

알칼리 수용액에서의 화학적 경화를 통한 라이오셀 섬유의 피브릴화 경향 및 염색성에 미치는 영향

이 수[†] · 김진우 · 진석환

창원대학교 화공시스템공학과
(2010년 4월 15일 접수 ; 2010년 6월 21일 채택)

The Effect of chemical crosslinking in alkaline solution on fibrillation tendency and dyeability of lyocell fiber

Soo Lee[†] · Jin-Woo Kim · Seok-Hwan Jin

Department of Chemical Engineering, Chang Won National University, Chang won, Korea
(Received April 15, 2010 ; Accepted June 21, 2010)

Abstract : In this research, an effective method for reducing the fibrillation of lyocell fibers, which are spun from a solution of cellulose in N-methyl morpholine-N-oxide(NMMO), through consecutive chemical treatments. Undried solution-spun cellulosic fiber was firstly treated with 10 to 30 wt% of multifunctional crosslinking agents, such as ethylene glycol poly(3-chloro-2-hydroxypropyl) ether, and then dipped into alkaline solution to introduce epoxy functions. Finally steam condition was applied to occur a chemical crosslinking in order to reduce the fibrillation on the surface of fibers. Fibrillation was also reduced significantly by adding extra Na₂SO₄ in NaOH solution. In addition, Antifibrillated lyocell fibers show the slightly higher dyeability(4 %) to Cibacron Blue without serious reduction of mechanical properties.

Keywords : lyocell, NMMO, fibrillation, dyeability, crosslinking

1. 서론

라이오셀 섬유는 용해용 펄프를 고농도 NMMO 수용액에 녹여 방사용액을 만들고, 이 방사원액을 수 만개의 미세한 구멍이 뚫어져 있는 금형(방구)에 압출시켜 공기 중에서 1차 응고를 거쳐 물과 N-메틸모르폴린-N-옥사이드(NMMO)가 적당한 비율로 포함되어 있는 응고

육 속으로 방사하여 2차 응고를 거쳐 필라멘트 속(토우)을 생성하고, 이를 물로 수차례 세척하여 용매인 NMMO를 완전히 제거한 다음 건조하여 제조된다. 이렇게 화학적 변화 없이 물리적 변화에 의해 제조된 셀룰로오스 섬유를 독특하게 라이오셀(lyocell) 섬유라고 명명하였으며, 라이오셀 섬유는 셀룰로오스를 화학약품을 사용하여 화학적으로 개질시켜 가용성 유도체를 형성하고, 이미 알려진 상용 용매에 녹여 이를 방사하여 섬유화한 후 다시 셀룰로오스로 재생시키는 이미 공지되어졌던 비스코우스 공

[†]주저자 (E-mail : slee@changwon.ac.kr)

정에 의하여 제조된 레이온 섬유와 구분된다 [1-6].

이와 같이 제조된 라이오셀 섬유는 기존의 레이온 섬유에 비해 우수한 물성을 나타낸다. 특히, 습윤 시 발생하는 레이온 섬유의 강도 저하가 발견되지 않는다. 하지만 라이오셀 섬유는 셀룰로오스 분자간의 과도한 배향(결정화)으로 인해 후 가공 공정(염색 및 세탁공정) 시 습윤 상태에서 셀룰로오스 분자 간 수소결합이 감소하여 섬유와 가공기기, 섬유와 섬유, 섬유와 용액 간 마찰에 의한 기계적 응력을 받아 섬유의 길이 방향으로 찌져 섬유 표면으로부터 분리된 형태로 미세한 피브릴이 발생하는 경향을 나타낸다⁷⁻¹⁰. 후 가공 공정에서 발생되어진 미세한 피브릴은 라이오셀 섬유를 포함하는 직물과 옷, 예를 들면 편성포나 직포에 모발 같은 외관, 즉 모우를 나타내게 되며 이러한 모우는 터치감을 감소시킬 뿐 아니라 색상을 흐리게 하여 외관상 제품의 품질을 저하시키는 원인이 된다. 이러한 라이오셀 섬유의 피브릴화는 후 가공 공정에서 처리온도가 높고 처리시간이 길고 처리액 중의 알칼리의 농도가 높을수록 더 크게 나타나는 것으로 알려져 있다. 이런 이유로 라이오셀 섬유는 다른 섬유들보다 피브릴화에 더 취약한 것으로 알려져 있다[11-14].

본 연구에서는 이러한 라이오셀 섬유의 피브릴화 경향을 감소시킬 목적으로 NMMO 용매 system에서 제조된 셀룰로오스 용액으로부터 방사하여 용매인 NMMO가 완전히 제거된 미 건조 라이오셀 필라멘트를 2개 이상의 클로로하이드린 그룹을 갖는 ether type의 가교제와 무기 알칼리 용액 중에 침지 처리한 후, 습윤 상태에서 열처리 함으로써 라이오셀 섬유 자체에 가교결합에 의해 피브릴 경향이 감소된 라이오셀 섬유를 제조하였다. 가교제와 무기 알칼리의 조성에 따른 피브릴화 경향, 이에 덧붙여 반응 촉진제인 Na_2SO_4 의 영향과 열처리 조건에 따른 피브릴화 경향도 고찰하였으며, 최종 라이오셀 섬유의 염착율도 가시광선분광광도계를 이용하여 미처리 섬유와 비교하였다.

2. 실험

2.1 시약 및 기기

본 연구에 사용된 라이오셀 섬유는 (주)코오

롱 기술연구소에서 방사 제조된 미 건조 라이오셀 필라멘트(1.5de)를 사용하였고, 가교제인 ethylene glycol poly(3-chloro-2-hydroxypropyl) ether는 IPPOSA사 시약인, 65% 수용액을 정제 없이 사용하였으며, 촉매인 수산화나트륨(NaOH)과 반응 촉진제인 황산나트륨(Na_2SO_4)은 동양화학주식회사의 1급 시약을 정제 없이 그대로 사용하였다.

라이오셀 섬유에 도입된 화학약품 수용액의 량(weight pick up, PU)을 조절하기 위해 roller 압력을 조절 가능한 squeeze roller와 습도 조절이 가능한 열처리기는 Waters사의 steamer를 사용하였다.

라이오셀 섬유의 인장물성은 사 인장강신도시험기(TENSORAPID 3)로 측정하였으며, 피브릴 발생을 확인하기 위해 화상 출력 장비가 부착된 실체 현미경(Nikon)을 사용하였다. 그리고 UV/Vis 분광광도계(Shimadzu, UV100)로 섬유의 염색성을 조사하였다.

2.2 피브릴화가 감소된 라이오셀 섬유의 제조

미 건조 라이오셀 필라멘트는 30 cm 길이로 잘라 필라멘트 속(토우)으로 뭉쳐 준비하고, 비이커에 증류수 1,000 mL를 붓고 50°C로 가열한다. 화학약품 조성에 따라 정량된 가교제를 첨가한 후 10분 동안 교반 혼합한다. 여기에 정량된 촉매인 가성소다를 넣어 완전 용해시켜 침지액으로 사용한다.

미리 준비한 라이오셀 토우를 화학약품 용액에 10분 간 침지시켜 화학약품이 섬유 내부로 확산에 의해 침투하도록 한다. 침지한 라이오셀 토우를 꺼내 과량의 화학약품 용액을 손으로 제거한 후, squeeze roller의 압력을 1 kg/cm^2 로 조정된 화학약품 용액의 양(PU)을 조절한다. 화학약품 처리된 라이오셀 토우를 steamer에 넣어 열처리하여 가교 결합을 일으켜 피브릴화 경향이 감소된 라이오셀 섬유를 제조한다.

2.3 Mixing 방법에 의한 피브릴 발생과 피브릴화 측정

길이 5 mm로 자른 가교 처리된 라이오셀 섬유 2.5 g을 믹서기에 넣고 여기에 증류수 500 mL를 가한다. 믹서기는 2분 작동, 1분 휴식하는 조건으로 30분간 피브릴을 발생시킨다. 피브릴을 발생시킨 시료용액을 1 L beaker에 붓고 다시 증류수 500 mL로 믹서기 용기의 내벽에

남아 있는 시료를 씻어 시료용액과 합한다. 이 시료용액을 직접 제작한 Fibril화도 측정장치의 bottle에 붓고 아래의 스톱코크를 열고 5초 후부터 1분간 여과액을 sampling하여 무게를 정량한다.

2.4 Vibration 법에 의한 피브릴 발생

길이 3 mm로 자른 가교 처리된 라이오셀 섬유 2 mg을 특수 제작된 피브릴 발생기의 스테인레스 재료로 만든 Bottle에 넣고 1% NaOH 수용액 2 mL을 가하여 뚜껑을 닫고 피브릴 발생기에 넣어 30분간 피브릴을 발생시킨다. 피브릴화 시킨 시료를 실체 현미경을 사용 300배로 라이오셀 섬유의 피브릴을 관찰한다.

2.5 라이오셀 섬유의 염색 및 염착율 측정

실험용 염색기(Ahiba, Turbomat TM 6B)를 사용하여 라이오셀 섬유를 염색하였으며, 모액(염색액)에 대한 섬유 비율(육비)은 40:1이었다. 먼저 완전 건조된 라이오셀 필라멘트를 38 mm의 길이로 잘라 Air Gun을 이용최대한 해섬하여 준비한다. 35℃로 유지된 증류수 1,000 mL가 채워져 있는 염색 용기에 라이오셀 필라멘트 25 g을 정량하여 넣고 25분간 80℃로 승온시킨다. 여기에 염료(Cibacron Blue LS-3R) 0.5 g(섬유중량 기준 2%)을 가하고 30분 동안 처리한 후 황산나트륨 20 g을 첨가하고 10분 동안 더 처리한다. 5분 동안 90℃로 승온시킨 후 30분 동안 더 처리하고, 10분 동안 70℃로 감온하고 중탄산나트륨 2 g을 첨가하고 15분간 처리한다. 여기에 탄산나트륨 12 g을 첨가하고 30분 동안 처리한다. 염색한 섬유는 수세 후 건조한다.

염착율은 염색 초기 염료 모액과 염색 후 모액 2 mL을 취하여 증류수로 25 mL로 희석하여 가시광선분광광도계로 591.6 nm에서의 흡광도를 측정하고 아래의 식으로 구한다.

$$\text{염착율(\%)} = \frac{(A_0 - A)}{A_0} \times 100$$

where, A_0 = 초기 염료 모액의 흡광도

A = 염색 후 모액의 흡광도

2.6 라이오셀 섬유의 팽윤도 측정

상온의 물에 라이오셀 섬유를 30분간 침지시킨 후 원심탈수기(1,500 rpm)로 3분간 탈수하여 침지 전과 후의 무게를 비교하여 다음의 식으로 구한다.

$$\text{팽윤도(\%)} = \frac{(W_0 - W)}{W_0} \times 100$$

where, W_0 = 초기 라이오셀 섬유의 무게

W = 침지 후 라이오셀 섬유의 무게

3. 결과 및 고찰

3.1 라이오셀 섬유의 가교

Fig. 1에 나타난 것과 같이 라이오셀 섬유에 도입된 화학약제는 먼저 가교제와 촉매인 수산화나트륨이 반응하여 여러 개의 epoxy기가 형성되며, 이와 동시에 형성된 epoxy기는 라이오셀 섬유에 존재하는 수산기(-OH)에 의해 epoxy ring이 개환되며 가교결합이 일어나는 것으로 생각되어진다.

3.2 약제 조성에 따른 피브릴화 경향

라이오셀 섬유를 아래 Table 1과 같은 조성을 가지는 약제로 처리, 가교 처리 하여 피브릴화를 억제시켰다. 가교 온도는 100℃였으며, 이때 steamer chamber 내부의 습도(Humidity)는 70%로 고정하여 시간 별로 처리 하였다.

여기서 보는 바와 같이 화학적으로 처리된 라이오셀 섬유의 피브릴화 경향은 약제 수용액 중의 가교제의 함량이 160 g/L으로 과량의 경우는 curing 시간에 관계없이 피브릴 발생이 적게 나타났으며, 가교제의 농도가 92.3 g/L로 소량인 경우는 모든 curing 시간에서 피브릴이 다량 발생하였다.

이러한 결과는 Fig. 2에 나타난 현미경 사진의 결과로도 확인할 수 있었다.

3.3 반응 촉진제의 영향

가교제의 양을 줄이기 위해 Table 2에서 나타난 바와 같이 반응 촉진제로 섬유의 염색 공정에서 촉염 및 완염제로 알려져 있는 Na_2SO_4 를 첨가하여 라이오셀 섬유를 100℃, 70% 습

도 조건에서 가교 처리하여 피브릴화를 억제 시켰다.

반응 촉진제로서 Na₂SO₄를 첨가한 경우 미 첨가한 시료(Table 1)에 비해 현저하게 피브릴이 감소하는 결과를 나타내었다.

이는 Na₂SO₄가 첨가됨에 따라 약제인 가교제와 촉매가 라이오셀 섬유 내부로 빠르게 확산되고, 반응 활성화 에너지를 낮추어 반응이 빠르게 진행된 결과로 보여진다.

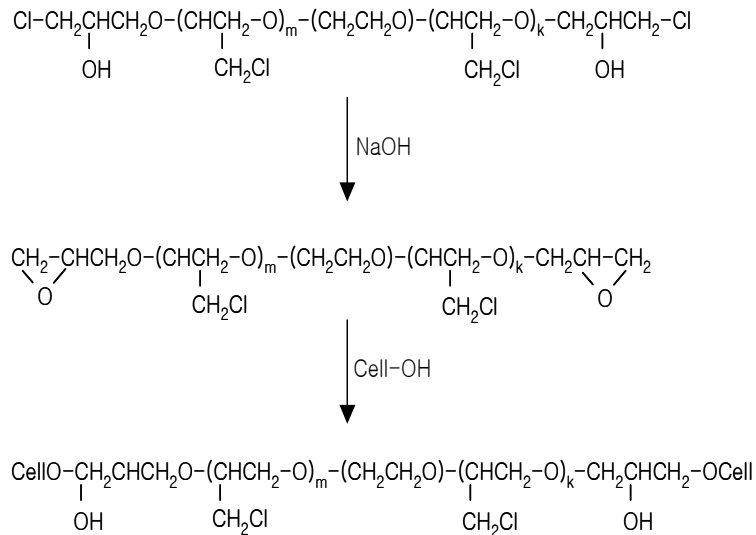


Fig. 1. Crosslinking mechanism of Lyocell fibers in chemical treatment.

Table 1. Fibrillation Tendency of Chemically Crosslinked Lyocell Fibers under Various Conditions

Sample	Treatment condition					Fibrillation (mL/min)
	Crosslinking agent (g/L)	NaOH (g/L)	Time (min)	PU (%)	owf (%)	
Control	-	-	5	-	-	234
A-1	160	34	15	172.5	17.9	790
A-2			130	25.4	18.1	835
A-3			92.3	20.3	17.4	850
B-1	130	25.4	15	187.2	15.8	350
B-2			92.3	20.3	15.8	470
B-3			5	169.2	14.3	695
C-1	92.3	20.3	15	204.7	12.3	285
C-2			25	195.4	11.7	270
C-3				207.8	12.5	320

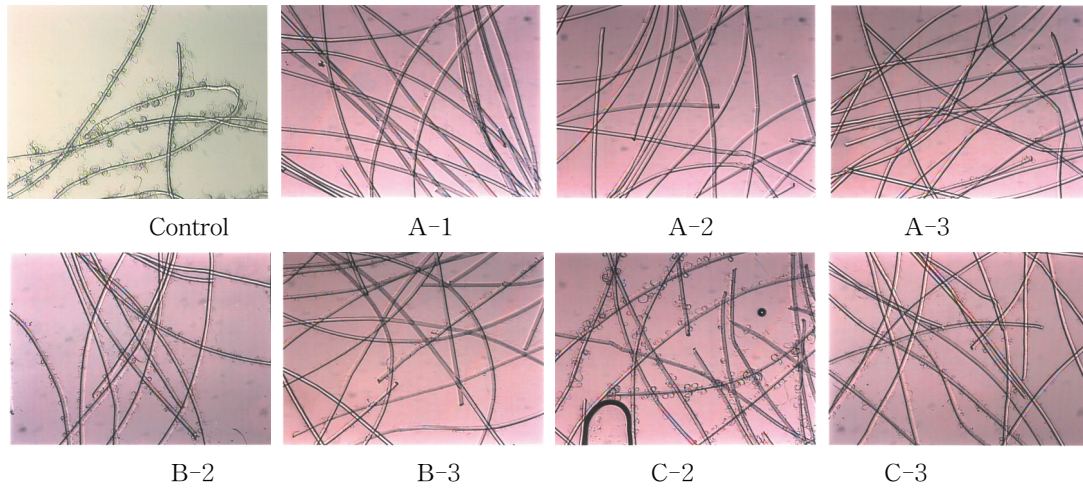


Fig. 2. Microphotographs of chemically crosslinked lyocell fibers under various conditions.

Table 2. Fibrillation Tendency of Lyocell Fiber through Chemical Treatment with Na₂SO₄

Sample	Treatment Condition						Fibrillation (mL/min)
	Crosslinking agent (g/L)	NaOH (g/L)	Na ₂ SO ₄ (g/L)	Time (min)	PU (%)	owf (%)	
Control	-	-	-	-	-	-	234
D-1	92.3	20.3	90	5	205.5	11.9	480
D-2				15	195.5	12.0	835
D-3				25	189.4	11.5	830

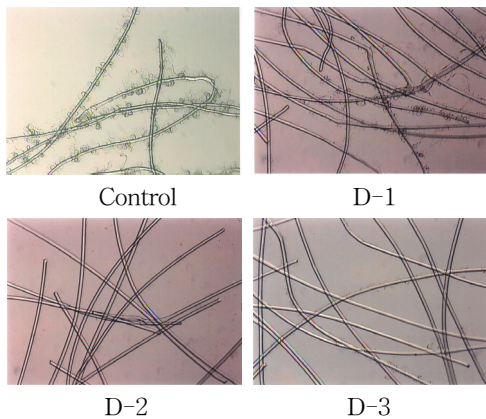


Fig. 3. Microphotographs of chemically crosslinked lyocell fibers under various conditions in the presence of Na₂SO₄.

이러한 결과는 Fig. 3에 나타난 현미경 사진의 결과로도 확인할 수 있었다.

3.4 섬유의 인장 물성 및 염착율

가교 처리 전(Control)과 후(D-3)의 라이오셀 섬유의 인장 물성과 염착율을 Table 3에 나타내었다. 결과에서 보는 것과 같이 가교 처리 후의 항 피브릴화 라이오셀 섬유의 인장강도는 처리 전과 비슷한 값을 나타내었고, 신도는 다소 감소하였다. 그리고 염착율은 미처리 섬유보다 약 4% 정도 증가하였다. 이는 염색공정에서의 염료의 사용량을 줄일 수 있으며 같은 염료량에서 더 진한 색상으로 염색할 수 있음을 보여 주고 있다.

Table 3. The Mechanical Properties and Dyeability of Lyocell Fibers

Properties		Sample	Control	D-3
Mechanical properties (Dry)	Denier(de)		1.13	1.19
	Tenacity(g/de)		4.71	4.84
	Elongation(%)		10.62	9.16
	Modulus(g/de)		138.26	156.60
Dyeability(%)			85.32	89.12
Swellability(%)			73.90	108.36

그리고, 상온의 물에 라이오셀 섬유를 30분간 침지시킨 후 원심탈수기(1,500 rpm)로 3분간 탈수하여 침지 전과 후의 무게를 비교하여 측정된 섬유의 팽윤도의 결과를 보면 처리 후 라이오셀 섬유가 미처리 섬유 보다 높은 팽윤도를 나타내었다. 이것은 라이오셀 섬유 분자 간 가교결합에 의한 물에 대한 보지력의 증가에 따른 것으로 생각된다.

4. 결론

본 연구에서는 미 건조 상태의 라이오셀 섬유를 2개 이상의 관능기를 가지는 가교제(Alkylene glycol poly(3-chloro-2-hydroxypropyl)ether)와 알카리 혼합 수용액에 침지하여 약제를 도입한 후, 고온의 습열 상태에서 열처리하여 화학적 가교결합을 일으킴으로 피브릴화가 제어된 항 피브릴 라이오셀 섬유를 제조할 수 있었다. 가교제의가 포함된 혼합 수용액 중의 가교제의 농도가 감소함에 따라, 처리 시간이 짧아수록 피브릴 제어 효과는 감소하였고, Na₂SO₄를 첨가한 혼합 알카리 수용액의 경우가 더 낮은 가교제의 농도에서, 더 짧은 처리 시간에서 더 좋은 피브릴 제어 효과를 얻을 수 있었다. 그리고 피브릴이 제어된 항 피브릴 라이오셀 섬유의 경우 미처리 섬유에 비해 별다른 인장 물성의 저하 없이 월등한 염색성을 나타내었다.

참고문헌

1. J. Lenz, J. Schurz and E. Wrentschur, Properties and Structure of Solvent-Spun and Viscose-Type Fibers in The Swollen State, *Colloid Polym. Sci.*, **271**, 460 (1993).
2. S. A. Mortimer, and A. A. Peguy, The Influence of Air-Gap Conditions on The Structure Formation of Lyocell Fibers, *J. of Appl. Polym. Sci.*, **60**, 1747 (1996).
3. D. W. Chae, H. G. Chae, B. C. Kim, Y. S. Oh, S. M. Jo, and W. S. Lee, Physical Properties of Lyocell Fibers Spun from Isotropic Cellulose Dope in NMMO Monohydrate, *Text. Res. J.*, **72**, 335 (2002).
4. D. Loubinoux and S. Chaunis, An Experimental Approach to Spinning New Cellulose Fibers with N-Methylmorpholine-Oxide as a Solvent, *Text. Res. J.*, **57**, 61 (1987).
5. C. R. Woodings, The Development of Advanced Cellulosic Fibres, *International J. of Biol. Macromol.*, **17**, 305 (1995).
6. K. C. Schuster, C. Roher, D. Eichinger, J. Schmidtbauer, P. Aldred and H. firgo, " in Natural Fibers, Plastics and Composites", p. 123 , F T Wallenberger, Kluwer Academic Publisher, London (2004).

7. W. Zhang, S. Okubayashi, and T. Bechtold, Fibrillation Tendency of Cellulosic Fibers, *Cellulose*, **12**, 267 (2005).
8. I. Abdullah, R. S. Blackburn, S. J. Russell, and J. Taylor, Abrasion Phenomena in Twill Tencel Fabric, *J. of Appl. Polym. Sci.*, **102**(2), 1391 (2006).
9. I. Bates, E. Mauchru, D. A. S. Phillips, A. H. M. Renfrew, Y. Su and J. Xu, Dyeing Behaviour of Lyocell Fabric: Effect of Fibrillation, *Color. Technol.*, **120**, 293 (2004).
10. P. Goswami, R. S. Blackburn, J. Taylor, S. Westland and P. White, Dyeing Behaviour of Lyocell Fabric: Effect of Fibrillation, *Color. Technol.*, **123**, 387 (2007).
11. R. Ibbett, H. Owens, R. Reisel and A. H. M. Renfrew, Protection of Lyocell Fibers Against Fibrillation; Mechanism for The Poor Crosslinking Performance of Reactive Dyes on Lyocell Fibers and Influence of a Colourless Crosslinking Agent as Co-Applicant, *Color. Technol.*, **125**, 123 (2009).
12. I. Bates, E. Maudru, D. A. S. Phillips, A. H. M. Renfrew, Y. Su, J. Xu, Cross-Linking Agents for The Protection of Lyocell Against Fibrillation: synthesis, Application and Technical Assessment of 2,4-Diacrylamidobenzenesulphonic Acid, *Color. Technol.*, **120**, 293 (2004).
13. H. Zhang, H. Zhang, M. Tong, H. Shao, X. Hu, Comparison of The Structures and Properties of Lyocell Fibers from High Hemicellulose Pulp and High α -Cellulose Pulp, *J. of Appl. Polym. Sci.*, **107**, 636 (2008).
14. W. Zhang, S. Okubayashi, W. Badura, T. Bechtold, Fibrillation Tendency of Cellulosic Fibers, Part 6: Effects of Treatments with Additive Polymers, *J. of Appl. Polym. Sci.*, **101**, 4140 (2006).