

알칼리 처리에 따른 Tencel의 Lateral Order 변화

- 수산화나트륨에 의한 고온 머서화의 효과 -

강영아, 김경효, 이문철, 조현욱

부산대학교 공과대학 섬유공학과

1. 서론

면직물에 있어서 머서화는 고부가가치를 부여한다는 점에서 중요한 가공공정이다. 일반적으로 머서화공정은 수산화나트륨(NaOH)을 이용하여 농도 15~30%, 온도 0~40℃의 범위에서 행한다. 이와같은 머서화공정에 있어서 NaOH 용액의 농도와 온도를 변화시켜 면을 머서화한 경우의 상태도를 Figure 1에 나타내었다[1].

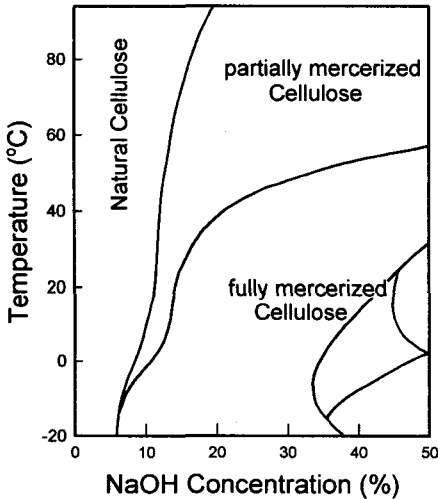


Figure 1. Phase diagram of mercerization in Cellulose.

셀룰로오스와 NaOH의 반응은 발열반응이므로, 온도가 높아지면 머서화가 충분히 진행되지 않는다. 일반적으로 머서화가 행해지는 상온(약 20℃)에서는 점도와 표면장력이 크기 때문에 섬유집합체의 내부까지 NaOH가 침투하지 않아, 絲나 직물의 표면만 강하게 머서화되어서 태가 그다지 좋지 못한 결점이 있다. 그러나 온도를 높이면 점도가 저하함에 따라 絲나 직물의 내부까지 알칼리의 침투가 촉진됨에 따라서 균일한 처리가 가능한 이점이 있지만, 셀룰로오스와 알칼리와의 반응이 발열반응이므로 머서화는 당연히 저하하게 된다[2]. 따라서 셀룰로오스의 머서화에 의한 구조변화는 같은 온도 혹은 같은 농도에서 처리되더라도 어느 한 요인의 변화에 따라 다양한 상태로 존재할 수 있음을 의미한다. 그러므로 셀룰로오스의 구조적인 파라미터를 정량화

할 필요가 있다.

한편 셀룰로오스에 있어서 알칼리 처리공정은 분자쇄의 lateral order 분포에 영향을 미친다. 따라서 광각X선의 적도선 방향의 회절 프로파일에 의한 피이크로부터 이러한 구조적인 파라미터를 정량화한 lateral crystallite size와 lattice distortion을 분리하여 측정하기 위하여 microstrain model을 근거로 한 single-line method[3]가 이용되고 있다. 이는 광각X선 회절 피이크의 broadening에 있어서 lattice distortion의 영향을 검토하고자 한 것이며, 또한 셀룰로오스의 머서화에 따른 상태변화를 정량적으로 나타내기에 유용한 파라미터라고 할 수 있다.

따라서 본 연구에서는 Tencel 직물의 NaOH 처리농도 변화에 따른 머서화가공 및 고온 머서화에 있어서 구조적 인자로 작용하는 lateral crystallite size를 측정하여 lateral order의 변화를 해석하고자 하였다.

2. 이론적 배경

광각X선회절 피이크는 다음의 세가지 메카니즘에 의해서 broadening하게 된다.

- i) 유한응집길이, 즉 미결정크기,
- ii) 결정내부에서의 변위에 의한 disorder,
- iii) polycrystalline 물질내에서 결정으로부터 결정에 이르는 lattice parameter의 변동이 중 세번째의 경우가 "microstrain"에 해당한다.

2.1 Fourier 분석

Warren 등[4, 5]은 (hkl)면에 수직방향의 유한응집길이와 변위에 의한 disorder를 갖는 결정들로 구성된 어떤 샘플로부터 회절을 가정하여, r차 (hkl)면 피이크를 다음과 같이 Fourier 급수로 나타내었다.

$$A_n(r) = \langle n/N_i \rangle \langle \cos 2\pi r Z_n \rangle \quad (1)$$

$$B_n(r) = -\langle n/N_i \rangle \langle \sin 2\pi r Z_n \rangle \quad (1)$$

여기서, n : 같은 column내 $L=nd$ 의 거리에 있는 cell 간의 cell의 수

N_i : 한 개의 column내의 cell들의 수평균

Z_n : lattice distortion 변수

이것은 Figure 2와 같이 각각의 결정이 평균 높이 d_{hkl} 을 갖는 cell들로 구성된 column들로 이루어진 것으로 봄에 따라서 유도된 것이다. 한편 일반적으로 sine 계수 B_n 은 매우 작은 값으로 측정되며 변위 Z_n 은 0에 대하여 대칭이므로, 피이크의 broadening은 cosine 계수 A_n 으로 표현된다[6].

따라서,

$$A_n = A_n^s A_n^d \quad (2)$$

여기서, A_n : Fourier cosine coefficients

A_n^s : the size-broadened profile

A_n^d : the distortion-broadened profile

2.2 Single-line method

Figure 2에서 나타낸 바와 같이, 이상(理想)결정에서 같은 column 내의 n 번째 이웃하는 cell들 간의 거리는 nd_{hkl} 이며, 실제결정에서는 nd_{hkl} 으로부터의 deviation을 $Z_n d_{hkl}$ 라 한다. Single-line 프로파일 분석에 있어서는 함수 $A_n^s(N_i)$ 와 $A_n^d(r, Z_n)$ 을 가정한다.

$$A_n^s = 1 - n/N_i \quad (3)$$

$$A_n^d = 1 - 2\pi^2 r^2 \langle Z_n^2 \rangle = 1 - 2\pi^2 r^2 n^2 \langle e_n^2 \rangle \quad (4)$$

여기서, $\langle e_n^2 \rangle = \langle Z_n^2 \rangle / n^2$ 은 mean-square strain parameter의 제곱값이다.

이 mean-square strain parameter $\langle e_n^2 \rangle$ 을 Taylor series로 전개하면,

$$\langle e_n^2 \rangle = \langle e^2 \rangle + \langle ee' \rangle n + \dots \quad (5)$$

$$A_n^d = 1 - 2\pi^2 r^2 n^2 \langle e^2 \rangle - 2\pi^2 r^2 n^3 \langle ee' \rangle n + \dots \quad (6)$$

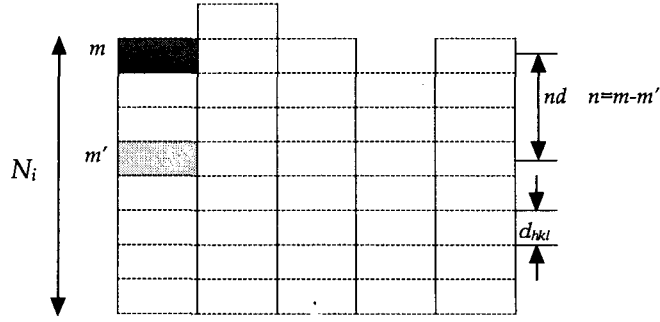


Figure 2. The column cell model for given set of reflecting lattice planes of a crystallite; d_{hkl} is the average height of one cell; N_i is the average number of cells per column.

식(3)과 식(6)을 식(2)에 따라서 전개하면,

$$\begin{aligned}
 A_n &= A_n^s \cdot A_n^d \\
 &= (1 - n/N_i) (1 - 2\pi^2 r^2 n^2 \langle e^2 \rangle - 2\pi^2 r^2 n^3 \langle ee' \rangle + \dots) \\
 &= 1 - n/N_i - 2\pi^2 r^2 \langle e^2 \rangle n^2 + (2\pi^2 r^2 \langle e^2 \rangle / N_i + 2\pi^2 r^2 \langle ee' \rangle) n^3 \dots \quad (7)
 \end{aligned}$$

한편 일반화되지 않은 Fourier cosine coefficient \bar{A}_n 는

$$\bar{A}_n = \bar{A}_0 [1 - n/N_i - 2\pi^2 r^2 \langle e^2 \rangle n^2 + (2\pi^2 r^2 \langle e^2 \rangle / N_i - 2\pi^2 r^2 \langle ee' \rangle) n^3 + \dots] \quad (8)$$

으로 표현될 수 있다.

그리고, 측정된 X선 프로파일을 다차다항식으로 회귀분석하면

$$f(n) = a_0 + an + bn^2 + cn^3 + \dots \quad (9)$$

으로 나타낼 수 있다.

따라서 $\bar{A}_n = f(n)$ 으로 놓고 식(8)과 식(9)를 계수 비교하면,

$$\bar{A}_0 = a_0 \quad (10)$$

$$N_i = -a_0 / a \quad (11)$$

$$\langle e^2 \rangle = -b / (2\pi^2 r^2 a_0) \quad (12)$$

$$\langle ee' \rangle = \langle e^2 \rangle / N_i - c / (2\pi^2 r^2 a_0) \quad (13)$$

⋮

3. 실험

3.1 알칼리 처리

Tencel 직물(twill, (주)대농 제공)을 이용하여 온도 23, 50, 80℃에서 NaOH 농도 5, 10, 18%로 10분간 무긴장 처리하였다.

3.2 광각X선회절분석

시료를 powder상으로 만들어 두께 약 1mm의 평판상으로 제작하여 X선회절장치(D/max-III-A type, Rigaku Co. Japan)에서 Ni필터로 여과한 CuK α 선을 이용하여 적도선 방향으로 회절시켜 프로파일을 얻었다.

3.3 Lateral crystallite size의 측정

광각X선회절 프로파일을 single-line method로 적용하여 (101)면 및 (10 $\bar{1}$)면의 피이크를 Pearson-VII 함수(식(14))로 피이크분리하여 피팅하였다[7].

$$P(x) = I_{\max} / \left[1 + 4 \left(\frac{x - x_{\max}}{\beta} \right)^2 (2^{1/m} - 1) \right]^m \quad (14)$$

여기서, $x = 2\theta$

I_{\max} : 피이크의 최고강도

x_{\max} : 피이크 중심의 2θ 값

β : 반가폭(rad)

m : shape parameter

이렇게 피팅되어진 (101)면 및 (10 $\bar{1}$)면의 프로파일의 β 로부터 최소중량평균 미결정 크기 $H_{101} = 1/\beta$ 이 계산되어지며, 또한 실험적으로 얻은 광각X선회절 프로파일은 측정장치의 broadening I_i , lattice distortion에 의한 I_d 와 미결정 크기에 의한 I_s 에 의해 결정된다. 따라서 $\beta^2 = \beta_i^2 + \beta_d^2 + \beta_s^2$ 으로 들 수 있다.

그러므로,

$$\beta_s = (\beta^2 - \beta_i^2 - \beta_d^2)^{1/2} \quad (rad) \quad (15)$$

$$\beta_d = \sqrt{\langle e_o^2 \rangle} 2(2\pi)^{1/2} \tan \theta_{\max} \quad (rad) \quad (16)$$

위와 같이 격자 distortion에 의한 프로파일 broadening을 분리하여 측정된 완전히 보정된 'true' 평균미결정크기 \hat{H}_{101} 및 $\hat{H}_{10\bar{1}}$ 를 Scherrer식으로 구할 수 있다. 또한, \hat{H}_{hkl} 및 H_{hkl} 간의 차를 측정하기 위하여 파라미터 $K = (\hat{H}_{hkl} - H_{hkl}) / \hat{H}_{hkl}$ 를 구할 수 있으며, 2.2의 식(10)~(13)에 의해서 strain parameter $\sqrt{\langle e^2 \rangle}$ 을 구할 수 있다.

4. 결과 및 고찰

Figure 3은 미처리 시료와 처리온도 23℃에서 농도변화에 따른 시료의 광각X선회절 프로파일을 나타낸 것이다. NaOH 농도가 증가함에 따라서 12° 부근의 (101)면은 조금씩 broad해지며, 반면 20° 부근의 (10 $\bar{1}$)면의 피이크는 점차 예리해짐을 알 수 있다. 이것은 머서화

의 정도에 따른 구조변이의 결과로 해석할 수 있다. 그러나 (101) 면, $(10\bar{1})$ 면 모두 lateral order의 변화를 나타낸다고 간주할 수 있으며, 이 두개의 회절 피크의 변화양상은 상이한 점을 나타내고 있다. 따라서 이러한 변화양상을 정량적으로 분석하기 위하여, Pearson-VII 함수를 이용하여 두 피크를 피크분리하고 single-line method를 적용하여 lateral order의 변화를 정량화하여 비교·분석할 필요가 있다.

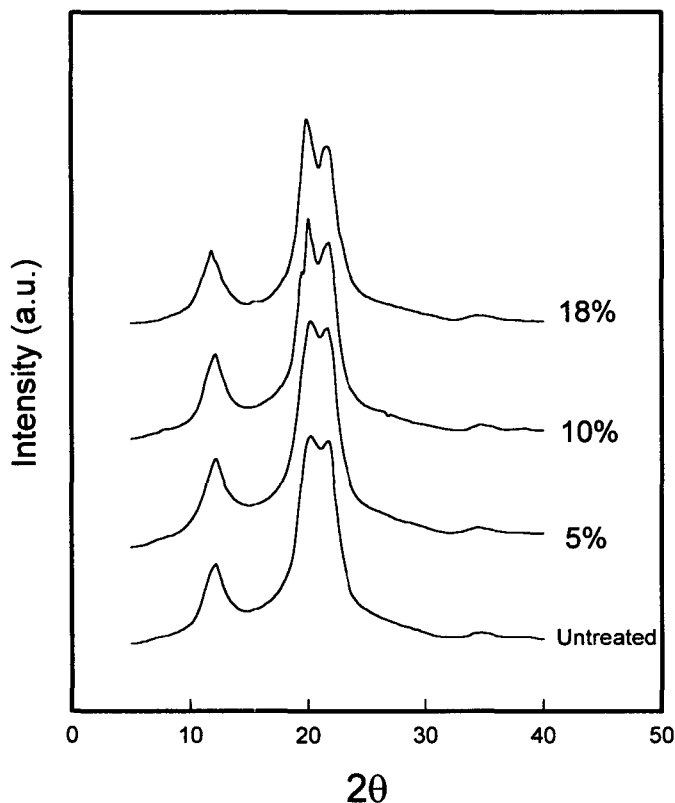


Figure 3. WAXD equatorial scans of mercerized Tencel with the selected concentrations at 23°C.

참 고 문 헌

1. T. Wakida, *Dyeing & Finishing*, **32**, 9(1980)
2. T. Wakida, *Dyeing & Finishing*, **32**, 5(1980)
3. D. Hofmann and E. Walenta, *Polymer*, **28**, 7(1987)
4. B. E. Warren and B. L. Averbach, *J. Appl. Phys.*, **21**, 595(1950)
5. B. E. Warren, in *Progress in Metal Physics*, Vol. 18, New York, 1959.
6. B. Crist and J. B. Cohen, *J. Polym. Sci: Polym Physics Ed.*, **17**, 1001(1979)
7. D. Hofmann, H. P. Fink and B. Philipp, *Polymer*, **30**, 2(1989)