

표면가수분해된 셀룰로오스 아세테이트 섬유의 제조 및 LCD 러빙포로의 응용

김현선 · 김영호[†]

송실대학교 유기신소재 · 파이버공학과
(2012년 8월 3일 접수, 2012년 8월 30일 수정, 2012년 9월 10일 채택)

Preparation of Surface-Hydrolyzed Cellulose Acetate Fibers and Their Applications to LCD Rubbing Cloth

Hyun-Sun Kim and Young Ho Kim[†]

Department of Organic Materials and Fiber Engineering, Soongsil University, Seoul 156-743, Korea
(Received August 3, 2012; Revised August 30, 2012; Accepted September 10, 2012)

초록: 셀룰로오스 아세테이트(CA) 섬유를 Na₂CO₃ 용액으로 가수분해하여 탈아세테이트 반응시키면 레이온 섬유로 전환된다. 이때 처리조건을 조절함으로써 표면만 가수분해시켜, 표면은 레이온 성분이고 내부는 CA 성분으로 된 sheath-core형 표면가수분해 CA(SH-CA) 섬유를 얻었다. 시료들의 가수분해는 FTIR 스펙트럼 및 WAXD 패턴으로 분석하였으며, CA 성분을 아세톤으로 용출시킨 시료들의 SEM 사진으로부터 sheath-core 구조를 확인하였다. 이 sheath-core 형태의 SH-CA 섬유로 된 벨벳 직물을 사용하여, 액정디스플레이(LCD)용 폴리이미드 배향막을 러빙시키고 편광 FTIR 스펙트럼으로 분석하여 이 SH-CA 섬유 벨벳직물이 LCD용 러빙포로 사용될 수 있음을 확인하였다.

Abstract: Partially hydrolyzed cellulose acetate (CA) fibers were prepared by treating CA fibers in aqueous Na₂CO₃ solutions of various concentrations. The deacetylation of CA fibers was confirmed through FTIR spectra and WAXD patterns. The hydrolysis was confined to the surface part of the CA fiber by controlling the treatment conditions. The resultant fibers had a sheath-core structure with a sheath component of regenerated cellulose and a core of non-hydrolyzed cellulose acetate. The SEM images of the surface-hydrolyzed CA fibers, the core of which was dissolved out using acetone as the solvent, showed that the sheath thickness increased with increasing alkaline concentration, indicating an increase in the hydrolyzed fiber, i.e., regenerated cellulose. Polarized FTIR analysis of the polyimide film rubbed with velvet fabrics of surface-hydrolyzed CA fibers showed that polyimide molecules were preferentially oriented to the rubbing direction.

Keywords: cellulose acetate, fiber, surface hydrolysis, sheath-core structure, rubbing cloth.

서 론

Thin film transistor(TFT)-liquid crystal display(LCD)를 포함하는 대부분의 LCD는 균일하고 일정한 방향으로의 액정 배향이 필수 조건이다. 액정의 분자 배열은 계면효과와 전기장과 같은 외부적 요인에 의해 변화한다. 계면효과에 의해서 액정 분자의 배열상태를 규제하는 것을 액정배향이라고 하는데, 이같은 액정배향은 이방성을 띠는 배향막을 이용하여 배향막 표면에서 액정배향을 유도하여 얻을 수 있다.¹ 실제 공정에서는 면이나 레이온 등의 천(러빙포)으로 일정하게 한 방향으로 러빙한 폴리이미드(PI) 박막이 이러한 액정 배향막으

로 이용되고 있다.¹⁻⁴ PI는 다른 유기 고분자 재료에 비해 가공성, 화학적 안정성, 배향력, 러빙성 등이 우수하여 액정 배향막으로 널리 사용되고 있다. 액정 분자를 균일하게 배향시키기 위해서는 PI 배향막의 형성만으로는 불가능하며, 배향막에 이방성을 부여하기 위한 별도의 배향처리가 필요하다.

배향처리 방법으로는 러빙포를 이용하여 PI 배향막을 일정한 방향으로 문지르는 러빙법이 주로 이용되는데, 이는 배향막이 코팅된 유리나 투명전극 기판 위를 부드러운 벨벳천을 사용하여 힘과 속도를 일정하게 하면서 일정한 방향으로 기계적으로 마찰시켜 수평배향이 이루어지게 하는 방법이다.⁵ 이러한 PI 배향막 러빙에 사용되는 러빙포 소재로는 레이온 러빙포와 면, 나일론 러빙포가 있다. 그 중에서 나일론 러빙포는 러빙에 의한 마찰대전압이 높아 TFT 단락을 일으키는 단점이 있고, 낮은 배향 규제력 때문에 배향 얼룩이 나타나

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: ssyhkim@ssu.ac.kr

기 쉬워 거의 사용되지 않는다. 또한 면 러빙포는 품질 불균일, 낙모, 면 린터 이물질로 인한 러빙 공정의 불균일 등의 단점이 있다. 레이온 러빙포는 면 러빙포에 비해 배향규제력이 낮고 피브릴 발생이 약간 많다는 단점이 있으나, 섬유의 균제도가 우수하고 고밀도 러빙포를 제공할 수 있다는 장점이 있다. 이같은 장단점으로 인해 레이온 러빙포와 면 러빙포는 LCD 제조업체 별로 품목에 따라 선택적으로 채용되고 있으나, 그 중에서 주로 레이온 러빙포가 사용되고 있다. 그러나 레이온 러빙포는 반복적인 러빙 공정에 충분한 내구성을 갖지 못한다는 단점이 있으며, 레이온 러빙포는 일본 업체에 의해 독점적으로 공급되고 있어 국내 업체들의 경우 독점사의 상황에 따라 공급 문제가 발생할 수 있다.

한편, 셀룰로오스 아세테이트(CA) 섬유를 알칼리로 가수분해시키면 레이온으로 전환되는데,^{6,8} 이때 반응 알칼리옥의 농도와 처리 조건을 적절히 조절하면 CA 섬유의 표면 부분만 탈아세테이트화시킬 수 있다. 이 경우 섬유 내부는 CA로 열가소성이면서 소수성을 나타내고, 표면은 친수성 레이온인 sheath-core 구조의 섬유로 된다. 이와 같이 표면 가수분해된 CA(surface-hydrolyzed cellulose acetate, SH-CA) 섬유로 이루어진 러빙포는 core 성분의 CA에 의해 적합한 내구성과 습윤, 형태안정성을 가지면서, sheath 성분인 레이온에 의해 레이온 러빙포와 같은 러빙 효과를 낼 것으로 기대된다. 또 100% CA 섬유로 된 러빙포에 비해 낮은 마찰대전압을 가질 것으로 기대된다.

본 연구에서는 이러한 점들을 고려하여 먼저 CA 섬유로 벨벳 제품을 만든 뒤, 이 CA 벨벳 직물을 후처리에 의해 가수분해시켜 구성 섬유를 SH-CA 섬유로 전환시킨 러빙포에 대해서 연구하였다. 이러한 러빙포는 레이온과 CA 장점을 모두 나타낼 것으로 기대된다. 이를 위하여 먼저 CA 섬유의 표면만 부분 가수분해시킨 SH-CA 섬유를 제조하는 방법과 제조된 SH-CA 시료의 특성을 분석하였으며, 러빙 적합성을 확인하기 위한 간이법으로 이들 SH-CA 섬유로 이루어진 러빙포로 KBr 위에 코팅된 PI 배향막을 직접 러빙시키고 편광 FTIR을 이용하여 러빙에 의한 PI의 분자배열 정도를 분석하였다. 가수분해 정도가 다른 여러 가지 SH-CA 섬유 러빙포의 실제 러빙 효과를 분석하기 위해, 러빙 효과 측정용 액정 셀을 제작하고 러빙시킨 후의 여러 가지 특성을 분석한 결과에 대해서는 다음 보에서 보고할 예정이다.

실 험

시료. 치환도 2.5이면서 120 denier/32 filament인 셀룰로오스 아세테이트(CA) 섬유(SK 케미칼)를 50 °C의 증류수에서 정련한 후 100 °C에서 건조시켜 시료로 사용하였다. 비교 데이터를 위해 120 denier/30 filament인 Enka사의 레이온 섬유(E-rayon)를 사용하였다.

시약. Na₂CO₃ 등 시약은 특급 시약을 사용하였으며, 러빙 효과 평가를 위하여 사용한 PI 배향막은 Nissan Chemical사의 SE7492K(PI-SE)를 사용하였다.

셀룰로오스 아세테이트(CA) 섬유의 표면 가수분해. 탈아세테이트 반응을 위하여 여러 가지 농도의 Na₂CO₃ 용액을 만들고, 액비를 100:1로 하여 IR 염색기(Daelim Stralet-2, DL-6000)를 사용하여 100 °C에서 30분간 처리하였다. 처리 시료의 감광률은 처리 전후의 건조무게로부터 구하였으며, 이로부터 가수분해 정도를 계산하였다. 한편, 가수분해 정도가 다른 CA 섬유를 아세톤에 넣고 내부에 있는 CA 성분을 용해시켜 표면의 레이온 성분만 남게 한 후, 단면을 SEM(Jeol 사, JSM-6360A)으로 관찰하였다.

SH-CA 섬유의 특성 분석. SH-CA 섬유를 액체 질소에 넣고 급랭시켜 분쇄한 후 KBr과 함께 펠렛으로 만들어 Jasco사의 FTIR 6300으로 scan 수 1000, resolution 4 cm⁻¹로 하여 투과법으로 FTIR 스펙트럼을 얻었으며, Seiko사의 TG/DTA 6200을 이용하여 10 °C/min의 승온 속도로 질소 기류 하에서 열분해 거동을 측정하였다. 한편, 포항공속기연구소 Beamline 4C2의 Synchrotron X-ray Source($E = 8.98$ keV, wavelength = 1.381 Å)를 광원으로 하고 two-dimensional(2D) CCD detector (Princeton Instrument Inc., SCX 4300-165/2, resolution 1042×1042 pixel)를 사용하여 여러 가지 조건에서 가수분해한 셀룰로오스 아세테이트(SH-CA) 섬유를 상온에서 WAXS 측정하였다. 이때 X-ray 노출시간은 40초로 하였다. 얻어진 2D WAXS 패턴은 2θ 방향으로 적분하여 1 dimensional(1D) 패턴으로 전환시키고, 그 결과를 분석하였다. 또한 Universal Testing Machine(UTM) (Hounsfield, H10KS)을 사용하여 load cell 100 N, crosshead speed 30 mm/min, 파지거리 25 cm로 하여 표면 가수분해한 CA 섬유의 기계적 물성을 측정하였다(각 시료당 10회 이상 측정하여 평균값을 사용).

러빙포 제조. 러빙에 사용된 러빙포는 과일밀도 40000개/cm²인 CA 섬유로 된 벨벳 직물을 (주)영도벨벳의 과일링 공장에서 표면 가수분해시켜 사용하였다. 한편, 현재 시판되고 있는 일본 Yoshikawa사의 레이온(Y-rayon) 러빙포를 비교 시료로 사용하였다.

배향막 코팅과 이미드화. PI 전구체인 폴리아미드 산(PI-SE) 용액을 KBr 기판 위에 3000 rpm으로 30초간 스핀 코팅하였다. 이를 85 °C의 열판에서 10분간 건조하고, 230 °C에서 30분간 이미드화하여, 최종 두께가 100 nm인 PI 막을 제조하였다.

배향성. PI 배향막이 코팅된 KBr 기판을 SH-CA 섬유 러빙포로 러빙하고, 편광 FTIR(Jasco, FTIR 6200)을 사용하여 PI 배향막의 배향성을 분석하였다.

배향막의 러빙. 러빙 시 러빙포 파일(pile)의 눌림(impression) 정도를 10 μm까지 조절할 수 있는 자동 러빙기계(Sindo, SDRB-KH01)로 PI 막을 러빙하였다. 이때, 러빙롤러의 회전

속도는 1000 rpm, 시료 스테이지의 이동속도는 300 cm/min 이었다.

결과 및 토론

알칼리 처리 조건에 따른 CA 섬유의 가수분해 정도 변화.

CA 섬유는 알칼리 수용액에서 처리하면 치환되어 있는 아세틸기들이 탈리되면서 수산화기로 전환되는 탈아세테이트 반응이 일어난다.^{8,9} CA 섬유의 탈아세테이트 반응은 알칼리에 의한 가수분해 반응이다. 알칼리 수용액에서 알칼리는 물과 수화물(hydrate)을 형성하는데, 이 수화물의 크기는 알칼리 농도가 작아지면 커지게 된다.¹⁰ 알칼리 수화물의 크기가 커지면 수화물이 섬유 내부로 침투하기 힘들기 때문에 가수분해 반응은 섬유 표면에서 일어나게 된다. 따라서 알칼리 용액의 농도를 적절히 조절하면 CA 섬유에서 일어나는 가수분해 반응을 주로 표면에서 일어나게 할 수 있고, 그 결과 섬유 내부는 CA 성분으로 되어 있고 표면은 재생 셀룰로오스인 레이온 성분으로 된 표면 가수분해 셀룰로오스 아세테이트(SH-CA) 섬유를 얻을 수 있다.

본 연구에서는 먼저 아세틸기 치환도 2.5인 CA 섬유의 알칼리에 의한 가수분해 거동을 알아보기 위하여, 알칼리로 Na₂CO₃를 사용하면서 농도를 변화시키면서 밀폐시킨 반응 용기에서 100 °C에서 30분간 가수분해시키고, 가수분해 전후의 무게 변화로부터 감량률을 구하여 Figure 1에 나타내었다. 여기서는 CA 섬유의 Na₂CO₃에 의한 가수분해 전체 거동을 보기 위한 것이기 때문에 Na₂CO₃의 농도를 5%(w/v)까지 높게 하였다. Figure 1을 보면 가수분해시키는 Na₂CO₃ 농도가 증가함에 따라 처리된 CA 섬유의 감량률은 점차 증가하지만, 3% 이상의 농도에서는 감량률 증가가 크게 둔화되었다. 본 연

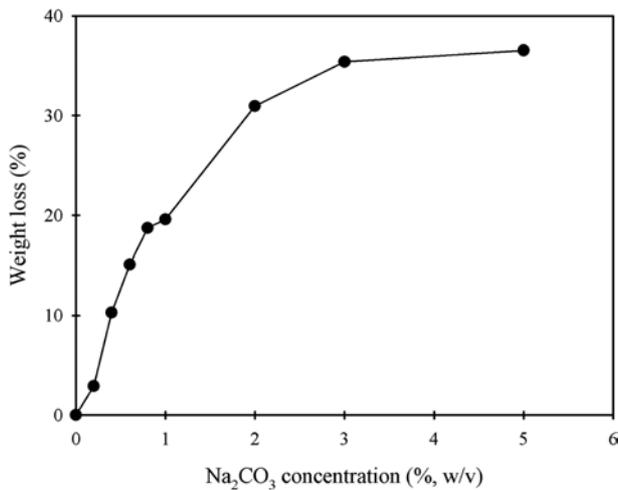


Figure 1. Change in weight loss of CA fibers hydrolyzed with various concentrations of Na₂CO₃ solution at 100 °C for 30 min.

구에서 사용한 CA 섬유는 아세틸기 치환도가 2.5인 [C₆H₇O₂-(OCOCH₃)_{2.5}(OH)_{0.5}] 시료이다. 따라서 모든 아세틸기가 가수분해된다고 가정하면, 출발 무게에 비해 약 39.3%[(267-162)/267=0.393]가 감소하게 된다. Na₂CO₃ 농도가 3%인 경우 35.4%가, 농도가 5%인 경우 36.5%가 감량되어 100 °C에서 30분간 가수분해시키는 경우 거의 대부분이 감량되었음을 알 수 있다. 완전 감량까지 도달하지 못한 이유는 가수분해 시간을 30분으로 짧게 하였기 때문으로 판단된다.

Figure 2(a)와 2(b)는 각각 Na₂CO₃ 농도를 0.4, 0.6%(w/v)로 하면서 100 °C에서 처리시간을 달리하여 가수분해시킨 시료들의 감량률 변화를 나타낸 것이다. 이때 Na₂CO₃ 농도를 0.4 및 0.6%와 같이 작게 한 이유는, 위에서 언급한 바와 같이 알칼리 수화물의 크기를 크게 하여 반응이 표면에서만 일어나게 하기 위함이었다. Na₂CO₃ 농도를 0.4 및 0.6%로 하는 경우 모두 처리 시간 30분 정도까지는 감량률이 크게 증가하다가 이후 처리시간이 길어지면 감량률이 다소 완만히 증가하였다. CA 섬유를 알칼리 농도 0.4% 용액의 100 °C에서 4시간 가수분해시키면 감량률이 15.1%로 잔류치환도가 1.54이었다. 0.6% 용액에서 4시간 가수분해시키면 감량률이 23.6%이며 아세테이트기의 잔류 치환도는 1.0을 나타내었는데, 이는 얻어진 시료에서 셀룰로오스 반복단위 중 2개는 수산화기로, 약 1개는 아세틸기로 존재한다는 것을 나타낸다. 그러

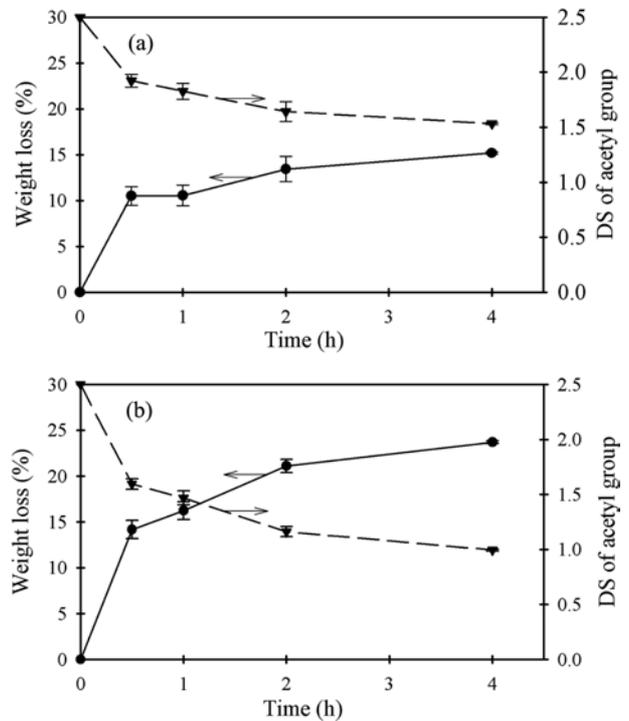


Figure 2. Changes in weight loss and degree of substitution (DS) of CA fibers hydrolyzed at 100 °C with (a) 0.4%; (b) 0.6% (w/v) Na₂CO₃ solution for different times.

나 이 치환도는 시료 전체에 대한 것이기 때문에 표면과 내부 치환도가 평균되어 나타난 것이며, 뒤에서 설명하는 바와 같이 대부분 표면에서 가수분해 반응이 일어난다.

이같이 Na_2CO_3 농도를 달리하거나 반응 조건을 달리함으로써 감량률이 다른 여러 가지 가수분해 CA 섬유를 얻을 수 있었다. 본 연구에서 감량률이 다른 시료들의 여러 특성을 비교하기 위하여, 처리 온도 100°C , 처리시간을 30분으로 하여 얻은 시료들을 사용하였으며, 이들 시료들을 이후 CA-X로 표시하였다. 여기서 X는 시료의 감량률(%)을 나타내는 것으로, X=0인 경우는 치환도 2.5인 출발 CA 섬유를 나타내고, X의 최대값은 39.3이다.

알칼리 처리에 의해 가수분해가 일어나 무게가 줄어들지만, 실제 아세테이트기가 수산화기로 전환되는지를 확인하기 위하여 얻어진 가수분해 CA 섬유들을 분쇄하여 FTIR로 분석하였다. Figure 3은 Na_2CO_3 농도를 달리하여 얻은 감량률이 다른 CA 섬유 시료들의 FTIR 스펙트럼을 나타낸 것이다. 그림에서 1750 cm^{-1} 의 밴드는 아세틸기의 카르보닐기의 신축진동에 기인한 것이고, 3470 cm^{-1} 의 브로드한 밴드는 수산화기의 신축운동을 나타낸다. CA 섬유가 가수분해됨에 따라 아세틸기는 수산화기로 전환되기 때문에 1750 cm^{-1} 의 C=O 밴드가 점차 감소하는 경향을 보이며, 3470 cm^{-1} 의 -OH 밴드는 점차 커지고 있다.^{9,11} 한편, IR 스펙트럼에서 동일 기능기에 기인하는 밴드의 면적은 기능기의 양에 비례한다. 기능기의 종류가 달라지면 밴드 면적을 바로 비교할 수는 없지만, 두 밴드의 상대적인 크기로부터 정성적인 비교는 가능하다. IR 스펙트럼에서 밴드를 비교하려면 밴드 면적을 구해야 하지만 1750 및 3470 cm^{-1} 에 나타나는 밴드가 다른 밴드들과 겹쳐서 나타나기 때문에 대략적인 비교를 위해서 주어진 위치에서 밴드들의 흡광도 크기(밴드 높이)를 상대 비교하여, 무게 변화

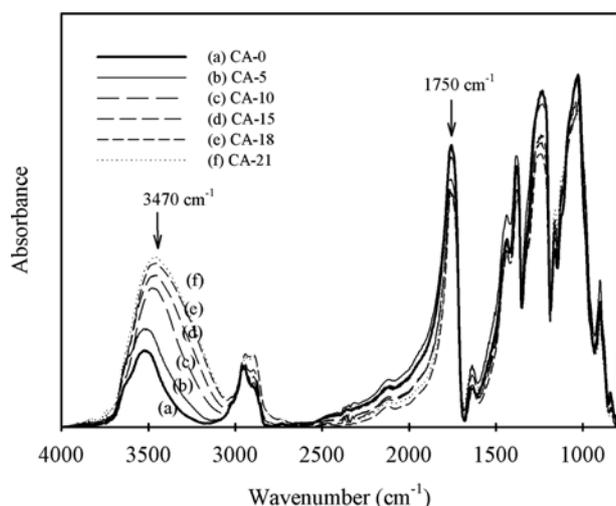


Figure 3. FTIR spectra of hydrolyzed cellulose acetate fibers with various DS values.

Table 1. Peak Height Ratio of 3470 cm^{-1} (OH) to 1750 cm^{-1} (C=O) in IR Spectra of SH-CA Fibers with Various DS Values

Fiber code	DS of acetyl group in CA fiber	Ratio of peak height (OH/C=O)
CA-0	2.5	0.2412
CA-5	2.18	0.3378
CA-10	1.84	0.5671
CA-15	1.56	0.6451
CA-18	1.33	0.7117
CA-21	1.15	0.7389

로부터 구한 감량률과 비교하였다. Table 1은 감량률이 다른 시료에 대해서 1750 cm^{-1} 의 C=O 밴드의 높이와 3470 cm^{-1} 에서 나타나는 -OH 밴드의 높이 비를 나타낸 것이다. 두 밴드의 높이비는 감량률이 증가함에 따라 점차 증가하고 있어 CA 성분이 감소하고 재생 셀룰로오스인 레이온 성분이 증가하고 있음을 알 수 있다.

CA를 알칼리 가수분해시키면 재생 셀룰로오스인 레이온으로 전환되는데, 앞에서 설명한 바와 같이 처리 알칼리 반응액의 농도를 적절히 낮추어 조절하면 반응이 주로 섬유 표면에서 일어나게 할 수 있다. 이 경우 섬유 내부는 CA 성분이고 표면은 레이온 성분인 2중 구조의 sheath-core 형태를 나타낸다. 실제로 이같이 가수분해 반응이 섬유 표면에서 일어났는지 알아보기 위해 가수분해시킨 섬유를 CA의 용매인 아세톤에 넣고 CA 성분을 용출시킨 뒤, 잔존 시료의 단면을 SEM으로 관찰하였다.

Figure 4는 가수분해시키지 않고 아세톤에 용출시키기 전의 CA 섬유(a)와 감량률이 다른 가수분해 섬유를 아세톤으로 용출시킨 시료들(b-f)의 SEM 단면사진을 나타낸 것이다. 먼저 가수분해시키지 않은 CA 섬유는 클로버잎 모양의 단면을 나타내는데 이 CA 섬유를 아세톤에 넣으면 시료 전체가 용해되었으며, Figure 4(a)는 아세톤에 용해시키지 않은 상태이다. 반면에, Na_2CO_3 용액에서 가수분해시킨 섬유들을 아세톤에서 처리하면 Figure 4의 (b)-(f)에 나타낸 바와 같이 클로버 형태의 단면은 유지한 채 표면 부분만 남고, 내부는 용해되어 비어있는 것을 알 수 있다. 즉, 표면은 아세톤에 용해되지 않고 내부만 아세톤에 용해되었다. 따라서 아세톤에 용해시키지 않은 CA 섬유는, 표면은 레이온 성분이고 내부는 CA 성분으로 되어있는 sheath-core 구조를 갖는다는 것을 확인할 수 있다. 또 감량률이 증가함에 따라(즉, 가수분해 정도가 커짐에 따라) 아세톤에 용해되지 않고 남아 있는 sheath 성분의 두께가 점차 두꺼워져 레이온 성분이 많아지며, 감량률이 38.5%인 시료(f)는 거의 가수분해가 완료되어 아세톤에 용출된 부분이 거의 나타나지 않음을 알 수 있다. 이들 sheath-core 구조에서 어느 정도 적절한 sheath 두께를 가져야 러빙

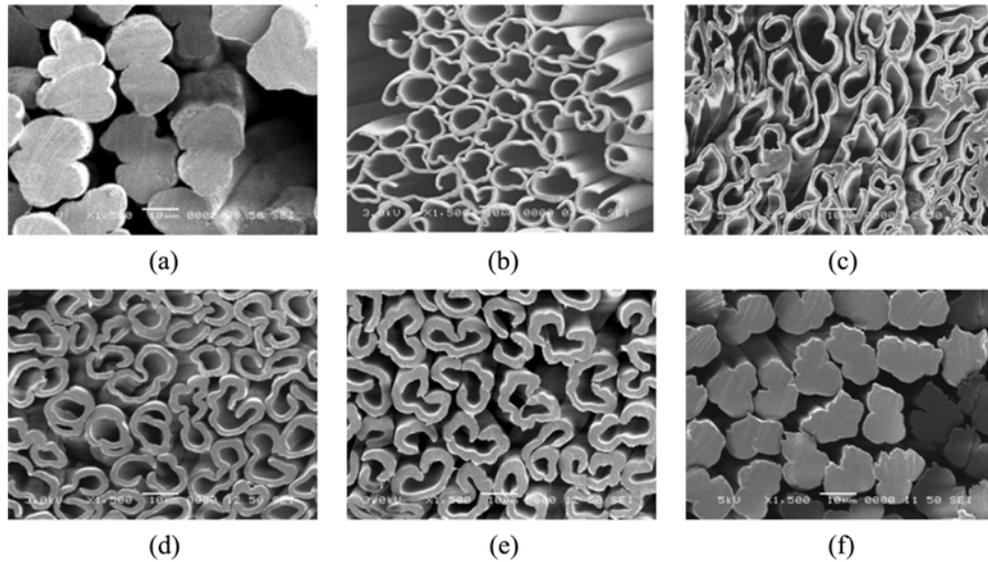


Figure 4. SEM images showing sheath component of SH-CA fibers: (a) CA-0 (non-hydrolysis); (b) CA-10; (c) CA-15; (d) CA-18; (e) CA-21; (f) CA-38. CA components of core in (b)–(f) were dissolved out with acetone, whereas (a) shows CA fibers before dissolution in acetone.

내구성을 가지면서 PI 배향막 분자를 적절하게 배열시킬 수 있을 것으로 기대되는데, 표면만 남겨진 섬유 SEM 사진을 보면 감량률에 따라 남겨진 레이온의 두께가 점차 두꺼워지는 것을 관찰할 수 있다.

한편, 각 시료별로 감량률이 다른 잔존 sheath 성분의 두께가 거의 일정하다는 사실로부터 가수분해 반응이 표면에서부터 내부로 균일하게 진행됨을 알 수 있다. 이들 SEM 이미지들로부터 알칼리 처리 섬유는 가수분해 후에도 기존 CA 섬유의 단면 형태를 유지하고 있으며, 부분 가수분해시킨 SH-CA 섬유는 100% 레이온 섬유와는 달리 내부의 CA 성분에 의하여 섬유의 강성을 유지할 것으로 기대된다.

SH-CA 섬유의 특성 및 미세구조 변화. CA 섬유를 가수분해시켜 재생 셀룰로오스 섬유로 전환시키면 섬유고분자의 결정구조가 변하며, 강도(tenacity)와 신도 등의 물성이 변하게 된다. 이러한 변화들을 알아보기 위하여 SH-CA 섬유의 각종 특성들을 분석하였다.

Figure 5는 감량률이 다른 여러 가지 SH-CA 섬유의 강도-신도 곡선을 나타낸 것이다. CA 섬유를 알칼리로 처리하면 가수분해에 의해 레이온으로 전환되지만, 이 과정에서 필연적으로 강도가 저하된다. 이는 알칼리에 의해 섬유가 상해를 받기 때문이다. Figure 5를 보면 가수분해 전의 CA 섬유에 비해 감량률이 증가할수록 SH-CA 섬유의 강도와 신도가 모두 감소하는 경향을 나타내었다. Figure 5에는 비교를 위하여 일본 Enka 사의 100% 레이온 섬유(E-rayon)의 강도-신도 곡선을 함께 나타내었는데, 이 레이온은 섬유의 굵기 및 제조조건이 CA 섬유와 다르기 때문에 물성을 단순 비교하기는 곤란하다.

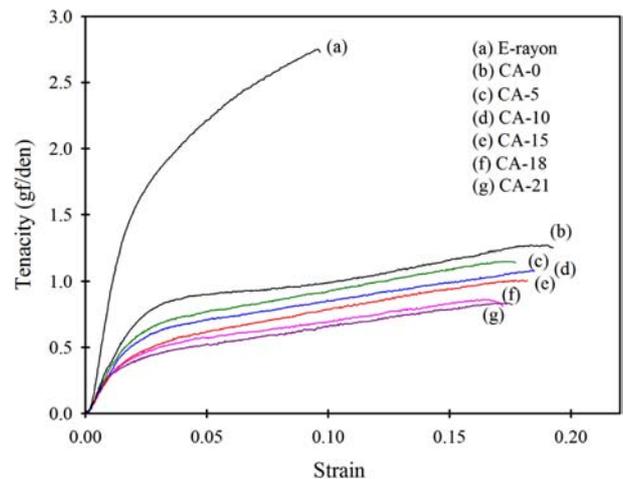
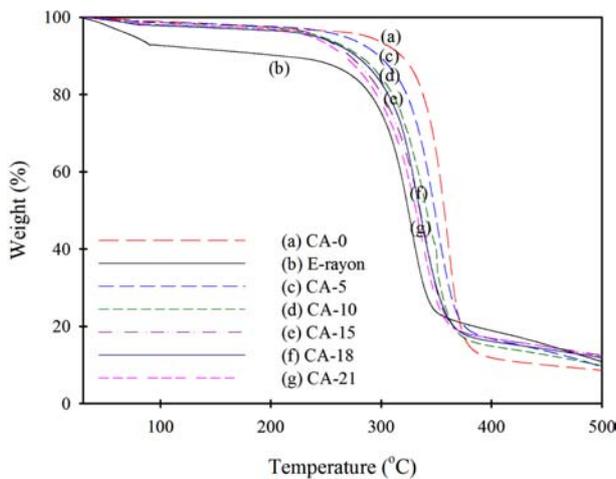


Figure 5. Tenacity-strain curves of SH-CA fibers with various DS values.

SH-CA 섬유의 강신도 변화를 좀 더 자세히 검토하기 위해, 감량률이 다른 시료들의 초기 탄성률, 파단 강도, 파단 신도들의 값(10회 이상 평균)을 구하여 Table 2에 나타내었다. 감량률이 증가할수록 섬유의 강도는 점차 감소하여, 감량률이 21%이면 강도는 원시료의 69% 정도까지 감소하였다. 파단 신도도 미처리 섬유보다 감소하였지만, 감량률이 5% 이상으로 되더라도 신도는 약 17.5% 정도로 거의 비슷한 수준을 유지하였다. 이같이 감량률 5% 이상에서 비슷한 파단 신도를 나타내는 것은, Figure 4의 SEM 사진에서 보는 바와 같이 가수분해 되면 표면에서 레이온 성분이 생성되고 감량률이 증가함에 따라 레이온 성분의 두께가 굵어지기 때문에 표면

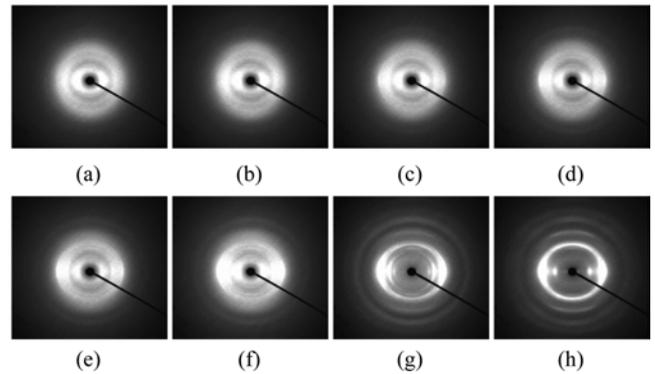
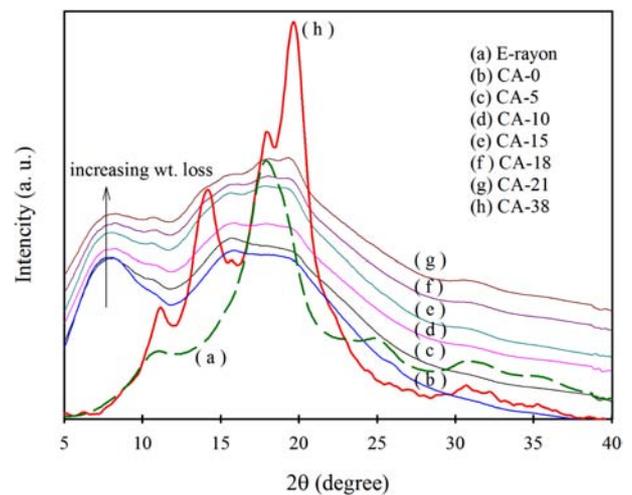
Table 2. Tensile Properties of SH-CA Fibers

Fiber code	Initial modulus (gf/den)	Breaking tenacity (gf/den)	Strain at break (%)
CA-0	41.5	1.3	18.9
CA-5	34.0	1.1	17.5
CA-10	30.3	1.0	17.6
CA-15	27.3	1.0	17.5
CA-18	27.3	0.9	17.4
CA-21	26.1	0.9	17.7

**Figure 6.** TGA thermograms of SH-CA fibers with various DS values.

의 레이온 성분에 의해 신도가 영향을 받기 때문으로 판단된다. 그러나 알칼리 처리에 의해 섬유는 가수분해뿐만 아니라 상해도 함께 받기 때문에 감량률이 증가함에 따라 강도가 감소하며, 동시에 초기탄성률도 감소하였다.

러빙포는 고속회전하면서 PI 배향막을 러빙시키는데, 러빙시 발생하는 마찰열에 의해 러빙포의 물성과 형상이 변하지 않아야 하므로 러빙포는 어느 정도 열적 안정성을 가져야 한다. Figure 6은 여러 가지 감량률을 갖는 SH-CA 섬유의 열안정도를 분석하기 위해 질소 기류하에서 TGA로 측정된 결과를 나타낸 것이다. 비교를 위하여 가수분해시키지 않은 CA 섬유 및 E-레이온 섬유의 열분해 거동을 같이 나타내었다. 각 시료들의 곡선에서 100°C 부근에서 나타나는 무게 감소는 시료에 포함된 수분 증발에 의한 질량 감소이다. 감량률에 따라 조금씩 다르지만, 시료들은 300~330°C 사이에서 열분해 개시온도(onset)를 나타내며, 이후 급격한 질량 감소가 나타났다. 시판 E-레이온 섬유의 분해개시온도는 300°C, 미처리 CA 섬유의 분해개시온도는 337°C 이었으며, SH-CA 시료들의 분해개시온도는 감량률이 증가함에 따라 약간씩 감소하는 경향을 나타내었다.

**Figure 7.** Two-dimensional WAXS patterns of SH-CA fibers: (a) CA-0 (non-hydrolysis); (b) CA-5; (c) CA-10; (d) CA-15; (e) CA-18; (f) CA-21; (g) CA-38; (h) E-rayon.**Figure 8.** Diffraction curves along 2θ direction of SH-CA fibers with various DS values.

한편, 알칼리 가수분해 CA 섬유의 결정구조 변화를 알아보기 위하여, 섬유 상태의 시료를 시료 홀더에 평행하게 감은 후 방사광 X-ray를 광원으로 하여 2차원 fiber pattern을 얻었다. Figure 7은 가수분해 정도가 서로 다른 SH-CA 섬유 및 비교를 위한 E-레이온 섬유의 2차원 WAXS 패턴을 나타낸 것이고, Figure 8은 각 시료들의 2차원 패턴에서 2θ 방향으로 강도를 360° 적분한 곡선을 나타낸 것이다. 본 연구에서 사용한 방사광 X-선의 에너지는 8.98 keV로 파장 1.381 Å에 해당하며, 일반적으로 X-선 분석에 사용하는 CuKα인 1.54 Å과는 차이가 있다.

CA를 완전히 가수분해시켜 거의 100% 셀룰로오스로 전환시킨 섬유의 경우(CA-38) 2θ=10.7, 15.2, 17.9, 19.2, 30.4°에서 회절 피크가 나타났다(파장 1.381 Å의 X-ray일 때). 가수분해시키지 않은 CA 섬유는, 완전한 무정형 halo도 아니고 명확한 결정 피크도 아닌 여러 가지 피크들이 나타났지만 명

확한 회절피크 형태로 나타나지는 않았다. 이는 실험에 사용한 CA 섬유가 DS=2.5인 CA 섬유이기 때문에 잔존하는 수산화기와 DS 2.5인 아세틸기가 랜덤하게 존재하여 명확한 결정 구조를 만들기 힘들기 때문이다.

일반 면섬유와 같이 아무런 처리가 되어 있지 않은 셀룰로오스는 셀룰로오스 I 결정구조를 갖지만, 이를 머서화시키거나 재생 셀룰로오스(레이온)로 만들면 셀룰로오스 II 결정구조로 변한다. 본 연구에서 거의 완전히 가수분해시킨 CA-38 시료에서 나타나는 피크는 각각 셀룰로오스 II 결정구조의 (101), (020), (10 $\bar{1}$), (002), (040) 면에 해당하는 피크들로,¹² 본 연구에서 얻은 시료들이 모두 셀룰로오스 II 결정구조를 갖는다는 것을 알 수 있다. 참고로 Table 3에 분석시 사용하는 X선 파장이 각각 1.54 및 1.38 Å일 때의 셀룰로오스 I 및 셀룰로오스 II의 회절점을 나타내었다.

비교를 위하여 사용한 E-레이온 섬유의 WAXS 커브는 10.7°와 17.9°에서 큰 피크가 나타나면서 25, 31° 부근에서 작은 피크가 나타나고 있다. 10.7°에서 나타나는 피크는 셀룰로오스 II의 (101)면, 17.9° 피크는 셀룰로오스 II의 (10 $\bar{1}$)면, 31° 부근의 피크는 셀룰로오스 II의 (040)면에 의한 피크인데, 25° 부근에서 새로운 피크가 나타난 것과 19.2°에 있어야 하는 (002) 피크가 나타나지 않고 있는 것은 실험에 사용한 E-레이온 섬유에 다른 약제가 가공처리 되어 있기 때문으로 생각되는데, 이에 대해서는 좀 더 자세한 검토가 필요하다.

치환도가 높은 CA 섬유도 100% CA가 아니기 때문에 CA와 셀룰로오스 II 결정구조가 혼합된 브로드한 피크 모양을 나타내었다. 이 CA 섬유가 알칼리 가수분해됨에 따라 재생 셀룰로오스가 생성되고, 이에 따라 점차 셀룰로오스 II 결정구조로 전환될 것으로 기대되었다. 그러나 감량률이 21%일 때까지 조금씩 셀룰로오스 II 피크가 나타나기는 하지만, 전체적으로 CA-38과 같은 구조는 거의 발현되지 못하고 있다. CA-21 섬유의 경우 감량률이 21.3%이고 DS가 1.3 정도이다. 따라서 DS 1.7에 해당하는 수산화기가 존재하며, Figure 4에서 설명한 바와 같이 섬유 표면에 훨씬 많은 레이온 성분이 존재하지만, 전체적으로 볼 때 재생 셀룰로오스와 CA 구조가 랜덤하게 존재하여 재생 셀룰로오스의 결정구조를 나타내

지 못하였다. 그리고 감량률이 크게 증가하여 거의 대부분이 재생 셀룰로오스로 되었을 때 비로소 셀룰로오스 II 결정구조를 갖는 것으로 판단된다.

SH-CA 섬유 러빙포로 러빙한 PI 배향막의 배향성. LCD 패널에서 액정의 균일한 배향이 유도되는 것은 러빙포의 기계적 마찰에 의하여 PI 배향막 표면 위의 미세홈(micro-grooves)이 형성됨과 아울러 전단력(shear force)에 의해 PI의 주사슬(main chain)이 러빙방향으로 배열되기 때문인데,^{3,13-17} 이같이 PI 배향막에 이방성이 생기는 과정이 러빙공정이다. 따라서 제조된 러빙포의 특성으로 가장 중요한 것 중의 하나는 러빙공정을 통하여 액정의 배향을 유도하기에 적당한/충분한 PI 배향막의 이방성을 부여하는 것이라 할 수 있다. 본 연구에서는 CA 섬유로 된 벨벳 러빙포를 제작한 뒤 이를 직물 상태에서 알칼리 용액에서 가수분해시켜 표면 가수분해된 CA 섬유로 구성된 러빙포를 제조하고 이를 러빙포로 사용하였다. 이 직물 상태에서의 가수분해는 실제 생산규모의 파일럿 설비에서 진행하였으며, 제조된 러빙포가 서로 다른 감량률(가수분해도)을 갖도록 처리조건을 달리하였다. 이렇게 제조된 러빙포는 이후 “SH-CA 섬유 러빙포”로 약기하였다.

한편, 편광 IR은 분자들의 진동 방향에 편광된 빛만 선택적으로 작용하기 때문에 분자들의 평균적인 배열 정도나 이방성을 확인하는데 널리 이용된다.^{18,19} 감량률이 다른 CA 섬유 러빙포에 의해 러빙된 PI 배향막 분자의 러빙처리 전후의 배열 정도의 변화를 편광 FTIR spectroscope를 사용하여 측정하였다. 이를 위하여 KBr에 코팅된 PI 배향막을 감량률이 다른 SH-CA 러빙포로 러빙하고, 러빙방향에 대하여 평행 및 수직 방향으로 선풍광된 IR을 조사하여 각각의 스펙트럼의 흡광도를 비교하였다. 일반 LCD 생산공장에서 널리 사용되고 있는 일본 Y사 레이온(Y-rayon) 러빙포에 대한 비교연구도 이와 함께 진행하였다.

Figure 9는 Y-레이온 러빙포에 의해 러빙된 PI 배향막에 대한 편광 IR 스펙트럼을 나타낸 것이다. 스펙트럼을 보면 1720, 1510, 1380 cm⁻¹에서 강한 밴드가 나타난다.²⁰ 이들은 각각 C=O의 비대칭 신축진동, 페닐기의 신축진동, 이미드의 C-N 신축진동에 해당한다. PI의 분자구조에서 C=O기의 신축진동 방향은 고분자 주사슬축에 수직이며, 페닐기와 이미드 C-N기의 신축진동은 PI 분자 주사슬 방향과 평행하다. Figure 9의 편광 FTIR 스펙트럼을 보면, 1510과 1380 cm⁻¹에서의 흡광도, A₁₅₁₀의 A₁₃₈₀은 러빙방향에 대해 평행 방향으로 편광시킨 빛으로 측정한 경우가 수직 방향으로 편광시킨 빛으로 측정한 경우보다 미세하지만 더 크게 나타나며, 1720 cm⁻¹에서의 흡광도 A₁₇₂₀는 편광방향이 러빙방향에 대하여 수직인 경우가 평행 편광의 경우보다 더 크다. 이러한 결과는 주사슬 방향으로 위치한 C-N과 페닐기가 러빙방향에 평행하게 배열되며, 주사슬에 수직으로 위치한 C=O는 러빙방향에 수직으로 더 많이 배열되어 있다는 것을 나타낸다.²¹ 즉, 러빙된 PI

Table 3. Diffraction Points of Cellulose I and Cellulose II

Cellulose I			Cellulose II		
(hkl)	2θ		(hkl)	2θ	
	λ=1.54 Å	λ=1.38 Å		λ=1.54 Å	λ=1.38 Å
(101)	14.9	13.3	(101)	12.0	10.7
(10 $\bar{1}$)	16.6	14.8	(10 $\bar{1}$)	20.0	17.9
(002)	22.8	20.3	(002)	21.5	19.2
(020)	17.0	15.2	(020)	17.0	15.2
(040)	34.4	30.4	(040)	34.4	30.4

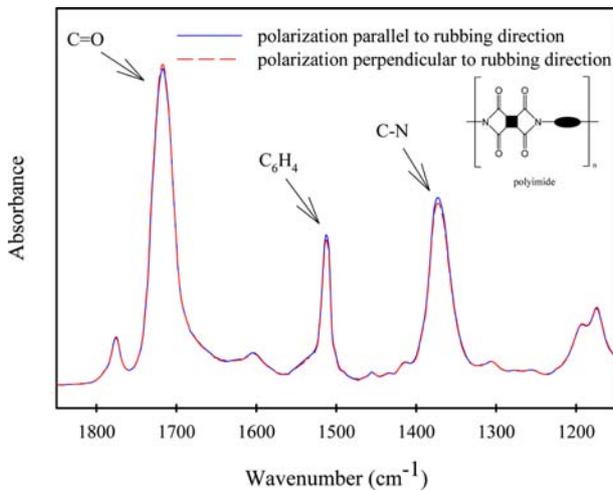


Figure 9. Polarized FTIR spectra of PI alignment layer rubbed with Y-rayon rubbing cloth.

배향막의 분자들(주사슬)이 상대적으로 러빙방향으로 좀 더 배열되었음을 나타낸다.

본 연구에서 제조한 감광률이 다른 SH-CA 섬유 러빙포에 의해 러빙된 배향막의 편광 FTIR 스펙트럼들도 모든 시료에서 Y-레이온 러빙포와 유사한 스펙트럼을 나타내었다. 이러한 스펙트럼에서 PI 배향막 분자의 배열 정도, 즉 이방성을 비교하기 위해서 C=O와 페닐기 밴드의 흡광도 비를 이용하였다. 즉, 러빙방향에 대해 수직 및 평행으로 편광 조사할 때의 흡광도 비(R_{\perp} 와 R_{\parallel})를 구한 뒤, 다시 이 둘 사이의 비를 구하였다.²¹ 이를 위하여 러빙방향에 대해 수직 및 평행방향일 때의 페닐기의 흡광도에 대한 C=O기의 흡광도의 상대적 크기 R_{\perp} 와 R_{\parallel} 를 각각 식 (1)과 (2)에 의해서 구하고, 다시 수직방향과 평행방향의 비, R 을 식 (3)에 의해서 구하였다. 1720 cm^{-1} 에서 수직방향 편광일 때의 흡광도가 커지면 R_{\perp} 의 값이 커지고 최종 R 값 역시 커진다. 즉, R 값이 커짐은 C=O 피크의 수직으로의 배향성을 의미하며 주사슬이 러빙방향으로 더 배향되었다고 할 수 있다.

$$R_{\perp} = \frac{A_{\perp}(1720, \nu_{\text{C=O}})}{A_{\perp}(1510, \nu_{\text{phenyl}})} \quad (1)$$

$$R_{\parallel} = \frac{A_{\parallel}(1720, \nu_{\text{C=O}})}{A_{\parallel}(1510, \nu_{\text{phenyl}})} \quad (2)$$

$$R = \frac{R_{\perp}}{R_{\parallel}} = \frac{A_{\perp}(1720, \nu_{\text{C=O}})}{A_{\parallel}(1720, \nu_{\text{C=O}})} \cdot \frac{A_{\parallel}(1510, \nu_{\text{phenyl}})}{A_{\perp}(1510, \nu_{\text{phenyl}})} \quad (3)$$

Table 4는 여러 가지 러빙포로 러빙한 PI 막의 편광 IR 스펙트럼에서 R_{\perp} , R_{\parallel} 및 R 을 구하여 나타낸 것이다. 가수분해

Table 4. Anisotropy of PI Alignment Layer Determined from Polarized FTIR Spectra

Rubbing cloth		R_{\parallel}	R_{\perp}	R (= R_{\perp}/R_{\parallel})
Fiber code	DS of acetyl group of CA fiber			
CA-0	2.5	2.3988	2.3539	0.9813
CA-5	2.18	2.2571	2.2952	1.0168
CA-10	1.86	2.6245	2.6549	1.0116
CA-16	1.45	2.2534	2.2797	1.0117
Y-rayon	0	2.3813	2.5199	1.0582

시키지 않은 CA 러빙포(CA-0)로 러빙한 시료에 비해 표면 가수분해한 SH-CA 섬유 러빙포로 러빙한 PI 배향막의 분자 주사슬이 상대적으로 좀 더 러빙방향으로 배열되었다는 것을 알 수 있다. 전체적으로 R 값은 레이온 러빙포로 러빙한 경우에 비해서는 작지만, R 값이 1 이상을 나타내고 있어 표면 가수분해한 SH-CA 섬유 러빙포에 의해 러빙된 PI 배향막 분자사슬이 러빙방향으로 배열된 것으로 판단된다. 물론 그 차이는 매우 작지만, 이같이 러빙에 의해 발생된 배향막의 작은 이방성은 액정의 균일한 배향을 유도시키는 driving force로 작용하게 된다.

결론

셀룰로오스 아세테이트(CA) 섬유를 Na_2CO_3 용액으로 가수분해시킬 때 알칼리 용액의 농도와 처리 시간 등의 처리 조건을 달리함으로써 섬유 표면은 레이온 성분이고 섬유 내부는 CA 성분인 sheath-core형의 표면 가수분해 셀룰로오스 아세테이트(SH-CA) 섬유를 제조할 수 있다. 가수분해되어 감광률이 증가함에 따라 sheath 부분인 레이온의 두께가 두꺼워지는 것을 확인하였으며, CA 섬유가 가수분해되어 레이온으로 되면 셀룰로오스 II의 결정구조를 나타낸다. SH-CA 섬유로 된 벨벳 러빙포로 폴리이미드(PI) 배향막을 러빙할 경우 러빙된 PI 배향막의 분자들이 러빙방향으로 배열되는 정도, 즉 PI 배향막의 이방성이 증가하였다. 이에 따라 SH-CA 섬유 벨벳 직물의 LCD 패널 제조용 러빙포로의 이용 가능성을 확인하였다.

감사의 글: 이 논문은 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구(No. R11-2005-065)로 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. W. Dong, M. H. Yi, and S. H. Paek, *Polymer(Korea)*, **27**, 484 (2003).

2. D. W. Berreman, *Phys. Rev. Lett.*, **28**, 1683 (1972).
3. M. Yamahara, M. Nakamura, N. Koide, and T. Sasaki, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **466**, 39 (2007).
4. H. J. Ahn, J. J. Lee, J. S. Ahn, K. C. Park, J. G. Noh, D. Y. Yoo, and S. H. Paek, *Polymer(Korea)*, **35**, 385 (2011).
5. J. M. Greary, J. W. Goodby, A. R. Kmetz, and J. S. Patel, *J. Appl. Phys.*, **62**, 4100 (1987).
6. D. C. Coleman, "Rayon", in *Courtaulds*, Oxford Univ. Press, London, Vol **II**, pp 61-75 (1969).
7. C. M. Buchanan, K. J. Edgar, and A. K. Wilson, *Macromolecules*, **24**, 3060 (1991).
8. H. A. Krassing, *Cellulose: Structure, Accessibility and Reactivity*, Gordon and Breach Science Publishers, Swizerland, pp 41-130 (1993).
9. A. Ishikawa, T. OKano, and J. Sugiyama, *Polymer*, **38**, 463 (1997).
10. M. Lewin and S. B. Sello, Editors, *Handbook of Fiber Science and Technology*, Marcel Dekker, NY, USA, Vol **1**, Part A, p 95 (1983).
11. I. S. Lim, J. P. Kim, S. Y. Kwak, Y. S. Ko, and Y. K. Kwon, *Polymer*, **47**, 1333 (2006).
12. F. J. Kolpak, M. Weih, and J. Blackwell, *Polymer*, **19**, 123 (1978).
13. Y. B. Kim and B. S. Ban, *Liquid Crystal*, **26**, 1579 (1999).
14. T. J. Lee, S. G. Hahm, S. W. Lee, and B. Chae, *Mater. Sci. Eng. B*, **132**, 64 (2006).
15. A. Seeboth, *Display*, **20**, 131 (1999).
16. J. A. Castello, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **94**, 33 (1983).
17. D. W. Berreman, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **23**, 215 (1973).
18. A. Mosley, B. M. Nicholas, and P. A. Gass, *Display*, **8**, 17 (1987).
19. E. S. Lee, P. Vetter, T. Miyashita, and T. Uchida, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, L1339 (1993).
20. I. H. Kim, W. S. Kim, and K. Ha, *Polymer(Korea)*, **26**, 209 (2002).
21. S. Ishihara, H. Wakemoto, K. Nakazima, and Y. Matsuo, *Liquid Crystal*, **4**, 669 (1989).