

알칼리 메탈 하이드록사이드 처리에 의한 Cotton Cellulose의 구조특성

강은정 · 박영환
서울대학교 천연섬유학과

1. 서 론

면섬유의 정련 및 머서화 공정에서 알칼리 처리에 의한 구조전이에 대한 연구는 여러 연구자들에 의하여 수행되어 알칼리 처리에 의하여 면섬유의 결정구조가 cellulose I에서 cellulose II로 전이되는 것으로 알려져 있다.^{1,5} 그러나 알칼리 처리에 따른 cotton cellulose의 결정구조의 함량이나 배향성 등에 대하여 종합적으로 고찰한 보고는 거의 없는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 여러 가지 종류의 알칼리, NaOH, KOH, LiOH 들을 농도, 온도 조건 등을 변화시키면서 면섬유에 처리하였으며 이로 인하여 야기되는 결정구조의 변화를 살펴보기 위하여 X-선 회절분석을 행하고 cellulose I과 cellulose II의 함량을 결정하였으며 적외선 분광분석을 행하였다. 또한 알칼리하이드록사이드 처리시 배향성을 살펴보기 위하여 편광현미경을 이용하여 측정하였으며 구조적인 특성을 잘 반영할 것으로 생각되는 수분율과 팽윤도를 측정하여 구조특성과의 관계를 살펴보았다.

2. 결과 및 고찰

2.1 X-선 회절 분석

NaOH 수용액으로 처리한 면섬유의 결정구조의 변화를 관찰하기 위하여 X-선 회절분석을 행한 결과는 Fig. 1과 같다. 무처리 면섬유의 X-선 회절곡선에서 cellulose I의 특성 피크가

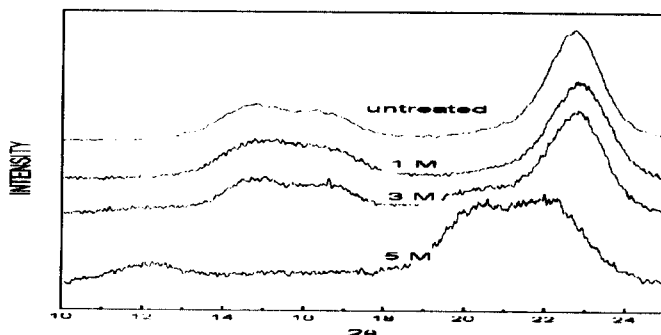


Figure 1. X-ray diffractogram of cotton fiber treated with NaOH at 0°C

$2\theta \approx 14.6, 16.7, 22.7^\circ$ 부근에서 각각 [101], [101], [002]에 해당되는 피이크가 관찰되었으며 4 M 이상의 농도에서는 이들 피이크가 사라지면서 cellulose II의 특성 피이크가 $2\theta \approx 12.2, 20, 22^\circ$ 부근에서 나타나 결정구조의 전이가 발생하였음을 확인할 수 있었다.

알칼리처리에 의하여 cotton cellulose의 결정구조는 cellulose I에서 cellulose II로 변화한다고 알려져 있으므로 이들을 X-선 회절곡선에서 Patil 등²의 방법에 의하여 분석하였으며 그 분석 예를 Fig. 2에 나타내었다. NaOH 3M의 농도까지 결정화도는 70% 정도로 거의 변화가 관찰되지 않았으나 4M에서 갑자기 58%로 결정화도가 감소하였다. 또한 0°C에서 NaOH를 처리한 경우에는 실온에서의 결과보다 빨리 3M에서 결정화도의 감소가 64% 정도로 나타났다. 일반적으로 알칼리 하이드록사이드에 처리하는 과정은 발열반응으로 알려져 있으며 0°C에서 실온에서 보다 빠르게 결정화도가 감소하였다

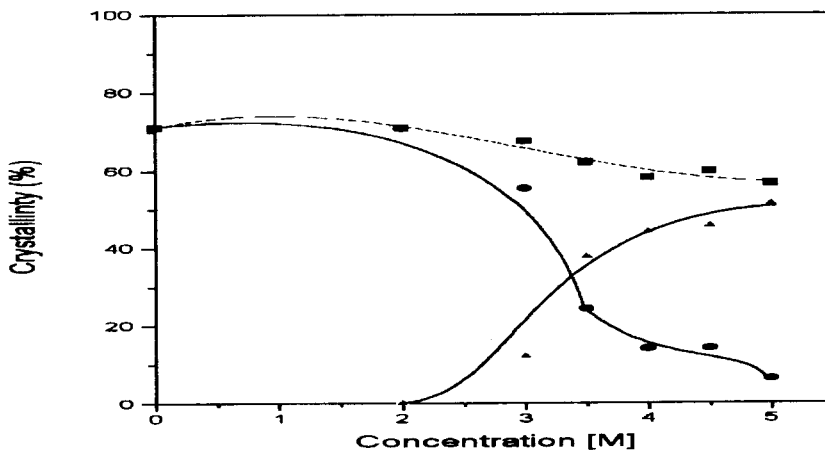


Figure 2. Cellulose I, Cellulose II and total crystallinity of cotton cellulose treated with various concentration of NaOH
 —●—Cell-I, —▲—Cell-II, —■—Total Crystallinity

NaOH 처리에 따른 면섬유의 cellulose I 결정은 NaOH 처리농도 3 M에서부터 감소하기 시작하여 4 M에서 급격히 감소하여 cellulose I의 함량이 전체의 10% 정도의 값을 나타내었으며 cellulose II의 함량은 3M에서 부터 나타나기 시작하여 4 M 처리에 의해 급격하게 증가하여 전체의 50%정도가 되었다. 따라서 NaOH에 처리에 따른 결정구조전이는 4 M이 임계농도로 작용하며 온도가 낮을수록 결정구조의 전이가 빠르게 나타났다.

KOH 수용액 처리에 따른 전체 결정성의 변화는 저농도로 처리한 경우에는 70% 정도로 거의 변화가 없었으나 3.4 M에서 부터 감소하여 5.1 M로 처리하였을 경우에는 47% 정도의 결정성을 나타내었다. 구조의 변화는 NaOH 수용액 처리시보다 낮은 농도에서 나타나 실온에서 10분간 처리한 경우 3.4 M에서 전이가 시작되어 4.3 M에서 구조전이가 거의 완료되었다. 0°C에서 처리한 경우에는 결정구조의 전이가 보다 빠르게 나타나 2.6 M에서부터 cellulose I의 결정성이 감소하면

서 cellulose II의 결정성이 증대되기 시작하여 3.4 M에서 구조전이이 완료되어 NaOH보다 빠르게 결정구조의 전이가 발생하였다.

LiOH 처리농도에 따른 결정구조의 변화를 살펴본 결과 4 M 농도에서 부터 전체 결정함량이 감소하여 67% 정도가 되었으며 5 M에서는 59%의 결정성을 보였다. 결정구조의 전이 또한 4 M에서 발생하여 5 M에서 cellulose I의 함량이 27.4%가 되었다.

알칼리를 면섬유에 처리하는 경우 결정구조의 전이는 어느 임계농도에서 급격하게 나타났으며 NaOH와 LiOH에서는 4 M, KOH에서는 3.4 M로 나타났다. 면슬라이버 전체적인 결정성은 임계농도에 도달하기 전에는 거의 변화가 없었으나 그 이후에는 감소하는 경향을 보였다.

2.2 적외선 분광분석

NaOH 처리농도에 따른 cotton cellulose의 적외선 스펙트럼을 관찰한 결과 NaOH 처리농도가 증가하면서 cellulose I의 특성 피크인 $1372, 1430\text{cm}^{-1}$ 의 흡수대가 작아지고 895cm^{-1} 의 흡수대가 증대되는 것이 관찰되었다. 이들 흡수대의 $A_{1372/2900\text{cm}^{-1}}$, $A_{894/2900\text{cm}^{-1}}$ 을 Fig. 3에 나타내었다. 적외선 분광분석결과 $A_{1372/2900\text{cm}^{-1}}$ 의 흡광도비³는 저농도의 NaOH 처리시에는 0.8 정도의 값을 나타내어 거의 변하지 않았으나 4 M의 농도에서 0.65 정도로 급격하게 감소하여 구조전이이 일어나는 임계농도가 4 M인 것으로 나타났다. 또한 cellulose II의 결정구조와 비결정영역을 반영하는 것으로 알려진 894cm^{-1} 의 흡광도비 $A_{894/2900\text{cm}^{-1}}$ 는 $A_{1372/2900\text{cm}^{-1}}$ 의 흡광도비와는 반대로 초기에 0.15 정도였던 것이 4 M에서 0.5 정도로 값이 갑자기 증가하였다. 즉 NaOH 처리 cotton cellulose의 구조전이는 임계농도 4 M에서 나타나는 것으로 X-선 회절분석과 적외선분광분석에서 확인하였다. KOH와 LiOH를 처리한 경우에도 이와 유사한 결과를 나타내어 임계농도를 중심으로 IR 결정화도지수값에 많은 변화가 있었다.

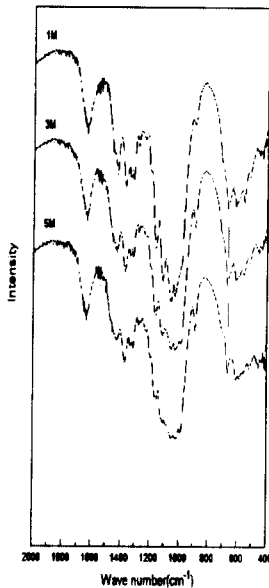


Figure 3. IR spectrum of cotton fiber treated with LiOH at 0°C.

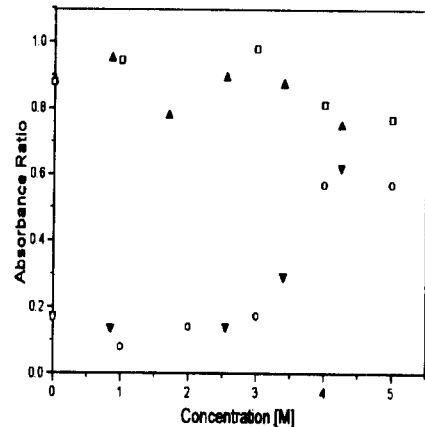


Figure 4. Changes in absorbance with concentrations of NaOH (\square, \bullet) and KOH ($\triangle, \blacktriangledown$) $A_{1372/2900\text{cm}^{-1}}$ (\square, \triangle) $A_{894/2900\text{cm}^{-1}}$ ($\bullet, \blacktriangledown$)

2.3 편광현미경 분석

일반적으로 복굴절률은 결정영역 및 비결정영역의 배향성을 반영하는 것으로 알려져 있으며 대개 결정성이 높으면 배향성도 높은 경향이 있다. 그러나 반드시 이러한 경향을 나타내는 것은 아니다.

본 연구에서 면섬유를 NaOH, KOH, LiOH 등 알칼리하이드록사이드의 농도 및 온도변화에 따른 배향성의 변화를 살펴보기 위하여 Reitz사의 편광현미경을 이용하여 시료당 20회 이상 측정하여 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 저온 (0°C)에서 처리한 경우 복굴절률은 알칼리의 농도가 증가하면서 감소하는 경향을 나타내어 결정화도의 감소와 비슷한 경향을 보였으나 실온에서 알칼리를 처리한 경우에는 알칼리의 농도가 증가하면서 감소하다가 본 연구의 범위내에서는 다시 증가하는 경향을 나타내었다. 또한 복굴절률이 최저가 되는 농도는 LiOH, NaOH, KOH 순으로 분자량이 작을수록 낮은 농도에서 가장 낮은 복굴절률값을 나타내었다.

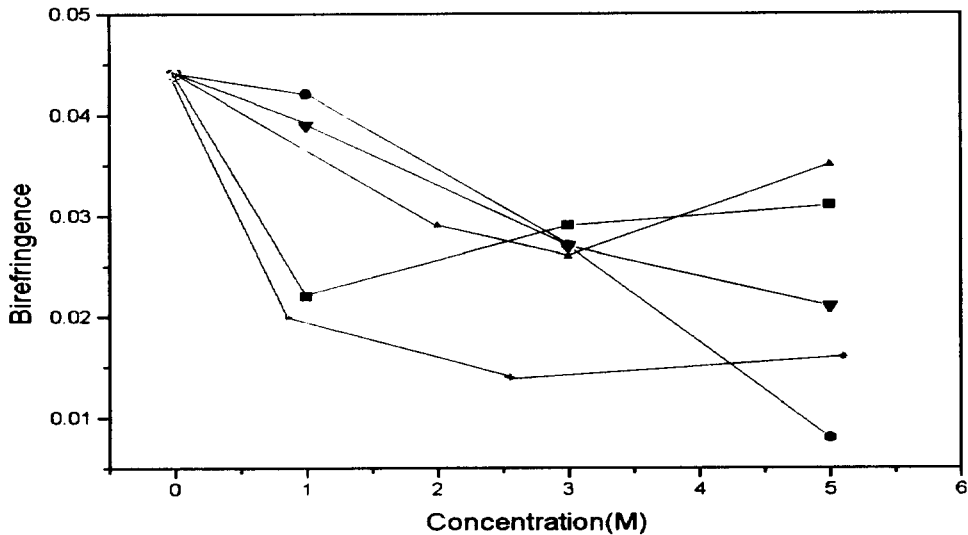


Figure 5. Effect of alkali hydroxide on the birefringence of cotton fiber.

- LiOH, room temp., 10min —●— LiOH, 0°C, 10min
- ▲— NaOH, room temp., 10min —▼— NaOH, 0°C, 10min
- ◆— KOH, room temp., 10min —+— KOH, 0°C, 10min

2.4 수분율 및 팽윤도

알칼리하이드록사이드 처리에 따른 수분율의 변화를 살펴보면 Fig. 6와 같다. NaOH, KOH, LiOH 모두 저농도, 2 M이내의 농도에서는 수분율이 증가폭이 미세하여 8% 정도에 불과하였으나 3 M의 농도에서는 수분율이 급격하게 증가하여 KOH를 처리한 경우 12%, LiOH와 NaOH를 처리한 경우 11%의 수분율을 나타내었으며 4 M 이후에는 본 실험의 범위내에서는 수분율은 거의 변하지 않았다. 이러한 결과는 0°C에서 알칼리하이드록사이드를 처리한 cotton cellulose의 X-선 회절분석법에 의해 구한 결정화도와 같은 경향을 나타내었다. 즉 전체 결정화도가 감소하고 비결

정영역이 늘어나는 농도 (2~3 M)와 일치하였다.

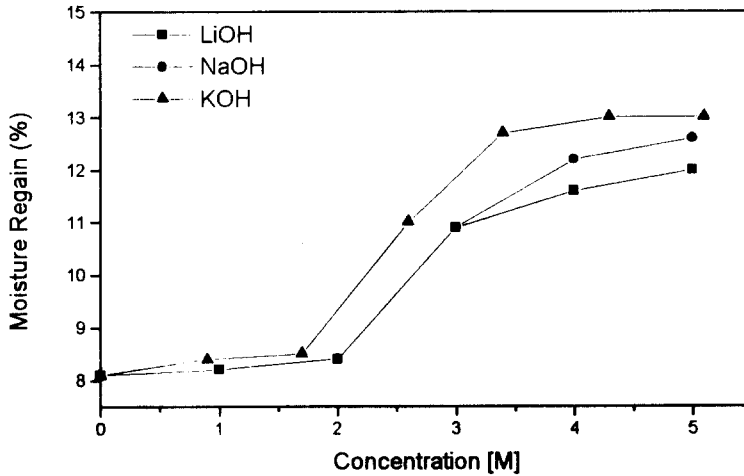


Figure 6. Moisture regain of cotton fiber treated with LiOH, NaOH and KOH at 0°C.

0°C에서 알칼리하이드록사이드로 처리한 면섬유의 팽윤도를 측정된 결과 초기 1 M 수용액의 알칼리하이드록사이드에 의해서는 팽윤도의 증가가 매우 낮았으며 이는 이들에 의해 inter-fibrillar swelling이 발생하였지만 intra-fibrillar swelling이 발생하지 않은 결과라고 생각된다. LiOH의 경우 3 M까지 팽윤도는 급격히 증가하였으며 공히 1.7~2.5 M의 농도사이에서 급격한 팽윤이 발생하여 이 시기에 intra-fibrillar swelling이 나타난 것으로 보인다.

3. 결 론

여러 가지 알칼리의 처리 농도 및 온도에 따른 cotton cellulose의 결정구조의 전이를 살펴보기 위하여 X-선 회절분석, 적외선 분광분석, 편광현미경분석을 행하고 수분율과 팽윤도를 측정할 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 알칼리를 면섬유에 처리하는 경우 결정구조 전이는 어느 임계농도에서 급격하게 나타났으며 NaOH와 LiOH 에서는 4 M, KOH에서는 3.4 M로 나타났다. 전체적인 결정성은 임계농도에 도달하기 전에는 거의 변화가 없었으나 그 이후에는 감소하는 경향을 보였다.

2. 적외선분광분석결과 알칼리 처리농도가 증가하면서 cellulose I의 특성 피크인 1372, 1430 cm^{-1} 의 흡수대가 작아지고 cellulose II와 비결정영역을 반영하는 895 cm^{-1} 의 흡수대가 증대되는 것이 관찰되었다. 또한 이들의 2900 cm^{-1} 에 대한 흡수비는 X-선 회절분석에서 나타난 결과와 일치하였다.

3. 편광현미경을 통하여 복굴절률을 분석한 결과 저온(0℃)에서 처리한 경우 공통적으로 알칼리 처리 농도가 증가함에 따라 복굴절률이 감소하는 것으로 나타났으며 실온에서 알칼리를 처리한 경우에는 복굴절률이 초기에 감소하다가 증가하는 것으로 나타났다. 실온에서 처리한 경우 복굴절률이 최저가 되는 농도는 알칼리의 분자량이 작을수록 저농도에서 나타났다.

4. 수분율의 변화를 측정한 결과 2~3 M사이에서 수분율이 급격하게 증가하는 경향을 나타내었으며 이러한 경향은 X-선 회절분석결과 결정성이 급격하게 감소하는 구간과 잘 일치하였다.

5. 알칼리를 저온 (0℃)에서 처리한 면섬유의 팽윤도는 초기 1 M 농도에서는 팽윤도의 증가가 매우 낮은 값을 나타내었으나 그 이후 2.5 M 농도까지의 구간에서 급격한 증가를 보여 이 농도 영역에서 inter-crystalline swelling이 발생하는 것으로 보여진다.

참 고 문 헌

1. N. B. Patil, N. E. Dwelts and T. Radhkrishnan, *Text. Res. J.*, **35**, 517-523(1965).
2. P. K. Chidambareswaran, S. Sreenivasan, and N. B. Patil, *Text. Res. J.*, **57**, 219-222(1987).
3. M. L. Nelson and R. T. O'connor, *J. Appl. Polym. Sci.*, **8**, 1311(1964).
4. M. L. Nelson and R. T. O'connor, *J. Appl. Polym. Sci.*, **8**, 1325(1964).
5. S. Sreenivasan, P. Bhamia Iyer, and G. S. Patil, *J. Appl. Polym. Sci.*, **48**, 393-404(1993).