

〈研究論文(學術)〉

## 셀룰로오스 트리아세테이트 액정용액으로 부터 고강도 셀룰로오스 섬유 제조에 관한 연구

홍 영 근

수원대학교 고분자공학과  
(1994년 1월 20일 접수)

### High Tenacity Cellulosic Fiber from Liquid Crystal Solution of Cellulose Triacetate

Young Keun Hong

Dept. of Polymer Sci. and Eng., Univ. of Suwon, Suwon, Korea  
(Received January 20, 1994)

**Abstract**—Cellulose triacetate(CTA) liquid crystal solutions obtained via dissolution of CTA in solvent mixture of trifluoroacetic acid and methylene chloride were spun and saponified in various chemicals. Among chemicals, methanol/sodium hydroxide mixture endowed highest tenacity as well as modulus to regenerated cellulosic fiber and the fiber thereof showed Cell I or Cell IV morphology, or mixed morphology of Cell I and IV.

#### 1. 서 론

레이온은 흡습성이 매우 좋아 의복이나 또는 부직포 그리고 일회용 용품에 널리 쓰이고 있다. 그러나 레이온은, 이에 반하여, 습기에 매우 약하여 젖었을 때 쉽게 늘어나 끊어지는 게 주된 흠이다. 이러한 레이온의 결점을 보완하고 면과 비슷한 물성을 갖도록 하기 위한 연구, 즉 고강도 레이온 제조를 위한 연구가 古來로 면면히 이어져 왔다.

현재, High Wet Modulus 레이온, Polynosic 레이온, Modal 등으로 불리우는 고강도 레이온은 강도, 인성, 그리고 유연성이 요구되는 분야에 널리 쓰이고 있다. 이 섬유는 의복용 섬유는 물론, 뜨거운 물에서는 조금 수축하지만 그 외의 환경에서는 치수안정성을 나타내어 타이어, 콘베이어 벨트, 드라이브 벨트, 호스 등의 고무나 플라스틱에 보강재료도 쓰이고 있다. 이러한 고강도로 쓰이는 외에, 이 고강도 레이온은 산업용 봉제사, 텐트용 천,

방수 외투 등에 이용되고 있다.

고강도 레이온 제조에 관한 연구는 크게 두가지로 나누어 볼 수 있다. 하나는 재생 셀룰로오스 용액을 방사한 후 초연산 등의 후처리를 가하는 것이고, 다른 하나는 셀룰로오스 용액 대신에 셀룰로오스 아세테이트 같은 다른 셀룰로오스 유도체 용액을 사용하여 비누화 등의 후처리를 가하는 것이다.

역사적으로 보면, 1912년 영국의 Napper<sup>1)</sup>에 의해 처음으로, 레이온이 zinc sulphate 화학처리에 의해 강도가 크게 향상되었음이 밝혀진 이래 많은 사람들이 고강도 레이온에 큰 관심을 갖게 되었다. 1928년에 Lilienfeldt<sup>2)</sup>는 셀룰로오스 용액을 묽은 황산용액에서 응고시키고 연산시켜 6~7g/d의 강도 높은 레이온을 제조하였다.

1913년, Napper<sup>1)</sup>의 연구에서 사용된 zinc sulphate의 양을 증가시키고 뜨거운 물속이나 묽은 산에서 연신시켜 강도가 증가된 섬유가 Tenasco

(건강도 3.5g/d)라는 이름으로 출현되었고, 다시 더욱 많은 양의 zinc sulphate를 이용하여 셀룰로오스 섬유의 응고를 늦추어 더욱 연신시킨 Cordura라는 레이온이 탄생하였다<sup>3)</sup>.

그후, Super Tenasco, Super Cordura, 및 Suprenka 등의 소위 "super yarn"들의 출현이 이어졌다. 이들은 셀룰로오스 섬유의 응고를 더욱 늦추는 효과를 나타내는 화학약품(주로 4가 암모늄염)을 방사용액에 첨가하여 얻어진 높은 강도(4g/d)의 레이온들이다.

1945년, Lilienfeldt<sup>2)</sup> 형태의 Durafil이라는 매우 가는(0.3 denier) 고연신 연속 장섬유 레이온이 출현하였으며 그 건강도는 5.6g/d를 나타내었다<sup>4)</sup>.

1952년, Tachikawa<sup>5)</sup>는 재생 셀룰로오스 섬유 제조시 연신을 수차례 거듭하여(최고 300%) Polynosic rayon이라는 강한 섬유를 제조하였다. 그 건강도는 3.9g/d이다. Cox<sup>6)</sup>과 Mitchell<sup>7)</sup>은 Napper<sup>1)</sup>의 연구를 발전시켜 zinc, alkyl amine, polyglycol 등의 완화제를 방사용액에 첨가하여 강도를 배이상 증가시켰다고 발표하였다.

1963년, Klein<sup>8)</sup>은 formaldehyde를 방사용액에 첨가하여 7~10g/d의 강도를 갖는 레이온을 창출하였으며 Courtaulds회사는 이를 Tenex라 명명하였다.

셀룰로오스 유도체로 부터의 고강도 레이온 제조에 관한 연구는, 유도체로서 주로 셀룰로오스 아세테이트를 사용하고 있다.

1939년 Weissenberg<sup>9)</sup>는 셀룰로오스 아세테이트 용액을 dioxan/water 안에서 연신시켜 일차적으로 강한 셀룰로오스 아세테이트 섬유(건강도 4~6g/d)를 얻은 후, 이를 비누화하여 고강도 셀룰로오스 섬유(7~10g/d)를 제조하였다. 기실, 이 섬유는 역사적으로 최초의 고강도 레이온 섬유로 간주되고 있다.

1946년, Mellor<sup>10)</sup>는 2차 세계대전 중 낙하산 코드로 사용하기 위하여 셀룰로오스 아세테이트 섬유를 수증기에서 연신시키고 이를 다시 가성소다와 sodium acetate 혼합용액에서 비누화하여 Fortisan이라는 고배향, 고강도(7g/d)의 레이온을 구하였다. 그 후, 더욱 개량된 Fortisan 36은 8.5g/d의 건강도를 나타내었다.

최근에, 액정에 관한 관심이 높아지고 있다. 이

는 아마도 사슬 정돈현상으로 말미암아 고배향, 고강도 섬유를 얻을 수 있을 것으로 기대되기 때문일 것이다.

일반적인 건식방사된 셀룰로오스 트리아세테이트(이하 CTA)는 결정도가 낮다. 상업용 방사용액은 등방성이며 따라서 분자사슬들이 정돈되어 있지 않다. 그러나 적절한 용매를 사용하면 농도가 진한 방사용액의 제조가 가능하며 이 용액은 이방성을 나타내므로 사슬이 정돈되어 있어 액정을 이룬다. 이러한 액정용액을 방사하면 결정체들이 섬유의 장축방향으로 배향되어, 결정성이 매우 높은 섬유가 얻어질 수 있다. 이러한 섬유들은 높은 복굴절을 나타낸다<sup>11)</sup>.

1977년, Panar<sup>12)</sup>는 CTA를 삼불화초산(이하 CTA)에 용해시켜 액정용액을 얻은 후 이 용액을 건습식 방사시키고 메탄올에서 응고시켜 5g/d의 건강도를 갖는 CTA 섬유를 제조한 후 이를 sodium methoxide 용액에서 탈아세틸화시켜 11g/d의 인장강도를 갖는 레이온을 구하였다.

1985년, O'Brien<sup>13)</sup>은 CTA/TFA/H<sub>2</sub>O, CTA/TFA/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 그리고 CTA/TFA/formic acid 등의 액정용액을 얻어, 이를 방사하여 얻은 CTA 섬유(건강도 최고 15g/d)를 sodium methoxide 용액에서 비누화시켜 최고 20g/d의 건강도를 갖는 고강도 레이온을 제조하였다.

1989년, Villaine<sup>14)</sup>은 셀룰로오스 포르메이트를 formic acid/o-phosphoric acid/water에 용해시킨 후 이 용액을 방사하고 가성소다 용액으로 비누화시켜 12g/d의 인장강도를 갖는 레이온을 제조하였다.

연구자는 일찍이 TFA/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 용매를 사용하여 고강도 CTA 섬유를 제조하였다<sup>15)</sup>. 아래는 그 연장선에서 고강도 셀룰로오스 섬유를 제조해 보고자 하는 연구의 일환이다.

## 2. 실험

셀룰로오스 트리아세테이트(CTA)(Mn=110,000, DS=3.0)(Eastman Kodak)는 80°C에서 4시간 동안 진공건조시켜 사용하였다. 삼불화초산(TFA)과 이염화메탄(MC)은 Fisher 과학사에서 구입하였으며 정제없이 그대로 사용하였다. 그밖의 sodium hyd-

roxide, methanol, ethanol, sodium methoxide, sodium methoxide 등은 모두 1급시약을 사용하였다. TFA와 MC를 55 : 45(vol %)의 비율로 섞은 후 하루밤 동안 교반하여 혼합용매를 준비하였다. 건조된 CTA를 이 혼합용매를 이용하여 실온에서 용해시켰다.

방사는 원통형 가압방사장치를 사용하였고, 이때 사용된 노즐의 직경은 0.06mm이었다. CTA 용액이 플라스크내에서 완전히 탈포된 것을 확인한 후 방사기 속에 넣고 압출한 후 실온의 응고욕에서 응고시켰다. 응고욕은 메탄올을 사용하였으며 권취속도는 32m/min이었다. 방사된 섬유는 권취된대로 몇몇의 화학약품안에 2시간 동안 담가두어 비누화시킨 후 진공오븐에서 80°C로 하루동안 건조시켰다.

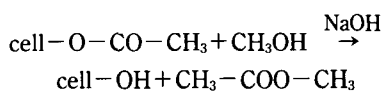
건조된 섬유의 인장강도와 탄성을 측정은 Instron형(4201) 강도측정기를 사용하여 실온에서 인장속도 10mm/min, gauge 길이 25mm의 조건에서 행하였으며 섬유의 미세구조 분석은 Rigaku X-ray기를 사용, 섬유시료를 X-ray 방향의 수직으로 하여 조사하였다.

### 3. 결과 및 고찰

일반적으로, 용액이 편광현미경에서 빛을 통과시키지 아니하면 등방성, 어느 영역에서는 복굴절색을 나타내나 다른 영역에서는 색을 띠지 아니하면 복상성(biphasic), 그리고 전체영역이 모두 복굴절되면 완전한 이방성이라고 일컬어 진다<sup>16)</sup>.

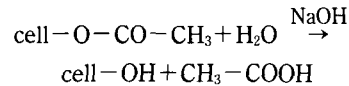
TFA/MC 혼합용매에서 CTA 희박용액(15% w/w)은 편광현미경에서 빛을 통과시키지 않았으나 29% 용액은 전체가 완전한 복굴절색을 나타내었다.

CTA를 셀룰로오스로 가수분해시키기 위해 본 연구에서는 주로 가성소다와 메탄올을 사용하였다. Sakurada<sup>17)</sup>에 의하면 셀룰로오스의 아세틸기는 메탄올과 가성소다의 methanolysis에 의해 수산기로 변한다. 이때 가성소다는 촉매로 작용한다.



물과 가성소다의 hydrolysis에 의해서도 마찬가지로

이다.



아래 Table 1은 15% CTA 희박용액으로 부터 방사된 섬유와 이를 여러 조건에서 비누화시킨 섬유들의 기계적인 물성을 나타내고 있다.약품들의 조성은 무게비로 표시하였다.

Table 1. Mechanical properties of original CTA fiber spun from dilute solutions of CTA and saponified fibers thereof

Treatment	Tenacity (g/d)	Elongation (%)	Young's modulus (g/d)
untreated(original)	2.38	4.82	36.67
MeOH/NaOH(86/14)	4.71	5.30	125.91
MeOH/MeONa(97/3)	2.60	6.07	50.61
EtOH/EtONa(97/3)	3.90	5.73	90.89

Me = CH<sub>3</sub>, Et = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

전체적으로, 비누화시킨 섬유의 물성이 원래의 CTA 섬유의 그것보다 높게 나타났다. 이는 CTA에서 셀룰로오스로 변하면서 분자내 또는 분자간의 결합력의 증대에 기인하는 것으로 보인다. Table 1에서의 각 처리 조성은 각각의 처리조건에서 섬유에 가장 좋은 물성을 부여하는 조성이다.

Table 2는 29% CTA 액정용액으로 부터 방사된 섬유와 이를 여러 조건에서 비누화시킨 섬유들의 기계적인 물성을 나타내고 있다.

앞에서와 같이, 위의 처리 조성은 각 처리 조건에서 섬유에 가장 좋은 물성을 부여하는 조성이다.

Table 1과 2를 비교하면, 역시 액정용액에서 방사된 CTA 섬유가 희박용액으로 부터 방사된 CTA 섬유보다 물성이 좋음을 알 수 있다. 따라서 비누화처리된 섬유들의 물성도 극히 높다. 특히 MeOH/NaOH(86/14)에서 처리된 섬유의 물성이 가장 뛰어난 것을 알 수 있다. 이는 아마도 이 조건과 조성에서 가수분해가 가장 잘 일어나는 것으로 추측된다.

**Table 2. Mechanical properties of original CTA fibers spun from liquid crystal solutions of CTA and saponified fibers thereof**

Properties	Tenacity	Elongation	Young's modulus
Treatment	(g/d)	(%)	(g/d)
untreated(original)	5.72	9.55	96.67
MeOH/NaOH(86/14)	11.40	9.10	162.02
MeOH/H <sub>2</sub> O/NaOH (78/9/13)	6.95	9.70	93.80
H <sub>2</sub> O/NaOH(88/12)	8.26	10.01	71.78
MeOH/MeONa(97/3)	5.89	8.70	90.62
EtOH/EtONa(97/3)	9.55	9.31	122.34

Me = CH<sub>3</sub>, Et = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

연구자<sup>15)</sup>는 일찌기 CTA/TFA/MC에서 방사된 CTA 섬유는 CTA I morphology를 갖는다고 보고하였다. CTA I은 충분한 열을 받으면 CTA II로 바뀐다. Sprague<sup>18)</sup>는 CTA I과 CTA II를 mild한 조건(1% NaOH, 10% sodium acetate)에서 비누화하면 각각 Cellulose(이하 Cell) I과 Cell II로 변한다고 하였다. 그러나 이와 달리 Roche<sup>19)</sup>는 CTA I을 실온에서 methanolic NaOH으로 비누화시킨 결과 대부분이 Cell IV로 변하였다고 발표하였다. 그렇다면 O'Brien<sup>13)</sup>은 비록 재생된 섬유의 morphology에 관해 언급은 아니 하였지만 Roche<sup>19)</sup>처럼 CTA에 대한 용매로 TFA를 사용하였고, 비누화된 것이 고강도 섬유인 것으로 미루어 보아 Cell IV, 특히 Cell IV<sub>I</sub>을 구하지 않았나 추측된다.

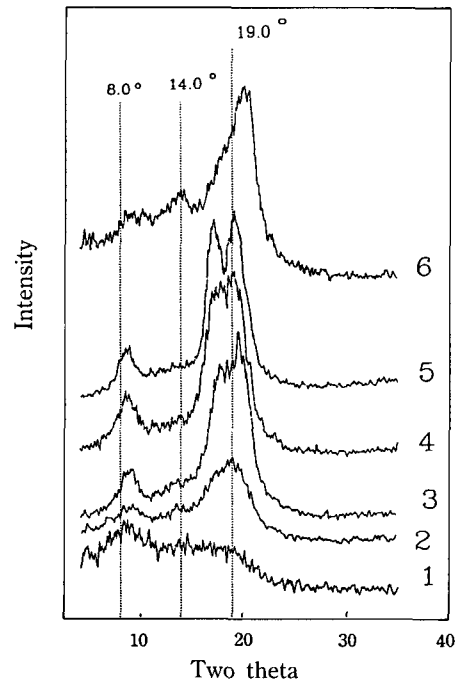
Cell I과 Cell IV<sub>I</sub>은 셀룰로오스 사슬들이 평행 충집하지만 Cell II와 Cell IV<sub>II</sub>는 반평행 충집을 이룬다<sup>20)</sup>. 특히, Cell I은 글루코스 6번 탄소 수산기가 trans-gauche, gauche-trans 형태를 갖고, 두 개의 분자내 수소결합이 glycosidic 결합 방향으로 평행하게 형성되어 다른 것들보다 기계적 물성이 우수하다<sup>21)</sup>. 따라서 방사된 CTA 섬유는 CTA I의 구조를 갖고 이를 Cell I으로 바꾸면 고강도 섬유를 얻을 수 있다.

본 연구에서 각각의 처리된 섬유로 부터 X-ray 회절곡선을 구한 결과가 Figure 1에 나타나 있다.

Figure 1에 의하면 시료 2, 4 및 5는 Cell II에 가깝고 시료 3과 6은 Cell I 또는 Cell IV, 또는 Cell I과 Cell IV가 혼합되어 있는 형태로 보인다<sup>22)</sup>. 그러나 Cell IV<sub>I</sub>인지 Cell IV<sub>II</sub>인지는 구별되지 않았다.

Gilbert<sup>23)</sup>는 CTA 액정용액을 방사하여 CTA I 섬유를 얻은 뒤, 이를 Cell I 또는 Cell IV<sub>I</sub>으로 비누화시키는 것이 고강도, 고탄성 재생 셀룰로오스 섬유를 얻을 수 있는 가장 첩경이라 주장하고 있다.

본 실험에서, Figure 1과 Table 2를 비교해 보면 Fig. 1의 시료 3, 6은 Cell I 또는 Cell IV, 또는 Cell I과 IV의 혼합형태로서 시료중 가장 큰 강도와 탄성률을 나타내고 있다. 이는 역시 고강도, 고탄성 재생 셀룰로오스 섬유를 얻기 위해서는 Cell I 또는 Cell IV(특히 IV<sub>I</sub>) morphology를 얻는 방법이 강구되어야 함을 의미한다.



**Fig. 1. X-ray diffraction patterns of fibers spun from CTA/TFA/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> solution (1) and saponified fibers thereof with MeOH/MeONa(2), and MeOH/NaOH (3), MeOH/H<sub>2</sub>O/NaOH(4), H<sub>2</sub>O/NaOH (5), and EtOH/EtONa(6).**

#### 4. 결 론

삼불화 초산과 이염화메탄 혼합용매로 부터 얻어진 셀룰로오스 트리아세테이트 액정용액을 방사하여 비누화하였다. 여러 비누화 공정 중에서 메탄올/가성소다에서 처리한 섬유가 가장 큰 강도와 탄성률을 나타내었고 그 섬유는 Cell I 또는 Cell IV morphology, 또는 Cell I 과 IV의 혼합 morphology를 갖는 셀룰로오스 섬유임이 밝혀졌다.

#### 참 고 문 헌

1. L. Napper, British Patent, 406(1911).
2. L. Lilienfeldt, U. S. Pat., 1683199(1928).
3. J. H. Givens, British Patent, 467500(1937).
4. C. C. Wilcock, *Dyer*, **93**, 127(1945).
5. S. Tachikawa, U. S. Pat., 2592355(1952).
6. N. L. Cox, U. S. Pat., 2535045(1950).
7. R. T. Mitchell, J. W. Berry, and W. H. Wadman, U. S. Pat., 2942931(1960).
8. E. Klein, H. Wise, and W. C. Richardson, U. S. Pat., 3109698(1063).
9. K. Weissenberg, U. S. Patent, 2142389(1939).
10. A. Mellor, J. Soc. Dyers and Col., **62**, 168(1946).
11. R. D. Gilbert, Composite Systems from Natural and Synthetic Polymer(L. Salmen Ed.), pp. 97~106, Elsevier, 1986.
12. M. Panar and O. D. Willcox, Ger. Pat., 2705382(1977).
13. J. P. O'Brien, U. S. Pat., 4501886(1985).
14. P. Villaine and C. Janin, U. S. Pat., 4839113(1989).
15. Y. K. Hong, R. E. Fornes, and R. D. Gilbert, Composite Applications(T. L. Vigo Ed.), pp. 207~218, VCH, 1992.
16. C. Robinson, *Mol. Cryst.*, **1**, 467(1966).
17. I. Sakurada, *Pure Appl. Chem.*, **16**, 263(1968).
18. B. S. Sprague, J. L. Riley, and H. D. Noether, *Text. Res. J.*, **28**, 275(1958).
19. E. J. Roche, J. P. O'Brien, and S. R. Allen, *Polym. Commun.*, **27**, 138(1986).
20. J. Hayashi, A. Sufoka, J. Ohkita, and S. Watanabe, *Polym. Letters Ed.*, **13**, 23(1975).
21. A. F. Turbak and A. Sakthivel, *Chemtech*, **444**, July(1990).
22. O'Connor, Instrumental Analysis Cotton Cellulose, Chap 6, Dekker, 1972.
23. R. D. Gilbert, Mesophase of Cellulose and Cellulose Derivaties, in review.