

류산나트륨응고액에서 습식방사한 붕산가교 PVA/GO섬유의 역학적특성

김금성, 리영우, 손영철

경애하는 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《첨단과학기술분야에서 세계적경쟁력을 가진 기술들을 개발하기 위한 투쟁을 힘있게 벌려야 합니다.》

폴리비닐알콜(PVA)은 합성섬유 특히 강력섬유생산에 널리 리용되고있다.[1, 2] PVA는 또한 산화그래펜(GO)과의 혼화성이 아주 좋으므로 PVA/GO복합섬유제조에 리용된다. 섬유제조에는 습식방사, 건식방사, 용융방사, 겔방사, 전기방사 등이 리용되고있다. 습식방사에서는 방사액으로 PVA/GO분산액 또는 겔을, 응고액으로 무기염수용액 또는 유기물질을 리용한다.[3-6] 습식방사법으로 얻은 PVA/GO복합섬유의 특성을 개선하기 위하여 방사액에 다른 물질들을 첨가하거나 GO를 변성시켜 첨가하고있으며 방사방법으로 건식법, 겔방사법을 리용하고있다.[4]

우리는 GO와 환원된 산화그래펜(rGO)을 첨가한 붕산가교PVA용액을 류산나트륨응고액에서 방사할 때 GO, rGO의 함량이 방사액의 방사특성과 섬유의 역학적특성에 미치는 영향을 고찰하였다.

실 험 방 법

실험에서 리용한 PVA의 중합도는 2 000, 비누화도는 95.5%이며 GO는 개선된 하머스법으로 제조한 0.5질량% 물분산액이다. 류산나트륨, 붕산, 가성소다는 분석순을, 환원제인 히드라진은 50% 수용액을 리용하였다.

방사액과 응고액의 제조 PVA/GO방사액은 사공장에서 리용하는 방사원액(PVA의 농도 14%, 붕산 1질량%, 초산 0.6질량%)에 GO를 분산시키는 방법으로 제조하였다. 일정한 량의 방사원액을 비커에 넣고 항온가열기(90℃)에서 2h동안 가열하였다. 다음 GO함량이 각각 0, 0.1, 0.5, 1질량% 되게 0.5질량% GO분산액을 방사액에 첨가하고 초음파분산시켰다. 방사액의 량은 50mL로 하였다. PVA/rGO방사액은 GO함량이 0.1, 0.5, 1질량%인 PVA/GO방사액에 50% 히드라진수용액을 각각 0.01, 0.05, 0.1mL 첨가하고 70℃의 항온가열기에서 4h동안 방치하여 제조하였다.

응고액의 조성은 Na_2SO_4 350g/L, NaOH 20g/L이다.

방사액의 습식방사 습식방사공정은 그림과 같다.

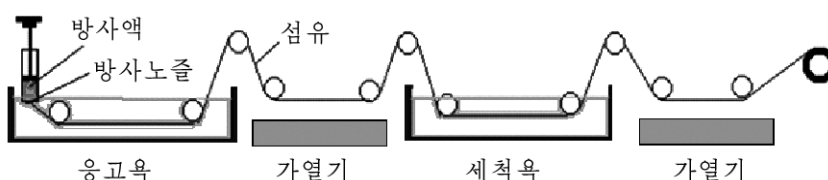


그림. 습식방사공정

방사액을 노즐을 통하여 응고액에서 방사하고 150℃에서 열처리한 다음 세척하고 200℃에서 열연신한다.

50공노즐(ϕ 0.08mm)이 연결된 10mL 주사기로 방사하였다. 방사과정에 방사액의 탈수로 인한 응고액의 농도변화를 막기 위하여 적은 량(5mL)의 방사액을 주사기에 넣고 90℃의 물에 5min동안 잠그었다가 40℃의 류산나트륨응고액속에서 2m/min의 속도로 방사하였다. 응고육의 길이는 1m이다. 응고액을 통과한 섬유를 실토리에 감는데 노즐로부터 실토리까지의 거리는 2m이다. 이 단계에서 방사된 섬유는 일정한 정도로 습연신된다. 다음 섬유를 건조시키고 직4각형최줄틀에 섬유들이 겹쳐지지 않도록 다시 감고 150℃에서 10min동안 열처리한 다음 40℃의 물로 세척하여 류산나트륨을 제거한 후 12h동안 자연 건조시켰다. 건조된 섬유를 실토리에 다시 감고 200~220℃에서 열연신(1.7배)하였다.

PVA/GO, PVA/rGO섬유의 력학적특성측정 방사한 섬유의 첫 부분과 중간부분, 마감부분에서 각각 일정한 길이를 잘라내고 10cm길이를 접어 오리수가 100개 되는 3개의 섬유시편을 만들었다. 당김세기는 만능전자력학시험기(《HY-0230》)에서 측정하였다.

실험결과 및 해석

류산나트륨응고육에서의 방사특성 방사액의 방사특성은 동일한 방사조건에서 초기에 형성되는 섬유 1m의 평균오리수로 판정하였다. 방사액의 방사특성은 순 PVA용액의 경우에 가장 좋았고 GO함량이 높아짐에 따라 점차 나빠졌다. 이것은 응고액의 조성과 관련되며 또한 나노GO의 첨가로 하여 류산나트륨에 의한 PVA의 응고가 저해되는것과 관련된다. 방사액의 방사특성은 PVA/rGO방사액에서 더 나쁘며 GO함량이 1질량%인 경우에는 섬유가 형성되지 못하였다.

GO함량이 섬유의 당김세기에 미치는 영향 봉산가교PVA/GO 및 PVA/rGO방사액을 류산나트륨응고액에서 습식방사하여 얻은 섬유들의 당김세기를 측정한 결과(3개 시편에 대한 평균값과 중위값)는 표 1과 같다.

표 1. 봉산가교PVA/GO, PVA/rGO섬유의 당김세기(GPa)

섬유종류	GO/질량%				비고
	0	0.1	0.5	1.0	
봉산가교	0.67±0.23	0.78±0.31	0.94±0.24	0.34±0.13	평균값
PVA/GO	0.65	0.84	1.01	0.40	중위값
봉산가교	0.83±0.22	0.60±0.46	0.51±0.30	—	평균값
PVA/rGO	0.91	0.74	0.48	—	중위값

표 1에서 보는바와 같이 봉산가교PVA/GO섬유의 당김세기는 GO함량이 증가함에 따라 점차 커지다가 0.5질량%일 때 PVA섬유보다 40% 더 크다. 즉 GO함량이 높으면 방사액의 방사특성은 나쁘지만 당김세기가 커지므로 알맞는 방사조건을 선정하면 당김세기가 보다 큰 섬유를 만들수 있다. 그러나 봉산가교PVA/rGO섬유의 당김세기는 rGO함량이 증가함에 따라 작아진다. 이것은 방사액의 방사특성도 나쁘고 rGO에는 친수성기가 적으므로 고분자사슬과 GO사이의 수소결합이 적어지기때문이다.

따라서 PVA에 대한 GO함량을 0.5질량%로 하는것이 적합하다.

방사조건에 따르는 PVA/GO섬유들의 당김세기 PVA/GO섬유들의 당김세기가 최대로 되는 방사액의 조성과 방사조건을 선행연구결과[3-6]와 비교한 결과는 표 2와 같다.

표 2. PVA/GO섬유들의 당김세기비교

섬유종류	방사액의 조성	방사방법	최적함량 /질량%	PVA섬유에 대한 증가률/%	선행연구 결과
봉산가교 PVA/GO	PVA/봉산/GO 물분산액	습식방사 (류산나트리움)	GO 0.5	40	
PVA/p-GO	PVA/p-GO 물분산액	습식방사 (메타놀)	p-GO 0.6	39	[4]
PVA/GO겔	PVA/GO DMSO/물(4/1)분산액	겔방사 열연신	GO 0.5	28	[5]
PVA/GO	PVA/GO 물분산액	습식방사 (메타놀)	GO 0.1	43	[6]
PVA/p-mGO	PVA/p-mGO, DMSO/물(3/1)분산액	습식방사 (메타놀)	p-mGO 0.4	120	[3]

PVA/p-GO섬유는 PVA가 접지된 p-GO를 나노충진제로 PVA용액에 분산시킨 방사액을 메타놀응고액에서 습식방사한 섬유인데 나노충진제의 함량이 0.6질량%일 때 PVA섬유보다 당김세기는 39%, 탄성률은 69% 증가하였다.[4]

PVA/GO섬유는 PVA와 GO혼합용액을 메타놀응고액에서 습식방사하고 고온열처리 및 열연신한 섬유이다. 이 경우 GO는 주형체로서 열연신과정에 PVA사슬이 결정화에 유리하도록 배향시킬뿐아니라 PVA와 호상작용하여 고분자무정형사슬이 배향되도록 한다. 이러한 주형배향결정화효과를 리용하면 GO함량이 0.1질량%일 때 PVA섬유에 비하여 당김세기와 탄성률을 각각 43, 81% 더 높일수 있다.[6]

PVA/p-mGO섬유는 GO를 3-메르캅토프로피온산과 반응시켜 기능화하고(p-mGO) 이것을 PVA에 접지시킨 섬유이다. PVA와 p-mGO를 각각 DMSO/물(3/1)분산액에 용해시키고 PVA용액에 p-mGO를 분산시켜 방사액을 만들어 20℃의 메타놀용액에서 습식방사하였다. PVA/p-mGO섬유의 당김세기는 p-mGO함량이 0.4질량%일 때 909MPa로서 PVA/p-GO섬유(577MPa)보다 57% 더 크며 PVA섬유(412MPa)보다 120% 더 크다.[3]

PVA/GO겔섬유는 DMSO/물(4/1)분산액에 GO와 PVA를 첨가하여 90℃에서 용해시킨 후 직경이 1mm인 모세관에 넣고 -20℃에서 팽각시켜 겔섬유를 얻은 다음 건조 및 고온(220℃)열연신(58배)하여 얻은 섬유이다. GO함량이 0.5질량%일 때 PVA/GO섬유의 당김세기(2.12GPa)는 PVA겔섬유(1.68GPa)보다 28% 더 크다.[5]

표 2에서 보는바와 같이 PVA와 GO를 복합하여 얻은 PVA/GO섬유의 당김세기는 모두 순수한 PVA섬유의 당김세기보다 크다는것을 알수 있으며 봉산가교PVA/GO섬유의 당김세기는 40% 더 증가하였다.

GO의 구조를 PVA의 배향과 결정화에 알맞는 구조로 변형시켜 복합하면 당김세기를 더 크게(PVA/p-mGO섬유) 할수 있다. PVA에 비한 PVA/GO섬유의 당김세기증가률이 그리 크지 않은것은 PVA의 기여몫이 매우 크며 각이한 방사조건에서도 그 기여률이 그대로 보존된다는것을 보여준다.

따라서 PVA를 기지체로 하는 PVA/GO섬유제조에서 PVA분자사슬의 배향과 PVA와 GO의 분자간결합이 최대로 되는 방사조건을 지어주는것이 중요하다.

맺 는 말

PVA/GO섬유의 당김세기를 크게 하자면 방사액에서 PVA에 대한 GO함량을 0.5질량%로 하는것이 합리적이다. 또한 PVA분자사슬의 배향과 PVA와 GO와의 분자간결합이 최대로 되는 방사조건을 선택하는것이 중요하다.

참 고 문 헌

- [1] 한영훈 등; 화학과 화학공학, 4, 12, 주체102(2013).
- [2] 신태혁 등; 화학과 화학공학, 3, 9, 주체102(2013).
- [3] Juan Li et al.; Composites A, <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2017.05.020>.
- [4] Shengchang Zhang et al.; Journal of Polymer Research, 25, 65, 2018.
- [5] S. M. Moriya et al.; Composites Science and Technology, 152, 159, 2017.
- [6] Shengchang Zhang et al.; Journal of Polymer Research, 23, 215, 2016.

주체110(2021)년 1월 5일 원고접수

Mechanical Properties of Wet-Spun Borate Grafted PVA/GO Fibers in Sodium Sulphate Coagulation Solution

Kim Kum Song, Ri Yong U and Son Yong Chol

To increase the tensile strength of PVA/GO fibers, it is reasonable to choose the content of GO to PVA in the spinning solution as 0.5wt%. And it is important to choose the spinning conditions that the orientation of PVA chains and the intermolecular bond between GO and PVA are the maximum.

Keywords: PVA/GO fiber, wet-spinning