

## 이타콘산을 함유한 폴리아크릴로니트릴 공중합체의 섬유제조 및 그 물성에 관한 연구

신익기·이신희\*·<sup>1</sup>박수민

부산대학교 섬유공학과

\*경북대학교 의류학과

(2002. 2. 15. 접수/2002. 4. 11. 채택)

## A Study on Fiber Formation and Physical Properties of Polyacrylonitrile Copolymer with Itaconic acid

Ick Gy Shin, Shin Hee Lee\*, and <sup>1</sup>Soo Min Park

Department of Textile Engineering, Pusan National University, Pusan, Korea

\*Department of Clothing & Textiles, Kyungpook National University, Taegu, Korea

(Received February 15, 2002/Accepted April 11, 2002)

**Abstract**—A study has been made of the dry-jet-wet spinning of PAN copolymer fibers using 60% aqueous zinc chloride solution as solvent and 25~40% aqueous zinc chloride solution as non-solvent. The technological characteristics of this method were that small streams of dope were extruded from the die and allowed to pass through a short distance of air gap(about 10mm) before entering the spinning bath for full coagulation. This work showed the importances which coagulation condition, stretch ratio and fiber tenacity up to 10.5 g/d could be obtained with elongation of 11~16%.

Individual fibers were evaluated on the basis of density and mechanical properties such as tenacity and elongation etc.

**Keywords** : acrylonitrile, methyl acrylate, itaconic acid, dry-jet-wet, spinning

### 1. 서 론

폴리아크릴로니트릴(PAN) 섬유는 내일광성, 내약품성, 워시 앤 웨어 등이 우수할 뿐만 아니라 가볍고 따뜻하면서 외관과 촉감이 좋으므로 주로 양모섬유 대용품으로 사용되어 편성물, 인조모피 등의 의류용 소재로 많이 사용되어 왔었다. 한편 폴리아크릴로니트릴 섬유를 적절히 처리한다면 훌륭한 탄소섬유의 전구체가 된다는 사실이 알려진 이

래로 많은 특허와 논문들이 원료 폴리아크릴로니트릴 섬유의 구조와 조성 그리고 공정의 최적화를 통한 탄소섬유의 품질개선에 연구와 개발을 집중하여 왔다<sup>1)</sup>.

탄소섬유용의 다양한 전구체섬유 중에서 폴리아크릴로니트릴섬유는 높은 탄소수율과 최종 제품의 구조의 가공 유연성 때문에 폭넓은 수용성을 가진다.

최종 탄소섬유의 품질은 전구체 섬유의 품질에 의해 크게 좌우된다. 대부분의 폴리아크릴로니트릴계 전구체 섬유는 아크릴로니트릴(AN)이 90% 이상 함유된 폴리아크릴로니트릴공중합체로부터 만들어진다<sup>2-5)</sup>. 전구체로써 적정 비율의 공단량체

<sup>1</sup>Corresponding author. Tel. : +82-51-510-2412; Fax. : +82-51-512-8175 ; e-mail : soominpark@hyowon.pusan.ac.kr

를 가진 폴리아크릴로니트릴 공중합체는 폴리아크릴로니트릴 순수고분자로 제조하는 것보다 우수한 품질의 탄소섬유 제조가 가능하다<sup>6)</sup>. 수%의 공단량체의 도입은 고분자 세그먼트의 내부 이동도를 증가시키며<sup>7-8)</sup>, 특히 본 연구에서 공단량체로 사용한 이타콘산(IA)은 니트릴기의 고리화를 개시할 수 있기 때문에 산화공정동안 고리화의 산화개시온도를 감소시키고<sup>9-13)</sup> 또한 방사성을 개선시킨다<sup>14)</sup>.

폴리아크릴로니트릴 섬유는 폴리아크릴로니트릴에 매달려 있는 니트릴기 사이의 강한 극성인력 때문에 열에 의한 용융 유동성이 부족하여 매우 강한 극성을 갖는 용매에 용해, 용액방사하여 섬유를 형성시키며, 그 중 가장 일반적인 방법이 습식방사이다. 한편 습식방사에 비하여 섬유형성의 고속화, 방사원액(이하 도프)의 고농도 방사, 높은 제트연신 등이 가능한 건·습식 방사가 고강도 섬유인 케블라 및 탄소섬유 제조와 같은 특수섬유제조에는 적합한 공정이다.

본 연구에서는 상기의 우수한 성질을 부여할 수 있는 공단량체로서 이타콘산을 함유한 탄소섬유 전구체용 폴리아크릴로니트릴 공중합체에 있어서, 용매계인 염화아연 수용액에서의 건·습식방사에 의한 섬유제조 및 그 섬유의 역학적 특성을 조사하였다.

## 2. 실험

### 2.1 공중합체의 제조

이타콘산이 함유된 아크릴로니트릴의 공중합체는 Sodium sulfite - Sodium chlorate의 산화-환원 촉매를 개시제로 하고, 아크릴로니트릴, 메틸아크릴레이트, 그리고 이타콘산을 중합 공급 단량체로 하는 3원 공중합으로 60% ZnCl<sub>2</sub>수용액을 용매로 하여 용액중합을 하였으며, 섬유제조에 필요한 다량의 중합계를 얻기 위하여 연속 중합계에서 중합하였다.

본 실험에서 사용한 단량체 조성 중량비는 본 연구자 등이 선행연구에 의해 적정 조성비로 확인된 AN/MA/IA비를 각각 95/3/2로 하여 중합하였다<sup>15)</sup>.

### 2.2 섬유제조

공중합체 용액의 미반응 단량체 및 촉매 등을 감압 제거 한 후 진공 탈포한 도프를 방사원액으로 사용하였다. 방사원액의 용액방사는 Fig. 1과 같은 건·습식 방사시스템에서 연속적으로 행하였으며, 노즐 직경이 0.12mm, 공수가 300인 노즐을

사용하여 약10mm의 공기층을 통과하여 1차 응고욕에서 6m/min로 토출시켜 19m/min로 권취한 다음, 2차 응고욕 및 열수 연신욕에서 연신하여 최대 연신비(섬유 형성능) 등을 검토하였으며, 연신하여 얻은 섬유의 물성을 비교·분석하여 최적 방사조건을 제시하였다.

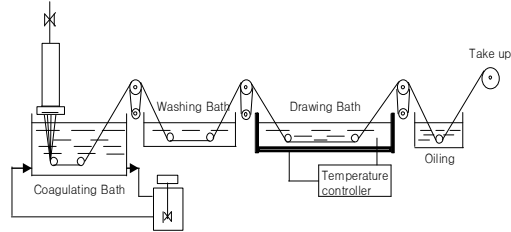


Fig. 1. Schematic diagram of dry-jet wet spinning system.

### 2.3 섬유의 물성측정

중합체의 확인은 적외선분광기(FTS-65, Digilab Division Co.,)를 사용하여 KBr 펠릿법으로 분석하였다. 중합물의 조성 및 정량분석은 원소분석기(EA MT-3, Yanaco Co., Ltd.) 및 적외선 분광기 흡수피크에 의한 광학밀도비(Optical Density Ratio, ODR)법으로 조사하였다. 중합체의 고유점도(Intrinsic viscosity)는 겔투과크로마토그래피(GPC 150CV, Water 사)로 LiBr 를 함유한 디메틸포름아미드를 용매로 사용하여 측정하였다. 칼럼은 보조칼럼을 비롯한 shodex KD-802.5, KD-803, KD-806M을 직렬로 연결하여 사용하였으며, 표준시료는 폴리스티렌이고 검량선 방법으로는 보편적인 매개변수를 고려한 정밀한 표준용액 방법을 사용하였다.

섬유의 밀도는 사염화탄소(CCl<sub>4</sub>)와 톨루엔의 혼합액으로 제조된 밀도구배관을 이용하여 측정하였다. 섬유 및 강신도 측정은 인장시험기(Model Vibrodyn, CRE type, Lenzing Co.)으로 측정하였으며, 단섬유 시료의 길이는 20mm, 인장속도는 20 mm/min의 조건으로 시험하여 20 개의 평균치를 취하였다. 방사원액의 점도측정은 시료용액의 온도를 40±0.1℃로 유지하면서 브룩필드형 점도계(Tokimec, 모델명 BM)의 2번 로터를 사용하여 회전 점도를 측정하였다.

## 3. 결과 고찰

### 3.1 공중합체의 특성

중합하여 얻어진 3원 공중합체 용액의 잔류촉

때, 미반응 단량체 그리고 용매를 용이하게 제거하기 위하여 중합체 용액을 깨끗한 유리판에 얇은 필름 캐스팅한 후, 열수조에 침지, 상분리, 고화하여 중합체 필름을 얻었다. 이 필름을 수회 열수로 세척한 후 건조시켰으며 중합체의 특성 및 점도 특성을 분석하였다. 얻어진 공중합체의 극한 점도 (Intrinsic viscosity)는 2.0(일반 의류용은 1.35 ~ 1.45)였으며, 원소분석 및 적외선 분광기 분석에 의한 중합체 조성비 AN/MA/IA는 92.65/6.03/1.32였다.

**3.2 방사원액의 점·농도 특성**

습식방사를 포함한 본 연구의 전·습식방사의 경우 나이론, 폴리에스테르와 같은 섬유형성의 용융방사와는 달리 고점도 상태로는 섬유를 형성할 수가 없다. 일반적인 용액방사에 적합한 점도를 찾기 위한 폴리아크릴로니트릴고분자 용액의 점도 거동의 고찰이 선행되어야 하므로 폴리아크릴로니트릴고분자의 농도변화에 따른 점도를 측정하였다 (Fig. 2). 측정된 폴리아크릴로니트릴중합체는 2.1 항의 연속 중합법에 의해 중합한 중합체중의 용매를 제거한 후 농도를 조정하여 재 용해하여 측정 한 것이며 Fig. 2에서 알 수 있듯이 폴리아크릴로니트릴고분자 농도가 증가함에 따라 점도는 10.5%까지는 완만히 증가하는 점도의 안정성을 보이지만 10.5%를 초과하는 경우 급격한 점도상승을 보이고 있어 불완전한 점도변화 때문에 균일한 섬유형성이 곤란할 것으로 판단된다. 한편 섬유의 인장특성을 포함한 기계적 특성향상을 위해서는 고농도의 방사원액에 의한 섬유형성이 요구된다. 따라서 섬유 물성 향상과 섬유형성 안정성의 양쪽 측면을 고려하여 폴리아크릴로니트릴고분자의 농도와 점도가 결정되어야 하므로, 이 연구

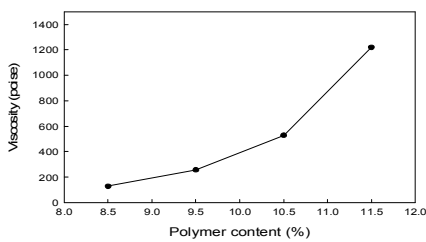


Figure 1. Polymer concentration vs. Viscosity of dope.

Fig. 2. Viscosity of dope vs. Polymer content.

에서는 농도 10.5%가 적합할 것으로 사료되어 본 연구에서는 최적 폴리아크릴로니트릴공중합체 농도 10.5%에서의 섬유형성능 및 이 때 제조된 섬유의 인장특성을 조사하였다.

**3.3 응고속도가 섬유형성능 및 섬유물성에 미치는 영향**

Fig. 3은 응고속 농도(염화아연수용액의 농도)와 전구체 섬유의 인장강도 및 신도와의 관계를 나타낸 것이다. 이때 방사원액온도 및 응고속의 온도를 각각 40℃, 10℃로 고정하였다. 응고속의 농도 33%의 경우, 인장강도는 최고 값을 그리고 신도는 최소 값을 나타내고 있다. 응고속의 농도가 33% 이하의 경우 농도가 낮아질수록 도프의 용매농도와 응고속의 용매농도의 농도차는 더욱 커져 빠른 상분리 응고속도에 기인한 것으로 판단되는 강도저하를 확인 할 수 있으며, 반면 응고속의 농도가 33% 이상의 경우 농도가 증가할수록 도프원액의 용매농도와 응고속의 용매농도의 농도차가 적어져 상분리 속도 감소에 의한 섬유형성능이 감소하는 경향을 나타내고 있으며, 본 연구에서 상분리 임계농도로 생각되어지는 37% 이상에서는 상분리가 거의 이루어지지 않아 응고사조를 얻는데 어려움이 있었다. 응고속의 농도가 높은 경우는 응고사조의 내외층에 있어서 표면-내부구조를 형성시키지 않기 위해서는 바람직하나, 농도가 너무 높아도 내외층 사이에 불균일을 야기시킨다. 응고속 농도 33%를 경계로 인장강도가 감소한 것은 노즐을 통과한 방사원액이 충분히 응고되지 않는 상태에서 응고속을 통과하여 염화아연 수용액 농도가 0인 수세조로 들어가 여기에서 과도한 응고가 일어나기 때문으로 생각된다.

이런 현상은 응고사조의 치밀화를 나타내는 응고사조의 밀도측정 결과 (Fig. 4)에서도 잘 설명되어진다. 응고속 농도가 33% 이하에서는 응고속에서 과도한 응고현상에 기인한 응고사조 내의 미세 공 형성이 섬유의 밀도를 감소시킨 것으로 사료된다. 한편 응고속 농도 33%를 초과한 경우 응고속에서 불완전한 응고와 수세조에서의 빠른 응고가 역시 미세공을 형성시켜 밀도가 감소된 것으로 판단된다. 이것은 응고속농도 33% 이상이나 이하에서 방사한 경우가 33%에서 방사한 경우보다 밀도측정액이 침투될 수 없는 미세기공(섬유내부의 voids)를 많이 갖고 있음을 시사하는 것으로, 즉 형태학적으로 보다 덜 치밀한 구조를 형성하는 것으로 생각할 수 있다<sup>16)</sup>.

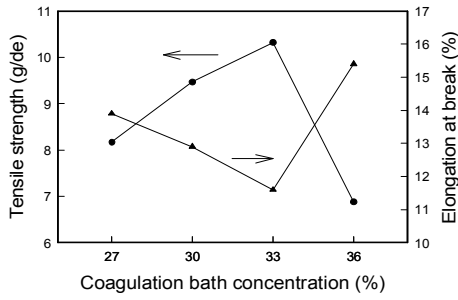


Fig. 3. Relationship between zinc chloride concentration in coagulation bath and tensile properties.

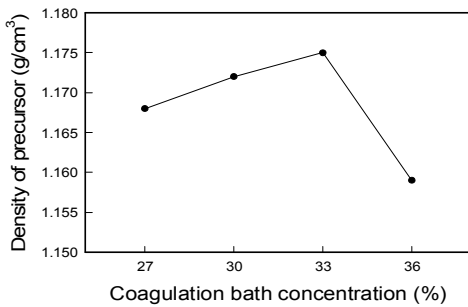


Fig. 4. Relationship between zinc chloride concentration in coagulation bath and density of precursor.

3.4 응고욕 온도특성이 섬유형성능 및 섬유 물성에 미치는 영향

Fig. 5는 응고욕의 염화아연의 농도 33%에 있어서 응고욕의 온도에 따른 진구체 섬유의 강·신도 측정 결과를 나타낸 것이다. Fig. 5에서 알 수 있듯이 응고욕의 온도가 낮을수록 강도가 증가한다는 것을 알 수 있다. 일반적으로 고분자용액의 용액방사에 있어서 섬유의 강도는 응고욕의 온도가 낮을 때 증가한다. 응고욕의 온도가 낮으면 응고속도는 낮아지며, 그 결과 표면과 내부의 구분이 감소되고 섬유내의 미세기공이 감소하기 때문에 섬유가 더욱 치밀해 진다. 본 연구에서의 건·습식 방사에서도 상기 이론에 기인하여 응고욕의 온도가 낮아질수록 강도가 증가하였을 것으로 사료된다. 이것은 응고욕의 온도가 낮을수록 응고된 섬유사조는 미세기공의 감소에 기인하여 밀도가

증가하며, Fig. 6의 응고욕 온도에 따른 섬유의 밀도 측정 결과로부터 잘 설명되어 진다.

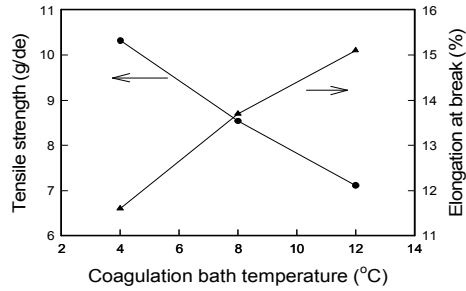


Fig. 5. Relationship between coagulation bath temperature and tensile properties.

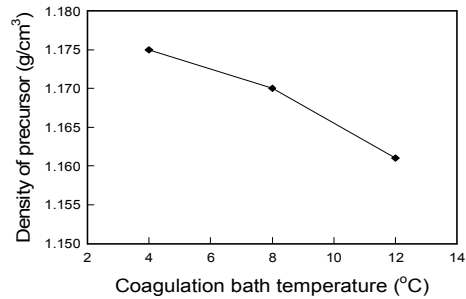
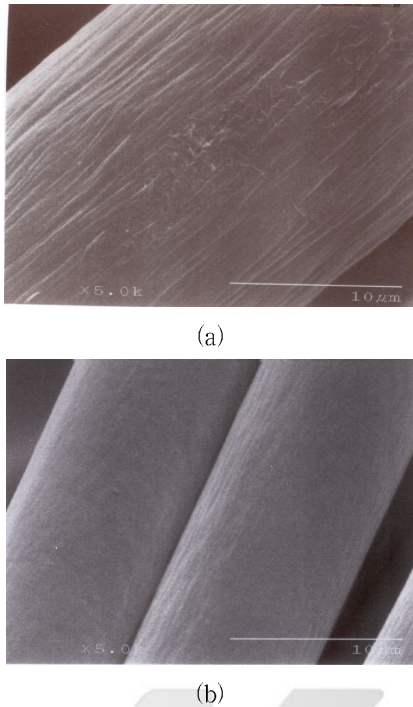


Fig. 6. Relationship between coagulation bath temperature and density of precursor.

한편 Fig. 7은 건·습식방사법에 의해 제조된 폴리아크릴로니트릴 섬유의 전자현미경 사진을 나타낸 것이다. 사진으로부터 건·습식방사법으로 생산된 폴리아크릴로니트릴 섬유의 표면은 Fig. 7(b)에 나타낸 것처럼 표면 줄무늬가 없는 매끈하고 균일한 표면을 나타냄을 확인할 수 있다. 그러나 습식방사법에 의해 제조된 폴리아크릴로니트릴 섬유의 표면(Fig. 7(a))은 섬유 축방향으로 줄무늬 형태를 나타내고 있으며, 이것은 섬유형성시 섬유 표면에 강한 응력이 작용하였음을 시사하고 있다. 습식방사공정에 있어서 섬유의 형태는 주로 방사공정중의 응고조건에 의해 결정된다고 알려져 있다<sup>17-18)</sup>. 건·습식 방사의 경우 노즐을 통하여 토출된 방사원액이 공기층을 통과하는 동안 응고사조 표면에는 얇은 피막이 형성되고, 그 결과 탈 용 매속도를 완화시켜 섬유형성속도를 늦추는 것에

기인하여 줄무늬 형태가 없는 치밀화 된 섬유가 형성된 것으로 판단된다<sup>19)</sup>.

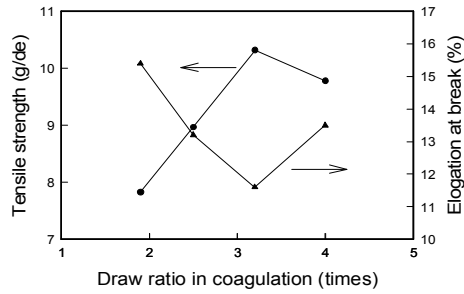


**Fig. 7.** SEM micrographs of (a) PAN fibers of Taekwang(wet spinning) and (b) PAN fibers prepared by dry-jet wet spinning.

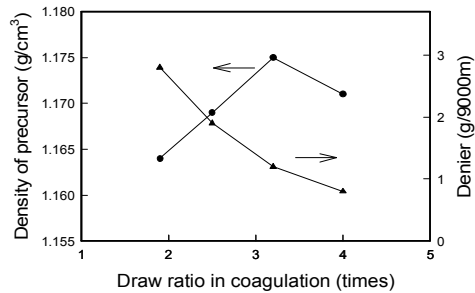
**3.5 겔 연신 특성이 섬유형성능 및 섬유 물성에 미치는 영향**

겔상태, 즉 방사 도프의 완전 응고이전 상태에서 행해진 연신은 완전히 응고된 섬유의 연신보다 더 좋은 배향을 보인다. 이러한 이유 때문에 응고속도를 낮추어 겔 연신하는 것이 요구되며, 본 연구의 기계충을 통과하는 건·습식 방사 방법 또한 여러 방법중 하나이다. 이 이외에도 응고속도를 낮추기 위해 다양한 조성의 응고혼합액을 포함하는 응고 욕조를 통과하여 높은 배향도를 나타낸 경우가 있다. Fig. 8은 응고욕에서의 연신비에 따른 폴리아크릴로니트릴 전구체 섬유의 인장특성을 나타낸 것이다. 겔 상태에서의 최대 연신 배율은 4.5배(이 연신 배율을 초과하면 응고사조의 사절이 발생, 즉 사절없이 연신 가능한 연신 배율을 최대 연신비라 함)였으며, 이때 연신배율 3.2배까지는 연신 배율이 증가할수록 겔 사조의 직경은 감소하고, 응고사조의 양호한 분자 배향을

수행해 최종 전구체 섬유의 강도를 향상시킨 것으로 사료된다. 또한 본 연구의 탄소섬유 전구체는 산업용 소재가 그 주된 용도로 신도는 적은 것이 요구되는데, 연신배율 약 3.2배에서 최소의 값을 나타내고 있다. 한편 연신배율이 3.2배를 초과하는 경우 인장 특성이 감소함을 보이며 이것은 과도한 연신에 의한 섬유의 사절 및 넥킹 현상에 기인한 것으로 사료된다.



**Fig. 8.** Relationship between draw ratio in coagulation bath and tensile properties.



**Fig. 9.** Relationship between draw ratio in coagulation bath and density of precursor.

Fig. 9는 겔 연신배율에 따른 전구체 섬유의 밀도 및 섬유의 굵기 변화를 나타낸 것이다. 연신 배율이 증가할수록 겔 사조의 섬도(데니어)는 점차적으로 감소하고 있으나 전구체 섬유의 밀도는 Fig. 8의 인장 특성 결과치와 유사한 연신배율 약 3.2배에서 최대치를 나타내고 있다 연신 배율 약 3.2배까지는 안정한 연신 조건하에서 연신배율 증가에 따른 배향도 증가로 섬유분자 구조의 치밀화에 기인한 것으로 사료되며, 3.2배를 초과한 경우는 과도한 연신비에 의한 넥킹 등 비정상적

인 연신거동, 빨라지는 섬유 이동 속도에 기인한 짧은 응고시간에 의한 미응고상태의 응고사조의 다음 공정인 수세공정에서 빠른 상분리에 기인한 것으로 생각된다.

3.6 전체 연신 특성이 섬유 물성에 미치는 영향

Fig. 10은 3.5항에서 인장특성 및 밀도 특성이 제일 우수한 겔 상태의 연신비 3.2배로 연신한 후, 열수 연신욕에서 2차 연신한 전구체 섬유의 전체 연신비가 인장특성에 미치는 영향을 나타내 것이다. 전체 연신비가 증가함에 따라 고도의 배향에 기인하여 인장강도는 점점 증가하여 전체 연신비 25배에서 전구체 섬유로서는 매우 높은 값인 약 10.5(g/d)를 나타내고 있다. 반면 배향에 기인한 섬유의 유연성 감소에 따른 섬유의 신도는 전체 연신비가 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내고 있다. 이와 같은 거동은 Fig. 11의 전체 연신비에 따른 전구체 섬유의 밀도 변화 및 굵기변화 거동으로부터 설명되어 진다. 전체 연신비가 증가됨

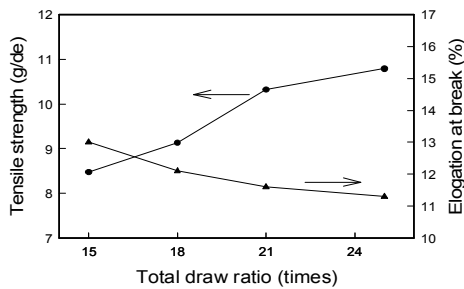


Fig. 10. Relationship between total draw ratio and tensile properties of precursor.

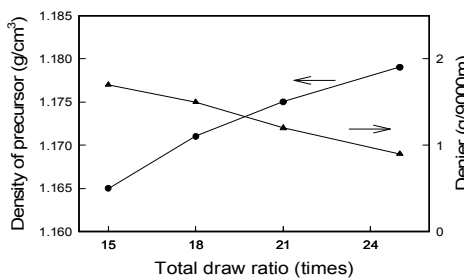


Fig. 11. Relationship between total draw ratio and density of precursor.

에 따라 연신비에 비례하여 섬유의 굵기, 즉 테니어는 감소하고 있으며, 밀도는 고도의 배향에 기인한 구조의 치밀화가 큰 고배율 연신일수록 높은 값을 나타내고 있다. 이것은 연신에 따라 섬유 내부의 미세기공(voids)이 감소내지 소멸하고 피브릴구조를 가지는 치밀한 구조로 변화되는 것으로 생각할 수 있다<sup>16)</sup>.

4. 결 론

탄소섬유의 전구체용으로서 염화아연 수용액속에서 중합한 폴리아크릴로니트릴 공중합체의 섬유 제조와 그 물리적 성질에 관한 연구에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 건·습식방사에 가장 적합한 도프의 점·농도는 폴리아크릴로니트릴공중합체 농도가 10.5%일 때의 약 500 poise 전후였다.
2. 염화아연수용액 응고욕의 적정농도는 약 33%이었다.
3. 겔상태에서의 적정 연신비는 3.2배였으며, 전체 연신비가 증가할수록 더욱 치밀화된 섬유 제조가 가능하였다.

감사의 글

이 논문은 2001년도 두뇌한국21사업 핵심분야에서 지원 받아 수행한 연구임.

참고문헌

1. Watt, W. and Johnson, W., Mechanism of oxidation of polyacrylonitrile fibers, *Nature*, **257**, 210(1975).
2. O. P. Bahl, R. B. Mathur, and K. D. Kundra, Structure of PAN fibers and its relationship to resulting carbon fiber properties, *Fibre Sci. Technol.*, **15**, 147(1981).
3. S. Otani, K. Okuta, and H. S. Matsuda, *Carbon Fibre*, Kindai Henshu, p.107, Tokyo, Japan, 1983.
4. R. McLoughlin, R. Moreton, and W. Watt, U. S. Pat. 4, 107, 408(1978).
5. R. McLoughlin, R. Moreton, and W. Watt, U. S. Pat. 4, 079, 122(1978).
6. G. Henrici-Olivé and S. Olivé, "Quick-stabilizing" acrylic precursor for carbon fibers, *Polym. Bull.*, **6**, 229(1982).
7. A. K. Gupta, D. K. Paliwal, and Pushpa

- Bajaj, Acrylic precursors for carbon fibers, *Macromol. Chem. phys.*, **C31** (1), 1-89(1991).
8. G. Henrici-Olivé and S.Olivé, The chemistry of carbon fiber formation from polyacrylonitrile, *Adv. Polym. Sci.*, **51**, 1-60(1983).
  9. W. H. Howard, The glass temperatures of polyacrylonitrile and acrylonitrile-vinyl acetate copolymers, *J. Appl. Polym. Sci.*, **15**, 303(1961).
  10. M. M. Coleman and G. T. Sivy, Fourier transform IR studies of the degradation of polyacrylonitrile copolymers. I. Introduction and comparative rates of the degradation of three copolymers below 200 °C and under reduced pressure, *Carbon*, **19**, 123(1981).
  11. G. T. Sivy and M. M. Coleman, Fourier transform IR studies of the degradation of polyacrylonitrile copolymers. II. Acrylonitrile/methacrylic acid copolymers, *Carbon*, **19**, 127(1981).
  12. M. M. Coleman and G. T. Sivy, Fourier transform IR studies of the degradation of polyacrylonitrile copolymers. III. Acrylonitrile/vinyl acetate copolymers, *Carbon*, **19**, 133(1981).
  13. G. T. Sivy and M. M. Coleman, Fourier transform IR studies of the degradation of polyacrylonitrile copolymers. IV. Acrylonitrile/acrylamide copolymers, *Carbon*, **19**, 137(1981).
  14. M. M. Coleman and G. T. Sivy, P. C. Paniter, R. W. Snyder, and B. Gordon III, Studies of the degradation of acrylonitrile/acrylamide copolymers as a function of composition and temperature, *Carbon*, **21**, 255(1983).
  15. I. G. Shin, S. H. Lee, and S. M. Park, A study on the synthesis and characteristics of poly(acrylonitrile-methyl acrylate-itaconic acid) initiated by redox system in zinc chloride solution, *J. Korean Fiber Soc.*, **37**, 493(2000).
  16. S. M. Choi, K. Y. Moon, H. H. Cho, J. O. Lee, and H. Takeda, A study on fiber formation and physical properties of acrylic fibers based on critical concentration coagulation bath(III), *J. Korean Fiber Soc.*, **29**, 491(1992).
  17. A. L. Mcpeters and D. R. Paul, Stresses and molecular orientation generated during wet spinning of acrylic fibers, *Appl. Polym. Symp.*, **25**, 159(1974).
  18. A. L. Mcpeters and D. R. Paul, Effect of spin orientation on drawing of wet-spun fibers, *Appl. Polym. Symp.*, **21**, 1699(1977).
  19. S. H. Lee, The Mechanism and Characteristics of Dry-jet Wet Spinning of Chitosan Fibers, *J. Korean Fiber Soc.*, **37**, 374(2000).