

셀룰로오스 진습식 방사에서 NMMO의 수화물량이 섬유의 물성에 미치는 영향

김동복[†] · 이화섭 · 김병철 · 조성무 · 박종수 · 이영무*

한국과학기술연구원 고분자연구부, *한양대학교 공업화학과

(1997년 7월 5일 접수)

Effects of the Water Level Hydrated in NMMO on the Physical Properties of Cellulose Fiber in Dry Jet-wet Spinning

Dong Bok Kim[†], Wha Seop Lee, Byoung Chul Kim, Seong Mu Jo, Jong Su Park, and Young Moo Lee*

Division of Polymer Research, Korea Institute of Science and Technology, Seoul, Korea

*Department of Industrial Chemistry, Hanyang University, Seoul, Korea

[†]e-mail : smjo@kistmail.kist.re.kr

(Received July 5, 1997)

요 약: 셀룰로오스 방사에 있어서 *N*-methylmorpholine *N*-oxide (NMMO) 용액에 포함된 물의 량이 섬유물성에 미치는 영향을 고찰하였다. 12 wt% 고분자 농도에서 90.4 wt% NMMO가 86.7 wt% NMMO보다 더 높은 점도와 저장탄성률을 나타내었고, 이 현상은 120 °C보다 110 °C에서 더욱 뚜렷하였다. 섬유의 인장강도, 초기탄성률, 복굴절률은 NMMO 용매에 수화되어 있는 물함량이 감소할수록, air-gap이 증가할수록, 방사견인비가 증가할수록 증가하였다. 섬유 파단면 조사를 통하여 물이 적은 NMMO 용액으로부터 제조한 섬유에서 고배향에 따른 microfibril들을 더 뚜렷하게 관찰할 수 있었다. 섬유의 표면에 초음파를 처리한 결과 물함량이 적을수록 굵고 긴 fibril이 발생하였다.

ABSTRACT: The effects of the amount of water hydrated in *N*-methylmorpholine *N*-oxide (NMMO) in dry jet-wet spinning of cellulose was investigated in terms of rheological properties of the spinning dope and the physical properties of the fiber. At the identical polymer concentration of 12 wt%, the solution of cellulose in 90.4 wt% NMMO gave higher viscosity and higher storage modulus (G') than that in 86.7 wt% NMMO, which was more noticeable at 110 °C than at 120 °C. Decrease in the hydrated water level or increase in the air-gap or spin draw ratio increased such physical properties of the fiber as birefringence, initial modulus and tensile strength. The tensile fractured morphology revealed that the fiber from NMMO containing less water gave more fibrils resulting from higher orientation. Further, it produced thicker and longer fibrils when treated with an ultrasonic generator.

Keywords: cellulose fiber, *N*-methylmorpholine *N*-oxide, fibril, physical properties, water hydrates.

서 론

셀룰로오스는 지구상에 가장 많이 분포하는 천연고분자로서 그 구조의 특성상 용융시켜 가공할 수 없기 때문에 용매를 이용한 가공이 시도되어 왔으며 그 대

표적인 예가 비스코스 공정이다.¹ 그러나 이 공정은 환경오염 및 에너지 효율면에서 문제가 되어 왔다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 1970년대 이후 새로운 용매를 사용한 인견의 제조방법에 대한 연구들이 진행되어 왔으며² 그 중 *N*-methylmorpholine

N-oxide (NMMO)는 미국의 Enka사에서³ 개발된 이래 셀룰로오스에 대한 우수한 용해성과 저독성이라는 장점에 의하여 Lenzing사⁴ 및 Courtaulds사⁵ 그리고 한국과학기술연구원⁶ 등에 의하여 셀룰로오스 섬유제조를 위한 용매로서 널리 사용되고 있다. NMMO/셀룰로오스 용액을 만드는 방법으로는 과량의 물을 함유한 NMMO 수용액에 셀룰로오스를 팽윤시켜 이를 감압증류시켜 방사에 적절한 용액으로 만드는 공정이 널리 알려져 있다.⁷⁻⁹ 이 공정에서 사용되는 NMMO는 여러가지 결정성 수화물을 형성하며 안정한 결정형태로는 NMMO와 물이 같은 mole비로 결합된 monohydrate와 2 mole의 NMMO에 대하여 5 mole의 물이 결합된 수화물로서, DSC 상에서 용융에 의한 흡열피크가 각각 78 °C와 39~40 °C에서 관찰되는 것으로 보고되고 있다.¹⁰ 용매내에 포함된 물은 셀룰로오스를 활성화시켜 pore의 내부면적을 열리게 하는 역할을 하며 이때 사용되는 물의 양은 28 wt% 이내이어야 하고 그 이상이 되면 NMMO의 -N-O 결합이 물의 수산기와 작용하여 셀룰로오스의 수산기와와의 작용력이 없어지게 된다.¹¹

한편 NMMO는 우수한 용해력으로 인하여 고농도의 방사용액을 제조할 수 있으며 Navard는¹² 중량평균중합도 (DPw) 600인 셀룰로오스가 25 wt% 용액계에서 등방성상에서 이방성상으로 전이하는 것을 관찰하였다. 고농도의 셀룰로오스 방사용액은 점도가 높아 습식방사가 어려워 air-gap을 두고 방사하며 이러한 방사는 습식방사와는 달리 권취속도를 매우 빠르게 하여 용매가 함유된 압출물을 air-gap 사이에서 높은 방사견인비 (spin draw ratio)로 연신한 다음 응고액으로 들어가기 때문에 제조된 섬유는 높은 배향성과 우수한 물성을 나타낸다. 제조된 섬유는 고배향으로 인하여 피브릴화가 일어나며 Mortimer 등은¹³ 방사조건 및 셀룰로오스 가교처리가 피브릴 현상에 미치는 영향에 대하여 고찰하였다.

본 논문에서는 셀룰로오스 건습식 방사공정에서 NMMO에 수화된 물의 양, 방사견인비 및 air-gap이 방사된 섬유의 구조 및 물성에 미치는 영향을 고찰하였다.

실 험

원료물질 및 시료의 제조. 셀룰로오스 원료로는

Cellunia-F (DPw ; 670)를 80 °C에서 24시간 이상 건조하여 사용하였다. 용매는 49 wt% NMMO 수용액을 감압농축하여 과량의 물을 제거하고 실험에 필요한 물함량을 지닌 85.5, 86.7, 90.4 wt% NMMO를 제조하였다. 방사용액은 12 wt%의 셀룰로오스를 전술한 NMMO 수화물에 용융 용해시켜 제조하였다. 셀룰로오스 섬유소의 완전한 용해를 위하여 교반기가 부착된 반응기에 넣고 120 °C에서 40분간 교반 및 탈포과정을 거쳐 고화시킨 후 시료로 사용하였으며 용해시 산화성 분해로 인하여 분자량 저하가 일어나므로 산화방지제로서 *n*-propyl gallate를 셀룰로오스에 대하여 0.5 wt% 첨가하였다. 셀룰로오스/NMMO 용액의 방사는 직경이 0.2 mm이고 길이가 0.4 mm인 방사구를 사용하여 수행하였다. 방사온도는 120 °C였으며 nozzle로부터 응고욕까지의 air-gap은 20, 50, 100, 150 및 200 mm로 하였다. 응고욕으로는 20 °C의 증류수를 사용하였고 방사견인비는 nozzle을 통과한 용액의 방출량을 0.1 g/min으로 고정시키고 이때 선속도의 2.5, 5, 10, 20 및 40 배로 하였다. 피브릴화 실험은 Branson sonifier 450을 이용하여 섬유 표면에 강력한 초음파를 15분 동안 가한 후 미세구조를 현미경으로 관찰하여 측정하였다. 이때 섬유의 길이는 15 mm였으며 사용된 장치를 Fig. 1에 도시하였다.

물리적 성질의 측정. 셀룰로오스/NMMO 용액의

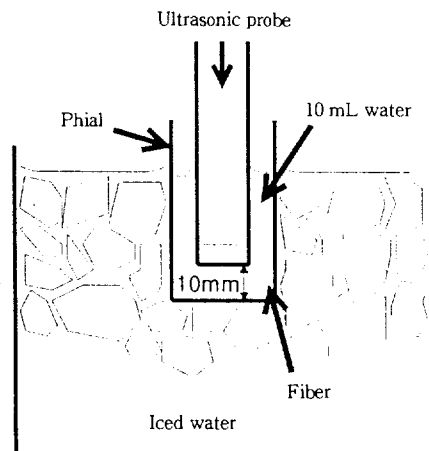


Figure 1. Schematic presentation of apparatus for fibrillation test.

유변학적 특성은 Rheometrics dynamic spectrometer RDS 7700 (Rheometrics, Inc., USA)으로 측정하였다. 이때 사용된 레오미터 구조는 반경이 12.5 mm인 평행원판이었고 평행판 사이의 gap은 1.2 mm였다. 측정 진동수 범위는 0.1~500 rad/sec였고 측정 온도는 110 °C 및 120 °C였다. 섬유의 기계적 성질은 Instron (model 4464)을 이용하여 시편길이 25 mm, gauge길이 30 mm, 인장속도 10 mm/min의 조건으로 측정하였다. 제조된 셀룰로오스 섬유의 복굴절률은 Nikon polarizing microscope (Type 104)상에서 quartz wedge와 senarmont를 이용하여 retardation을 측정하고 filar micrometer로 두께를 측정한 후 다음 식으로부터 계산하였다.

$$\Delta n = \frac{r}{d}$$

여기서 Δn : 복굴절률

r : retardation (nm)

d : 시료의 두께 (nm)

섬유의 방사조건에 따른 섬유구조 변화를 고찰하기 위하여 인장시험을 한 섬유의 파단면을 전자현미경 (SEM model S-510, Hitachi Ltd.)으로 관찰하였다.

결과 및 고찰

Fig. 2에 나타낸 점도 곡선을 보면 같은 고분자농도에서 셀룰로오스 용매로서 수화된 물의 양이 더 적은 90.4 wt% NMMO를 사용한 경우가 86.7 wt% NMMO보다 점도가 더 높은 것을 알 수 있다. 특히 110 °C에서 90.4 wt% NMMO를 용매로 사용한 경우 뚜렷한 항복거동을 나타내며 그외의 경우에도 항복거동이 미미하게 나타남을 볼 수 있다. 고분자계의 경우 이러한 항복거동이 나타나는 경우로서는 무기물질이 함유된 고분자계, 공중합체, 그리고 액정고분자 등이 있다.¹⁴⁻¹⁷ 대부분의 경우 항복거동은 계의 불균일성 또는 nematic domain과 같은 계내에 규칙적 배열을 갖는 용액 구조를 가질 때 나타난다.¹⁸ 본 셀룰로오스/NMMO계에서 이러한 현상이 나타나는 것은 용액계내에 규칙성을 갖는 구조가 존재하는 것으

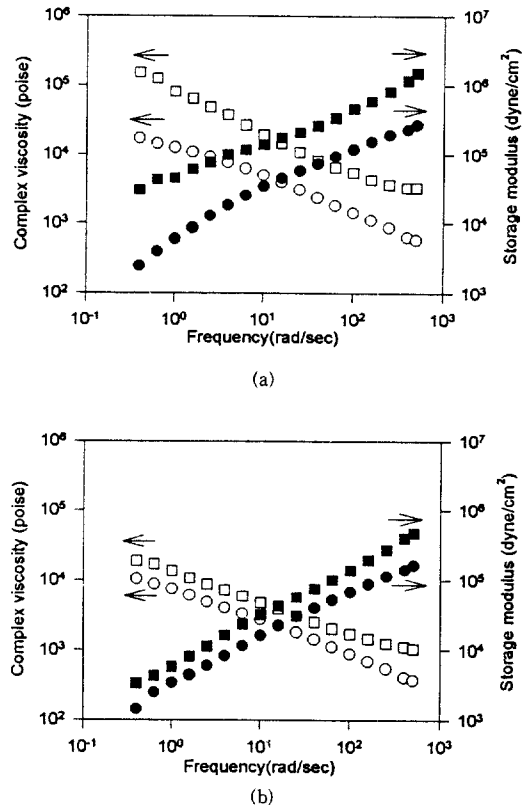
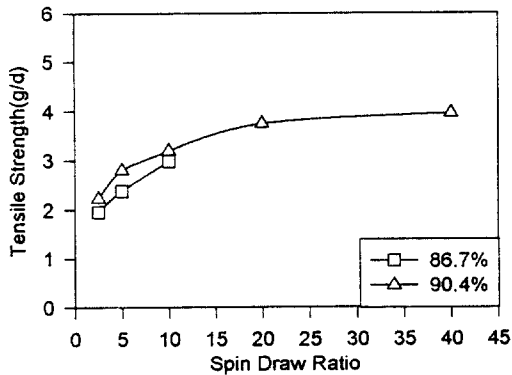


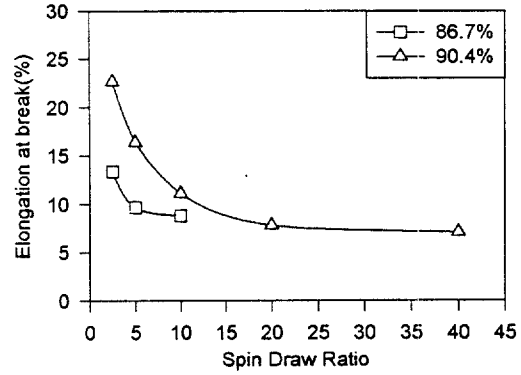
Figure 2. Plot of complex viscosity(η^*) and storage modulus(G') vs. frequency for 12 wt% cellulose solutions in NMMO hydrates at 110 °C (a) and 120 °C (b). circles : 86.7 wt% NMMO, rectangles : 90.4 wt% NMMO.

로 생각된다. 특히 이 현상이 셀룰로오스에 대한 용해력이 더 커서 더 높은 점도를 나타내고 이방상이 형성될 수 있는 90.4 wt% NMMO에서 더욱 뚜렷하게 관찰되는 것이 이를 뒷바침하고 있다.¹⁹ 저장탄성률의 경우도 90.4 wt% NMMO를 사용했을 때가 86.7 wt% NMMO를 사용했을 때보다 더 높다.

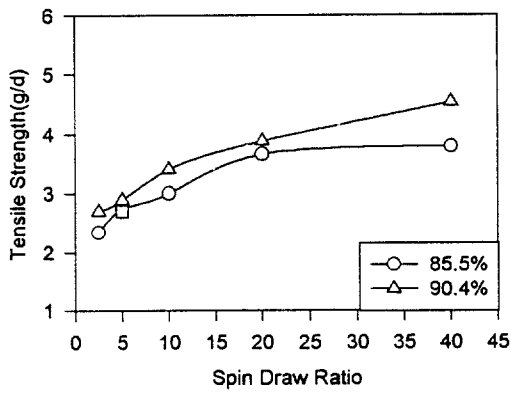
Fig. 3은 물함량이 다른 NMMO 방사용액으로부터 방사한 섬유의 물성을 측정한 결과를 나타낸 것이다. 방사전인비를 다르게 하여 방사한 섬유의 인장강도를 나타낸 것으로 방사전인비가 증가할수록 인장강도가 증가하는 것은 연신 응력에 따른 셀룰로오스 분자의 배향성의 증가에 따른 결과로 볼 수 있으며, air-gap이 20 mm인 경우에는 방사전인비가 증가함에 따라 인장강도도 증가하다가 방사전인비가 20에



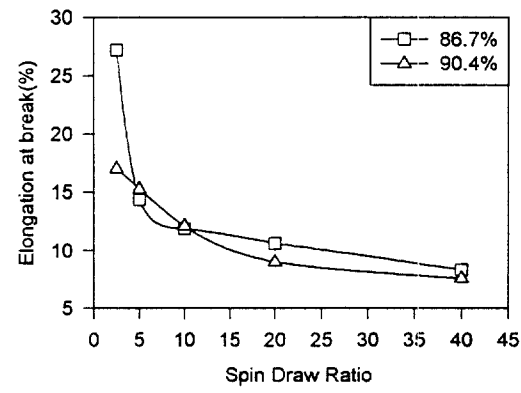
(a)



(a)



(b)



(b)

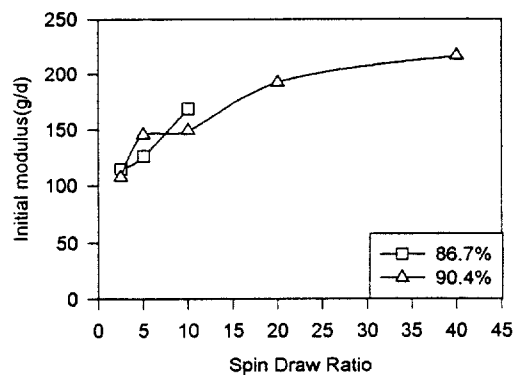
Figure 3. Variation of tensile strength of cellulose fiber with spin draw ratio at the air-gap of 20 (a) and 200 mm (b) showing the effect of water content in NMMO during air-gap spinning.

Figure 4. Variation of elongation at break of cellulose fiber with spin draw ratio at the air-gap of 20 (a) and 200 mm (b) showing the effect of water content in NMMO during air-gap spinning.

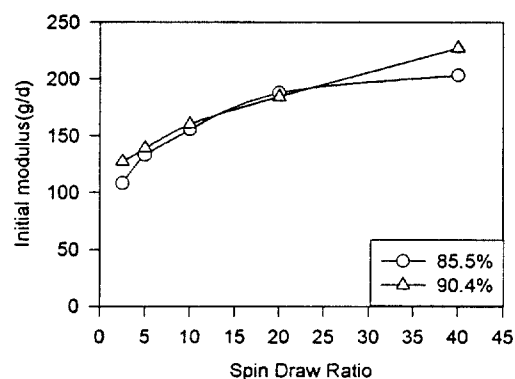
이러어서는 더 이상 증가하지 않음을 보인다. 반면에 air-gap이 200 mm인 경우에는 방사견인비가 20이상에서도 방사견인비의 증가와 더불어 계속적으로 인장강도가 증가하는 것을 보여준다. 이것은 셀룰로오스/NMMO 용액의 방사시 nematic 액정고분자 방사 때와는 달리 air-gap이 어느정도 길어야 더욱 우수한 물성을 지닌 섬유제조가 가능함을 시사한다. 또한 NMMO에 수화된 물함량에 따른 영향을 보면, air-gap이 200 mm인 경우, 85.5 wt% NMMO 용매를 사용한 용액으로부터 방사한 섬유의 물성보다 물함량이 적은 90.4 wt% NMMO 용액으로부터 방사한 섬유의 물성이 더욱 높음을 알 수 있으며, 결과적으로

용매에 포함되어 있는 물함량이 제조된 섬유의 물성에 큰 영향을 미침을 알 수 있다.

Fig. 4는 섬유의 방사견인비에 따른 절단 연신률을 나타낸 것이다. 이것은 방사된 섬유 내부에 완전히 배향되지 않은 셀룰로오스 사슬들이 인장응력에 의해 섬유축 방향으로 늘어나는 것을 나타낸다. 낮은 방사견인비에서는 연신응력이 낮음으로 인하여 미연신된 사슬들이 많이 존재하게 되고 이러한 사슬들이 인장시험시 인장응력에 의해 연신되는 것을 알 수 있다. Air-gap에 따른 영향을 보면, air-gap이 20 mm에서는 방사견인비의 증가에 따라 일정한 값을 보여주며 200 mm에서는 계속적으로 감소함을 보여 준다.



(a)

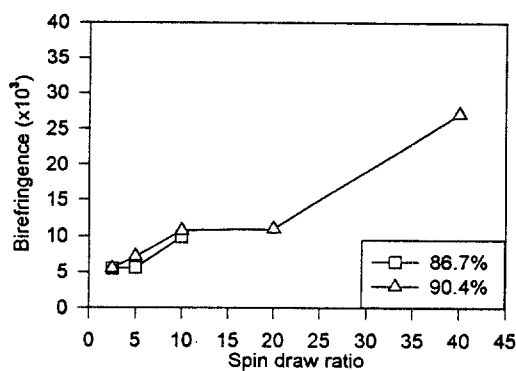


(b)

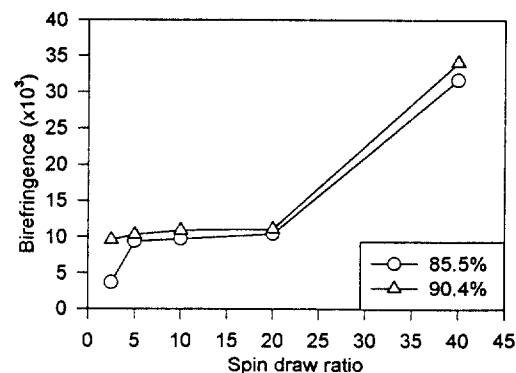
Figure 5. Variation of initial modulus of cellulose fiber with spin draw ratio at the air-gap of 20 (a) and 200 mm (b) showing the effect of water content in NMMO during air-gap spinning.

이것은 인장강도와 같은 경향으로 air-gap이 짧은 것보다 긴 것이 방사선 용력이 많이 작용하여 셀룰로오스 사슬이 쉽게 배향되어 미연신된 사슬의 수가 적어짐을 의미한다. 또한 물함량에 따른 영향을 보면, air-gap이 200 mm인 경우 86.7 wt% NMMO 용매를 사용한 용액으로부터 방사한 섬유보다 90.4 wt% NMMO를 사용한 섬유의 절단 연신률이 낮음을 알 수 있다.

Fig. 5는 섬유의 방사견인비에 따른 초기 탄성률을 나타낸 것이다. 일반적으로 탄성률은 변형에 대한 저항을 의미하므로 초기 탄성률이 방사견인비에 따라 증가하고, air-gap이 증가할수록 증가하는 것은 당연



(a)



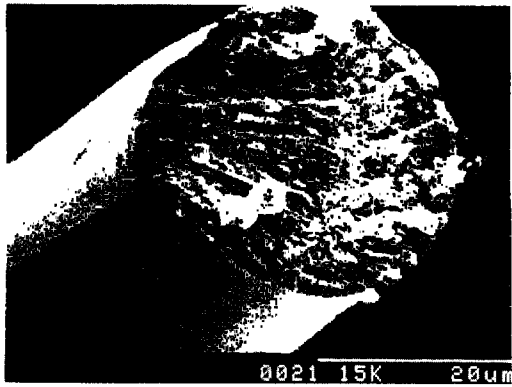
(b)

Figure 6. Variation of birefringence of cellulose fiber with spin draw ratio at the air-gap of 20 (a) and 200 mm (b) showing the effect of water content in NMMO during air-gap spinning.

하다. 그러나 이 경우 특기할만한 사실은 탄성률이 NMMO에 수화된 물함량이 적을수록 높은 값을 나타낸다는 것이다. 이것은 monohydrate보다 수화량이 적은 경우 셀룰로오스가 NMMO내에서 액정을 형성할 수 있다는 것을 의미한다.¹⁹

Fig. 6은 섬유의 방사견인비에 따른 복굴절률을 나타낸 것으로 방사견인비의 증가에 따라 복굴절률이 증가하는 것을 알 수 있다. 이러한 복굴절률은 섬유 축 방향으로의 사슬의 배향정도를 나타내는데 NMMO에 수화된 물함량에 따른 영향을 보면 미세한 차이지만 물함량이 적을수록 복굴절률이 높게 나타남을 알 수 있다.

Fig. 7은 90.4 wt% NMMO를 이용한 용액으로부터



(a)



(b)



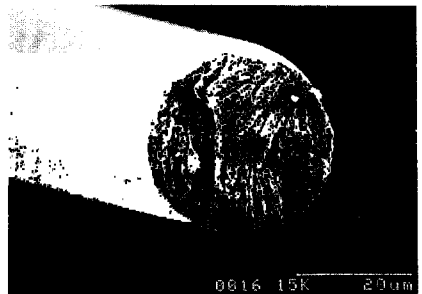
(c)

Figure 7. Influence of spin draw ratio on the tensile fractured cross section of cellulose fiber : (a) 2.5, (b) 10, and (c) 40.

터 공기층 거리 200 mm를 두고 방사한 섬유의 인장 시험시 절단된 파단면을 전자현미경으로 측정한 것이



(a)



(b)

Figure 8. Effect of air-gap and water content in NMMO during spinning on the morphology of cellulose fiber at the spin draw ratio 2.5 : (a) 86.7 wt% NMMO, air-gap: 20 and 200 mm and (b) 90.4 wt% NMMO, air-gap : 20 and 200 mm.

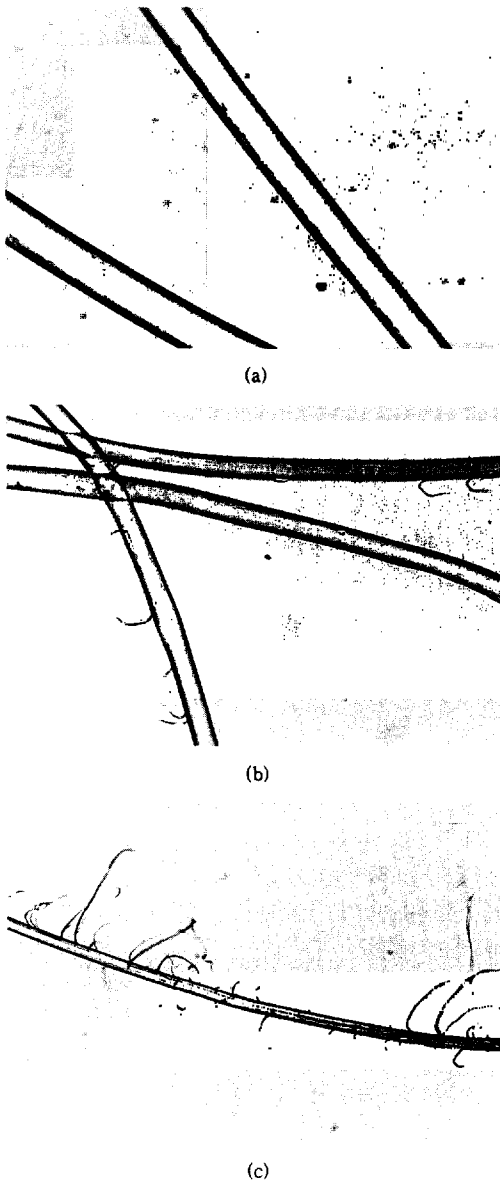


Figure 9. Effect of spin draw ratio on the fibrillation of cellulose fiber after having treated with an ultrasonic generator for 15min. In spinning, 90.4 wt% NMMO was used as a solvent, and the air-gap was 200mm : (a)2.5, (b)10, and (c)40.

다. 섬유의 파단면을 보면 방사건인비가 증가할수록 셀룰로오스 사슬의 배향성 증가로 인하여 microfibril들이 많이 존재함을 알 수 있다.

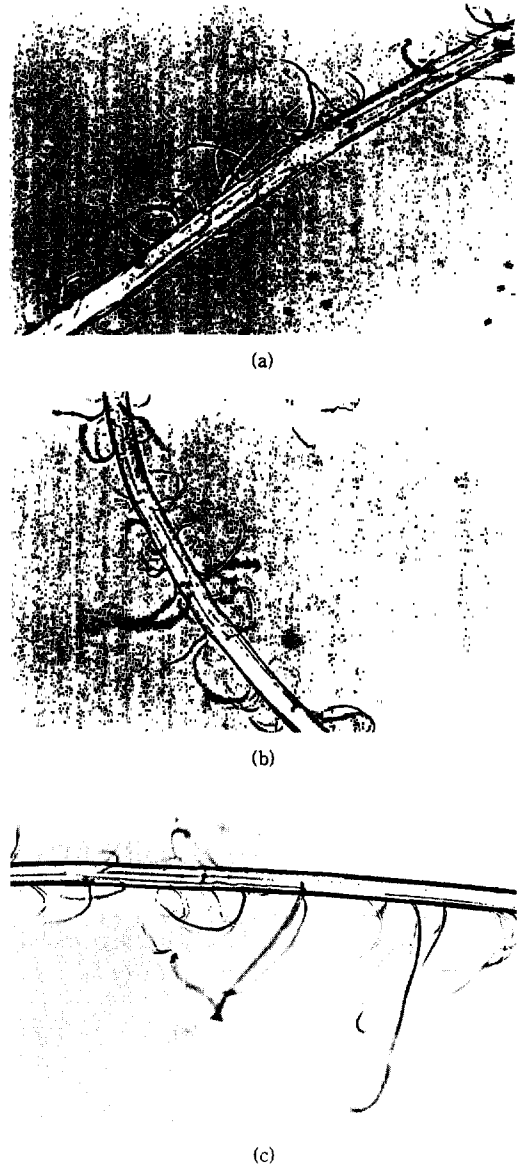
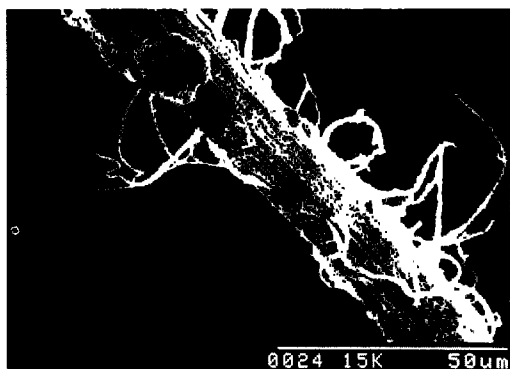
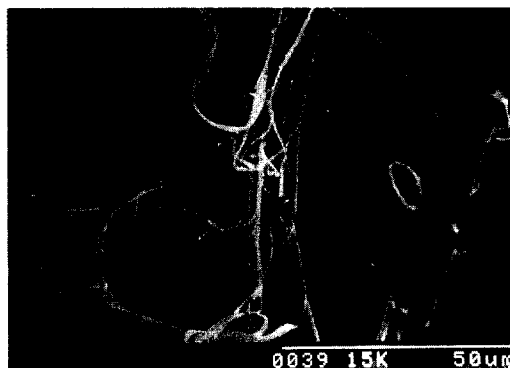


Figure 10. Influence of water content in NMMO on the fibrillation of cellulose fiber after having treated with an ultrasonic generator for 15min. In spinning, the spin draw ratio was 40 and the air-gap was 200mm : (a)85.5 wt%, (b)86.7 wt%, and (c)90.4 wt% NMMO.

Fig. 8은 셀룰로오스 방사시 air-gap과 NMMO에 수화된 물의 량이 섬유구조에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 방사건인비 2.5에서는 air-gap에 따른 영향



(a)



(b)

Figure 11. Influence of air-gap during spinning on the fibrillation of cellulose fiber after having treated with a ultrasonic generator for 15 min. In spinning, 90.4 wt% NMMO was used as solvent, and the spin draw ratio was 40 : (a) 20 mm and (b) 200 mm.

이 큰 것을 알 수 있다. 즉, air-gap이 200 mm에서 microfibrils가 잘 관찰되고 있다. 이것은 air-gap이 큰 경우 분자쇄가 쉽게 배향됨을 보여주며 air-gap이 증가할수록 더욱 미세한 microfibril이 발생할 수 있음을 의미한다.

이러한 전자현미경을 이용한 섬유 표면의 파단면 조사결과를 확인하기 위하여 섬유의 표면에 초음파를 가한 후 fibril들을 발생시켜 보았다. Fig. 9는 90.4 wt% NMMO를 이용한 용액으로부터 air-gap 200 mm를 두고 방사한 섬유를 초음파 처리 후 섬유 표면에 발생한 fibril들을 광학현미경 상으로 관찰한 결과이다. 전자현미경의 결과와 마찬가지로 방사전인비를 크게 할수록 배향성이 증가하므로 더 많은 fibril들이 발생

함을 알 수 있다.

Fig. 10은 방사전인비 40, air-gap 200 mm에서 방사용액에 포함되어 있는 물함량이 초음파 처리한 섬유의 피브릴화에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 그림에서 보면 공통적으로 물함량 차이에 관계없이 많은 fibril들이 발생됨을 알 수 있으며, 특히 물함량이 적은 용액으로부터 방사한 섬유의 경우에 발생한 fibril이 길게 나타남을 알 수 있다. 이것으로부터 물함량이 적을수록 배향성이 증가됨을 확인할 수 있는데 이것은 monohydrate 이하의 물이 NMMO에 함유된 경우 전단에 의해 쉽게 배향될 수 있는 내부 규칙성 (internal order)을 갖고 있음을 반증한다.

또한 Fig. 11은 방사전인비 40에서 90.4 wt% NMMO를 이용한 용액으로부터 방사할 때 air-gap에 따른 fibril 발생상태를 나타낸 것으로 섬유의 표면에 초음파 실험을 수행한 후 건조하여 전자현미경을 이용하여 관찰한 것이다. Air-gap이 작으면 발생한 fibril의 길이가 짧고 매끄럽지 못한 반면, air-gap이 200 mm에서는 길고 매끈한 fibril이 발생됨을 알 수 있다.

결 론

NMMO를 용매로 사용하는 셀룰로오스 방사계의 경우 NMMO내에 수화되어 있는 물의 양이 방사 dope의 유연학적 특성과 이로부터 제조된 섬유의 구조와 물성에 큰 영향을 미침을 알 수 있었다. 일반적으로 NMMO에 수화된 물의 양이 감소할수록 용액내에 규칙성을 갖는 domain 형성이 증가하는 것으로 나타났다. 이 결과로 수화된 물의 함량이 적은 90.4 wt% NMMO로부터 제조된 섬유에 초음파를 처리한 경우 수화물량이 많은 86.7 wt% NMMO로부터 제조된 섬유에서보다 더 길고 굵은 fibril이 발생되는 것을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. C. F. Cross, E. J. Bevan, and C. Beadle, Br. Pat. 8, 700 (1892).
2. A. S. Chegolya, D. D. Grinshpan, and E. Z. Burd, *Textile Research J.*, **59**(9), 501 (1989).

3. D. L. Johnson, U. S. Pat. 3,447,939 (1969).
4. D. Cole and A. Jones, *Lenzinger Berichte*, **69**, 73 (1990).
5. S. Davies, *Textile Horizons*, Feb. 62 (1989).
6. S. W. Chun, W. S. Lee, S. M. Jo, and J. D. Kim, *J. Korean Fiber Soc.*, **29**(6), 44 (1992).
7. C. C. McCorsley III and J. K. Varga, U. S. Pat. 4,211, 574 (1980).
8. C. C. McCorsely III and J. K. Varga, U. S. Pat. 4,142, 913 (1979).
9. C. C. McCorsely III, U. S. Pat. 4,144,080 (1979).
10. H. Chanzy, S. Nawrot, A. Peguy, and P. Smith, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **20**, 1909 (1982).
11. E. Maia and S. Perez, *Acta Crystallogr.*, **B38**, 849 (1982).
12. P. Navard and J. M. Haudin, *The Brit. Polym. J.*, **12**, 174 (1980).
13. S. A. Mortimer and A. A. Peguy, *J. Appl. Polym. Sci.*, **60**, 305 (1996).
14. H. Tanaka and J. L. White, *Polym. Eng. Sci.*, **20**, 949 (1980).
15. Y. Suetsugu and J. L. White, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 1481 (1983).
16. T. Kitano, T. Kataoka, and Y. Nagatsuka, *Rheol. Acta*, **23**, 408 (1984).
17. S. M. Hong, B. C. Kim, S. S. Hwang, and K. U. Kim, *Polym. Eng. Sci.*, **33**, 630 (1993).
18. W. S. Lyoo, W. S. Ha, and B. C. Kim, *Polym. Eng. Sci.*, (in press).
19. H. Chanzy, A. Peguy, S. Chaunis, and P. Monzie, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **18**, 1137 (1980).