

Cellulose/Ammonia/Ammonium Thiocyanate 액정 용액으로 부터 제조된 섬유 및 필름의 특성

양 갑 승 · M. H. Theil* · J. A. Cuculo*

전남대학교 섬유공학과 · *North Carolina State University

(1991년 2월 18일 접수)

Properties of Fibers and Films Formed from Anisotropic Solutions of Cellulose in the Ammonia/Ammonium Thiocyanate Solvent

K. S. Yang, M. H. Theil, and J. A. Cuculo*

Dept. of Textile Eng. Chonnam National Univ., Kwang Ju., 500-757, Korea

*Fiber and Polymer Science Program, North Carolina State University, Raleigh NC 27695-8302 U. S. A.

(Received February 18, 1991)

요 약 : $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{SCN}$ 에서의 셀룰로오스 액정용액을 이용하여 섬유와 필름을 제조하였다. 그 제조된 섬유와 필름의 물리적인 특성을 사용된 액정용액의 분자배열 상태에 근거하여 비교 설명하였다. 이 셀룰로오스/ $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{SCN}$ 계에서 생성된 액정은 nematic과 cholesteric의 두가지 상을 나타냈으며, nematic 상으로 부터 방사된 섬유는 cholesteric상으로 부터 방사된 섬유에 비해서 섬유내에서의 분자 배향이 우수했으며, 피브릴 구조가 잘 발달되어 있고, 강성(modulus)도 월등히 컸다. Nematic 용액을 dry-jet wet 방사하여 얻은 섬유의 강성은 강력 재생 셀룰로오스 섬유로 알려져 있는 Fortisan[®] 섬유의 강성과 비슷하였다. Nematic 용액으로 부터 제조된 필름은 좋은 외관으로 투명하였으며 물리적인 특성은 시판 Cellophane[®]과 필적하였다.

Abstract : Fibers and films were formed from mesophase solutions of cellulose in the ammonia/ammonium thiocyanate solvent. The physical properties of the fibers and films were discussed on the basis of the properties of the mesophase solutions used. Cholesteric and nematic solutions were formed in the solutions. Fibers were extruded from the both kinds of solutions. The fibers from the nematic solutions were more highly oriented, more fibrillar in texture and apparently stiffer than those from the cholesteric solutions. The fibers spun in the technique of dry-jet wet by using the nematic solution had moduli comparable to those of Fortisan[®]. The films made from these mesophase solutions had good appearance and strength which were comparable with those of commercial Cellophane[®].

서 론

이방성 용액이 고강력 섬유나 필름을 제조하는데 유용한 기저 물질이 된다는 것은 일반적으로 잘 알려져 있다. 예를들면 이방성 poly(phenyleneterephthalamide) 용액으로 부터 방사되어 상업화되어 있는 Kevlar® 섬유가 그러한 종류이다.

현재까지 셀룰로오스 유도체 용액이 이방성을 보인다는 여러 보고가 나와 있다. 특히 Chanzy,¹ Patel,² Conio³ 등은 셀룰로오스가 여러 용제계에서 용해되어 액정을 형성한다고 보고 하고 있다. Gray⁴는 여러 용제내에서 이방성을 나타내는 수십종의 셀룰로오스 유도체를 열거하여 설명하였다. 이러한 셀룰로오스 유도체로부터 형성된 이방성 용액중에는 방사한후 재생하여 고탄성율(high-modulus), 고강도를 보이는 것도 있다.⁵

전에 Cuculo등⁶은 $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{SCN}$ 용제로 등방성 셀룰로오스 용액을 만들어 습식 방사하였고 그 섬유의 물리적 특성을 고찰하였다. 얻어진 섬유는 근본적으로 재래적인 레이온과 비슷한 특성을 나타내었다.

본 연구에서는 이방성을 보이는 셀룰로오스 액정 용액을 사용하여 섬유를 방사하고 또한 필름을 만든 다음 사용된 용액의 특성과 섬유 및 필름의 특성을 관련시켜 검토하였다.

실 험

시 료

사용된 셀룰로오스의 특성과 공급처는 Table 1에 열거되어 있다. 판상의 시료 B를 Wily Mill에 분쇄해서 40 mesh의 체로 걸러 사용하였다. 이 연구에서는 주로 DP 210의 시료 A를 사용하였으므로 특별히 명시하지 않고 쓰기로 한다. Ammonium thiocyanate(Witco Chemical)를 응축된 무수 ammonia(Air Products Co.)에 용해하여 사용하였다. 특별히 명시하지 않으면 사용된 시약을 모두 A.C.S. reagent 급이다.

Table 1. Characteristics of Cellulose Samples Investigated

Sample	Supplier	DP	Determination Method of DP
A	Whatman Chemical Ltd.(cellulose powder, CC41, microgranular grade)	210	ASTM method (Designation, D1795-62)
B	ITT Rayonier (Cellunier Q Sulfite pulp)	765	*Calculated from sedimentation coefficient of a nitrated sample

* Determined by supplier

선정된 용제의 조성은 70~80% (w/w) NH_4SCN (0.33~0.47 mole%) 이었으며, 이것은 Cuculo와 Hudson⁷에 의하여 밝혀진 셀룰로오스의 높은 용해도를 나타내는 용제의 조성이다. 모든 셀룰로오스는 86°C 진공에서 4시간 동안 건조하여 사용하였다. NH_4SCN 의 농도는 저장용제(비교적 낮은 $\text{NH}_4\text{-SCN}$ 농도)에 NH_4SCN 을 필요한 만큼 첨가시켜 용해시킴으로 조정하였다.

셀룰로오스 용액의 제조

계산된 양의 셀룰로오스를 원심분리용 튜브에서 $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{SCN}$ 용제와 함께 혼합한 다음 셀룰로오스 분말을 균일하게 분산시키기 위하여 Vortex Genie 교반기로(Fisher Sci. Co.) 교반시켜 주었다. 그 원심분리용 튜브는 용액 조성이 변하지 않도록 뚜껑으로 봉하여 dry-ice에서 24시간 방치한 다음 온수(50°C)에서 용액이 흐르는 정도까지 처리하여 용해했다. 이 용액은 편광 현미경을 사용하여 완전한 용해를 확인한 다음, 다시 dry-ice에서 처리하여 25.0 ± 0.1 °C에서 저장 했다. 이 과정은 모든 시료가 열에 대한 조건을 같도록 하기 위한 것이다. 모든 셀룰로오스 %농도는 (g셀룰로오스/100mL의 $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{SCN}$ 용제)로 표시했다. 필요에 따라 약간의 저장된 용액을 현미경 슬라이드에 취하고 Olympus Model BHSP 편광 현미경으로 관찰하였다.

원심분리

원심분리는 상평형도를 작성하기 위하여 행하여졌다. 이방성 상의 분율은 du Pont Sorval Model RC-5를 사용하여 $25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 에서 15,000rpm(RCF=26,890)으로 원심 분리하였다. 분리된 이방성상은 눈으로 확인 가능하였다. 용액의 전체부피 (V_t)를 측정하기 위하여 원심 분리하기 전에 원심분리 튜브에 표시하였다. 원심 분리한 다음 윗부분(등방성 용액)은 분리해 내고, 표시되었던 부분까지 속히 용제를 채운 다음 그 용제의 양을 측정하여 등방성 용액의 부피(V_{iso})로 하였다. 이방성 용액의 부피(V_{aniso})와 이방성 용액의 분율 Φ 는 다음의 관계식에 의하여 계산되었다.

$$V_{aniso} = V_t - V_{iso} \quad (1.a)$$

$$\Phi = \frac{V_{aniso}}{V_t} \quad (1.b)$$

방 사

습식방사기(Bradford Univ. Research Ltd., 6 hole spinneret, 0.23mm hole diameter)를 사용하여 습식 방사하거나 2.5cm의 air-gap을 두고 dry-jet wet 방사하였다. 사용된 응고액(coagulant)은 메틸 알콜이었다.

셀룰로오스 필름의 제조

20% 셀룰로오스 용액(용제조성 $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{SCN}$, 24.5/75.5)을 유리판에 부어서 유리막대로 밀어서 필름을 형성시켰다. 유리판의 양변을 따라서 Scotch® Tape를 붙여서 필름의 두께를 조정하였다. 이 유리판을 메틸 알콜에 15분 정도 담가서 응고시킨 다음 필름내에 잔재한 모든 NH_4SCN 을 제거하기 위하여 흐르는 물에서 30분 동안 씻었다. 형성된 필름을 유리판에서 떼어내어 사각형의 틀에 고정시킨 다음 (1) 공기건조 (2) 70°C 에서 30분 건조 혹은 (3) 10% glycerol 메틸알콜 용액에 처리하여 공기중에서 건조하였다.

섬유의 기계적 성질

인장강도 및 초기 modulus는 Model TT-B인장시험기를 사용하여 신장속도 2.54cm/min., gauge 길

이 2.54cm에서 측정하였다. 이 측정은 25°C 상대습도 65%에서 행하여졌다.

SEM의 관찰

액체 질소내에서 결빙된 셀룰로오스 섬유와 필름을 파괴시켜 gold-palladium 합금으로 코팅한 다음 ISI-40 SEM을 이용하여 사진 촬영하였다.

필름의 특성

필름의 흡습(moisture regain)은 Karl-Fisher 방법(ASTM D 1384-61)으로 측정하였다. 필름의 비중은 밀도 구배관을 사용하여 CCl_4 -Toluene 혼합액 내에서 ASTM D 1505-68 방법에 의하여 측정하였다.

결과 및 고찰

셀룰로오스 액정용액의 상거동

$\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{SCN}$ 용제에 12, 14, 16%의 셀룰로오스 용액을 NH_3 와 NH_4SCN 의 용제의 조성을 변화시켜 편광 현미경으로 관찰한 결과 몇가지 다른 모양의 패턴이 관찰되었다. 이 패턴들은 cholesteric, nematic, conjugated 등으로 전 보에 보고 되었다.⁸ $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{SCN}$ 용제에서 NH_4SCN 의 농도가 증가함에 따라 다음과 같은 변화가 관찰되었다. Fingerprint 패턴에서 부터 복굴절이 균일하게 분포된 nematic패턴을 통해 결국에는 소구체와 nematic 패턴이 함께 나타나는 conjugated 패턴등으로 변화였다. 이 fingerprint 패턴을 cholesteric 용액의 특성이고 균일하게 분포된 복굴절 패턴은 nematic 용액의 특성으로 판정되었다. 이 nematic상은 75.5%의 NH_4SCN 을 포함하고 있는 용액에서 용액 제조후 부터 2주 동안 존재한다. 셀룰로오스의 농도를 더욱 증가시켜 18%까지 뒀에 따라서 이 nematic상은 conjugated 패턴을 형성하면서 cholesteric 특성을 나타내기 시작하였다. 셀룰로오스 용액의 탁도(turbidity)역시 24.5/75.5의 조성으로부터 조성의 차이가 증가할 수록 증가되는 것으로 나타났다(Fig. 1). 저장 시간의 증가에도 75.5%의 NH_4SCN 을 포함하고 있는 용액은 다른 조성을 하고 있는 용액에 비해



Fig. 1. Turbidity dependence of cellulose solution on solvent composition : 30/70(a), 28/72(b), 26/74(c), 25/75(d), 24.5/75.5(e), 24/76(f), 23/77(g), 22/78(h) ; cellulose concentration, 12g/100ml ; DP 210, storage time at 25°C 20days.

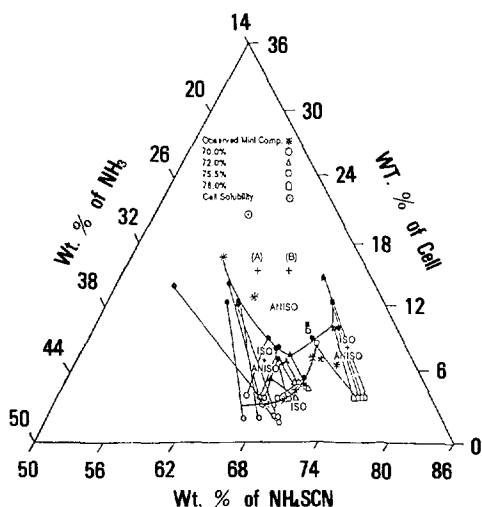


Fig. 2. Ternary phase diagram for the liquid crystalline solutions of cellulose in the $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{SCN}$ solvent, cellulose DP 210.

서 탁도의 증가는 거의 없었다.

셀룰로오스/ $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{SCN}$ 액정 용액이 분리된 등방성과 이방성 사이에서 각 성분의 조성이 달라지기 때문에 삼성분 상평형도가 작성되었다.⁹ 그 상평형도(Fig. 2)는 셀룰로오스, NH_3 , NH_4SCN 각각의 농도를 함수로 하여 작성되었다.

Poly-p-benzamid(PBA)/dimethylacetamide(DMAc)/LiCl 계에서도 비슷한 상거동을 보여서 팔

목할 만하다. 전의 연구 결과⁸에 의하면 셀룰로오스/ $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{SCN}$ 계에서의 염 NH_4SCN 는 PBA/DMAc/LiCl계에서 염 LiCl이 상거동에 미치는 영향과 비슷한 영향을 미치는 것으로 보여진다. 특히 셀룰로오스/ $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{SCN}$ 계에서는 용제내에 NH_4SCN 의 농도를 75.5%까지 증가시켜 감에 따라 cholesteric-nematic의 상전이가 일어났다. 이러한 염의 효과를 감안하여 보면, 어떤 정도까지 염의 증가는 고분자 물질과 용제와의 상호작용(interaction)을 증가시켜 주는 것으로 알려졌다. 셀룰로오스/ $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{SCN}$ 계에서 셀룰로오스와 용제간의 상호작용(혹은 complex형성)이 증가하면 상대적으로 분자내에 있는 chiral center들끼리의 상호작용의 감소를 유도하여 cholesteric-nematic 상전이를 가져오는 것으로 추측된다.

Fig. 2에서 보는 바와 같이 액정 형성을 위한 셀룰로오스의 최소농도가 NH_4SCN 의 농도를 증가시키기에 따라 용제내의 75.5%를 최대로 하여 증가하고 감소한다. 그 상평형도에서 biphasic gap은 그 특정한 NH_4SCN 농도에서 최소치를 나타낸다. 이 3성분계 셀룰로오스/ $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{SCN}$ 상평형도를 Flory¹⁰에 의해서 이론적으로 취급된 2성분계 rod-like/용제계의 상거동과 비교하면 유사하다. 이러한 유사성은 NH_4SCN 농도의 변화에 따른 상호관계 파라미터 χ 의 관계로 유추할 수 있으리라 본다(χ RT : 분자 1 mole이 용제에 둘러쌓여 있을 때와 같은 고분자에 의하여 둘러쌓여 있을 때의 에너지 차이). χ 값의 증가는 상대적으로 고분자들 끼리의 attractive interaction이 증가함을 의미한다. 즉 75.5%까지의 NH_4SCN 의 농도 증가가 χ 값의 감소에 기여한다고 추측된다.

섬유의 특성

셀룰로오스 액정용액에서 셀룰로오스 분자의 배향성이 방사된 섬유의 물리적 특성에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 cholesteric 용액 (29.3/70.7, $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{SCN}$; Fig. 2의 조성 A)와 nematic 용액 (25/75, Fig. 2의 조성 B)을 선정하여 방사하였다. 사용된 셀룰로오스는 DP 210이었으며, 방사된 섬유는

Table 2. The Effects of Solvent Composition on Fiber Properties

NH ₃ /NH ₄ SCN	DP	C _p (g/100ml)	Denier	Tenacity (g/d)	Modulus (g/d)	Birefringence rank
29.3/70.7	210	16	98	0.56	22.4	low
25.0/75.0	210	16	110	0.98	44.0	high

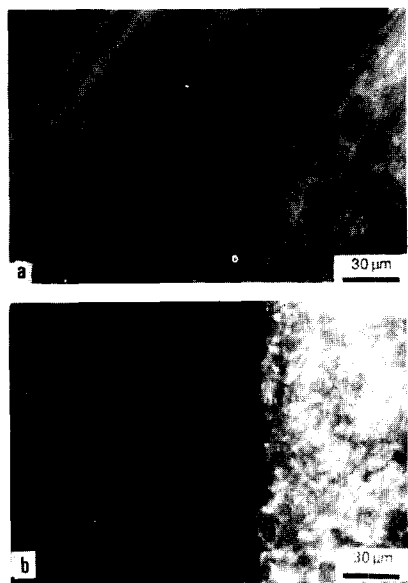


Fig. 3. Polarizing microscopical comparison between the two fibers from the two different solvent compositions 25.0/75.0(left), 29.3/70.7(right) ; cellulose concentration 16g/100ml, DP 210, b, rotated 45° from a.

모두 연신없이 상당히 높은 복굴절을 나타냈다. 이 현상은 PBA/DMAc/LiCl 액정용액 방사에 대하여 보고된 현상과 유사하였다.¹¹ 메틸알콜에서 응고하여 건조한 셀룰로오스 섬유는 인장강도 시험에 문제가 없을 정도로 균일하였다.

조성A로부터 방사한 섬유의 외형과 물리적 특성은 조성B로부터 방사한 것과는 대조적이었다. 이 측정치들을 Table 2에 비교 나열하였다. 강도와 modulus는 nematic상을 나타내는 용액으로부터 방사된 섬유가 cholesteric상으로부터 방사된 섬유의 그것들에 비하여 2배에 가깝다. 또한 조성B로부터 방사한 섬유에는 셀룰로오스 분자가 섬유의 길이 방향으로의 배향도가 큰 것으로 나타났다. 이러한 사실은 섬

Table 3. Comparison Between Cellulose Fibers Spun from Nematic Solution and Fortisan®

Characteristics	Fiber Sources	
	NH ₃ /NH ₄ SCN (24.5/75.5)	Fortisan® ¹²
DP	765	
Spinning Method	dj-ws*	
Denier, d/f	8.6	
Tenacity		
dry, g/d	2.98-3.41**	6-8
wet, % of dry	73	75-85
Elongation, dry, %	8	
Elongation, wet, %	9	
Initial Modulus g/d	149**-167	170-250

* dry jet-wet spun

** C. K. Liu, J. J. Cho, J. A. Cuculo, unpublished data.

유를 편광현미경 하에서 45°회전시켰을 때 조성 B로부터 방사된 섬유는 빛의 소멸 현상(light extinction)이 있고 조성 A로부터 방사된 섬유는 이러한 현상이 일어나지 않는 것으로 부터 밝혀졌다(Fig. 3).

DP가 큰 셀룰로오스(예, DP765 ; 14%)를 이용하여 dry-jet 습식방사를 하여 Table 3에서 방사된 섬유의 특성과 modulus가 크고 강력한 재생 셀룰로오스 섬유로 알려진 Fortisan®과¹² 비교되었다. 이 초기 실험 단계에서 방사된 섬유의 강도는 크지 못하지만, modulus는 167g/d로 Fortisan®의 modulus에 접근하고 있으며 이것은 섬유내부에 잘 배향된 셀룰로오스 분자 때문으로 추측된다. 결국 정교하게 제어되지 못한 조건에서 방사된 섬유의 특성이기 때문에 높은 modulus는 증가된 강도를 얻을 수 있다는 가능성의 표시이기도 하다. 더구나 신장 8%에서의 167g/d라는 modulus는 as-spun PBA 섬유의 modu-

lus에 가까운 값이다.¹³ 상대적으로 Fig. 2의 조성 A로 부터 방사된 섬유의 낮은 modulus를 고려하면 용액상에서의 셀룰로오스의 응집거동(aggregation behavior)이 방사된 섬유의 구조에 크게 영향을 미치는 것으로 나타나는 데, 이 현상은 PBA/DMAc/LiCl계에서 PBA 응집거동이 큰 조성에서 보다 강력한 섬유를 방사한 것과는 대조적이다.¹⁴ 셀룰로오스/ $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{SCN}$ 계에서는 NH_4SCN 의 농도가 특정한 농도(75.5%)까지 증가할 때 셀룰로오스 분자끼리 응집하는 현상이 감소하는 것으로 나타났다. 이것은 chiral center 사이의 상호작용이 감소함으로 인해 고분자가 엇갈린 층상 배열을 하는 cholesteric 구조 대신 일축 배향된 nematic 구조가 얻어지며, 방사할 때 전단이나 extensional flow의 영향으로 섬유 축 방향의 분자배향이 효과적이어서 큰 modulus 값을 갖는 섬유가 얻어진 것으로 보인다.

필름의 특성

셀룰로오스/ $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{SCN}$ 액정 용액으로부터 만들어진 필름은 투명하고 편광에서 복굴절 현상을 나타내며, 그 복굴절율은 0.003이었다. Fig. 4는 필름의 파괴 표면이며 필름이 층상구조를 한 것처럼 보인다. 표피는 내부층에 비해서 두께가 작으며 (전체

두께의 6%) 필름현성을 위해 전단을 가한쪽에 형성되었다. 표피층이 테이프처럼 분리되는 것으로 보아 표피 부분의 분자 배향이 내부의 분자 배향에 비하여 큰 것으로 보인다. 이 표피의 큰 배향성 때문에 표피는 내부에 비해서 더 빠른 속도로 응고(coagulated)되었을 것으로 보이며 그 빠른 응고 때문에 필름에 skin-core 구조가 형성되고 응고할 때 표피층에 용제의 통과로 기공이 형성된 것으로 추측된다. 또한 이 배향성이 높은 표피층이 측정된 복굴절의 대부분에 기여하였을 것으로 추측된다. 이 필름은 X선 회절로부터 셀룰로오스 II 결정구조를 갖고 있는 것으로 밝혀졌다.¹⁵

회수된 필름의 수분율(moisture regain)은 25°C, 65% 상대습도에서 7~8%이었다(Table 4). 물 분자가 필름의 결정 영역에는 침투하지 못하고 비결정 영역과 결정의 표면 부위에 침투할 수 있기 때문에^{16,17} 수분율의 비교를 통해서 결정화도가 상대적으로 비교될 수 있다. 이 회수된 필름의 수분율은 상품화된 비스코스 레이온 섬유보다는 낮고 면 섬유와 비슷한 정도이다. 상품화되어있는 Cellophane®은 흡수 방지제를 필름의 표면에 처리하기도 한다. 이런 현상을 감안하여 수분율을 고려한다면, 이 회수된 필름은 상당히 높은 배향도와 결정화도를 갖고 있는 것으로 보인다.

적외선 분광에서 1372cm^{-1} (C-H bending)의 2900cm^{-1} (C-H stretching)에 대한 흡광도의 비로써 셀룰로오스의 결정화도를 측정할 수 있다고 Nelson과 O'Connor에 의해서 실험적으로 확인되었다.¹⁸ 이 값을 적외선 평균 결정화도(average-value crystallinity index)라고 정의하고, 적외선을 이용하여 결정화도를 측정하면 작은 크기 때문에 X선 회절에서는 감지되지 못하는 결정도 감지된다고 설명하고 있다. 따라서 Fig. 5로부터 계산된 회수된 셀룰로오스 필름의 적외선 평균결정화도는 0.5(참고 Table 4)이며 Nelson과 O'Connor에 의해서 보고된 값과 비교하면 그 값은 머서화된 면의 결정화도에 가깝다. 이 회수된 필름은 Table 4에서 비교된 여러 셀룰로오스 중에서 어떠한 셀룰로오스 II 보다 큰 결정화도 값을 갖는다.

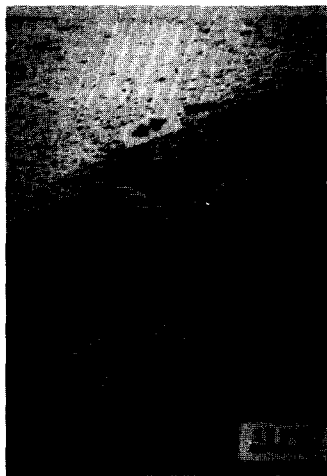


Fig. 4. Fracture surface of film edge : $\leftrightarrow$, shear direction ; cellulose DP 210.

Table 4. Infrared Crystallinity Index($a_{1372cm^{-1}}/a_{2900cm^{-1}}$) and Moisture Regain Measured for Various Types of Cellulose Materials

Cellulose Source	Infrared Crystallinity Index($a_{1372cm^{-1}}/a_{2900cm^{-1}}$)	Moisture Regain(%)*	References
Cotton	0.62	7-8	6
Mercerized Cotton	0.54-0.58	—	19
Pulp	0.49	—	6
Viscose Fiber	0.41	13	6
Protofiber	0.18	—	6
Cellulose/ NH_3/NH_4SCN Fiber (spun from isotropic solution)	0.44	—	6
Cellophane® (du Pont made)	0.23	7-8	
Cellulose/ NH_3/NH_4SCN Film (cast from liquid crystalline solution)**	0.50	7-8	

* Tested at 22°C and 65% relative humidity

** Solvent composition 25.0/75.0 : Cellulose concentration, 20g/100ml ; DP, 210

Table 5. Physical Properties of Cellulose Films Casted from Solutions* : Solvent Composition, 25.0/75.0 ; Cellulose Concentration, 20g/100ml ; DP, 210

	Films from Anisotropic Cellulose/NH ₃ /NH ₄ SCN				Cellophane® from duPont
	Parallel to the Shearing Dir.		Normal to the Shearing Dir.		
	Air dry	Oven dry**	Air dry	Oven dry**	
Elongation(%)	7-8	7-8	5-6	5-6	17-21
Tensile Strength (psi) × 10 ⁻³	11-12	13-14	9.5-10	11-12	12-14
Elastic Modulus (psi) × 10 ⁵	6.5-7	7-8	5.5-6	6-6.5	5-6
Tear Strength, g/mil	5-6	5-6	5-6	5-6	5-6
Density(23°C), g/ml	1.484				1.495

* Tested at 22°C and 65% relative humidity

** Dried at 70°C for 30 minutes.

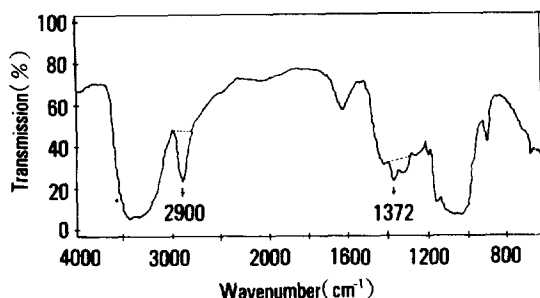


Fig. 5. Infrared spectra of the retrieved cellulose film, cellulose DP 210.

Table 5는 셀룰로오스/ NH_3/NH_4SCN 액정용액으로부터 만들어진 필름과 상품화된 필름의 물성 비교이다. Modulus와 강도가 비슷한 것으로 보아 이 회수된 필름과 Cellophane®의 인장 특성은 유사한 것으로 보인다. 그러나 회수된 필름의 파열 신장율이 5~8%인 것에 비해서 Cellophane®은 17~21%를 나타낸다. 이러한 차이는 셀룰로오스 액정용액으로부터 형성된 필름이 높은 결정화도 값을 갖기 때문 이거나 혹은 단지 Cellophane®에 가소제나 유연제를

첨가하였기 때문에 추측된다. 실제로 회수된 필름은 10% glycerol에 처리하면 과열인장이 3배로 증가되는 것이 실험적으로 밝혀졌다.

열처리하는 일반적으로 인장강도와 modulus를 증가시키는 역할을 한다. 그러나 실제로 이 회수된 필름에 대한 온건한 열처리는 거의 역학적 특성에 영향을 주지 못하고 있다(Table 5).

이 회수된 필름은 필름 형성시 전단을 가한 평행방향과 수직방향으로 다른 인장강도를 나타낸다. 전단의 평행방향에 대한 수직방향의 인장강도 비는 1.2인데, 전단방향을 따라서 분자의 배향도가 더 크다는 것을 말한다.

결론

Nematic용액(25.0/75.0, $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{SCN}$)으로 부터 방사된 섬유의 강도 및 modulus는 cholesteric 용액(29.3/70.7)으로 방사된 섬유에 비해 2배정도 크고, 섬유 내부에서의 셀룰로오스 분자의 배향도 큰 것으로 나타났다. 이 배향도 차이는 용액내에서 셀룰로오스 분자의 배향과 응집 특성등에서 기인되는 것으로 추측된다. 분자량이 큰 셀룰로오스를 이용하여 nematic 용액을 제조 방사하여, modulus가 Fortisan[®]에 비슷한 섬유를 얻었는데, 이것은 섬유내부의 셀룰로오스 분자의 높은 배향도에 기인한 것으로 보인다. 셀룰로오스 액정용액으로부터 형성한 필름은 첨가제의 첨가없이 강도에서 Cellophane[®]과 비슷한 정도이다. 가소제 유연제 등을 이용해서 가공하고 열처리 하면 보다 바람직한 물리적 특성이 얻어질 것으로 기대된다.

참고문헌

1. H. Chanzy and A. Peguy, *J. Polym. Sci., Polym.*

Phys. Ed., **18**, 1137 (1980).

2. D. L. Patel and R. D. Gilbert, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **19**, 1231 (1981).

3. C. Conio, P. Corraza, E. Vianchi, A. Tealdi, and A. Ciferri, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **22**, 273 (1984).

4. D. G. Gray, *J. Polym. Sci., Appl. Polym. Sym.*, **37**, 179 (1983).

5. J. P. O'Brien, U. S. Patent 4,464,323 1984.

6. C. K. Liu and J. A. Cuculo, *Submitted to J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*

7. J. A. Cuculo and S. M. Hudson, U. S. Patent 4,367,191 1983.

8. K. S. Yang, M. H. Theil, and J. A. Cuculo, *Am. Chem. Soc. Sym. Ser.*, **384**, 156 (1988).

9. K. S. Yang, M. H. Theil, and J. A. Cuculo, *Accepted by J. Polym. Sci.*, May 1990.

10. P. J. Flory, *Proc. Roy. Soc., London, Ser. A*, **234**, 73 (1956).

11. S. L. Kwolek, P. W. Morgan, J. R. Schaeffgen, and L. W. Gulrich, *Polym. Prepr.*, **17**(1), 53 (1976).

12. A. F. Tesi, "Man-Made Textile Encyclopedia", J. J. Press Ed.; Textile Book: NY 1959, Chapter 3.

13. S. L. Kwolek, U. S. Patent 3,671,542 1972.

14. C. Balbi, E. Bianchi, Ciferri, A. Tealdi, and W. R. Krigbaum, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **18**, 2037 (1980).

15. J. Blackwell, Private communication.

16. P. H. Hermans and A. Weidinger, *J. Polym. Sci.*, **4**, 1135 (1948).

17. L. Valentine, *J. Polym. Sci.*, **27**, 313 (1958).

18. M. L. Nelson and R. T. O'Connor, *J. Appl. Polym. Sci.*, **8**, 1325 (1964).