

# N-Methylmorpholine Oxide 를 용매로 사용한 셀룰로오스 섬유 제조와 특성분석

문병화, 손태원, 임상규, 전영민, 김광일, 오영세\*, 김성용\*

영남대학교 섬유학부, \*한일합섬 기술연구소

## I. 서론

비스코오스 공정으로 레이온을 생산할 때에는 이황화탄소를 사용하기 때문에 심각한 환경오염문제가 야기되어 이황화탄소를 사용하지 않고 셀룰로오스를 용해시키는 연구가 지난 수십년간 진행되어 1980년 Courtaulds 사에서는 Amine-Oxide 계 용제로 셀룰로오스를 용해시켜 셀룰로오스 섬유를 건습식방사법으로 방사하는 기술을 개발하게 되었다.

이렇게 해서 생산된 셀룰로오스 섬유는 물성면에 있어서는 테니어당 강도는 면, 레이온에 비교해서 훨씬 강하고 종래의 비스코오스 레이온이나 폴리노직 섬유와는 달리 염색상태도 좋고 강력하며 특히 습윤시의 강력저하도 작고 또한 세탁수축률도 3%이내에 머물러 취급이 용이한 우수한 물성을 가지고 있다. 더욱이 제품으로 만들 때 옷감의 팽팽함, 탄탄함, 탄력성, 드레이프성, 드레이프성등 고급스러운 질감을 가지고 있어서 최근에 의류소재 시장에서 많은 각광을 받고 있다.

현재까지는 용제인 MMNO를 이용해서 셀룰로오스의 용해와 섬유화에 관한 연구<sup>1-3</sup>, Dope 제조시에 첨가제의 영향<sup>4</sup>, 산화방지제의 효과<sup>5</sup>, MMNO를 용매로 사용한 셀룰로오스의 결정화<sup>6</sup>, 방사성<sup>7</sup>, 물함량이 방사된 섬유에 미치는 영향<sup>8</sup> 등이 연구되었다.

본 연구에서는 MMNO를 셀룰로오스 용매로 사용하여 셀룰로오스를 용해하고 방사용액의 셀룰로오스 농도를 12% 로 고정하고 건습식 방사하여 응고욕조성비와 SR비를 달리하여 이들이 섬유구조와 기계적 성질에 미치는 영향을 검토하였다.

## 2. 실험 및 실험방법

### 2.1 재료 및 시약

셀룰로오스(Tembec사,CANADA)는  $\alpha$ -셀룰로오스의 함량이 90%이상이고 평균 중합도가 700인 용해필프를 사용하였다. 원료필프는 고속분쇄기로 분말상으로 갈아 50°C에서 하루동안 건조하여 시료필프로 하였다.

셀룰로오스의 용매는 50%MMNO(BASFT사)를 농축한 87% MMNO 를 사용하였으며 용해과정중에 일어나는 셀룰로오스의 산화와 중합도의 감소를 방지하기 위한 산화방지제로서 n-propylgallate (Aldrich사) 를 사용하였다.

## 2.2 셀룰로오스의 용액의 제조 및 방사

펄프(12g)와 87% MMNO(87g)를 90-110℃에서 셀룰로오스가 완전히 용해되어 균일한 용액이 될 때까지 교반하고 용해도중 셀룰로오스의 산화분해로 일어나는 중합도의 감소를 방지하기 위해 n-propylgallate를 1%로 첨가하여 12%농도로 제조하였다.

제조된 dope은 상온에서 고화시킨후 잘게 분쇄하여 질소분위기 하에서 보관하였다. 잘게 분쇄된 용액을 원통형 가압 방사장치내부에 넣고 방사온도를 100℃로 고정하였다. 용액중의 이물질은 방사장치내부에 있는 필터에 의해 여과되고 내부에서 녹은 용액은 상부에서 가하여지는 질소가스압에 의해 토출된다. 토출된 사는 아직 액체상이고 응고욕에 들어가서 MMNO가 빠져 나오면서 응고하기 시작한다. 얻어진 시료를 증류수에 하루동안 방치시후 dry oven을 이용하여 50℃에서 5시간동안 건조시켰다.

자세한 방사조건은 아래 표에 기술하였다.

### Dry-jet/wet spinning condition

- Cellulose content in dope : 12%
- Water content in solvent : 13.8%
- Spinning condition
 

nozzle	: D=0.15mm, 12hole, Pt
Extrusion rate	: 0.96m/min
air-gap	: 5cm
coagulant	: the MMNO content of MMNO/water at 25℃ 0, 10, 20, 30 wt%

## 2.3 흡습율

방사된 섬유 구조의 치밀성을 알아보기 위해서 흡습율을 측정하였다. 흡습율은 아래의 식으로 표현된다.

$$\text{흡습율}(\%) = \frac{W_{con} - W_{dry}}{W_{con}} \times 100$$

여기에서 Wcon은 항온흡습기(Tenney Enviromental Model T10RS-1.5,USA)를 사용해서 20℃ 65% 조건에서 24h 동안 처리한 후의 시료의 무게이고 Wdry 는105℃에서 3시간 동안 건조시킨후의 시료무게이다.

## 2.4 복굴절측정

방사된 섬유의 배향도를 알아보기 위해서 복굴절률의 측정을 행하였다. 복굴절 측정은 편광현미경(Leitz polarizing microscope) 의 tilting compensator 을 사용하여 파장 546nm에서 측정하였고 아래식에서 구하였다.

$$\log \Gamma = \log f(2i) + \log C$$

$$\Delta n = \Gamma / d$$

여기에서  $\Gamma$ ,  $\Delta n$ ,  $d$ ,  $\log C$  는 retardation, 부활절률, 섬유의 직경, 보정상수 등을 나타낸다.

## 2.5 역학시험

방사된 섬유를 증류수에서 하루동안 침지하여 용매를 제거하고 50℃에서 하루동안 건조된 시료를 사용하였다. 섬유시료의 기계적 성질은 인장시험기를 사용하여 시편 40mm, 인장속도 50mm/min 에서 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

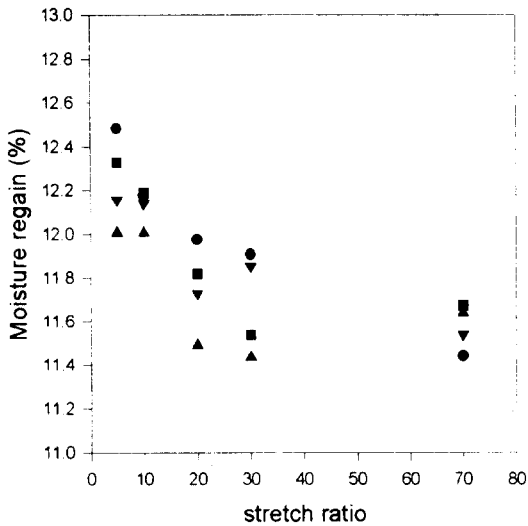


Fig.1. Moisture regain vs. stretch ratios

● : 0%, ■ : 10%, ▲ : 20% ▼ : 30%

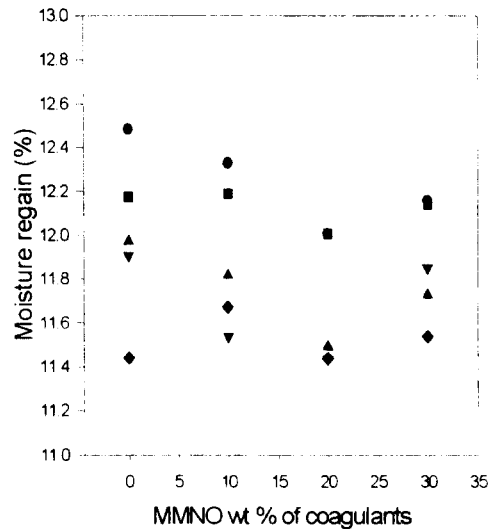


Fig.2. Moisture regain vs. MMNO wt% of coagulants

● : 5, ■ : 10, ▲ : 20, ▼ : 30, ◆ : 70

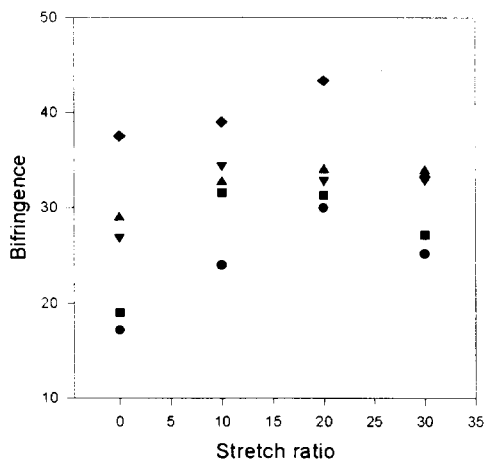


Fig.3. Bifringence vs. stretch ratios

● : 0%, ■ : 10%, ▲ : 20% ▼ : 30%

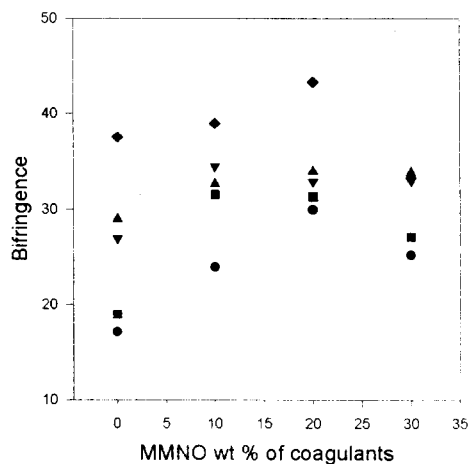


Fig.4. Bifringence vs. MMNO wt% of coagulants

● : 5, ■ : 10, ▲ : 20, ▼ : 30, ◆ : 70

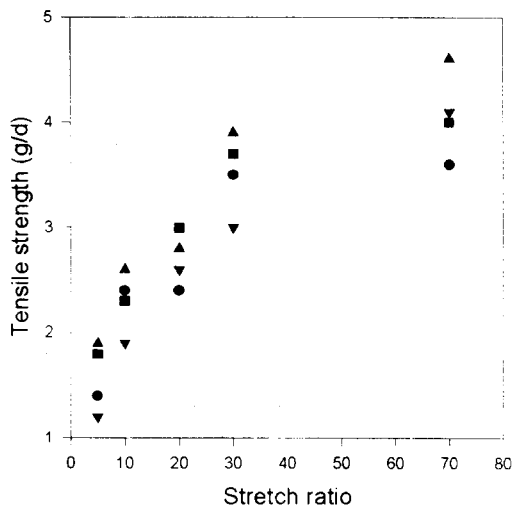


Fig.5. Tensile strength vs. stretch ratios

● : 0%, ■ : 10%, ▲ : 20% ▼ : 30%

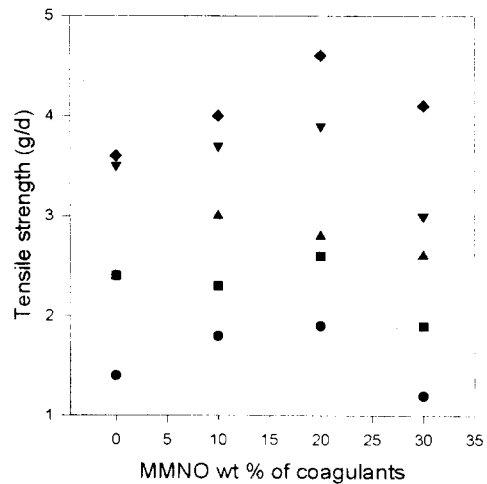


Fig.6. Tensile strength vs. MMNO wt% of coagulants

● : 5, ■ : 10, ▲ : 20, ▼ : 30, ◆ : 70

건습식방사의 경우 필라멘트는 air-gap 상에서 들어나는 정도가 응고액 속에서의 증가에 비해 절대적으로 크므로 섬유가 연신되는 정도는 응고액속에서 섬유가 응고되는 정도에 의존하고 응고액속에서 방사된 섬유는 다공성구조를 가지고 있다.

그러므로 SR 이 증가함에따라서 필라멘트의 직경이 감소하게 되어 MMNO의 확산이 용이해져 섬유내부의 체적공극률이 감소하게되어 구조가 치밀해지므로써 흡습율은 감소한다. 또한 동일한 SR에서 응고율조성비를 달리하였을 경우 흡습율이 차츰 증가하다가 20% 응고율에서 감소했다가 다시 30%에서는 증가하는 경향을 보여준다.

배향도를 알아보기위해 측정된 복굴절의 경우도 SR이 증가함에따라서 증가하는 경향을 보여주고 동일한 SR 일 경우 20% 응고율에서 가장 높은 복굴절을 나타낸다.

또한 섬유의 강도를 측정된 결과 SR 이 증가함에따라서 강도가 증가하고 20% 응고율에서 방사하였을 경우 강도가 최고치를 나타내는 경향을 보여준다.

#### 4. 결론

MMNO/H<sub>2</sub>O 용매를 사용하여 건습식방사법으로 stretch ratio 와 응고율조성비를 변화시키면서 셀룰로오스 섬유를 제조한 결과, 섬도 1.4denier 강도 4.6 g/d 인 섬유의 제조가 가능하였으며, 응고율조성에서 MMNO 함량이 20% 일 때 섬유의 강도가 가장 큰 값을 보였으며, SR 비가 증가할수록 기계적성질이 향상되는 특성을 나타내었다.

#### 참고문헌

1. D. L. Johnson, US Patent, 3,447,939(1969)
2. N. E. Franks and J. K. Varga, US Patent, 4,196,282(1980)
3. D. Loubinoux and S. Chaunis, Text. Res. J., 57, 61(1987)
4. H. Chanzy, M. Paillet, Polymer, 32, 1990
5. B. Alexander and Z. Georg, EP, 47,929(1982)
6. H. Chanzy, M. Dube, and R. H. Marchessault, J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., 17, 219(1979)
7. P. Navard and J. M. Haudin, Polym. Proc. Eng., 3, 291(1985)
8. S. W. Chun, S. M. Jo, W. S. Lee, and J. D. Kim, J. Korean Fiber Soc., 29, 420(1992)
9. 竹田 弘, 濶品恭彦, 工化(日本), 66(5), 721(1963)
10. 竹田 弘, 工化(日本), 66(8), 1241(1963)
11. 寺田弘司, Sen-i Gakkaishi, 29(8), 67(1973)