

〈研究論文(學術)〉

셀룰로오즈 트리아세테이트와 폴리에스테르의 분자복합체 (II) — 고체성질 —

홍 영 근

수원대학교 공과대학 고분자공학과
(1992. 3. 6 접수)

Molecular Composite of Cellulose Triacetate and Polyester (II) — Bulk Property —

Young Keun Hong

Dept. of Polymer Sci. and Eng., College of Eng. University of Suwon 445-743, Korea
(Received March 6, 1992)

Abstract—Ternary solutions that cellulose triacetate (CTA) and polyethylene terephthate (PET) were mixed in a solvent trifluoroacetic acid (TFA)/methylene chloride (MC) (6/4 : v/v) showed phase separation and mesophase formation. The ternary systems which were mesomorphic were spun into a methanol both and relatively strong cellulosic fillaments were successfully produced.

Analysis showed that CTA/PET fibers have fibrillar structure and high orientation parallel to the fiber axis. These fibers proved to be molecular composite and have relatively high strength and modulus as spun. 0_2

1. 서 론

1978년 Flory¹⁾는 3원체계에 있어서 강직성 액정 고분자와 유연성 비액정고분자는 서로 매우 제한적인 상용성을 나타내며 유연성고분자는 액정영역에서 점차로 추출된다고 발표하였다.

평행으로 길게 확장된 고분자사슬들이 서로 아주 가깝게 포개어지면 매우 높은 강도를 나타낼 수 있다. 한쪽 방향으로 배향된 고분자들의 이러한 독특한 특성은 고강도 유기고분자섬유 제조의 기초가 된다. 실제적으로, 지금까지 제조된 섬유들은 이론적인 최대치 물성에 도달하지 못하고 있다. 그 이유는 완전한 배열과 無결합의 섬유가 아직 창출되지 않았기 때문이다. 정돈되어 있는 연속사 복합체에 있어서 섬유 횡축방향으로의 강도는 섬유의 종축방향으로의 강도에 훨씬 미달한다. 복합체에 있어서 한쪽방향으로의 강도의 증가는 다른 쪽으로의 강도의

손실을 초래하며 얻어진다. 등방성 단섬유를 이용한 복합체는 섬유들이 서로 기하학적으로 간섭을 받기 때문에 총집이 방해되어 그 강도는 제한적일 수 밖에 없다. 장섬유 보강 복합체는 섬유와 매트릭스간의 접착 문제와 섬유말단 등의 불연속점에서의 응력의 집중으로 인하여 그 강도의 손실은 더욱 크다. 섬유의 배향을 높힘으로써 강도는 증가하나 횡축방향으로의 물리적 성질은 감소하며 여기에 고강도 섬유들은 서서히 가늘게 벗겨지는 현상을 나타낸다. 이러한 이유로 인하여 복합체는 필요한 강도를 가질 수 있도록 그리고 또한 다른 방향으로의 응력은 최소한이 되도록 설계되어야 한다.

이러한 문제들을 해결하기 위한 방법으로는 유연한 코일 모양의 고분자를 매트릭스로 하고 그 위에 강직한 막대기 모양의 고분자를 분산시켜 형성된 복합체를 개발하는 것보다 더 나은 방법은 없어 보인다. 코일 모양의 고분자 위에 분산된 막대기 모

양의 고분자로 형성된 복합체는 기존의 단섬유나 장섬유 복합체보다도 더욱 뛰어난 충격 및 파열강도를 지닌다. 이러한 복합체를 Hwang 등²⁾은 분자 복합체라 칭하고 여기서 부터 그들은 고강도 고내열성 섬유와 필름을 제조하였다고 보고하였다. 이러한 분자복합체에서는 강직한 막대기 모양의 분자들은 외부의 하중下에서 금(crack)의 성장을 더욱 줄일 수 있으며, 이와 함께 똑 같은 무게조성에서 섬유보강 복합체보다도 매트릭스와 보강재간의 사이에 집중된 파열의 가능성이 더욱 적어진다. 또한 코일 모양의 분자 위에 막대기 모양의 분자를 균일하게 분산할 수 있는 기회는 용융상태에서 보다도 용매를 이용한 용액상태에서 더욱 많아진다. 이러한 분자복합체의 장점은 실용적인 적용 범위를 크게 넓힐 것이다.

2. 실험

CTA/PET/TFA-MC 3원체계의 조성 및 준비에 대해서는 전보³⁾에서 이미 언급하였다.

CTA/PET 용액으로부터 섬유를 얻는 방법으로는 건습식방사와 습식방사 방법을 병행하였다. 이 때 응고액으로서는 methanol을 사용하였다. 방사에 사용된 조성은 CTA/PET/TFA-MC(29.1/0.3/70.6 : w/w)으로서 액정용액이었다. 이 조성을 취한 이유는 점도가 상대적으로 낮고 반면에 고분자농도가 높기 때문이다. 실온의 방사원액을 공기층을 통과시키거나 그대로 응고액속으로 압출하였다. 노즐의 직경 및 권취속도는 0.3 mm 및 26.4 m/min이었다. 권취된 섬유는 하룻동안 증류수에 침지한 후 공기중에서 건조시켰다.

CTA/PET 섬유시료의 X-ray 회절분석에는 Siemens기가 사용되었으며 이 때 파장은 1.542 Å, 시료와 사진기와의 거리는 71.4 mm이었다. Instron (Model 1123)을 사용하여 섬유의 기계적 성질을 구하였다. 이 때 온도와 습도는 표준상태를 유지하였고 인장속도는 50.8 m/min, gauge 길이는 2.54 cm이었다. 또한 ISI-40 주사전자현미경을 사용하여 방사된 섬유의 표면과 단면을 조사하였다. 여기서 시료피복에는 금을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

편광현미경下에서 방사된 CTA/PET 섬유의 복굴절값은 건습식방사 및 습식방사에 따라 각각 -0.003 및 -0.002로 나타났다. 이는 건습식방사된 섬유가 습식방사된 섬유보다 분자배향도가 더 높음을 말해준다. 배향된 섬유의 마이너스 복굴절값은 고분자 사슬의 장축방향으로 보다 부피가 큰 아세테이트기로 인해 횡축방향으로의 편광현상이 더욱 큼을 의미한다.

건습식방사된 CTA/PET 섬유의 X-ray 조사는 그림 1에 보여지고 있다. 여기서 2θ의 값은 7.8, 16.0, 21.2 그리고 27.6으로 나타났다. Sprague⁴⁾에 의하여 이 형태는 Triacetate I 구조로 판명되었다. 그림 1은 또한 이 섬유의 미세결정들이 잘 배향되어 있음을 보여준다. 이는 PET 분자가 CTA 격자를 횡방하지 않음을 다시 한번 말해준다. 즉, PET 분자는 CTA 격자에서 축출되었음을 나타낸다.

PET가 CTA 영역으로부터 축출된다는 사실은 다른 식에서 부터도 해석이 가능하다. Paul⁵⁾은 아래와 같은 식을 두 물질의 상용성 여부를 가름하는데에 적용하였다.

$$X_{23} = V_r/RT(\delta_2 - \delta_3)^2$$

X_{23} 는 CTA/PET 혼합물의 상호작용 계수이다. V_r 은 기준부피로서 고분자의 구조단위의 몰부피를 뜻하며 200 ml/mol로 정한다. R은 가스상수이고 δ_2 와 δ_3 로

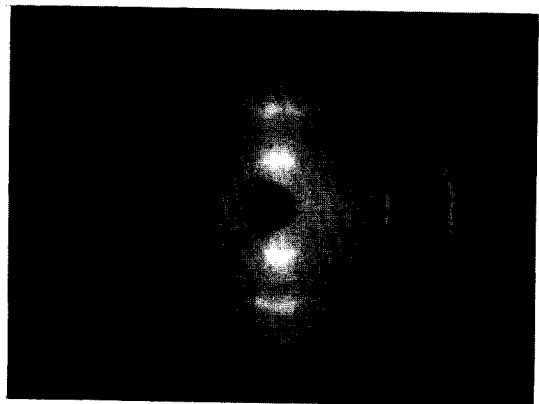


Fig. 1. X-ray scattering pattern of dry-wet spun CTA/PET fiber from solution CTA/PET/TFA-MC (29.1/0.3/70.6 : w/w/w).

Table 1. Tenacity and Initial modulus of fiber spun from solution CTA/PET/TFA-MC (29.1/0.3/70.6 : w/w/w).

Spun	Tenacity (g/denier)	Modulus (g/denier)
Air-gap	4.1	164.0
Wet	2.8	33.3

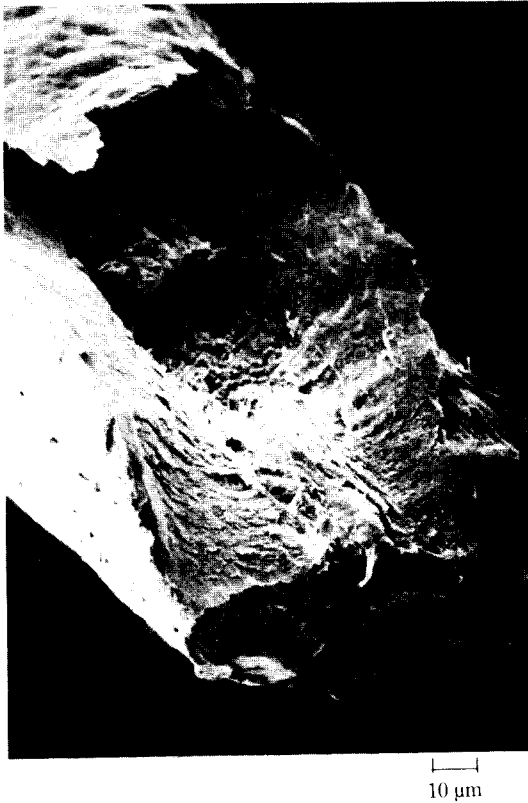


Fig. 2. SEM photomicrograph of brittle fracture surface of air-gap spun CTA/PET fiber (as-spun).

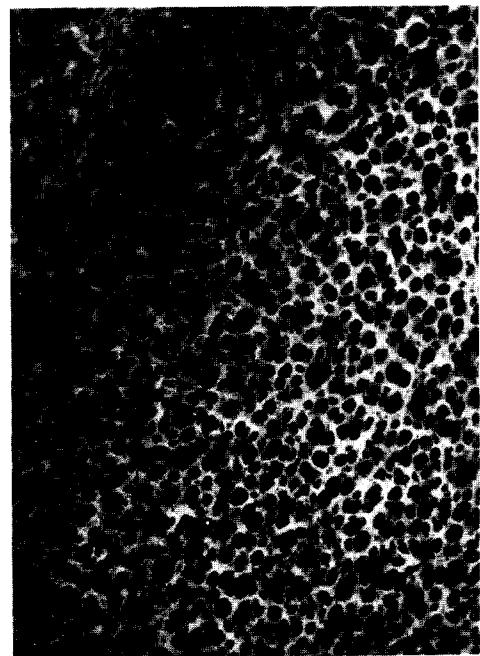
정한다. R은 가스상수이고 δ_2 와 δ_3 는 CTA, PET의 용해계수로서 각각 10.7과 10.5로 상용된다. 그리하면 임계 상호작용계수 X_{23}^c 는 아래의 식으로 부터 계산된다.

$$X_{23}^c = 1/2[1/(x_2)^{1/2} + 1/(x_3)^{1/2}]^2$$

x_2 와 x_3 는 기준부피 V_1 에 대한 고분자 각각의 중합도를 나타낸다. 여기서 $x = \bar{M}_n/V_1$ 로부터 각각 550과 100으로 계산되었다. 이 값은 위 식에 대입되어 X_{23}



(A) 10 μm



(B) 1 μm

Fig. 3. (A) SEM photomicrograph of etched surface of air-gap spun CTA/PET fiber (as-spun), (B) Highly magnified SEM photo of etched surface of above fiber

$=0.0136$ 그리고 $X_{23}^C=0.0102$ 가 얻어진다. X_{23} 의 값이 X_{23}^C 보다 큰 두 고분자들이 진한 농도에서 서로 불상용한다 함을 나타낸다. 이는 결국 PET는 CTA 영역에서 축출됨을 말해주고 있다.

건습식방사된 그리고 습식방사된 CTA/PET 섬유 의 인장강도와 탄성율은 표 1에 나타나 있다. 습식 방사된 섬유의 성질은 건습식방사된 섬유의 그것보다 낮음을 알 수 있다. 이는 습식방사된 섬유의 배향도가 건습식방사된 섬유의 그것보다 낮음을 의미할 것이다. 또한 CTA/PET 섬유의 성질은 일반적인 CTA 섬유보다 월등하게 나타났다. 이는 아마도 용액의 액정형성에 의하여 섬유안에서 CTA와 PET 분자들의 배향성이 높아졌음을 말해준다.

마지막으로 주사전자현미경을 사용하여 섬유의 미세형태를 살펴보았다. 그림 2는 방사된 CTA/PET 섬유를 액체질소 안에서 잘라 관찰한 사진이다. 섬유는 외피안에 피브릴구조와 core 구조로 구성되어 있음을 알 수 있다. 피브릴의 존재는 용액의 액정현상과 건습식방사방법에 기인하고 있을 것이다. 피브릴구조는 섬유에 높은 유연성과 강도를 부여한다. 그림 3(A)는 MC로 섬유의 표면을 etching시킨 사진이며 그림 3(B)는 이를 좀 더 확대시킨 사진이다. 이 사진들은 CTA 분자들이 수백 Å의 영역을

가지며 유연성 PET 분자들 위에 분자상으로 분산되어 있음을 나타내고 있다. 이는 곧 이 섬유는 분자복합체임을 의미한다.

4. 결 론

CTA/PET/TFA-MC 액정용액으로 부터 건습식방사된 섬유는 일반적인 CTA 섬유보다 월등한 기계적 성질을 나타내었다. 방사된 섬유의 미세결정들은 섬유의 장축에 평행으로 잘 배향되어 있었으며 섬유는 피브릴구조를 지니고 있었다. 이러한 높은 배향성과 피브릴 구조는 섬유에 우수한 기계적 성질을 부여하였다. 또한 방사된 CTA/PET 섬유는 분자복합체로 판명되었다.

참고문헌

1. P.J. Flory, *Macromolecules*, **11**, 1138 (1978).
2. W.F. Hwang, *et al.*, IUPAC Proceeding, July, 1982.
3. 홍영근, 한국염색가공학회지, **3**, 225 (1991).
4. B.S. Sprague, *et al.*, *Tex. Res. J.*, **28**, 275 (1958).
5. D.R. Paul and S. Newman, "Polymer Blends", V. 1, Academic Press, 1978.