

죽섬유의 구조 및 열적 특성 평가

1. 서 론

대나무의 응용은 오랜 역사를 가지고 있다. 대나무는 일상 생활에서 식품 용기, 젓가락, 수공예품, 완구, 가구, 상판(床板), 악기, 종이 등으로 이용되어 왔으며, 그 이외에도 조선, 교량, 발판, 건물 등에 이용되기도 하였다.

제지용인 대나무 펄프도 역사가 길다. 최근의 연구에서는 강도를 향상시킨 복합 재료의 생산에 대나무나 죽섬유가 이용되고 있다. 근래 중국에서 대나무를 직물용으로 개발, 소로트 규모로 상업화하여 생산을 하고 있다.

대나무는 2가지 방법으로 섬유에 응용 할 수 있다.

① 대나무 펄프를 이용, 비스코스법으로 죽섬유 제조

② 전처리 공정(재료 선별, 죽편 제작, 침지), 분해 공정(증열, 수세, 분섬), 성형 공정(증열, 분섬, 환원, 탈수, 연화) 및 후처리 공정(건조, 소섬(梳纖), 분별, 검사)을 통해 대나무에 함유되어 있는 목질소(木質素), 다당류, 죽분(竹粉), 펙틴 등의 잡물을 제거하는 방법으로 천연 죽섬유 제조

중국은 세계에서 대나무의 종류가 가장 많은 나라이다. 대나무 자원이 풍부하고, 광범위한 지역에 서식하고 있다. 대나무는 심은 후 4 5년이면 사용 가능할 정도로 성장하기 때문에 생산성이 높은 섬유 원료이다. 따라서 임업 및 섬유 산업에서, 대나무 자원을 충분히 활용하여, 죽섬유를 생산하는 것은 경제적 가치가 높다고 할 수 있다.

천연의 죽섬유 직물은 가볍고, 안정성이 좋으며, 흡·투습성과 통기성이 우수하고, 청량감 및 특수한 광택이 있다. 기타, 염색물의 색조가 선명하다는 등의 특징도 있는 것으로 알려져 있다. 또한 UV 차단 효과, 항균 방취 효과,

방미성 등도 검토하고 있다. 특히 여름에 착용하면 청량감을 느낄 수 있다. 죽섬유는 건강 쾌적성을 추구하는 시대의 조류에 부응한 새로운 친환경 섬유 소재이다. 이미 알려져 있는 바와 같이, 섬유 소재의 종류, 서식지, 생장 기, 추출 공정 및 함유 불순물에 따라 천연 셀룰로스 섬유의 구조나 성능에는 큰 차이가 있다. 이 차이가 천연 셀룰로스 섬유의 방사, 방직 및 염색 가공에 영향을 미치기 때문에 천연 셀룰로스 섬유의 구조 및 성능을 연구할 필요가 있다.

따라서 본고에서는 주사 전자 현미경(SEM), 적외 분광 광도계(FT-IR), 광각 엑스선 회절 분석기, 열 중량 분석기(TGA) 및 시차 주사 열량계(DSC) 등을 사용하여, 천연 죽섬유의 구조 및 열적 특성을 검토하고, 이를 면섬유와 비교하였다.

2. 재료 및 시험 방법

2.1. 시험 재료

시판되고 있는 표백된 죽섬유 및 면섬유를 석유 에테르로 처리하여 사용하였다.

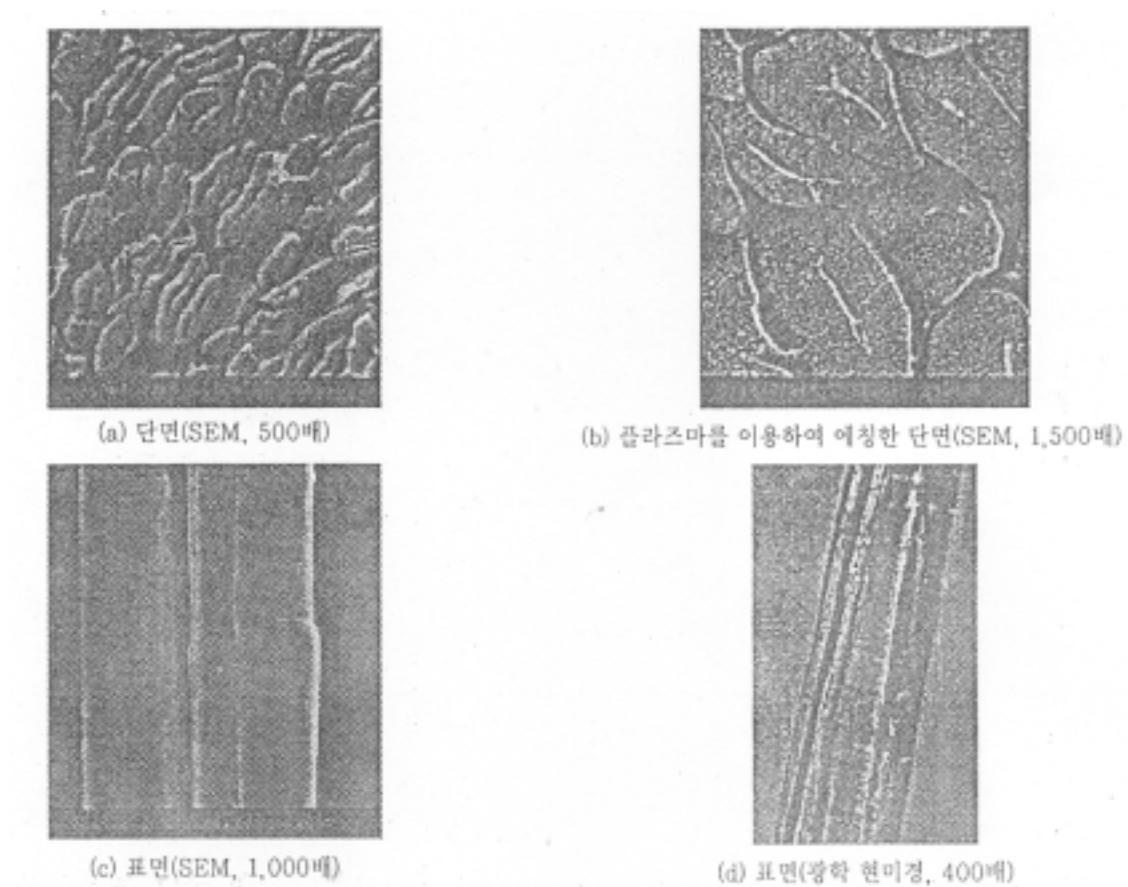
2.2. 시험 방법

섬유 단면과 표면을 주사 전자 현미경(S-570)과 광학 현미경(Leica)으로 관찰하였다. 광각 엑스선 회절(WAXD)분석은 일본 이학전기(주)의 D/Max-3C 모델을 이용, $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=0.154\text{nm}$), 전압 40kV, 전류 30mA의 조건에서 분말법으로 행하였다. FT-IR 분석은 Nicolet사 제품인 Magna-IR 550을 이용하여, KBr 펠렛법으로 행하였다. 열분석은 TA Instruments사 제품인 SDT 2960 DSC/TGA를 이용하여, 승온 속도를 $10^\circ\text{C}/\text{분}$ 으로 하여 공기와 질소 기류 하($50\text{ml}/\text{분}$)에

서 행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 구조



<그림 1> 죽섬유의 단면 및 표면 사진

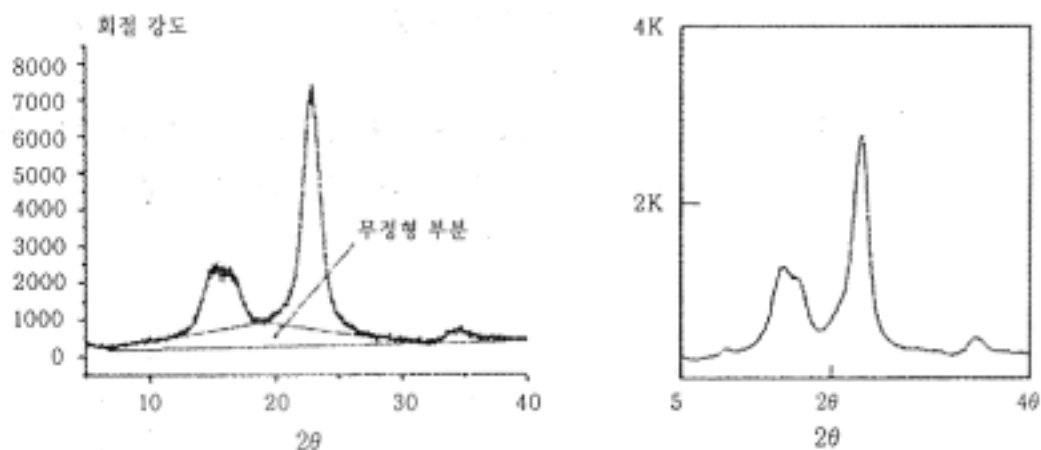
섬유의 단면 및 표면은 주사 전자 현미경과 광학 현미경을 이용하여 관찰하였다. <그림 1>에서 볼 수 있는 것처럼, 죽섬유의 단면은 납작하고, 중공(中空)이 있었으며, 플라즈마를 이용하여 에칭한 단면 사진(b)에서도 형태의 차이가 관찰되지 않는 것으로 보아 죽섬유는 무피막핵 구조(無皮膜核構造)라

고 볼 수 있다. 섬유 표면의 SEM 사진과 광학 현미경 사진에서 볼 수 있는 바와 같이 섬유 표면에 홈 또는 갈라진 틈이 있고, 마디가 있으며, 천연 꼬임은 없다. 섬유의 중심부에 있는 중공의 영향으로 통상의 천연 셀룰로스 섬유의 비중보다 가볍다고 볼 수 있다.

예를 들면 죽섬유의 비중은 0.8인데 비해 황마, 사이잘마, 아마 및 파인에 플 섬유 등의 비중은 각각 1.3, 1.3, 1.5, 1.56 이다. 섬유 중심부에 있는 가늘고 긴 중공과 표면에 있는 홈에 의해 죽섬유는 양호한 흡수성과 방습성을 가지며, 면섬유보다 흡습성이나 투습성이 좋아지게 된다.

3.2 광각 엑스선 회절 분석

죽섬유와 면섬유의 광각 엑스선 회절 곡선을 <그림 2>에 나타내었다. 면섬유의 회절곡선 피크값(2θ 각)은 15.1, 23.9, 34.7로, 각각 101, 002, 040 결정면에 해당된다.



<그림 2> 죽섬유와 면섬유의 엑스선 회절 곡선

죽섬유의 회절 곡선 피크값(2θ 각)은 면섬유와 동일한 14.9, 22.8, 34.6이므로,

죽섬유의 결정 구조는 전형적인 셀룰로스 I에 속한다. 대나무에서 섬유를 추출하는 공정이 천연 죽섬유의 결정 구조를 변화시키지 않는다고 볼 수 있다. 결정화도는 결정 피크 면적, 회절 곡선 및 기선(base line)에 있는 면적과의 면적비로 계산하여 중량법으로 구하였다. 죽섬유의 결정화도는 71.82%이고, 면섬유의 결정화도는 67.65%이었다. 죽섬유의 결정화도는 면섬유의 결정화도보다 4.2% 높다.

3.3 FT-IR 분석

섬유의 FT-IR 스펙트럼과 흡수강도는 분자의 진동에 관계된 것으로, 화학 구조 및 화학 결합의 종류와 밀접한 관계가 있다.

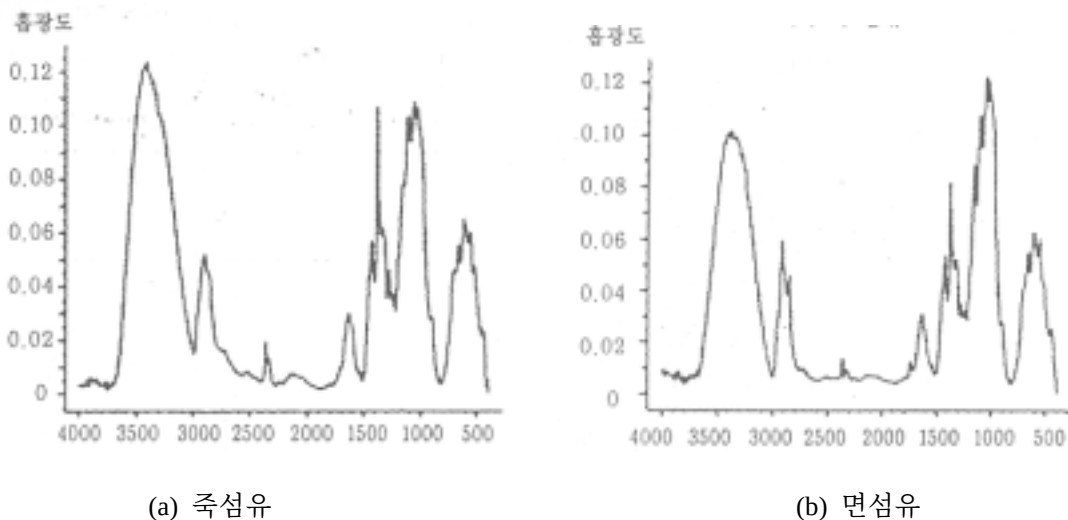
셀룰로스 섬유의 FT-IR 스펙트럼은 결정 구조 등의 미세 구조도 반영한다. 실험 결과를 볼 때 문헌에 나와 있는 셀룰로스 섬유의 FT-IR 스펙트럼과 일치하고 있다. <표 1>은 죽섬유의 주요 FT-IR 특성피크를 나타낸 것이다.

<표 1> 죽섬유의 FT-IR 특성 피크

파수(cm^{-1})	진동 형태	파수(cm^{-1})	진동 형태
3414.3	CH 신축 진동	1280.8	CH 굽힘 진동
2901.2	CH 신축 진동	1160-1000	환상 C-O-C 비대칭 면내 신축 진동
1639.6	흡수	1060.9	환상 C-O-C의 C-O 신축 진동
1431.3	CH ₂ 굽힘 진동	898.9	환상 C-O-C 비대칭 면외 신축 진동 /CH ₂ (CH ₂ OH)비평면 록킹(rocking) 진동
1385.0	CH 굽힘 진동		
1338.7	OH 면내 변형 진동	700-666	OH 면외 변형 진동

<그림 3>에서 볼 수 있는 바와 같이 죽섬유의 주요 특성 피크는 면섬유의 피크와 거의 일치하고 있다. 죽섬유는 면섬유와 마찬가지로 전형적인 셀룰로

스I에 속한다. 이는 엑스선 회절 분석 결과와 일치하는 결과이다. 그러나 2925 ~ 2855 cm^{-1} 범위의 CH 신축 진동 피크에는 차이가 있다. 죽섬유의 흡수 피크는 2901.2 cm^{-1} 로, 면섬유의 흡수 피크인 2924.3 cm^{-1} 및 2854.9 cm^{-1} 와 다르며, 1385.0 cm^{-1} 에서는 죽섬유의 흡수 피크가 면섬유보다 높다.



<그림 3> 죽섬유와 면섬유의 FT-IR 스펙트럼

죽섬유는 1640 cm^{-1} 의 위치에서 물의 흡착 현상이 발견되었지만, 1650 ~ 1750 cm^{-1} 범위에서는 목질 성분이나 알데히드, 케톤, 카복시, 에스테르 등의 흡수 피크가 발견되지 않는 것으로 보아 죽섬유의 셀룰로스 순도가 매우 높다고 할 수 있다.

다수의 문헌에서는 셀룰로스 섬유의 결정화도를 측정하거나 각종 가공이 결정화도의 변화에 미치는 영향을 파악하는데 FT-IR을 사용하고 있다. FT-IR에 있어서 피크의 흡수 강도는 셀룰로스 섬유의 결정이나 결정 구조의 변화에 매우 민감하다. 이 변화는 셀룰로스 섬유의 결정 변화에 민감한 피크의 흡수 강도와 결정 변화에 민감하지 않은 피크의 흡수 강도비로 표현된다.

1431cm⁻¹에서의 흡수 피크는 결정영역의 피크이고, 899cm⁻¹는 비결정 영역의 피크이다. 두 피크간의 흡수 강도비인 A1431/A899는 결정 지수라 하며, 섬유 결정화도의 고저(高低)를 나타낸다. 즉, 1385cm⁻¹에서의 흡수 강도와 2901cm⁻¹ (면섬유 : 2924cm⁻¹)에서의 흡수 강도비 또는 1385cm⁻¹에서의 흡수 강도와 667.4cm⁻¹의 흡수 강도비는 셀룰로스 섬유의 상대 결정화도를 평가하는 데 이용되고 있다.

<표 2>에 나타낸 FT-IR 분석으로 얻어진 결정 지수로부터 볼 때 죽섬유의 결정화도는 면섬유의 결정화도보다 높고, 이 결과는 광각 엑스선 회절 분석에서 얻어진 결과와 잘 일치한다.

<표 2> FT-IR 분석에서 얻은 죽섬유 및 면섬유의 결정 지수

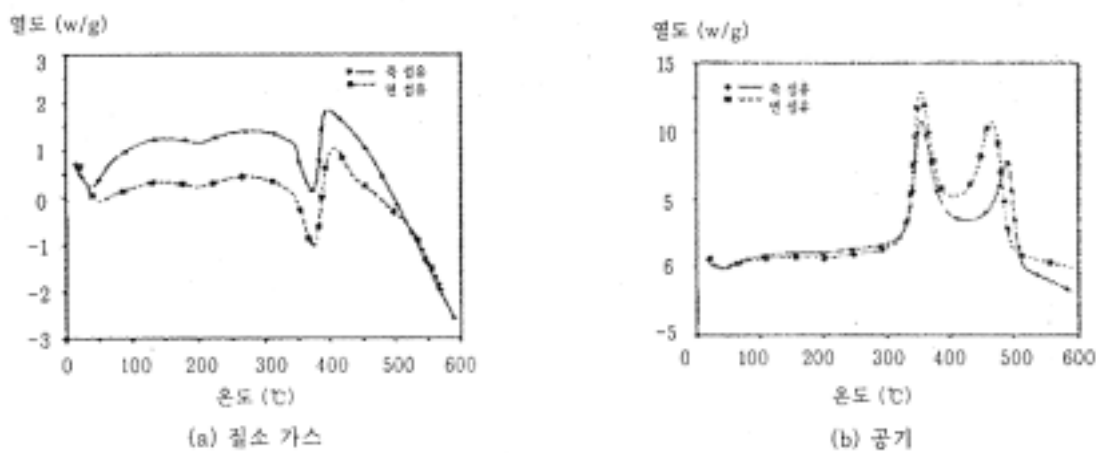
섬유	A1385/A2901	A1431/A899	A1385/A667
죽섬유	2.042	1.966	1.928
면섬유	1.385	1.921	1.491

3.4 열분석

죽섬유와 면섬유의 DSC 곡선과 TG 곡선을 각각 <그림 4>와 <그림 5>에 나타내었다. DSC 곡선에서 100℃ 이하의 흡수 피크는 수분 증발에 의한 흡수 피크이다.

통상 섬유 결정화도가 높으면 흡수된 수분이 적어 더욱 낮은 온도에서도 수분이 증발한다. 질소 가스와 공기 모두에서 죽섬유의 수분 증발 온도가 면섬유보다 낮은 것으로 나타났지만, 이 결과는 재검토할 필요가 있다고 생각된다. 본고에서 이용한 두 섬유는 시험 전에 특별한 항습 처리를 하지 않았

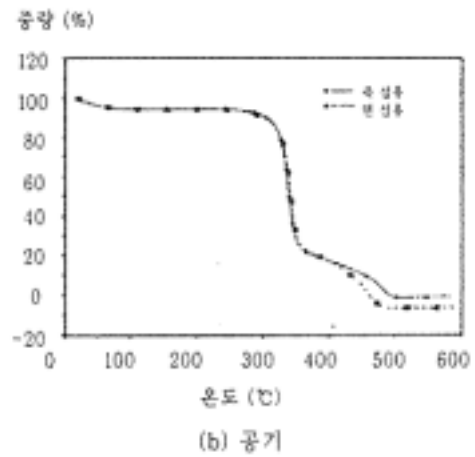
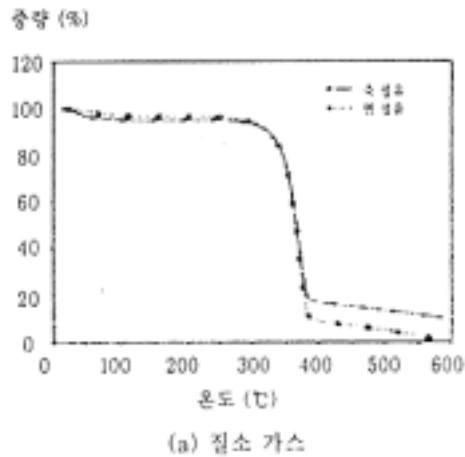
기 때문에 그 상대 비교성만을 검토하였다. 단지 섬유의 습도 가역율, 결정화도, 죽섬유의 중공, DSC 및 TG 곡선 등을 종합하여 분석한다면 이는 의미가 있다. 질소 가스에서의 DSC 측정 곡선에 나타난 것처럼 죽섬유와 면섬유에는 대략 200℃ 부근에서 매우 작은 흡열 피크가 나타난다. 이는 섬유에 잔류하는 극미량의 비섬유질에 의한 흡열 피크로, FT-IR 분석에서는 검출되지 않은 것이다.



<그림 4> 죽섬유와 면섬유의 DSC 곡선

<표 3> 죽섬유 및 면섬유의 DSC 분석 결과

섬유		피크 온도 1(°C)	ΔH 1(J/g)	피크 온도 2(°C)	ΔH 2(J/g)
질소가스	죽섬유	370.81	314.8	-	-
	면섬유	372.86	425.0	-	-
공기	죽섬유	354.53	1910	492.26	1252
	면섬유	355.59	2079	466.14	1874



<그림 5> 죽섬유와 면섬유의 TG 곡선

<표 4> 죽섬유와 면섬유의 TG 분석 결과

섬유		열분해 온도 범위(°C)	열분해 온도(°C)
질소가스	죽섬유	342.62 380.40	368.80
	면섬유	344.77 380.54	369.17
공기	죽섬유	326.37 349.66	340.29
	면섬유	329.17 353.94	342.85

<그림 4> 와 <표 3>에 나타난 것처럼, 죽섬유와 면섬유는 질소 가스의 경우 최대 흡열피크가 대략 370°C 부근에서 나타난다. 이것은 셀룰로스 섬유의 열분해 피크이다.

두 섬유의 흡열 피크 온도는 일치하지만, 죽섬유의 흡열량이 면섬유보다 뚜렷하게 적었다. 공기에서의 DSC 곡선은 죽섬유와 면섬유 모두 두개의 큰 발열 피크가 나타났고, 355°C에 나타난 첫 번째의 발열 피크는 분자 결합의 열분해에 의한 피크이다. 죽섬유의 발열량이 면섬유보다도 적었다. 죽섬유와 면섬유의 두 번째 발열피크는 각각 492°C와 466°C에서 나타났고, 죽섬유의

피크 온도가 면섬유보다 26°C 높았고, 발열량은 면섬유보다 적었다. 이 발열 피크는 셀룰로스 섬유의 열분해로 인해 생성된 물질의 산화 반응에 의한 것이다. 분자 간의 수소 결합 강도가 크기 때문에 질소 가스와 공기에서 죽섬유의 열분해량은 면섬유보다 적은 것으로 생각된다.

<그림 5>와 <표 4>의 TG 분석 결과로부터 볼 때, 죽섬유와 면섬유의 열분해 온도 범위, 열분해 시작 온도(onset temperature) 및 최종 열분해 온도가 거의 일치하므로 죽섬유와 면섬유의 열안정성은 동일하다는 것을 알 수 있다.

질소 가스에서 죽섬유와 면섬유는 열에 의한 열화(劣化)를 일으키지만, 공기에서는 제1단계에서 열분해를 일으키고, 제2단계에서는 분해로 생성된 물질의 산화가 일어났다. 두 섬유의 열화 잔류량을 비교해 볼 때, 죽섬유의 열화 잔류량이 면섬유보다 더 높았다. 이것으로도 DSC 곡선에서 두 섬유의 흡열량이 서로 다를 수 있었다. ♣