

구리 암모니아 셀룰로오스 중공사 막에 대한 연구

1. 중공사의 방사

김권일 · 최은철 · 김성철

한국과학기술원 화학공학과

(1983년 4월 21일 접수, 1983년 7월 1일 심사완료)

요 약 : 건습식 방사법을 이용하여 구리 암모니아 셀룰로오스 용액으로부터 중공사 막을 제조하였고 그 제조 공정에 따른 morphology를 조사하였다. 방사 원액의 조성은 구리 5.87%, 암모니아 11.63%, 셀룰로오스 9.19%였다. 방사는 needle-in-orifice형의 방사구금을 사용하였으며 외부 응고액으로는 황산수용액을 내부 응고액으로는 초산수용액을 사용하였다. 방사조건 중 내부 응고액의 농도, 외부 응고액의 농도, 외부 응고액의 온도, 공기 건조 시간, 연신배율, 그리고 열처리의 중공사 막의 morphology와 spinnability(최고편취속도)에 대한 영향을 조사하였다.

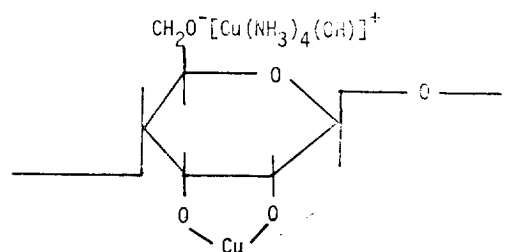
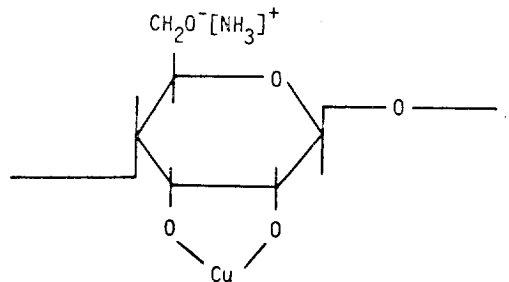
1. 서 론

구리 암모니아 용액에 대한 물성은 1857년 Schweizer와 거의 같은 때 Mercer에 의해 밝혀졌다. 구리 암모니아 용액 중 셀룰로오스에 대해 용해능력을 미치는 것은 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$ 이며 셀룰로오스가 용해되어 있는 용액에 산, 알칼리, 알콜, 그리고 글리세린, 설탕과 같은 polyhydroxyl 화합물을 가하면 셀룰로오스가 다시 침전한다¹.

구리 암모니아 용액을 만드는 방법은 금속 구리를 암모니아 수에 침적시킨 다음 기포를 유입시켜 반응시키는 방법², $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 와 암모니아 수를 반응시키는 방법³, 염기성 황산동을 만든 뒤 여기에 암모니아 수를 반응시키는 방법⁴, 셀룰로오스에 구리와 암모니아를 차례로 반응시키는 방법²이 알려져 있다.

구리 암모니아 용액과 셀룰로오스의 반응기구에 대해서는 Traube⁵, Hess & Messmer⁶, Meyer⁷ 등의 연구가 있었으나 아직 확실히 규명되어 있

지는 않고 일반적으로 다음과 같은 복합체를 구성한다고 알려져 있다².



구리 암모니아 셀룰로오스의 방사는 습식방사를 하며 Thiele⁸의 Stretch Spinning Process에 그 기초를 두고 있다. 이 공정은 stretching funnel을 사용하는데, 구름에서 압출된 방사원액이 funnel을 통과하는 동안 그 속을 흐르는 응고액의 속도차에 의해 연신된다. 구리 암모니아 공정은 다른 재생셀룰로오스에 비해 아주 가는 실타의 제조가 가능하며, viscose에서 볼 수 있는 skin의 형성없이 균일한 구조를 가질 뿐 아니라, 셀룰로오스가 용해될 때 해중합이 적어 제품의 평균중합도가 높다는 특징이 있다⁹. 본 연구의 목적은 구리 암모니아 셀룰로오스 중공사 막의 제조와 그 제조 공정에 따른 spinnability 및 막의 구조를 조사하는 것이다.

2. 실험

2-1. 재료

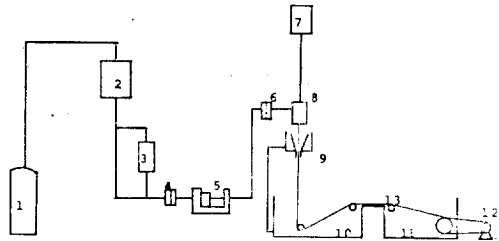
막 재료인 셀룰로오스는 Buckeye Cellulose Corp.의 cuprammonium viscosity가 14sec. (TAPPI T206 m55)인 cotton linters를 사용하였다. 용해에 사용된 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, NaOH , NH_4OH (28% NH_3)는 모두 1급시약(Junsei Chemical)을 사용했으며 외부응고액으로 사용된 황산은 농업용을 내부응고액으로 사용된 초산은 1급시약(Junsei Chemical)을 사용하였다.

2-2. 장치

중공사를 제조하는 전체적인 장치는 Fig. 1과 같으며 방사 구름의 구조 및 dimension은 Fig. 2와 같다.

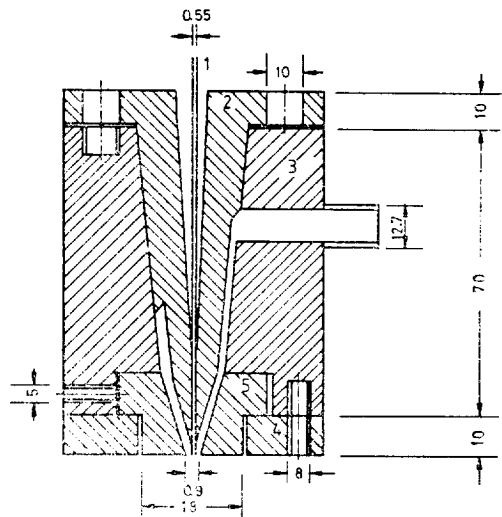
2-3. 방사 원액

먼저 20% $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 수용액 1,000g과 40% NaOH 수용액 160g을 반응시킨다. 이 반응은 ice bath에서 진행되는데, 온도가 지나치게 낮으면 황산구리의 물에 대한 용해도가 낮아져 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 의 침전을 핵으로 황산구리의 결정이 석출되어 구리-셀룰로오스의 복합체를 형성하지 않으므로 NaOH 를 냉각한 후 그 주입속도를 조절하여 반응온도를 25°C 로 유지하였다. 이 반응에서 균일한 현탁이 생성되면, 미리 잘게 부쇄된 cotton linters 80g을 강력한 mixer기로 blending 하였다. 10분이 지나면 혼합물은 균일하게 되는



1. N_2 gas
2. Storage Tank
3. Deaerator
4. Filter
5. Zenith Pump
7. Internal Coagulant Tank
8. Spinning Die
9. Stretching Funnel
10. Coagulation Bath
11. Take-up Roller
12. Take-up Motor
13. Guide Roller

Fig. 1. Spinning apparatus.



1. Needle
2. Insert
3. Shell
4. Holder
5. Spinnerette

Fig. 2. Spinning die.

데 이것을 가압하여 510g의 압축케익을 만들었다. 압축케익을 disintegrator에서 잘게 부순 뒤 28% 암모니아 수 400cc를 가하여 resin kettle에서 12시간 반응시켰다. 반응이 완료되면 Brook-

field viscometer RVT type로, 0.5rpm으로 20°C 에서 측정된 결과 그 점도가 1,280 poise인 870g 의 방사원액이 얻어졌다. 이 원액의 조성은 구리 5.87%, 암모니아 11.63%, 셀룰로오스 9.19% 이었다.

제조된 방사원액은 Fig. 1의 저장조에 저장된 후 1atm의 질소가스로 탈포기에 운반되면서 탈포기에 연결된 진공펌프에 의해 탈포된다. 진공펌프의 진공도는 20mmHg였으며 탈포는 1시간 동안 행하여졌다.

2-4. 방 사

방사다이를 중앙에 고정된 후 탈포기에 2atm 의 질소가스를 가하고 원액이 방사다이에 수송되도록 기어펌프를 작동하여 토출량을 1.8cc/min 로 고정된 뒤, 방사가 시작되면 내부응고액을 주사바늘을 통해 흘려보냈다. 구멍에서 나오는 중공사의 단면을 돋보기로 중공의 형성 여부와 중공이 중앙에 형성되었는가를 확인한 후 방사가 정상상태에 도달하면 권취하였다. 중공사에 묻어있는 산을 완전히 물로 씻고 내부 응고액을 siphon의 원리를 이용하여 완전히 물로 치환한 후 미생물이 번식하는 것을 방지하기 위해 0.05 mol%의 sodium azide를 가한 증류수에 보관하였다.

3. 결과 및 고찰

제조된 중공사의 모양은 Fig. 3과 같다. 젖은 상태에서 안과 바깥의 모양은 완전히 원형을 유지했다. 연신 배율이 1, 공기건조시간이 1sec.인 경우 중공사의 안지름은 240 μ m, 바깥지름은 314 μ m로서 평균두께가 37 μ m였다. 이것은 Enka의 중공사 막의 안지름 200 μ m, 두께 16 μ m보다 지름과 두께가 약간씩 컸다. 연신배율을 2.32로 크게 할 경우 평균 두께가 11 μ m인 중공사의 제조가 가능했으나 막의 표면에 균열이 생길 뿐 아니라 두께가 일정하지 않았다($\Delta x_{min}/\Delta x_{max} \approx 0.3$, Δx =막의 두께).

전자 현미경 관찰에 의하면 보통의 공정조건(응고조의 황산농도=5%, 공기건조시간=0.5~2sec.)에서 방사된 중공사 막은 전단면에 걸쳐 균일한 morphology를 가지고 있었다. 그러나 공

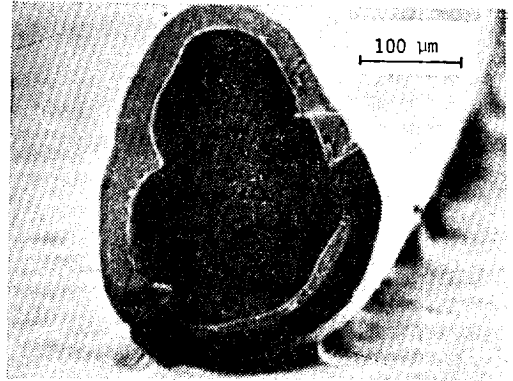


Fig. 3. Scanning electron micrographs of cross-section of cuprammonium cellulose hollow fiber membrane.

($C_i=7.5\%$, $C_B=5\%$, $T_B=30^\circ\text{C}$, $t_{ad}=1\text{sec.}$, $D.R.=1$, annealing : none)

C_i : internal coagulant conc.

C_B : coagulation bath conc.

T_B : coagulation bath temp.

t_{ad} : air drying time

D.R. : draw ratio

기건조시간이 4sec.인 경우 0.2 μ m 정도의 치밀한 skin layer가 있었으며, 응고조의 황산 농도가 10%일 경우에도 이러한 skin layer가 나타났다.

3-1. 내부 응고액의 영향

초산의 농도가 증가하면 응고속도가 빨라지고 권취 속도는 감소하게 된다¹⁰. 그러나, 응고액의 산의 농도가 아주 낮을 경우 응고가 덜된 상태에서 권취하게 되면 내부 응고액의 압력을 중공사가 견디지 못해 중공사가 파괴되는 현상이 나타나 결국 최고 권취 속도의 감소현상이 나타났다. 이 두 효과로 인해 초산의 농도가 7.5%일 때 최고 권취 속도가 제일 높았다(Fig. 4). 또, 초산의 농도가 작을 때에는 안쪽 벽이 내부 단면과 같은 다공성의 구조를 보였으나 농도를 크게 하면 내부로의 응고 속도가 극히 빠르기 때문에 두개의 층이 분리되면서 균열이 보였다(Fig. 5).

3-2. 응고액 조성의 영향

황산의 농도가 증가하면 응고 속도가 빨라져서 최고 권취 속도는 감소하게 되며¹⁰ 이러한 현상이 본실험에서도 관찰되었다(Fig. 6). 또, 응

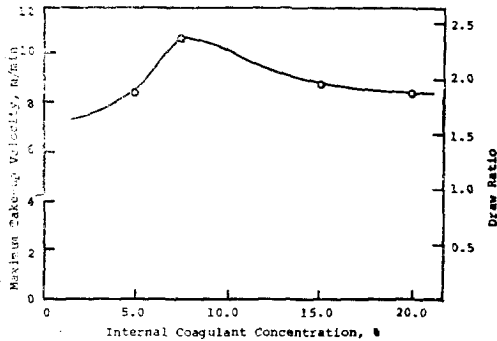
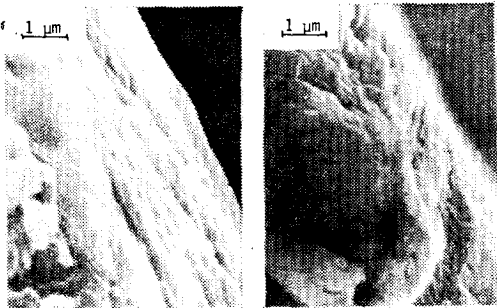


Fig. 4. Internal coagulant concentration vs. maximum take-up velocity.



(a) $C_i=7.5\%$ (b) $C_i=100\%$

Fig. 5. Scanning electron micrographs of inner wall showing the effect of internal coagulant concentration.

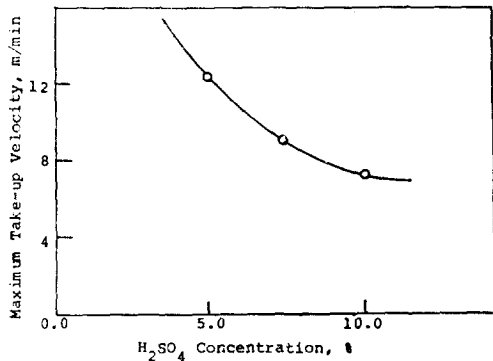
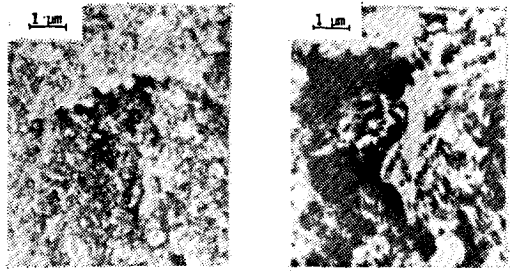


Fig. 6. Coagulation bath conc. vs. maximum take-up velocity. ($T_B=30^\circ\text{C}$)

고 속도가 빨라지면 중공사가 수축되기 전에 굳어버리므로¹¹, 황산의 농도가 5%일 때 중공사막의 pore는 $0.1\sim 0.3\mu\text{m}$ 인 반면, 농도가 10%일 때는 $0.5\sim 3\mu\text{m}$ 로 급격히 커졌다(Fig. 7).



(a) $C_B=5\%$ (b) $C_B=10\%$

Fig. 7. Scanning electron micrographs of porous region showing the influence of the sulfuric acid concentration in the coagulation bath.

($C_i=7.5\%$, $T_B=20^\circ\text{C}$, $t_{ad}=1\text{sec.}$, $D.R.=1$, annealing : none, see Fig. 3 for Nomenclature)

3-3. 응고조 온도의 영향

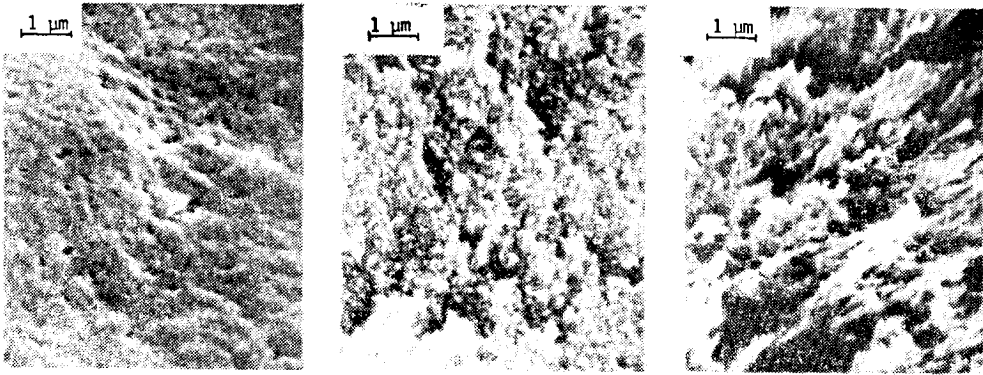
응고 온도가 높아지면 용매의 확산 속도가 커지기 때문에 응고질이 감소하며¹⁰ pore가 커지게 된다. 전자 현미경 관찰(Fig. 8)에 의하면 응고 온도가 10°C 일 때는 $0.1\mu\text{m}$ 의 분산된 pore가 20°C 에서는 $0.1\sim 0.3\mu\text{m}$, 40°C 에서는 $0.1\sim 2\mu\text{m}$ 의 pore가 발견되었다.

3-4. 공기 건조 시간의 영향

원액이 구멍을 통과하여 응고액에 들어가기 전 $0.5\sim 4\text{sec.}$ 동안 공기 건조가 행하여진다. 이때 용매(NH_3)의 증발에 의해 중공사의 최외부에 단단한 층이 생긴다. 전자 현미경 관찰(Fig. 9)에 의하면 공기 건조 시간이 $0.5\text{sec.}\sim 2\text{sec.}$ 에서는 skin layer가 보이지 않았으며, 4sec. 인 경우에 최외부에 $0.2\mu\text{m}$ 정도의 극히 얇은 layer가 생겼다. 독일 Enka사에서 생산되어 상품화된 중공사막의 경우 skin layer는 관찰되지 않았다. 한편, 공기 건조 시간이 4sec. 인 경우에는 중공사의 단면이 두개의 layer로 분리된 것이 발견되었는데 이것은 내부응고액과의 응고조건 차이로 인한 것이라 생각된다.

3-5. 연신 배율의 영향

연신배율은 권취속도와 토출매의 선형속도의 비로 정의했다. 연신조작으로 인해 셀룰로오스 분자쇄에 배향이 생겨 배향도가 증가하며, 중공사의 크기도 큰 영향을 받아 연신배율이 1일 때



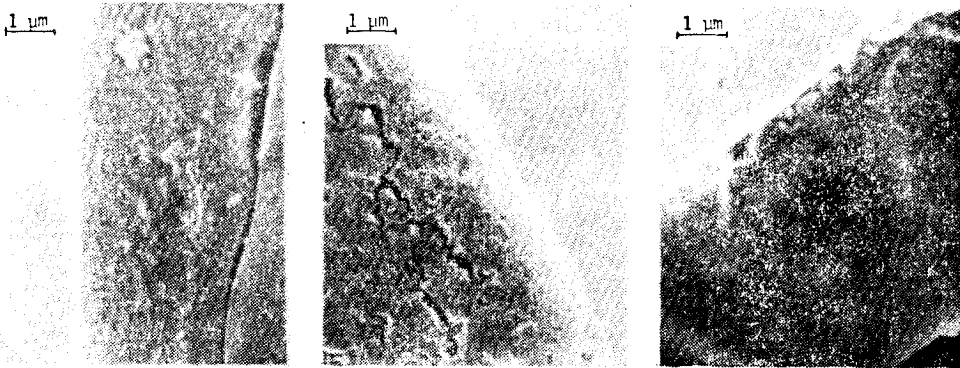
(a) $T_B=10^\circ\text{C}$

(b) $T_B=20^\circ\text{C}$

(c) $T_B=40^\circ\text{C}$

Fig. 8. Scanning electron micrographs of porous region showing the influence of coagulation bath temperature.

($C_i=7.5\%$, $C_B=5\%$, $t_{ad}=1\text{sec}$, D.R.=1, annealing : none, see Fig. 3 for Nomenclature)



(a) $t_{ad}=4\text{sec}$.

(b) $t_{ad}=1\text{sec}$.

(c) ENKA

Fig. 9. Scanning electron micrographs showing

(a) $0.2\mu\text{m}$ thickness skin layer when air drying time was 4sec.

(b) no skin layer when air drying time was 1sec.

(c) no skin layer of commercial product from ENKA

내경과 두께가 $240\mu\text{m}$, $37\mu\text{m}$ 이지만 연신배율이 2.32일 때는 각각 $145\mu\text{m}$, $11\mu\text{m}$ 가 되었다(Fig. 10). 배율을 크게 하면 얇은 두께의 막의 제조가 가능하나, 막표면에 균열이 생기며 두께가 일정하지 않는 등 균일한 물성을 가진 증공사의 제조를 기대할 수 없다.

3-6. 열처리의 영향

열처리를 하면 막의 수축이 일어나게 된다¹¹. 전자 현미경 관찰에 의하면 65°C 에서 5분간 열처리를 한 증공사는 열처리를 하기 전보다 훨씬 치밀한 구조를 가졌는데, pore의 크기가 열처리 전

의 $0.1\sim 2\mu\text{m}$ 에 비해 $0.1\sim 1\mu\text{m}$ 로 작아졌다(Fig. 11).

4. 결 론

1) 내부 응고액의 초산 농도가 7.5%일 때 최고권취속도가 제일 높았으며, 이때 crack도 발견되지 않았다.

2) 외부 응고액인 황산 농도가 증가하면 응고속도가 빨라져 pore size는 증가한 반면 최고권취속도는 감소했다.

3) 응고 온도가 증가하면 응고속도가 빨라져

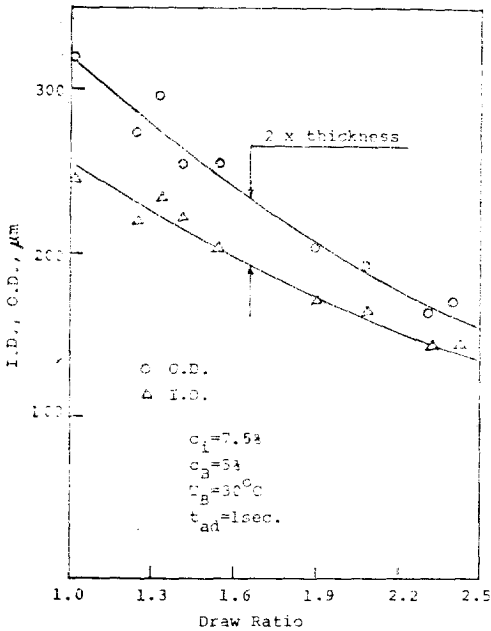
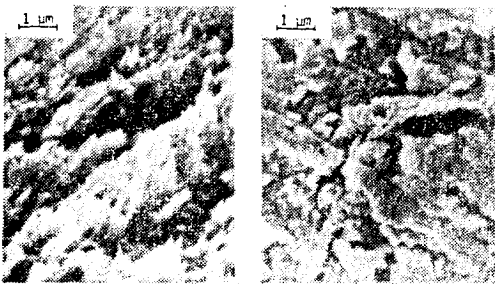


Fig. 10. Effect of draw ratio on the hollow fiber geometry. (See Fig. 3 for Nomenclature).



(a) before annealing (b) after annealing
 Fig. 11. Scanning electron micrographs showing the effect of annealing on the porous region of hollow fiber membrane. ($C_1=7.5\%$, $C_2=5\%$, $T_B=40^\circ\text{C}$, $\text{D.R.}=1$, $T_a=65^\circ\text{C}$, See Fig. 3 for Nomenclature)

pore size가 커졌다.

4) 공기 건조 시간이 4sec.인 경우를 제외하고는 skin layer가 없는 균일한 구조를 중공사는

가졌다. 또 공기 건조 시간이 길면 응고조건의 차이로 중공사 단면이 분리되었다.

5) 열처리를 하면 중공사의 pore가 크게 수축되었다.

6) 내부응고액으로 7.5% 초산, 외부응고액으로 5% 황산을 사용하여 30°C 에서 공기 건조 시간을 1sec., 연신배율을 1로 했을 때 제조된 중공사는 그 내경과 두께가 각각 $240\mu\text{m}$, $37\mu\text{m}$ 이었다.

인용 문헌

1. W. Traube, "Zellulosechem", Vol.11, 249 (1930).
2. V.A. Shenai, "Text. Drier. Printer", Vol. 1, Part 8, Bombay, 39 (1968).
3. E. Ott and H.M. Spurlin, "Cellulose and Cellulose Derivatives", 2nd. ed., Vol. 5, Part 2, International Publishers Inc., N.Y. (1963).
4. L.H. Smith, "German Synthetic Fiber Development", Reported by Synthetic Fibers Team of TIIIS, Textile Research Institute, N.Y., 420 436 (1946).
5. W. Traube, *Ber.*, 54B, 3220 (1921).
6. K. Hess and E. Messmer, *Kolloid-Z.*, 36, 260 (1925).
7. K.H. Meyer, "Hochpolymeren Verbindungen", 274 (1940).
8. U.S. Pat. No. 710,819 (1902).
9. Kisou Kanamaru, "Spinning of Man-Made Fibers and Film Making, II", Chijinshokan, Tokyo (1965).
10. A. Ziabicki, "Fundamentals of Fiber Formation", John Wiley & Sons, London (1976).
11. R.E. Kesting, "Synthetic Polymeric Membranes", McGraw-Hill, N.Y. (1971).

A Study on the Cuprammonium Cellulose Hollow Fiber Membranes. 1. Hollow Fiber Spinning

Kwon Il Kim, Eun Chull Choi and Sung Chul Kim

Dep't. of Chemical Engineering, Korea Advanced Institute of Science & Technology, Seoul 131, Korea

(Received April 21, 1983 ; Accepted July 1, 1983)

Abstract : Hollow fiber membranes were manufactured by dry-wet spinning of cuprammonium cellulose solution. The composition of the dope was copper 5.87%, ammonia 11.63% and cellulose 9.19%. The spinning was done through a single hole needle-in-orifice hollow filament spinnerette. Aqueous sulfuric acid was used as the external coagulant and aqueous acetic acid was used as the internal coagulant. The effect of the internal coagulant concentration, the coagulation bath composition, the coagulation bath temperature, the air drying time, the draw ratio, and the annealing temperature on the spinnability and the morphology of the hollow fiber membranes were studied.