^\circ$ 와 21.7° 에서 각각 (10 $\bar{1}$)면과 (002)면의 회절강도가 복합적으로 나타나 셀룰로오스 II 구조임을 보이고 있다.

반면, 50%와 75% NMMO 처리된 면섬유의 X-

선 회절은 미처리 면섬유에 비하여 $2\theta = 22.6^\circ$ 의 셀룰로오스 I (002)의 세기가 급격히 작아져 결정성은 감소하나 결정구조 자체의 변화는 없음을 알 수 있다.

Table 3은 NMMO 처리, 미처리 면직물 및 리오셀의 X-선 회절 결과로부터 계산한 결정화지수를 나타낸 것으로, 일반 면직물은 85.2% 정도의 결정화지수를 보이고 있으나 50%와 75%의 각 NMMO 수화물에 처리된 면직물의 결정화지수는 각각 78.2%와 70.1%로 감소하였다. 이와 같은 NMMO 처리에 의한 결정화지수의 감소는 NMMO 수화물 처리제의 팽윤작용에 의하여 면직물의 결정성이 감소하고, 비결정영역이 상대적으로 증가되었기 때문이라 생각된다.

한편, 리오셀의 결정화지수는 96.6%로 가장 높게 나타나고 있다. 일반적으로 천연섬유인 면섬유는 자연적으로 형성되는 셀룰로오스 결정구조를 가지나, 리오셀 섬유는 NMMO 수화물 내에서 천연 셀룰로오스가 직접 용해, 방사되어 제조되므로 리오셀 섬유의 결정성은 방사공정을 거치면서 더욱 증가된 것으로 천연섬유의 결정성과는 차이가 있음을 알 수 있다.

Table 3. Crystallinity index calculated from X-ray diffractogram on various cellulosic fibers

Sample	X-ray crystallinity index(%)
Cotton	85.2
50% NMMO Cotton	78.2
75% NMMO Cotton	70.1
Lyocell	96.6

3.3 Scanning Electron Microscopy에 의한 시료의 단면 관찰

Fig. 2는 50%와 75% NMMO 처리된 각 면직물 및 미처리 면직물, 리오셀 직물의 단면을 SEM을 이용하여 관찰하였다. 미처리 면직물의 경우 찌그러진 원형의 단면을 나타내었으며, 리오셀의 경우는 거의 원형의 단면을 나타내었다. 그리고 NMMO 처리된 면직물은 미처리 면직물에 비해 다소 타원형의 단면으로 변화되어 나타났으며, 이는 NMMO 처리시의 높은 팽윤성에 기인한 결과라고 생각된다.

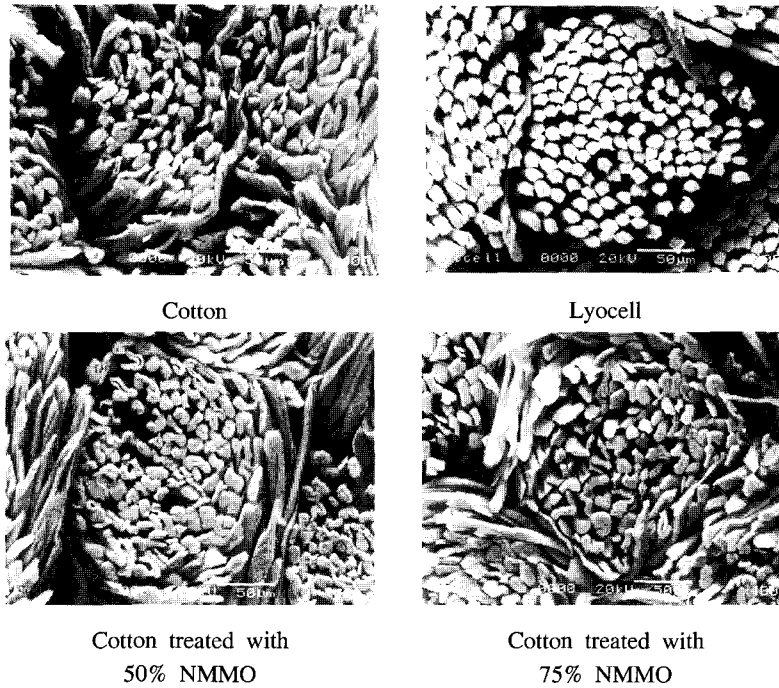


Fig. 2. Scanning electron micrographs of regular cotton, cotton treated with 50% and 75% NMMO and lyocell.

3.4 C. I. Direct Red 2에 의한 염색속도

Fig. 3은 NMMO 처리 및 미처리 면직물과 리오셀 직물의 팽윤도 및 셀룰로오스 구조 차이에 의한 염색성을 알아보고자 80°C에서 C. I. Direct Red 2를 이용하여 염색속도를 조사하여 나타낸 것으로, NMMO 처리 면직물이 미처리 면직물 보다 염색속도가 더 빨라지고 또한 염착량도 증가되었다. 이것은 앞서 언급된 팽윤도와 X-ray 회절 측정에서 밝혀진 결정화지수 결과와 일치하는 것으로,

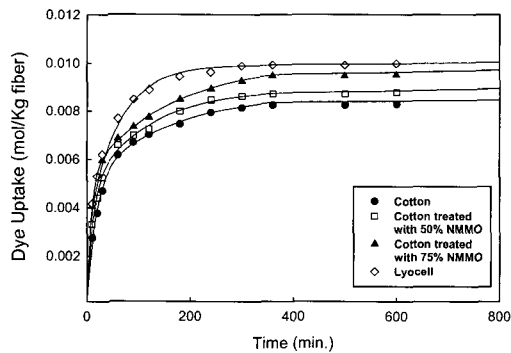


Fig. 3. Dyeing rate of various cellulosic fibers with Benzopurpurin 4B at 80°C.

NMMO 처리 면직물에서는 NMMO 수화물의 팽윤 작용으로 인해 면섬유의 결정영역이 감소하고 상대적으로 염료의 침투가 용이한 비결정영역이 증가하여 섬유내부로 염료의 확산이 용이해졌기 때문이라 여겨진다.

한편, 리오셀은 다른 면섬유에 비해 내부구조가 더 치밀하고 결정성이 높은데도 불구하고 염색속도 및 염착량이 가장 높게 나타나고 있는데 이는 셀룰로오스 결정의 내부구조 차이에 의한 것으로 보인다. 리오셀은 재생 셀룰로오스 섬유로서 천연 셀룰로오스가 NMMO에 의해 용해, 방사되어 제조되는 물리화학적 변화과정을 통하여 섬유내부의 결정구조가 형성되나, 천연섬유인 면섬유는 자연적으로 형성되는 셀룰로오스 결정구조를 가지므로 두 섬유는 같은 셀룰로오스계 섬유라고 하더라도 본질적으로는 섬유내부의 결정구조의 차이에 의해 염색성에도 차이가 나타날 것으로 생각된다.

3.5 KES-FB 시스템에 의한 직물의 태의 측정

Fig. 4~6은 50%와 75% NMMO 수용액에 각각 처리, 미처리된 면직물 및 리오셀 직물의 인장, 굽힘, 전단특성의 3개 항목에 대한 인장선형도(LT), 인장회복도(RT), 굽힘강성(B), 굽힘이력(2HB), 전

단강성(G), 전단이력(2HG5)의 6가지 역학적 특성치를 나타낸 것이다.

Fig. 4의 인장특성에서 NMMO 수화물 처리 농도가 커질수록 인장선형도(LT)는 감소하고 있고, 인장회복도(RT)는 증가함을 보여 NMMO 처리 면직물이 미처리면 보다 인장변형에 대한 회복성이

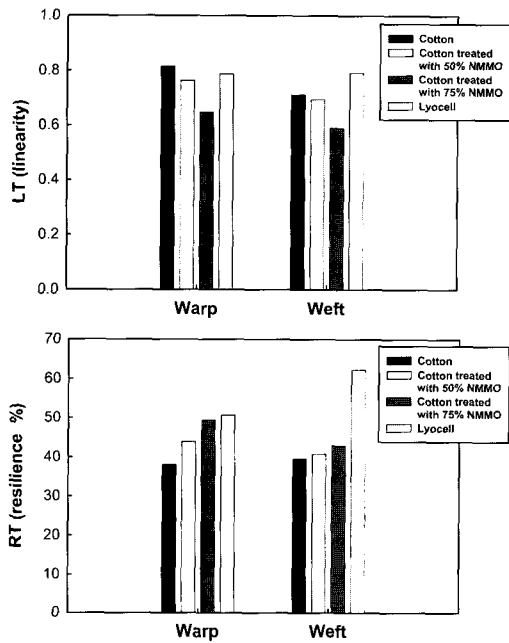


Fig. 4. Tensile property(linearity LT and resilience RT) of various cellulosic fibers.

좋게 나타났다. 리오셀의 경우는 인장특성이 가장 우수한 것으로 나타났다.

Fig. 5는 굽힘특성의 변화를 나타낸 것으로 경사 방향으로는 NMMO 처리 면직물과 미처리 면직물 간의 뚜렷한 차이를 나타내고 있지 않으나, 위사 방향으로 NMMO를 처리함에 따라 굽힘 특성치

가 다소 감소되고 있어 NMMO 처리에 의해 유연해지고 굽힘 변형에 대한 회복성이 다소 좋아지는 것을 알 수 있다. 한편, 리오셀은 가장 높은 값을 나타내어 면직물보다 드레이프성이 약하고 굽힘 회복성도 낮은 것으로 보인다.

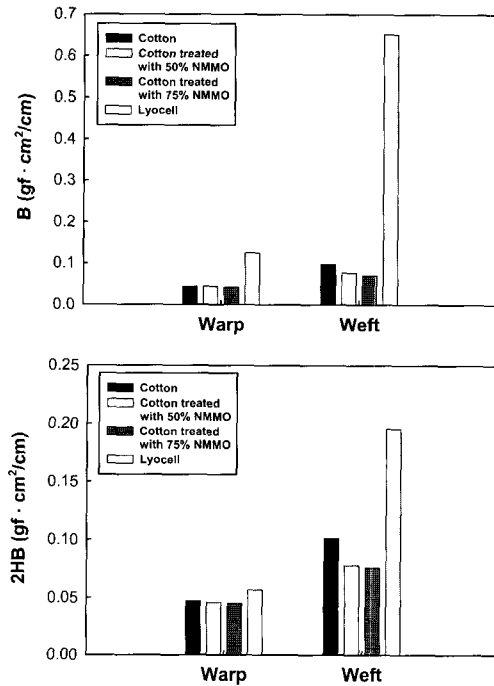


Fig. 5. Bending property(bending rigidity B and hysteresis 2HB) of various cellulosic fibers.

Fig. 6의 전단특성에서도 NMMO 수화물을 처리함에 따라 전단강성(G)과 5°에서의 전단이력(2HG5) 특성치가 다소 감소되어 NMMO 미처리 면직물 보다 전단변형에 대한 회복성이 비교적 좋다는 것을 알 수 있다. 리오셀의 경우는 가장 낮은 전단 특성치 값을 보이므로 면직물보다 전단변형

Table 4. Hand value and total hand value of various cellulosic fibers for woman suit

	Koshi (stiffness)	Numeri (Smoothness)	Fukurami (Fullness & Softness)	Sofutosa (Soft feeling)	T.H.V
Cotton	5.48	3.09	3.21	0.68	2.31
50% NMMO Cotton	5.27	3.87	3.61	1.40	2.58
75% NMMO Cotton	5.24	4.50	5.32	1.95	2.94
Lyocell	7.41	2.81	2.57	1.34	2.08

에 대한 회복성이 매우 우수한 것으로 나타나며, 이러한 전단특성의 감소는 NMMO 수화물 처리시 섬유 팽윤에 의한 결정성의 감소에서 기인한 것이라 생각된다.

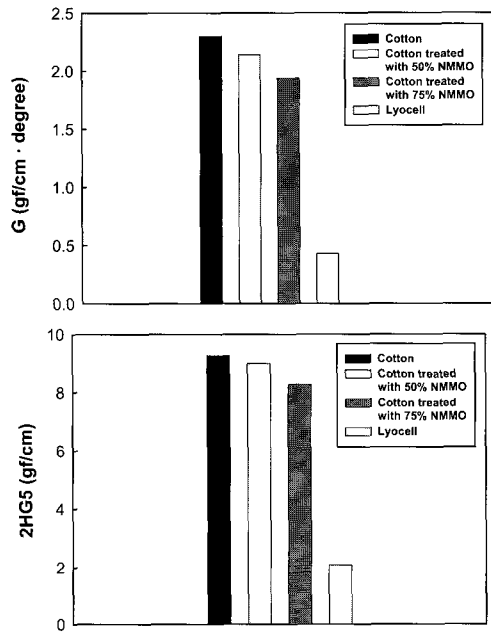


Fig. 6. Shearing property (shearing rigidity G and hysteresis width at $\Phi=5$ degree) of various cellulosic fibers.

Table 4는 KES-FB 시스템을 이용하여 측정된 역학적 특성치로부터 얻은 기본태 및 종합태의 변화를 나타낸 것이다. 10을 기준으로 한 기본태에서 접촉시 직물의 매끄러운 느낌을 나타내는 Numeri는 면직물에 NMMO를 처리할수록 높게 나타났고, 볼륨감과 부드러운 감각을 느끼게 하는 Fukurami와 Sofutosa 역시 NMMO 처리 면직물에서 높게 나타났으며, NMMO 처리농도가 클수록 그 값은 증가하였다. 반면에 급힘특성 및 전단특성과 연관되어 접촉시 탄성과 반발력 등을 느끼게 하는 감각인 Koshi는 NMMO 처리에 따라 낮은 값을 보인다. 그러므로 NMMO 처리에 의해서 면직물은 유연함 및 부드러움과 관계된 기본태가 향상되는 것을 알 수 있었으며, 5를 기준으로 한 종합태 (T.H.V) 역시 NMMO 미처리 면직물에 비해 향상됨을 알 수 있었다.

한편, 리오셀의 경우 탄성 및 반발력과 관계된 Koshi는 매우 큰 값을 나타내고 있으나 매끄러움, 볼륨감 및 부드러움과 관계된 Numeri, Fukurami,

Sofutosa는 다른 면직물에서보다 낮은 값을 나타내었다. 리오셀은 NMMO 수화물 내에서 셀룰로오스가 직접용해, 방사공정으로 제조되어 높은 결정화도를 가지는 섬유이므로 면섬유가 크게 팽윤되고 내부구조의 변화가 일어난 NMMO 처리된 면직물과 비교해 당연히 탄성 및 반발력이 더욱 크고, 부드러움은 작게 나타날 것으로 여겨진다.

4. 결 론

본 연구에서는 최근 재생 셀룰로오스 섬유의 제조시 용매로 사용하는 N-Methyl-morpholine-N-Oxide(NMMO) 수화물로 처리한 면직물의 내부구조변화와 염색성을 일반 면직물 및 리오셀 직물과 비교했다.

1. NMMO 처리에 의한 면직물의 팽윤도 변화를 측정된 결과, 물보다 NMMO 처리에 의한 팽윤도가 더욱 크고, 온도가 올라갈수록 증가하였다.
2. NMMO 처리에 의한 면직물의 내부구조 및 결정화도의 변화를 X-선 회절을 이용하여 분석한 결과, NMMO 처리에 의해 면섬유의 셀룰로오스 I 구조가 급격히 감소하여 결정성이 낮아짐을 알 수 있었다. 셀룰로오스 섬유가 용매에 직접 용해, 방사되어 제조된 리오셀의 경우는 셀룰로오스 II의 구조를 나타냈다. 그리고 NMMO 처리에 의해 면직물의 결정화도는 감소하였고, 리오셀은 결정화도가 가장 높았다.
3. C. I. Direct Red 2를 이용한 염색 속도는 리오셀 > 75% NMMO 처리 면직물 > 50% NMMO 처리 면직물 > 일반 면직물 순서로 나타났다.
4. KES-FB 시스템을 이용해서 직물의 역학적 성질을 조사한 결과 NMMO 처리에 의해 면직물의 인장회복성이 향상되고 급힘 및 전단특성이 감소되어 직물이 유연하고 부드럽게 변했다. 또한 NMMO 처리 면직물은 기본태로부터 Koshi값이 감소하고 Numeri, Fukurami 그리고 Sofutosa 값이 증가하여 미처리 면직물에 비해 직물의 종합적인 태가 개선되었다.

참고문헌

1. 한국섬유공학회, “인조섬유”, 형성출판사, pp. 213~219(1999).

2. 한국섬유공학회, “최신합성섬유”, 형성출판사, pp.151~160(2001).
3. Y. S. Oh, S. S. Han and D. K Jung, New Opportunity for Lyocell Fiber, *Fiber Tech. and Ind.*, **6**(1/2), 1(2002).
4. H. S. Paek, J. S. Park, S. M. Jo, W. S. Lee and K. J. Kim, The Effects of Preparation Conditions of Cellulose/N-Methylmorpholine N-Oxide Solutions on Physical Properties of Fibers, *J. Korean Fiber Soc.*, **30**(8), 569(1993).
5. S. Y. Bae, M. C. Cheul, H. S. Kim, Y. H. Lee, K. H. Kim, Fine Structure and Physical Properties of Cotton Fibers and their Fabrics Treated with Liquid Ammonia, NaOH, and NaOH/Liquid Ammonia, *J. Korean Soc. Dyers & Finishers*, **6**(2), 47(1994).
6. Kyung Ae Kim, The Assessment of Hand for Alkaline Hydrolyzed Polyester Fabrics, The Graduate School of Seoul Women's University in Korea(1997).
7. John Shore, "Cellulosics Dyeing", Society of Dyers and Colourists, pp.16~24, 57~65(1995).