

방직용 고품질 재생섬유 제조를 위한 면린터 전처리공정에 관한 연구

박희정 · 한정수 · 손하늘 · 서영범[†]

접수일(2013년 5월 9일), 수정일(2013년 5월 30일), 채택일(2013년 6월 7일)

Study of cotton linter pre-treatment process for producing high quality regenerated fibers for fabrics

Hee Jeong Park, Jung Su Han, Ha Neul Son and Yung Bum Seo[†]

Received May 9, 2013; Received in revised form May 30, 2013; Accepted June 7, 2013

ABSTRACT

Cotton linter pre-treatment methods using electron beam and sulfuric acid were investigated to prepare high quality regenerated fibers for fabrics. So far, NaOH was used to reduce the degree of polymerization (DP) of the cotton linter for ease of dissolving by cellulose solvent. Two pre-treatment methods were developed to reduce the consumption of the chemicals (NaOH) and to control the DP of cellulose more precisely. Changes in α -cellulose contents and brightness by the pre-treatments were also important concerns. Both electron beam irradiation and sulfuric acid were shown to be effective on controlling the DP of cellulose and to reduce the chemical consumption, but reduced α -cellulose contents as well in this study. Sulfuric acid pre-treatment, which needed additional washing process after the pre-treatment when comparing to the electron beam irradiation method, gave the highest brightness and the highest reduction of α -cellulose content.

Keywords : Cotton linters, Electron beam, Sulfuric acid, Viscosity, α -cellulose

1. 서론

방직용 재생섬유 (이하 재생섬유)란 셀룰로오스를 용해시켜 가늘고 긴 섬유로 재생한 것으로 옷감의 제조

에 사용되며, 주원료로는 목재 펄프가 사용되고 있다. 이러한 재생섬유의 대표적인 것으로 비스코스 레이온 섬유가 있으며, 의류, 침구류 등 다양하게 우리 실생활에서 이용되고 있다.¹⁾ 하지만 비스코스 레이온섬유는

• 충남대학교 농업생명과학대학 환경소재공학과 (Dept. of Bio-based materials, College of Agriculture and life science, Chungnam National University, Daejun, 305-764, Republic of Korea)

[†] 교신저자 (Corresponding author) : E-mail : ybseo@cnu.ac.kr, Tel) 82-42-821-5759

제조과정에서 셀룰로오스에 독성 이황화탄소 용매를 사용함으로써 인체에 매우 위험하며, 용제의 처리과정에서 공해문제가 많이 발생함으로써 국내에서는 오래 전에 제조공장들이 퇴출되어 외국으로 나가게 되었다. 최근에는 회수율이 99% 이상 높으며, 상온에서 생분해를 일으키는 NMMO (N-Methylmorpholine N-oxide) 라는 셀룰로오스 용제가 개발되어 사용됨으로서, 목재 셀룰로오스를 사용한 재생섬유가 라이오셀 (Lyocell) 이라는 상품명으로 오스트리아의 렌징사에 의해 전 세계에 독점적인 공급되고 있다.¹⁻³⁾ 이러한 라이오셀은 제조과정이 친환경적이며, 강도적 성질이 우수한 재생 섬유를 제조하기는 하지만, 섬유에 마찰이 가해지면 피브릴들이 많이 일어나서 옷감의 용도로 광범위하게 사용하기에는 어렵기 때문에 이런 피브릴화를 줄일 수 있는 연구들이 진행되어 왔다.⁴⁻⁶⁾ 최근 국내에서 면 린터와 NMMO를 이용한 방직용 재생섬유가 실험실적으로 제조되었으며, 라이오셀보다 피브릴의 형성이 훨씬 적은 것이 발견되었고, 특허도 출원되었다.^{7,8)} 본 연구에서는 면린터와 NMMO를 이용한 고품질 재생 섬유를 효율적으로 제조하기 위한 연구로서 NMMO를 면린터에 사용하기 전에 면린터를 가공하여 면린터가 NMMO에 잘 용해될 수 있는 특성을 만들어 내는 연구를 진행하였다. 면린터가 NMMO에 잘 녹고, 만들어진 재생섬유의 품질이 우수하려면, 고품질의 재생 섬유 제조를 위하여 CED 측정 중합도가 5-10 cPs 범위이고 α -셀룰로오스의 함량이 높은 셀룰로오스로의 전환이 필요하다. 결정화도와 재생섬유의 특성과의 관계도 연구를 진행한 결과 결정화도가 높으면 용해가 어려운 점이 있으므로 항상 높은 것이 유리하지만은 않다고 할 수 있었다. 하지만 결정화도 자체보다는 중합도가 셀룰로오스의 용해에 더 큰 영향을 미치는 점에서 본 연구에서는 중합도 조절에 연구를 집중하였다.

면 린터의 중합도 조절을 위한 기존방식으로는 수산화나트륨과 과산화수소로 처리하는 공정을 사용하기

도 하지만 다량의 약품 사용은 환경과 경제적인 측면에 문제가 있다. 전자빔은 환경에 미치는 영향이 거의 없으면서 저 조사량으로도 중합도 혹은 분자량의 조절이 가능하다는 것은 반복적으로 확인한 바 있다.⁹⁻¹²⁾ 따라서 전자빔을 이용하게 될 때에, 약품의 사용량을 현저히 줄일 수 있게 될 것이다. 중합도조절을 위한 전처리로 전자빔을 사용하는 방법 외에 산 가수분해를 통해 분자량을 조절할 수 있다.¹³⁻¹⁴⁾ 본 실험에서는 황산을 사용하여 면 린터의 중합도를 조절하였다. 이러한 약품 처리 뒤에는 항상 세척공정이 있어야하며, 이는 장치와 물과 에너지의 사용이 필요하게 됨으로서 전자빔 처리에 비해 복잡한 공정이 예상된다. 본 연구는 기존의 수산화칼슘을 이용한 전처리공정과 비교하여 전자빔과 황산 전처리가 면 린터의 중합도 미세조정 능력과, 약품사용량의 감소, α -셀룰로오스 함량, 백색도에 어떤 영향을 미치는지에 대해 분석하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 실험 재료

면 섬유는 목화로부터 채취되며, 목화씨에 붙어있는 단섬유를 흔히 린터(linter)라 일컫는다. 씨앗에서 린터섬유를 제거하는 공정이 de-linting 공정이며, 1번째 컷팅 공정에서 얻어진 것을 1st cut linter, 2번째 컷팅에서 얻어진 것을 2nd cut linter 섬유라고 한다.

본 연구에서는 공시 섬유로 한국조폐공사에서 제공받은 중국산의 1st cut linter, 2nd cut linter를 사용하였다.

2.2 실험 방법

2.2.1 무전처리 표백

면 린터를 친환경 용제인 NMMO에 용해하기 위해

Table 1. Bleaching condition (without pretreatment)

Type	Chemicals			Reaction condition		
	NaOH (%)	H ₂ O ₂ (%)	AE440 (%)	Reaching time (min)	Reaction time (min)	Temp. (°C)
A	20	18	5	30	90	100
B	25	18	5			
C	25	22	5			

서는 분자량이 일정 수준 유지되어야 한다. 분자량이 높은 경우 용해도는 떨어지고 반대로 너무 낮으면 재생 섬유 강도가 저하하게 된다. 본 연구에서는 CED 측정방식으로 약 5-10 cPs의 점도를 목표로 실험을 실시하였다. 하지만 NMMO와의 용해조건이 우수하기 위해서는 점도가 5-7 cPs로 범위를 더 좁힐 필요가 있다. 현재 면 린터는 산업적으로 전처리 공정 없이 수산화나트륨과 과산화수소를 이용한 점도조절과 표백을 동시에 실시하고 있다. 목표점도인 약 5-7 cPs까지 도달하기 위한 약품 사용량을 알아보기 위하여 액비 10:1로 Table 1과 같이 표백을 하였다. AE440은 과산화수소의 분해를 방지하며, 계면활성제가 들어있는 약품으로서 한국조폐공사에서 제공받았다.

2.2.2 면 린터 전처리

2.2.2.1 전자빔 전처리

전자빔 처리량은 Table 2에서와 같이 1회 조사 시 2 kGy로 전자빔 가속장치에 통과횟수를 조절하여 8, 10,

Table 2. Condition of E-beam irradiation

Sample	kGy
China 1st cut linter	0, 8, 10, 12, 14
China 2nd cut linter	0, 8, 10, 12, 14

Table 3. Electron beam accelerator specification

Current	1.9 mA
E-beam energy	2.5 Mev
conveyer speed	10 m/min
window-target distance	30 cm
window length & width	150 cm & 7.5 cm

Table 5. Bleaching condition (After pretreatment)

Type	Chemicals			Reaction condition		
	NaOH (%)	H ₂ O ₂ (%)	AE440 (%)	Reaching time (min)	Reaction time (min)	Temp. (°C)
D	8	5	5	30	90	100
E	8	7	5			
F	10	5	5			
G	10	7	5			
H	12	5	5			
I	12	7	5			

Table 4. Condition of sulfuric acid pretreatment

Sample	H ₂ SO ₄ (%)
China 1st cut linter	0, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0
China 2nd cut linter	0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8

12, 14 kGy로 조사하였다. 이와 같은 전자빔 처리량은 예비 실험에 의해 적절한 처리량을 결정한 것이었다. 처리방법은 면 린터를 플라스틱봉지에 채워 넣은 후, 일정한 두께로 만들어 처리하였으며, (주) 이비텍에서 전자빔 처리를 실시하였다.

전자빔 가속장치 사양은 Table 3와 같다.

2.2.2.2 황산 전처리

황산을 이용한 전처리는 면 린터의 표백공정 이전에 실시되었고, Table 4와 같이 황산의 양을 달리하여 10 0°C에서 30분간 실시하였다. 같은 처리 조건하에 2nd cut linter는 1st cut linter보다 예비 실험에서 점도가 낮게 나왔기 때문에 본 실험에서는 2nd cut linter는 1%대신 0.2%로 처리하였다.

2.2.3 면 린터의 표백공정

상기 전자빔과 황산 전처리 후 과산화수소 표백을 실시하였다. 전자빔과 황산으로 각각 전 처리한 면 린터를 액비 10:1로 Table 5와 같은 조건으로 표백처리를 하였다.

2.2.4 특성분석 평가

2.2.4.1 α-셀룰로오스 함량 측정

면 펄프의 α-셀룰로오스 함량은 KS M 7044에 의거하여 측정하였으며, 다음 식을 이용하여 α-셀룰로오스 함량을 계산하였다.

$$\alpha\text{-cellulose}(\%) = \frac{W}{S \times R} \times 100$$

W : 잔류 섬유 건조무게(g)

S : 시료 (g)

R : 함수율

2.2.4.2 점도측정

각 시료의 점도를 평가하기 위하여 전건무게 0.25g의 시료를 0.5% CED (Copper(II)-ethylenediamine complex) 용액에 용해 후 캐논-펜스케 점도계 (Cannon - Fenske)를 이용하여 25±0.1℃의 온도하에 측정하였다. 유하시간을 측정하여 아래 식에 대입하여 점도 값을 산출하였다.

$$V = C \times t \times d$$

V: 용액의 점도 (cPs)

C: 점도계정수

t: 유하시간

d: 용액의 밀도

2.2.4.3 백색도 측정

면 펄프의 백색도 측정은 ISO 2470에 의거하여 측정하였다. 면 펄프의 손상을 최소화하여 펄프 상태인 원료의 백색도를 측정하기 위하여 KS M ISO 3688에 의거하여 갈대기 시험방법을 통해 시트를 제조하여 백색도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 수산화나트륨을 이용한 처리

수산화나트륨으로 전처리 없이 처리한 샘플의 특성 분석을 실시하였다. Table 1의 조건으로 약품처리를 실시하였으며 Type A에서 Type C로 갈수록 약품 첨가량이 늘어나도록 하였다.

Fig. 1에서는 약품에 따라 점도의 변화를 보여주고 있다. 면 린터인 1st와 2nd cut linter는 각각 Type B와 Type C로 처리 시 목표 점도인 5-7 cPs까지 도달하였으며, 사용된 약품양이 증가할수록 점도가 감소하는 경향을 보였다. Fig. 2에서 보여지는 것과 같이 α-셀룰로스 함량은 처리조건에 따라 다르지만 1st와 2nd cut

linter 사이에는 차이를 볼 수 없었다. α-셀룰로스 함량 역시 사용된 약품양이 늘어날수록 저하하였다. 백색도에서 1st와 2nd cut linter는 Type B인 NaOH 25%, H₂O₂ 18%로 표백 시 가장 높았다 (Fig. 3).

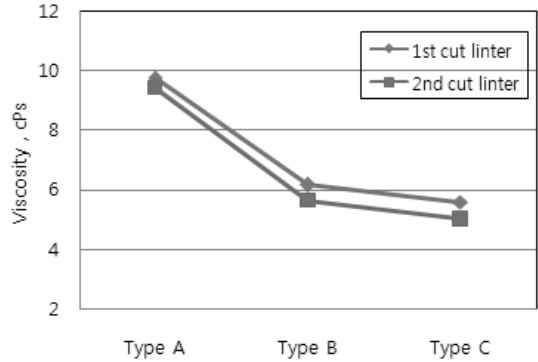


Fig. 1. Viscosity of cotton linters treated NaOH (Refer to Table 1 for sample names).

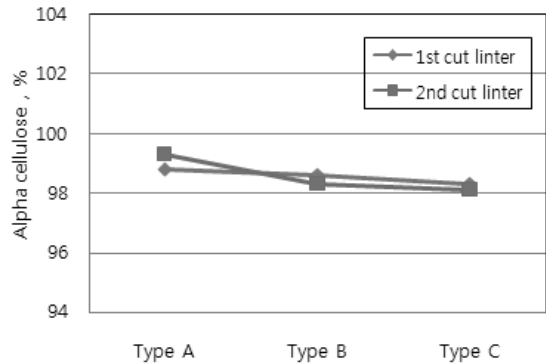


Fig. 2. Viscosity of cotton linters treated NaOH (Refer to Table 1 for sample names).

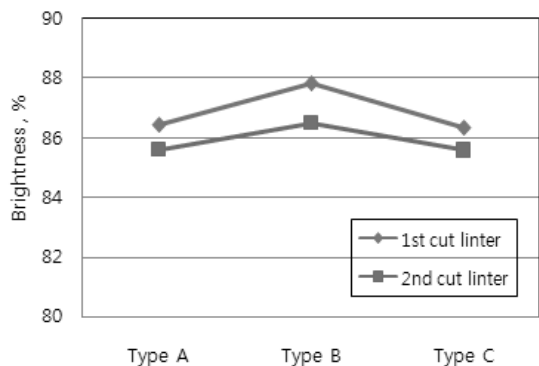


Fig. 3. Brightness of cotton linters treated NaOH (Refer to Table 1 for sample names).

3.2 전자빔 전처리 시 특성변화

Table 1과 Table 5를 비교해 보면, 전자빔 전처리는 수산화나트륨만을 사용한 처리와 비교하여 약품사용량이 현저히 적고, 황산 전처리에 비해서는, 물을 사용하는 전처리공정과 전처리공정 후의 세척공정이 없어서 더 적은 에너지 사용으로도 분자량 조절이 가능한 공정이다. 전자빔 조사 후 1st cut linter, 2nd cut linter를 Table 5와 같은 조건으로 표백을 실시하였다.

Fig. 4-6는 전자빔을 8-14 kGy 에너지로 조사하여 전처리를 실시한 샘플들의 결과들에 대해 보인 것이다. 전자빔 전처리를 실시한 샘플들은 Table 5에 나타

난 Type D로부터 Type I까지 각기 다른 표백처리 공정을 적용하였다. Fig. 4와 Fig. 5에서는 전자빔 전처리 시 점도의 변화를 확인하였다. 면 린터에 8-14 kGy까지 전자빔을 조사하여 점도의 저하를 확인하였다. 전자빔을 14 kGy 에너지로 조사 후 Type I로 표백 시, 점도는 4 cPs까지 떨어졌다. Fig. 6에서는 전자빔의 조사량에 따라 α -셀룰로오스 함량의 변화를 보였는데 전자빔 조사량이 증가할수록 α -셀룰로오스 함량은 다소 감소하였고 특히 2nd cut linter의 감소하는 폭은 변화가 컸다. Fig. 7에서 백색도는 전자빔 조사량보다는, 표백 조건에 따라 백색도가 크게 변하는 것을 확인하였다.

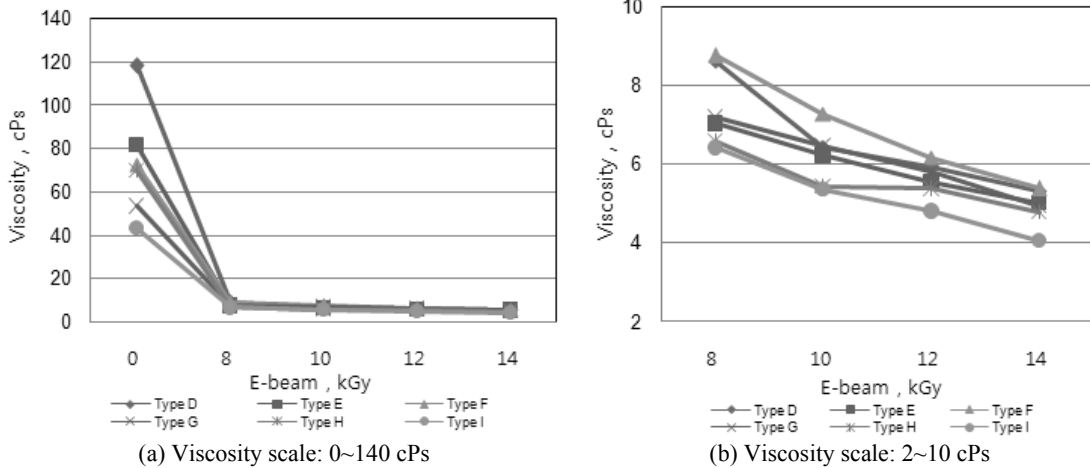


Fig. 4. Viscosity of 1st cut linters (Refer to Table 5 for sample names).

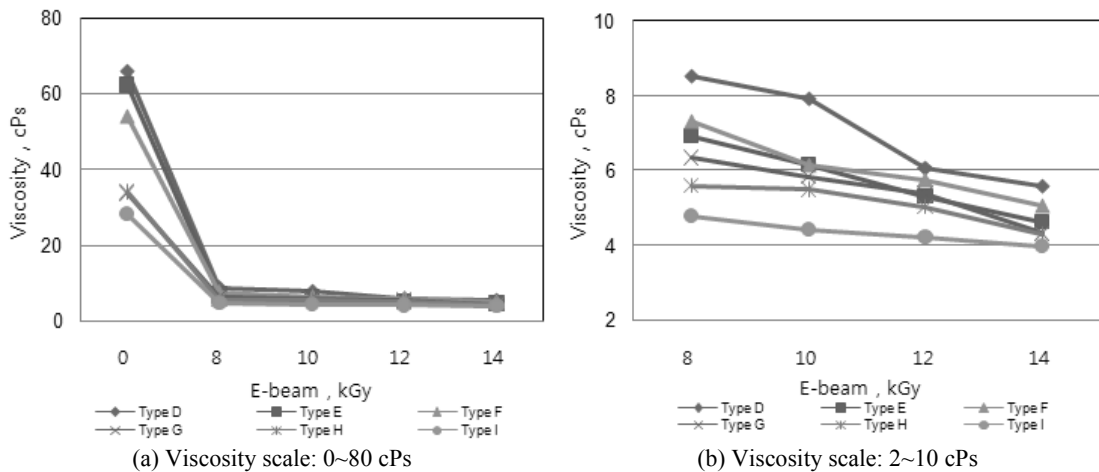


Fig. 5. Viscosity of 2nd cut linters (Refer to Table 5 for sample names).

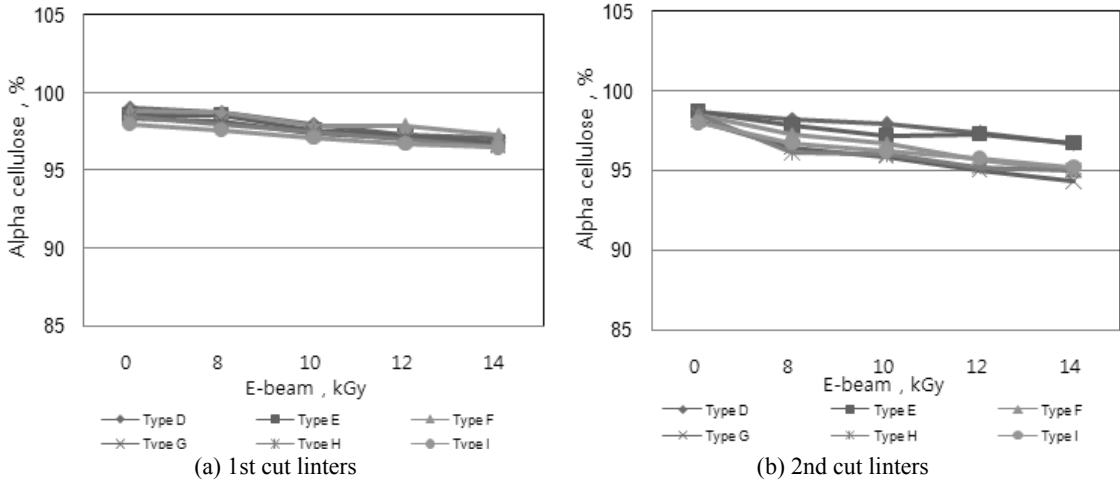


Fig. 6. α -cellulose contents in cotton linters (Refer to Table 5 for sample names).

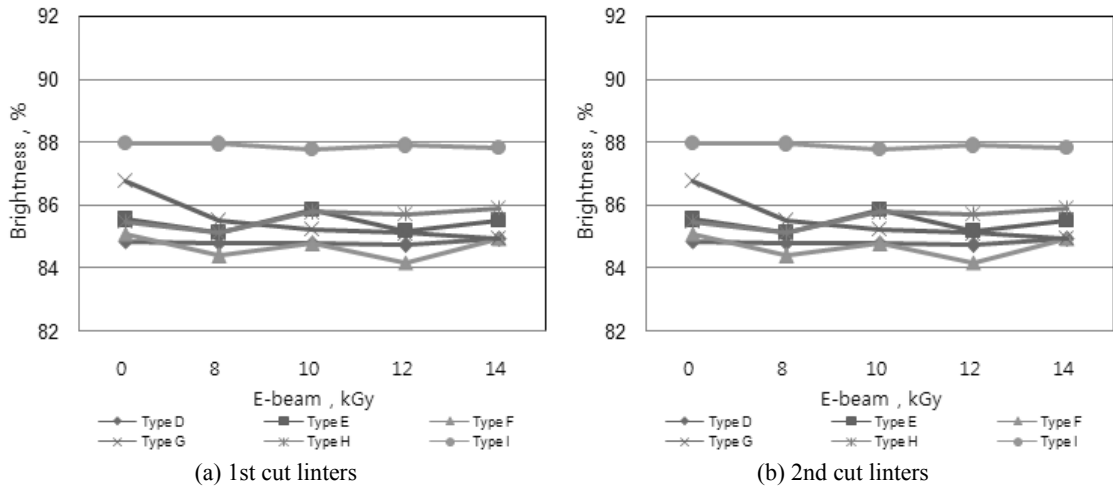


Fig. 7. Brightness of cotton linters (Refer to Table 5 for sample names).

두 면 린터 모두 Type I의 표백조건에서 가장 높은 백색도를 보였고, 전자빔 조사량이 커질수록 백색도가 다소 감소하는 경향을 보였다.

3.3 황산 전처리 시 특성변화

전자빔 전처리와 마찬가지로 Table 5의 조건으로 황산 전처리 후 표백을 실시하였다. Fig. 8에서 확인할 수 있듯이 황산 전처리를 통해 저 농도의 황산으로 분자량 조절이 가능하였다. 황산양이 증가할수록 점도가 떨어지는 정도는 감소하였지만 충분히 목표 점도인 5-7 cPs에 도달할 수 있었다. 또한 황산 전처리는 전처리 시에

세척과정이 있으므로, 불순물의 제거에 탁월하였으며, 이때에 과산화수소를 분해하는 금속이온들이 제거됨으로서 황산의 양이 증가함에 따라 백색도가 향상될 수 있었을 것이다. 그러나 황산의 양이 증가 할수록 α -셀룰로오스 함량이 크게 저하되는 경향을 Fig. 9에서 확인하였다. 이는 산 가수분해에 의해 분자 절단이 이루어지면서 α -셀룰로오스 함량이 저하된 것으로 보인다. Fig. 10은 백색도의 변화를 나타내었는데, 수산화나트륨으로 단독처리나 전자빔처리에 비해서도 월등한 백색도를 나타내었으며, 특히 1st cut linter를 황산 1%로 전처리 한 후, Type I 방식으로 표백 처리했을

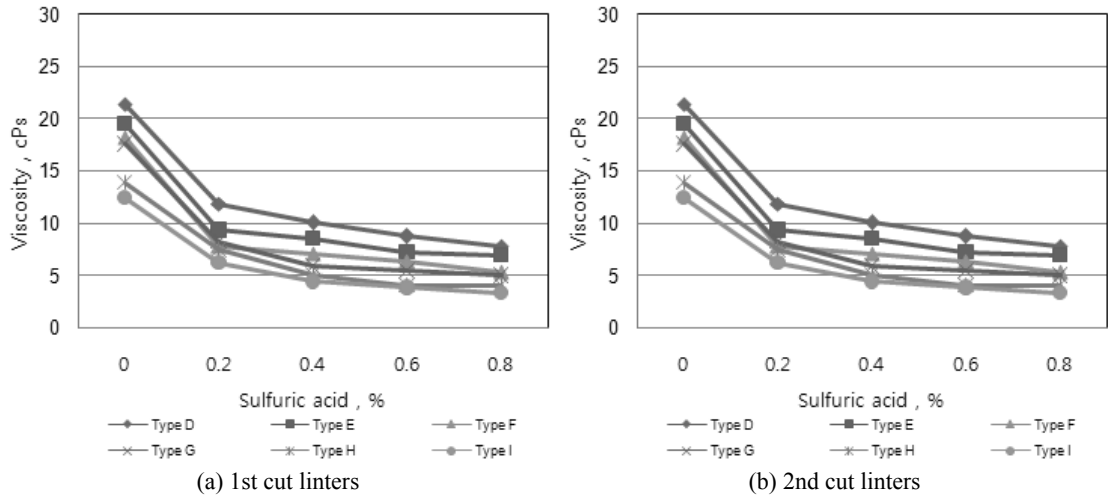


Fig. 8. Viscosity of cotton linters pretreated with sulfuric acid (Refer to Table 5 for sample names).

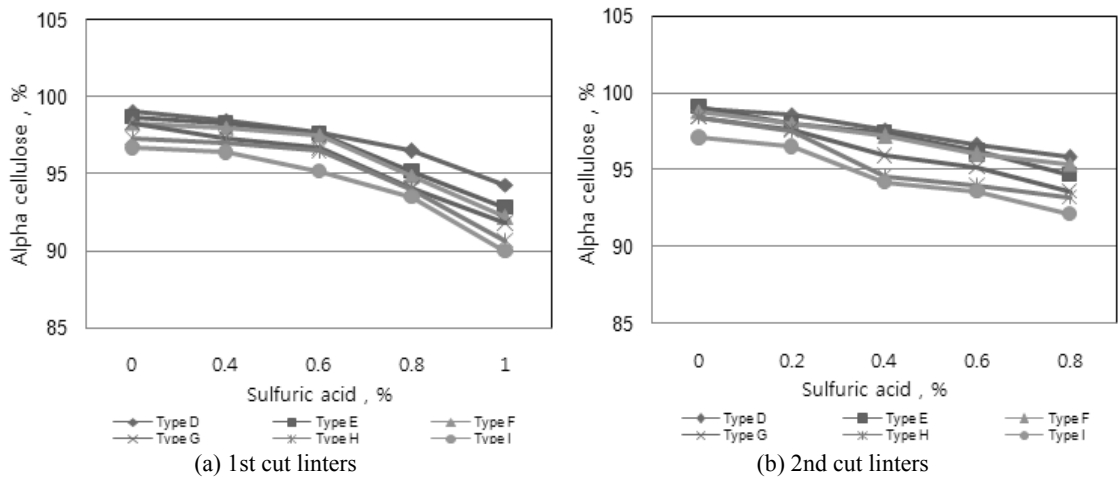


Fig. 9. α -cellulose contents in cotton linters pretreated with sulfuric acid.

때, 92%에 가까운 백색도를 나타냈다.

3.4 수산화나트륨처리와 전자빔, 황산 전처리 따른 특성비교 분석

기존에 수산화나트륨으로 처리한 면 린터와 전처리(전자빔, 황산)후 표백한 면 펄프를 유사점도 하에 특성을 비교하여 Fig. 11과 Fig. 12에 나타냈다. Fig. 11에서는 1st cut linter를 각각 수산화나트륨처리 (Chemicals)와 전자빔 (E-beam) 혹은 황산 (Sulfuric acid) 전처리 후 표백하여 α -셀룰로오스 함량과 백색도를 비교하

였다. α -셀룰로오스 함량에 있어서는 수산화나트륨을 사용한 점도저하법이 가장 우수하였고, 황산 전처리가 가장 낮은 α -셀룰로오스 함량을 나타내었다. 백색도의 경우 황산 전처리가 뚜렷한 백색도의 증가를 가져왔는데, 이는 황산으로 전처리 한 경우, 황산 반응물들을 제거하기 위한 세척공정이 포함되어있으며, 황산 처리에 의한 금속물질의 제거가 과산화수소의 안정성에 기여함으로써 우수한 결과를 나타내었다고 판단되었다. Fig. 12에는 2nd cut linter의 경우를 보였는데, 오히려 1st cut linter 보다 더 뚜렷한 경향을 나타내었다.

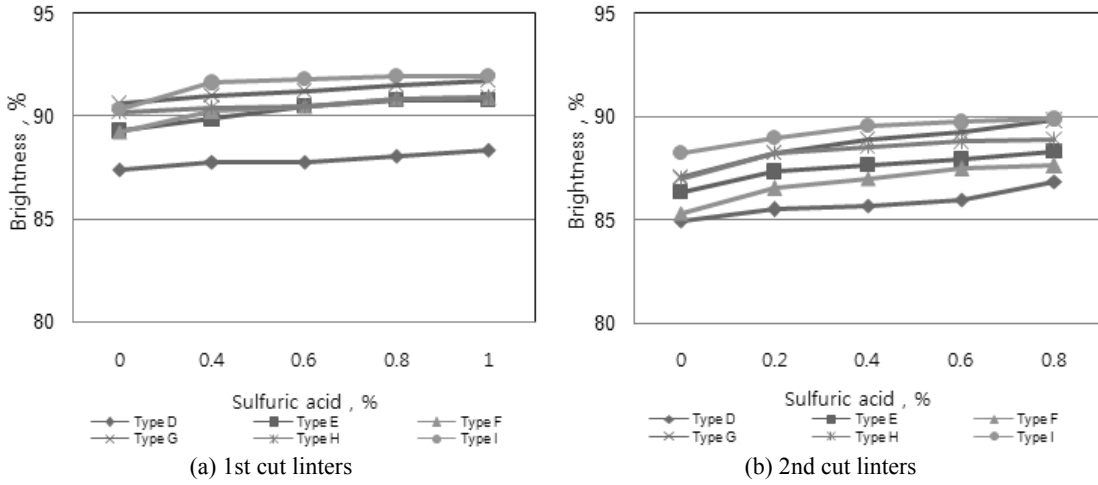


Fig. 10. Brightness of cotton linters pretreated with sulfuric acid (Refer to Table 5 for sample names).

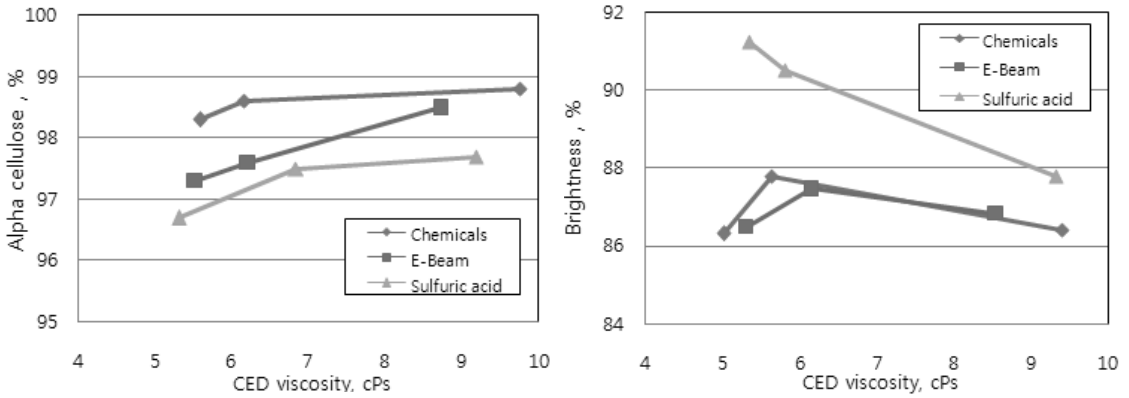


Fig. 11. Comparison of α -cellulose contents in 1st cut linters treated different pretreatment under similar CED viscosity.

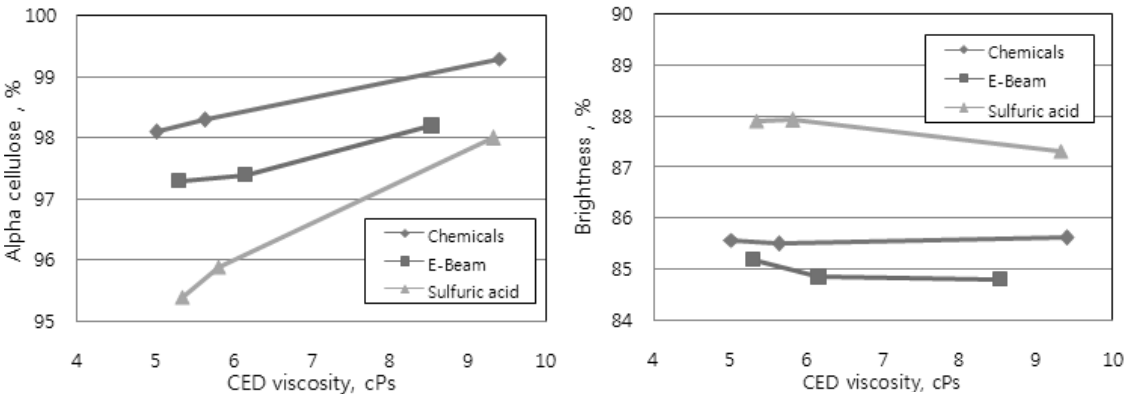


Fig. 12. Comparison of α -cellulose contents in 2nd cut linters treated different pretreatment under similar CED viscosity.

4. 결론

본 연구에서는 방직용 고품질 재생펄프를 제조하기 위해 전처리공정을 통하여 그 방법을 모색하였다. 기존의 수산화나트륨을 이용한 처리 시 목표점도에 도달하기 위해 사용된 약품량은 전자빔과 황산 전처리를 통해 절감할 수 있다는 사실을 보였다. 또한, 전처리 후 표백한 시료의 백색도는 기존 공정으로 처리한 펄프와 비교하여 같거나 더 향상된 것을 확인 할 수 있었다. 방직용 고품질 재생 펄프를 만들기 위한 전자빔과 황산에 의한 전처리는 중합도 미세조정이 용이하고, 약품의 사용량을 현저히 줄이는 효과가 있으며, 백색도면에서 그 개선점을 확인하였지만, α -셀룰로오스 함량이 감소하는 경향을 보이는 것도 확인하였다. 실제 방직용 섬유를 제조하는 공정에서 α -셀룰로오스 함량의 높은 것이 요구되는 상황에서 α -셀룰로오스 함량을 높이며, 중합도 조절이 편리한 공정에 대한 연구가 앞으로 지속적으로 필요하다고 판단된다.

사 사

본 연구는 지식경제부 한국산업기술평가원의 지원을 받아 산업원천기술개발과제 (과제명 : 셀룰로오스 재생섬유용 먼 펄프 개발. 과제번호 10035477)로 수행되었습니다.

Literature Cited

- Kim, G.S., Cellulose and Lyocell fibers, Tech. Trend Report, Korea Institute of Science and Technology Information (2003).
- Paek, H. S., Park, J. S., Jo, S. M., Lee, W. S., and Kim, K. J., The Effects of Conditions of Cellulose/NMMO Solutions (N-Metumorpholine N-Oxide) on Physical Properties of Fibers, Textile Science & Engineering 30(8):569-577 (1993).
- Lee, M. W., Park, D. H., and Seo, Y. B., Comparison of cellulose DP measurements using the CED (Cupriethylene diamine) and NMMO (N-methylmorpholine-N-oxide), J. Korea TAPPI 42(5):62-66 (2010).
- Zhang, W., Okubayashi, S., and Thomas, B., Fibrillation tendency of cellulosic fibers: part3. Effects of alkali pretreatment of lyocell fiber, Carbohydrate Polymers 59(2):173-179 (2005).
- Lee, S., Kim, J. W., and Jin, S. H., The Effect of chemical crosslinking in alkaline solution on fibrillation tendency and dyeability of lyocell fiber, Journal of the Korean Oil Chemists' Society 27(2):168-174 (2010).
- Huong, M. B., Anelise, E., and Thomas, B., Pilling in cellulosic fabrics, Part 2: A study on kinetics of pilling in alkali-treated lyocell fabrics, Journal of Applied Polymer Science 109(6):3696-3703 (2008).
- Dope for spinning lyocell, method for preparing lyocell filament fiber, and lyocell filament fiber prepared therefrom, Korea patent 10-2013-0035738 (2013).
- Park, J. Y., A Study on control of lyocell fibrillation, Doctor's thesis, Ewha Womans University (2006).
- Han, S. O., Seo, Y. B., and Lee, C. H., Degardatration of cellulosic fibers by electron beam irradiation, J. Korea TAPPI 39(5):20-25 (2007).
- Park, J. S., Development of electron beam radiation technology to regulate the molecular weight of cellulosic materials, Master's thesis, Chungnam University (2011).
- Park, D. H., Lee, M. W., Jung, S. Y., and Seo, Y. B., Study of variations of cotton linter pulp characteristics by electron-beam treatment, Proceeding of spring coVnf. of Korea TAPPI, pp.157-167 (2011).
- Seo, Y. B., Lee, M. W., Park, D. H., and Park, H. J., Use of a Low-Energy Electron Beam for Degree of Polymerization Control of Cotton Linter, Industrial & Engineering Chemistry Research 52(2):692-695 (2013).
- Lee, S. K., The effect of acid treatment on the removal of metal ions and the improvement on the brightness of pulp during hydrogen peroxide bleaching, Master's thesis, Korea University (2004).
- Reese, E. T., Segal, L., and Tripp, V. W., The effect of cellulase on the degree of polymerization of cellulose and hydrocellulose, Textile Research Journal 27(8): 625-632 (1957).