

## Propyl gallate가 NMMO계에서 제조된 셀룰로오스 섬유의 물성에 미치는 영향

이 수<sup>†</sup> · 이상원 · <sup>1</sup>이향렬

창원대학교 화공시스템공학과, <sup>1</sup>충주대학교 보건생명대학 바이오산업학과  
(2010년 10월 15일 접수 ; 2010년 12월 9일 채택)

### Effect of propyl gallate on the properties of regenerated cellulose fiber spun from NMMO dope system

Soo Lee<sup>†</sup> · Sangwon Lee · <sup>1</sup>Hyang-Yeol Lee

*Department of Chemical Engineering, Changwon National University, Korea*

<sup>1</sup>*Department of Biotechnology, Chungju National University, Korea*

*(Received October 15, 2010 ; Accepted December 9, 2010)*

**Abstract :** Regenerated cellulose fibers were prepared from three pulps containing different degree of polymerization(DP) and  $\alpha$ -cellulose contents by dry-jet wet spinning technique with cellulose dope in *N*-methylmorpholin *N*-oxide (NMMO). The effect of antioxidant, *n*-propyl gallate (PG) on the properties of different regenerated celluloses was studied using X-ray diffraction, copper number calculation, and viscometry. The degradation of regenerated cellulose from pulp containing higher DP and lower  $\alpha$ -cellulose content was occurred more seriously. The tensile strength and initial modulus of regenerated cellulose fiber obtained from NMMO dope with PG were higher than those of fiber obtained from NMMO dope without PG. All fibers showed the round shape cross section and typical cellulose II crystalline structure.

*Keywords :* cellulose fiber, S-25R, V60, TR244, PG, NMMO

### 1. 서론

셀룰로오스계 신인건인 라이오셀의 개발은 셀룰로오스를 여러 가지 tertiary amine oxide로 녹일 수 있는 방법에 대한 최초의 특허인 Granacher와 Sallmann의 특허로부터 시작되었다.[1]

1969년 Eastman Kodak사가 용매로

*N*-methylmorpholine-*N*-oxide (NMMO)를 적용하고 특허화하면서 시작되었으며, 1976년 Enka의 C.C McCoursley 등은 혁신적인 인건 제조공법 공정을 개발하였다. 이 NMMO 공정은 단지 셀룰로오스와 물, NMMO 만을 사용하여 방사용액을 제조하고 섬유화 하는 용매방사법으로 새로운 공법일 뿐만 아니라 전혀 새로운 물성을 갖는 섬유를 얻는 방법으로 평가되었고 이후에 특허권이 Lenzing사와 Courtaulds사에 각각 라이선싱되어 공업화에 박차가 가해

<sup>†</sup>주저자 (E-mail : slee@changwon.ac.kr)

졌으며, 1992년에 Courtaulds사가 세계 최초로 18만톤/년 규모의 생산규모를 갖추고 “Tencel”이란 상품명으로 상업생산을 시작하였다. 또한, 오스트리아의 Lenzing사도 1997년부터 Heiligenkreuz에서 12만톤/년 규모로 생산을 시작하여 “Lenzing Lyocell”이란 상품명으로 본격 판매 중에 있다[2]. 국내에서는 1994년부터 한일합섬과 KIST에서 섬유 개발 연구를 시작으로 여러 업체에서 경쟁적으로 상업화를 진행시키고 있다. 그러나, 펄프의 종류 및 용해과정에서 발생하는 분자량 감소에 따른 섬유의 물성에 관하여는 공개된 자료가 극히 드물다[3-4].

셀룰로오스 용해 과정에서의 중합도의 감소와 방사 후 섬유의 물성에 많은 영향을 미치는 것으로 셀룰로오스 펄프의 중합도와  $\alpha$ -cellulose의 함유량 등 여러 가지 요인이 있으며, 현재까지 셀룰로오스의 용해 및 중합도[5]와 산화방지제에 관한 연구[6-7] 등이 보고되었으나 복잡적이고 다양하지 못하여 본 실험에서는 중합도와  $\alpha$ -cellulose의 함량이 최종 섬유에 미치는 영향을 알아 보기 위하여 3종의 서로 다른 셀룰로오스 펄프를 선정하여 산화방지제인 *n*-propyl gallate(PG)의 유무 조건에서 제조된 섬유의 특성을 조사하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 재료 및 시약

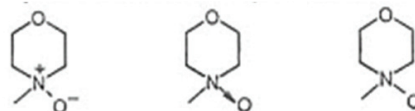
본 실험에 사용되어진 셀룰로오스 펄프는 V60, TR922, S-25R을 65°C에서 48시간 건조 후 사용하였다. 자세한 사항은 Table 1에 명시하였다.

Table 1. Properties of cellulose pulps.

Pulp	DP	$\alpha$ -cellulose	Manufacturer
V60	890	94.7%	Buckeye Co.
TR922	950	88.0%	Weyerhaeuser Co.
S-25R	1103	93.5%	Sappi Limited

셀룰로오스의 용매는 50% NMMO(BASF사)를 87%로 농축하여 사용하였다. 산화방지제로 사용된 PG는 미국 Aldrich사의 시약을 사용하

였다.



Scheme 1. Chemical structure of NMMO.

Copper number(CN) 측정에 사용된 시약으로는 동양화학의 sodium bicarbonate, sodium sulfate (anhydrous) 1급시약을 정제하지 않고 사용하였다. Ferroin 지시약은 알려진 방법으로 직접 제조하여 사용하였다[8].

### 2.2. 셀룰로오스 방사용액의 제조

원액농도에 따라 계산된 양의 셀룰로오스와 NMMO 1수화물을 고속분쇄기를 사용하여 premixing 한 후 110°C에서 각각 30, 60, 120분 동안 교반시켜 완전히 용해시켰다. 교반은 10분 간격으로 0 rpm에서 600 rpm으로 변화시키면서 수행하였다.

셀룰로오스 용해 중의 특성 변화를 측정하기 위하여 저온에서 응고된 solid dope를 고속분쇄기를 사용하여 분쇄하고 35 mesh의 sieve를 통과한 샘플을 증류수에 분산한 후 여과하고, 60°C 진공오븐에서 3일간 건조시켜 분석용 재생 셀룰로오스 펄프를 얻었다.

### 2.3. 점도의 측정

점도 측정용 셀룰로오스 용액은 V60 펄프와 NMMO를 120°C에서 교반하여 6%의 농도가 되게 하였으며 산화방지제인 PG를 용액의 전체 무게에 대하여 1% 첨가하여 용액을 제조하여 CP-52 spindle을 사용하여 Cone-plate 점도계(Brookfield사, DV-II+)로 shear rate별로 측정하였다.

### 2.4. Copper number 측정

알려진 방법으로 건조된 재생셀룰로오스 샘플을 농도를 알고 있는 황산세륨암모늄 용액으로 적정하여 CN을 계산하였다[9].

### 2.5. 셀룰로오스 용액의 방사

방사장치로는 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 온도조절장치가 연결된 mini spinning machine을 사용하였다.

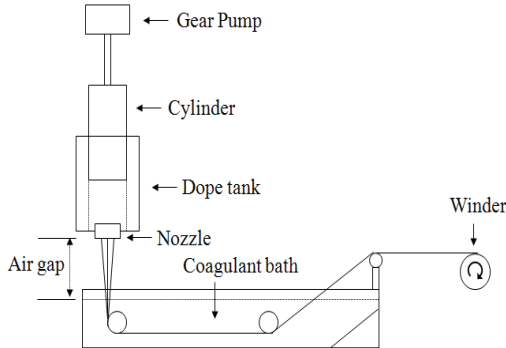


Fig. 1. Schematic diagram of dry-jet/wet spinning.

방사방법은 dry-jet/wet spinning 법으로 nozzle과 응고조 사이에 일정한 공기층을 두었다[10].

방사용액 내의 이물질은 방사장치 내부의 filter로 여과하였으며 방사된 시료는 5회 수세하여 60°C 진공오븐에서 24시간 진공 건조시켰다. 자세한 방사조건은 Table 2에 나타내었다.

Table 2. Dry-jet spinning conditions for cellulose fiber production.

• Dope concentration	: 13.0 wt%
• Spinning condition	
nozzle: 26hole, D= 0.22 mm, L/D= 4	
temperature: 110°C	
winding speed: 70 m/min	
air-gap distance: 10 cm	
coagulant: water	

## 2.6. 중합도 측정

0.5M - Cupriethylene diamine hydroxide 용액으로 펄프를 용해한 후 25°C에서 점도관 (Cannon Fenske No. 100 540L)을 이용하여 구한 고유점도 값으로부터 다음의 Mark-Houwink식에 따라 계산하였다[11].

$$[\eta] = 0.98 \times 10^{-2} DP^{0.9}$$

## 2.7. 섬유의 물성 측정

인장물성은 Orientec사의 Tensilon(AR-6000)을 사용하여 실온에서 측정하였다. 시료인 섬유의 길이는 25 mm로 하고 초기하중은 100 g, 인장속도는 20 mm/min, chart speed는 200 mm/min으로 설정하여 측정하였다. 8개 이상의 시료를 측정하여 평균값을 구하였다.

## 2.8. SEM에 의한 형태 관찰

연신사의 단면과 측면의 morphology는 Jeol사의 주사전자현미경(SEM, JSM 6400)을 이용하여 관찰하였다. 이 때 시편은 에폭시 수지로 코팅하여 제조하였다.

## 2.9. X-선 회절분석

섬유분말을 WAXD (Rigaku사, X-ray diffractometer)을 이용하여 2θ를 5°에서 35° 범위까지 Ni 필터로 여과한 CuK<sub>α</sub>선을 이용하여 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. Pulp 종류에 따른 방사원액의 점도

Fig. 2는 V60 6%의 농도를 갖는 셀룰로오스 용액의 shear rate에 대한 점도의 변화를 각각의 용해시간에 따라 나타낸 것이다.

Fig. 3에는 산화방지제인 PG 첨가 시 shear rate에 대한 점도의 변화를 용해 시간에 따라 나타내었다. 전반적으로 shear rate와 용해시간이 증가할수록 점도가 감소하는 경향을 잘 보여주고 있다.

일반적으로 고분자 용액에서 pulp의 중합도가 높을수록, 용액의 온도가 낮을수록, 용액 내 셀룰로오스 농도가 높을수록 점도는 증가한다 [12-13]. 그리고 점도가 너무 낮으면 단사가 발생하여 섬유로 제조할 수 없고, 너무 높은 점도를 가지면 용액의 흐름이 원활하지 못해 방사하기가 힘들어진다. 점성 거동의 이러한 경향은 용해시간의 증가에 따른 셀룰로오스 분자의 산화성 열분해에 의한 분자량 저하가 점도 감소의 원인으로 보인다.

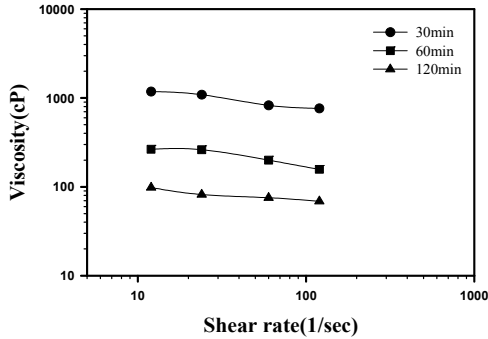


Fig. 2. Effect of shear rate on the viscosity of V60/NMMO solution.

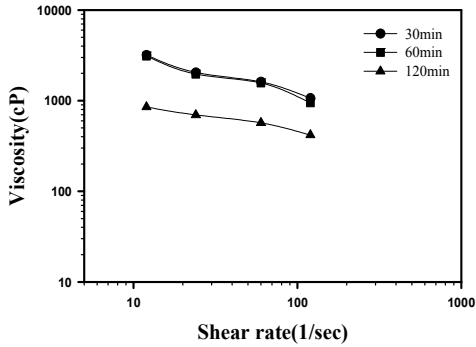


Fig. 3. Effect of shear rate on the viscosity of V60/NMMO solution with 1.0% PG.

Fig. 2와 Fig. 3을 비교해보면 PG가 첨가된 용액에서 용해시간이 120분에서의 점도가 산화방지제가 첨가되지 않은 용액에서 용해시간이 60분에서의 점도보다 높게 나타났고 30분에서의 점도보다 조금 낮은 점도를 나타내었다.

### 3.2. Pulp 종류에 따른 재생 셀룰로오스의 중합도의 변화

중합도와  $\alpha$ -cellulose의 함량의 상관 관계를 보기 위하여 3종의 셀룰로오스 pulp로 실험을 수행하였다.

Fig. 4는 용해시간과 PG의 첨가 유무에 따른 세 종류의 셀룰로오스 펄프의 중합도 변화를 나타낸 것이다. 재생 셀룰로오스 펄프의 중합도는 PG의 첨가 유무와 수중에 관계없이 초기 30

분에서는 크게 저하되나 용해시간이 증가함에 따라 PG를 첨가하였을 경우에는 저하의 폭이 줄어들며 첨가하지 않은 경우는 용해시간이 증가함에 따라 중합도 역시 감소하였다.

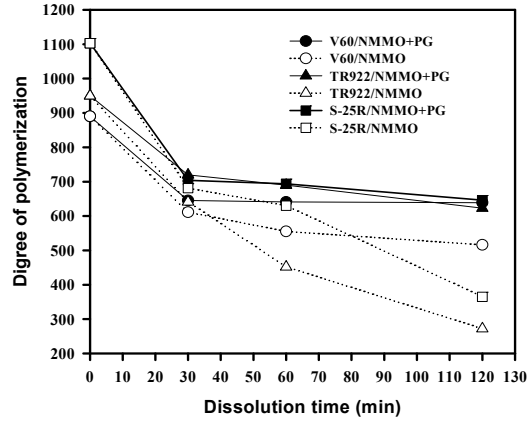


Fig. 4. DPs of regenerated celluloses from different pulps at various dissolution times (110°C).

$\alpha$ -cellulose의 함유량의 관점에서 보았을 때 함유량이 가장 높은 V60의 중합도 감소가 가장 적었으며  $\alpha$ -cellulose의 함유량이 가장 적은 TR922 펄프의 경우가 DP = 950에서 DP = 720(PG 첨가의 경우) 및 DP = 641(PG 무첨가의 경우)로 중합도의 감소가 가장 심하였으며,  $\alpha$ -cellulose의 함유량이 가장 높은 V60 펄프(DP = 890)의 경우 110°C에서 0.5시간 용해반응으로 각기 DP = 632(PG 첨가의 경우), DP=611 (PG 무첨가의 경우)로 떨어져 중합도 감소율이 가장 낮았으며 PG를 첨가한 경우 30분 이상의 용해반응이 진행되어도 DP의 감소를 거의 볼 수 없었다. 어느 펄프의 경우나, PG를 첨가하지 않은 펄프로는 안정된 방사 원액을 제조하기는 힘들 것으로 판단된다. 따라서 우수한 물성의 섬유를 제조하기 위해서는  $\alpha$ -cellulose의 함유량이 높은 고순도의 펄프와 PG를 사용하여야 한다고 판단된다.

### 3.3 재생 Cellulose의 Copper Number

CN은 Fig. 5에 나타낸 바와 같이 모든 펄프의 경우 용해시간이 증가함에 따라 그 값도 증가하였으며, 또한 PG가 첨가되지 않은 쪽이 더 많이 증가하였다. 이것은 산화가 진행될수록 셀

룰로오스의 분해가 보다 많이 일어나 carboxylic acid group이 증가하여 CN이 증가하기 때문이다.

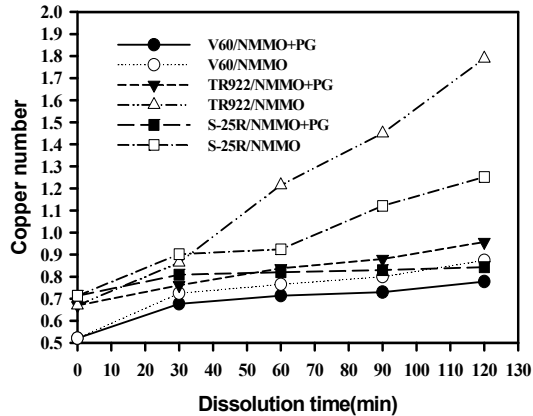


Fig. 5. CNs of regenerated celluloses from different pulps at various dissolution times (110°C).

S25-R과 TR922 펄프의 경우는 용해시간이 길어질수록, 또한 PG를 첨가하지 않은 쪽이 PG를 첨가한 쪽보다 CN이 급격히 증가하였다. 반면, V60 펄프의 경우 S25-R 및 TR922 펄프의 경우와 달리 용해시간 30분에서는 CN이 증가하였으나 그 이후는 매우 느리게 증가하였다. 결과적으로, 본 실험에서는 TR922와 S25-R 펄프에서 copper number의 뚜렷한 증가는 Fig. 4에 나타난 DP의 저하의 결과와 잘 일치하나, copper number의 증가가 직접적으로 DP의 변화와 언제나 일치하는 것은 아니다.

### 3.4 섬유의 물성

고분자 용액으로부터 방사하여 제조된 섬유의 기계적 물성에 영향을 미치는 것으로 방사 속도, 응고욕조의 온도, 조성 및 체류시간, air-gab의 거리, 고분자 용액의 농도, 고분자의 중합도 등 여러 가지 요인이 있으나, 본 실험에서는 산화방지제 종류 및 유무에서 오는 차이를 알아보기 위해 위의 여러 요인들을 고정하여 실험하였으며, Table 3에서 산화방지제를 첨가한 경우와 첨가하지 않은 경우의 섬유의 인장강도 및 신도, 그리고 초기 탄성률을 나타내었다. 초기탄성률은 산화방지제가 첨가된 방사 용액으로부터 얻은 섬유가 약 10% 높았다.

Table 3. Properties of cellulose fibers prepared by dry-jet/wet spinning at dry state.

Dope	Denier	Tenacity (g/d)	Elongation (%)	Initial modulus (g/d)
V60/NMMO (13/87%)	3.01	4.52	9.66	148.81
V60/NMMO/PG (13/86.9/0.1%)	2.99	5.64	8.54	159.87

### 3.5 섬유의 단면 및 표면 형태

Fig. 6은 주사전자현미경으로 관찰한 섬유 표면의 모습이다. 산화방지제의 첨가 유무와 종류에 관계없이 NMMO계 셀룰로오스 섬유의 일반적인 모습을 보여주고 있다.

Fig. 7은 섬유의 단면을 나타낸 사진으로 산화방지제가 들어가지 않은 a)의 경우 그 형태가 원형 및 타원형을 이루는 경향을 보이고 공극이 비교적 크며, PG가 첨가된 b)의 경우 그 형태가 원형을 이루고 있으며 공극이 가장 작다.

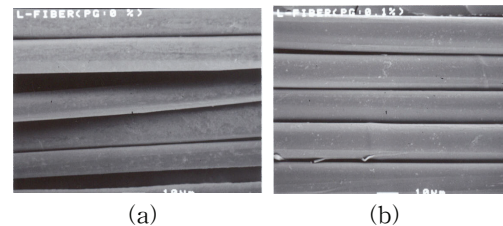


Fig. 6. SEM micrographs of surface of V60 fibers; (a) without antioxidant, and (b) with PG.

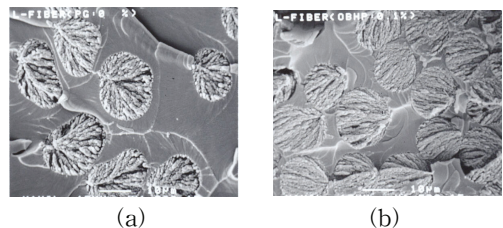


Fig. 7. SEM micrographs of cross sections of V60 fibers; (a) without antioxidant, and (b) with PG.

기존의 비스코스 레이온의 단면 형태가 톱니 모양인 것에 비해, 단면 형태가 원형인 것은 NMMO계 셀룰로오스 섬유 특징으로서 산화방지제의 첨가여부에 관계없이 원형을 나타내고 있다.

### 3.6. X-선 회절

일반적으로 천연 셀룰로오스는 셀룰로오스 I의 구조를 갖고 재생 셀룰로오스 섬유의 경우는 셀룰로오스 II의 형태를 갖는 것으로 알려져 있다.

셀룰로오스의 결정구조에 관한 연구는 Nishigawa와 Ono[14]의 X-선 회절 연구에서 시작되었으며, 지금도 천연 셀룰로오스의 결정단위에 관한 많은 연구가 진행되고 있다 [15-16].

Fig. 8은 V60 펄프와 본 실험에서 제조한 NMMO계 셀룰로오스 섬유의 X-선 회절결과를 나타낸 것이다.

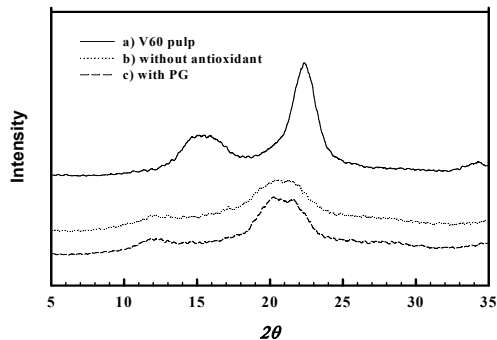


Fig. 8. Wide angle x-ray diffraction patterns: (a) V60 pulp, (b) regenerated cellulose from NMMO without PG, and (c) regenerated cellulose from NMMO with PG.

셀룰로오스 I 구조를 가질 때  $2\theta$ 에서  $14.6^\circ$ 와  $16.4^\circ$  및  $22.6^\circ$ 에서 회절 peak가 나타나며, 셀룰로오스 II 구조는  $12.0^\circ$ 와  $20.0^\circ$  및  $21.5^\circ$ 에서 회절 peak가 나타난다. 본 실험에서 얻은 재생셀룰로오스 섬유도 셀룰로오스 II 구조를 보이며 이는 NMMO계에서의 최근의 연구 결과와도 잘 일치하고 있다[17].

## 4. 결론

NMMO에 녹인  $\alpha$ -셀룰로오스 함량이 다른 3종의 셀룰로오스 방사용액의 특성과 이로부터 제조된 섬유의 물성에 관한 연구 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 중합도 측정으로부터 펄프의 중합도가 높을수록,  $\alpha$ -cellulose 함량이 낮을수록 중합도 감소는 심각하게 발생하였다.
2. 산화방지효과가 우수하다고 판단되는 PG가 첨가된 방사용액에서 얻은 재생 셀룰로오스 섬유의 인장강도 및 초기 탄성계수는 비첨가의 경우에 비해 증가하였으며, 신도면에서는 감소하는 경향을 보였다.
3. 재생 셀룰로오스 섬유의 단면은 원형 형태에 가까우며 산화방지제로 PG를 사용한 경우에도 동일한 형태를 나타내었다.
4. X선 회절 결과에서는 재생 셀룰로오스 섬유는 전형적인 셀룰로오스 II 구조를 나타내었다.

## 참고문헌

1. Granacher and R. Sallmann, Cellulose solutions and process of making same. USP 2,179,181 (1939).
2. K. S. Kim, Lyocell fiber and NMMO. /www.knitcenter.re.kr.
3. Eichinger, D.; Eibl, M. Lenzing Lyocell - an interesting cellulose fiber for the textile industry, *Chemical Fibers International*, **46**(1), 28-30 (1996).
4. M. Nicolai, A. Nechwatal, and K. P. Mieck, Textile Crosslinking Reactions to Reduce the Fibrillation Tendency of Lyocell Fibers, *Text. Res. J.*, **66**, 575- 580 (1996).
5. H. Chanzy, S. Nawrot, A. Peguy, and P. Smith, Phase behavior of the quasiternary system NMMO, water, and cellulose, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. ED.*, **20**, 1909-1924 (1982).

6. P. Navard and J. M. Haudin. Spinning of a cellulose NMMO solution, *Polym. Proc. Eng.*, **3**, 291-301 (1985).
7. D. B. Kim, W. S. Lee, S. M. Jo, and Y. M.O Lee, Byoung Chul Kim, Physical properties of lyocell fibers spun from different solution-dope phases, *J. Appl. Polym. Sci.*, **83**(5), 981 - 989 (2002).
8. Lawrence L. Stookey, U. S. Patent Re30,888, Ferroin Reagent (1982).
9. "Methods in Carbohydrate Chemistry" Volume III, Cellulose, Academic Press, New York, pp. 43-48, 1963.
10. S. A. Mortimer, and A. A. Pecuy, The Influence of Air-Gap Conditions on the Structure Formation of Lyocell Fibers, *J. Appl. Polym. Sci.*, **60**, 1747- 1756 (1996).
11. C. C. McCorsley III, Process for making amine oxide solution of cellulose, US Patent 4,144,080 (1979).
12. A. Potthast, T. Rosenau, P. Kosma, N. Scheloski, and T. Baldinger, Thermal Reactions of NMMO: A general method for separation and quantification of NMMO and Its main degradation products NMMO and morpholine by CE, *Holzforschung*, **54**(6), 641-646 (2000).
13. J. J. Suol, J. Saurina, F. Carrasco, X. Colom, and F. Carrillo, Thermal degradation of lyocell, Modal and viscose fibers under aggressive condition. *J. Thermal Analysis and Calorimetry*, **87**(1), 41 - 44 (2007).
14. S. Nishikawa, and S. Ono, *Proc. of the Tokyo Mathematico-Physical Soc. 2nd Series*, **7**, 131 (1931).
15. X. Colom and F. Carrillo, Crystallinity changes in lyocell and viscose-type fibres by caustic treatment, *Eur. Polym. J.* **38**, 2225 - 2230 (2002).
16. J. T. Bonarski, and Wieslaw Olek, Preferred crystallographic orientation in mature and juvenile wood. *Zeitschrift für Kristallographie: Vol. 222, Issue 3-4 State of the Art of Powder Diffraction*, pp. 199-203 (2007).
17. H. Zhao, J. H. Kwak, Y. Wang, J. A. Franz, J. M. White, and J. E. Holladay, Interactions between cellulose and NMMO, *Carbohydrate Polymers*, **67**(1), 97-103 (2007).