

<연구논문(학술)>

Vectran[®]의 수중 분산 거동에 미치는 계면활성제의 영향(II) - 습식부직포의 제조와 그 물성연구 -

강유정[†] · 송선혜

DYETEC연구원

Effects of Surfactants on Dispersion Behavior of Vectran[®] in Water(II) -Study on the Manufacture and Properties of Wet-laid Nonwoven Fabrics-

Yoo-Jung Kang[†] and Sun-Hye Song

Korea Dyeing and Finishing Technology Institute, Daegu, Korea

(Received: October 30, 2015 / Revised: November 25, 2015 / Accepted: November 26, 2015)

Abstract: This paper aims to manufacture nonwoven fabrics by wet-laid technology using Vectran[®] one of the highly favoured high-performance fiber. In previous study, a novel evaluation on fiber dispersion was studied to select optimum surfactant by the need for the control of fiber dispersion in water with reference to wet-laid nonwoven technology. 3 types of sulfonate anionic surfactants were chosen and added in a stage of agitation to improve dispersion behavior of fibers in water. It was observed that the state of fiber dispersion in water affected various properties of nonwovens, including appearance, physical properties, and mechanical properties. Nonwoven added SDBS was uniform in web structure, thickness and weight. Its average pore was small in size and consisted of fine pores and the value of porosity was high. Further, the difference of tensile value between 2 directions was the least. Consequentially, as the dispersion behavior of fiber increases, nonwoven shows more balanced and uniform physical properties in all directions.

Keywords: wet-laid nonwoven technology, fiber dispersion, Vectran[®], surfactant, water

1. 서 론

과학기술의 발달로 산업이 첨단화됨에 따라 고성능소재 혹은 용도적합형 특수기능소재 등의 고성능 부품소재에 대한 수요가 급격히 높아지고 있다. 이에 맞춰 섬유 산업은 고성능 섬유를 원료로 부직포화하여 부가가치를 높이고 산업자재의 대체용품으로써 그 사용범위를 증대시키고 있다. 고가인 재료의 선택에 제조 코스트는 다소 높아지겠지만 고성능 부품소재에 대한 요망이 커짐에 따라 이에 대한 수요는 계속해서 높아질 것으로 전망한다¹⁻⁴⁾.

고성능섬유는 기존 금속재료의 고강도를 유지하면서도 경량화가 가능하고 대부분 금속재료에서 결

여되기 쉬운 내부식성을 지니고 있어 그 응용분야가 더욱 확대되고 있다. 이를 원료섬유로 부직포를 제조 시 강도, 탄성률, 내열성 등의 특성을 극대화시켜 미세하고 균일한 성능이 요구되는 첨단산업용 부품소재로 생산하기에 적합하다. 제조기술은 고탄성 및 고강도 특성에 따른 유연성의 결핍으로 전형적인 카딩법으로는 웹형성이 어려워 건식법보다는 수중에서의 섬유 분산 메카니즘을 이용한 습식법이 응용되고 있다⁵⁻⁷⁾.

습식부직포는 섬유를 수중에서 분산시킨 후 스크린상에서 여과 탈수하여 웹을 형성하므로 균일한 부직포를 제조하기 위해선 수중에서 섬유가 균일하게 분산되어야 한다. 웹을 제조하기 전 섬유가 분산되지 않거나 섬유집합체 형태가 발생하면 웹구조에서 섬유가 불균일하게 분포해 최종부직포의 품질저하에 영향을 미친다. 섬유의 수중 분산에는 크게 섬유 자체의

[†]Corresponding author: Yoo-Jung Kang (coldplaymt@dyetec.or.kr)
© 2015 The Korean Society of Dyers and Finishers.
All rights reserved. TCF 27-4/2015-12/327-333

고유 성질과 제조공정 인자가 좌우하게 된다⁸⁻¹¹⁾.

본 연구는 고성능섬유 소재인 Vectran[®]에 습식 제조기술을 응용해 각종 산업분야에 활용할 수 있는 고부가가치 부품 소재로 개발하는 것을 목표로 한다. 이에 습식웹의 구조와 용도 적용시의 물성이 수중 내 섬유 분산성과 깊게 관계할 것으로 주목하였다. Vectran[®]은 고배향성으로 인해 흡습률이 매우 낮아 수분산시 섬유간이 뒤엉키듯 응집하고 반발력으로 인해 수면으로 떠오르는 등 물과 친화하지 못하는 모습을 나타내므로 이를 습식웹으로 제조 시 첨가제를 가함으로써 기본적인 수분산성을 향상시키는 기술이 요구되었다¹²⁾.

따라서 전고에서 적합한 계면활성제의 선정과 함께 이를 평가하기 위한 새로운 분산 평가 방법을 마련해 수중 Vectran[®]의 공간 패턴 및 면적 분포를 현상학적으로 관찰하였다¹³⁾.

본고는 전고의 연속적인 논문으로 수중 섬유의 분산 작용에 긍정적인 영향을 미친 계면활성제 3종을 선정해 각각을 습식법으로 웹을 형성하는 과정에 첨가 시, 수중 섬유 분산 정도가 최종 부직포에 미치는 영향을 조사하고자 제조된 부직포 형태, 위치별 기본중량과 두께, 기공 크기, 그리고 방향별 인장특성을 평가하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

부직포 제조에 사용된 원료섬유는 일본의 쿠라레 이사에서 구매한 Vectran[®]을 피브릴화된 펄프 상태로 사용하였다. 전고를 통해 수중 내 섬유의 분산 정도에 긍정적인 영향을 미친 것으로 확인된 Sulfonate 계면활성제 Sodium hexanesulfonate(SHS), Sodium 1-

heptanesulfonate(S1HS), Sodium dodecylbenzene sulfonate (SDBS) 3종을 선정해 Aldrich사에서 구매하였고 별도의 정제과정 없이 사용하였다.

Figure 1에 각 계면활성제의 화학 구조를 나타냈다.

2.2 웹성형과 웹결합 제조조건

웹은 습식법으로 Figure 2와 같이 'SHEET FORMER'(Mitsubishi사)를 이용해 공급된 물에 대한 섬유의 상대중량을 0.02% 비율로 제조했다. 해리기에서 750rpm의 회전속도로 10분간 분산시킨 후 계면활성제를 1%(o.w.f.)씩, 그리고 내침법을 적용해 Polyvinyl alcohol(mw=14,000)를 5%(o.w.f.)씩 첨가했다. 위의 혼합액을 교반기로 옮긴 후 250rpm에서 15×15cm² 크기의 원 형태로 습식웹을 얻어 80℃로 예열된 오븐에서 3시간 동안 건조시켰다.

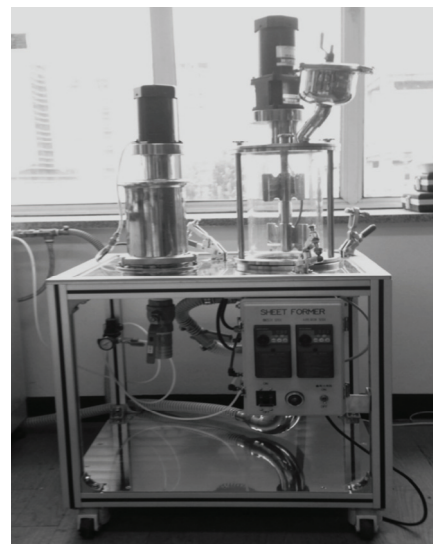
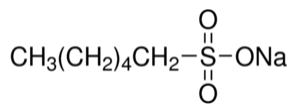
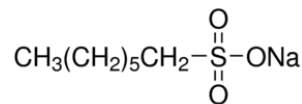


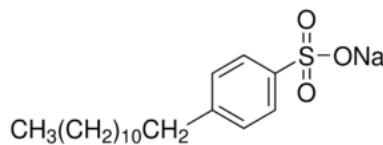
Figure 2. Wet-laid web formation machine; SHEET FORMER(Mitsubishi).



(a) Sodium hexanesulfonate



(b) Sodium 1-heptanesulfonate



(c) Sodium dodecylbenzenesulfonate

Figure 1. The Chemical Structure of Surfactants.

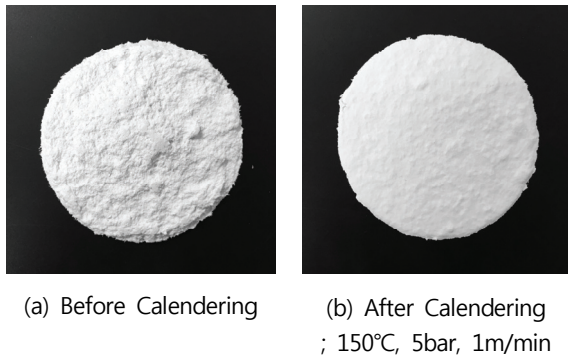


Figure 3. Vectran® Wet-laid nonwoven fabrics.

이와 같은 습식웹의 결합력을 높이기 위해 Coating Laminating M/C(Monti Antonio사)를 이용해 예비 실험 결과를 거쳐 설정된 온도 150°C, 압력 5bar, 공급 속도 1m/min 조건에서 Figure 3과 같이 열융착하였다.

2.3 습식부직포의 물성 평가

형태학적 특성: 각기 다른 계면활성제를 첨가해 습식법으로 제조한 부직포의 형태학적 특성을 확인하기 위해 주사전자현미경(SU3500 SEM, Hitachi사)로 측정하였다. 배율은 결과를 용이하게 비교하고자 동일 배율인 ×500으로 고정하였다.

균제 특성: 제조된 시료를 10cm×10cm 크기로 자른 후 9개 부분으로 나누어 두께는 두께 측정기(Thickness gauge, Whippansy사)로, 기본 중량은 전자저울로 측정 후 각각의 평균과 표준편차를 구하여 변동계수를 계산해 균제 수준을 평가하였다¹⁴⁾.

| | | |
|-------|-------|-------|
| X_1 | X_2 | X_3 |
| X_4 | X_5 | X_6 |
| X_7 | X_8 | X_9 |

기공 특성: 수중 섬유 분산 정도가 최종 부직포의 기공 성질에 미치는 영향을 평가하고자 AutoPore IV 9520(Micromeritics사)로 가압 조건 하 시료로 관입되는 수은 체적을 통해 시료가 지나는 기공 크기와 분포 정도, 그리고 기공률을 측정하였다. 기공 크기는 Washburn equation에 근거하여 아래 식(1)을 통해 산출하였다.

$$D = \frac{4\gamma\cos\theta}{p} \dots\dots\dots (1)$$

where,
 D : Diameter
 γ : Surface tension
 θ : Contact angle
 p : Pressure difference

인장 특성: 부직포의 방향별 인장 특성을 통해 등방성을 조사하고자 WL 2100C-500(Zwicki사)를 이용해 KS K ISO 9073-3에 근거하여 시험편을 준비한 후 열융착 시의 MD 방향과 CD 방향에 대한 인장 강도와 신도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 계면활성제에 따른 Vectran®의 수중 분산 거동

선행 연구에서는 Vectran®의 수중 분산성 개선 및 최종 부직포의 최적 물성을 이끌어내는 계면활성제를 선정하고자 새로운 수중 섬유 분산 평가 방법 2가지를 제시하였다.

이를 계면활성제가 지닌 분자 구조론에 입각한 계면 성질의 발현을 통해 입증하고자 우수한 계면특성으로 다방면으로 상용화되고 있는 Sulfonate 계면활성제 9종을 선정, 각각을 분자 내 친수기, 소수기 구조로 구분하여 Vectran®과의 분산 실험을 진행하였다. 실험 결과 2가지 평가 방법 모두 동일한 결과 값이 나타났고, 또한 육안으로도 선명히 구분이 되어 새로운 평가 방법으로 적용될 수 있는 가능성을 제시하였다¹³⁾.

본 연구에서는 계면활성제의 성능이 최종 부직포의 물성에 영향을 미치는지 관찰하고자 계면활성제를 첨가하지 않은 시료 1종, 그리고 전고에서 분산 작용이 우수한 것으로 평가된 계면활성제 3종을 선정(Figure 1, (a)에서 (c)로 갈수록 분산 작용이 우수하였음)해 첨가한 3종, 총 4종의 시료를 제작하였다.

웹 제조에 앞서 Figure 4와 같이 교반 과정을 마친 섬유 혼합액의 15초 후 모습을 사진 촬영하여 분산 정도를 파악하였다. 계면활성제를 첨가하지 않은 혼합액의 경우 교반 후 즉시 섬유가 바닥으로 침전한 데 반해, 분산 성능이 우수한 계면활

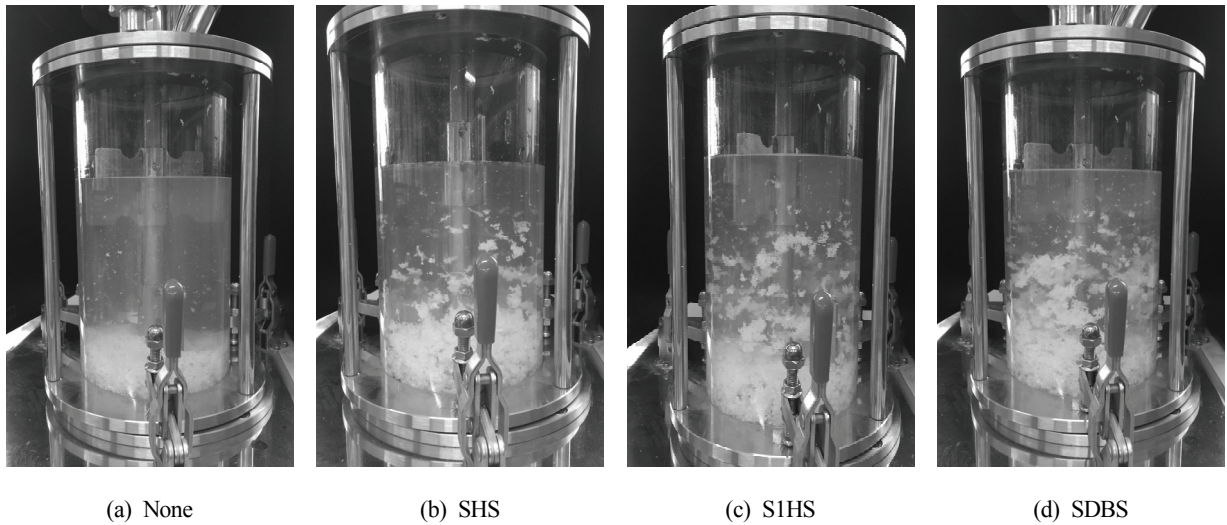


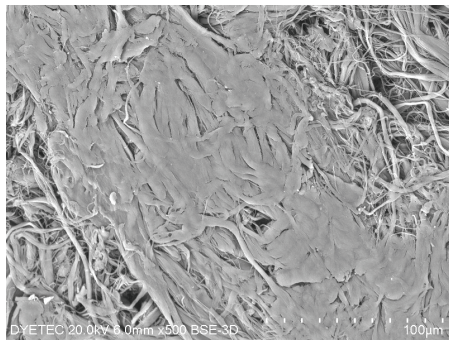
Figure 4. Dispersion behaviors of Vectran® in water added with different surfactants.

성제가 첨가될수록, 수중에서 부유하는 시간이 상대적으로 긴 것으로 나타났다. 이는 계면활성제 분자가 소수성 섬유인 Vectran®의 주변으로 콜로이드를 형성 시 물쪽을 향해 친수기가 배열됨으로써 수중에서 원활하게 부유하는 것으로 여겨진다^{15,16}.

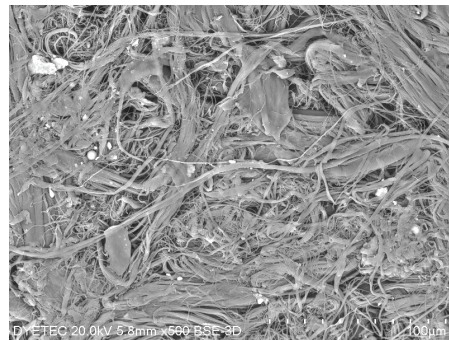
3.2 계면활성제에 따른 형태학적 특성 변화

Figure 5에 각기 다른 분산 조건인 시료 4종의 SEM 사진을 제시했고, 모두 미로(labyrinth)와도 같은 구조를 형성하고 있다.

계면활성제가 첨가되지 않은 시료 A의 경우 Figure



(a) None



(b) SHS



(c) SIHS



(d) SDBS

Figure 5. SEM photographs of nonwovens added with different surfactants.

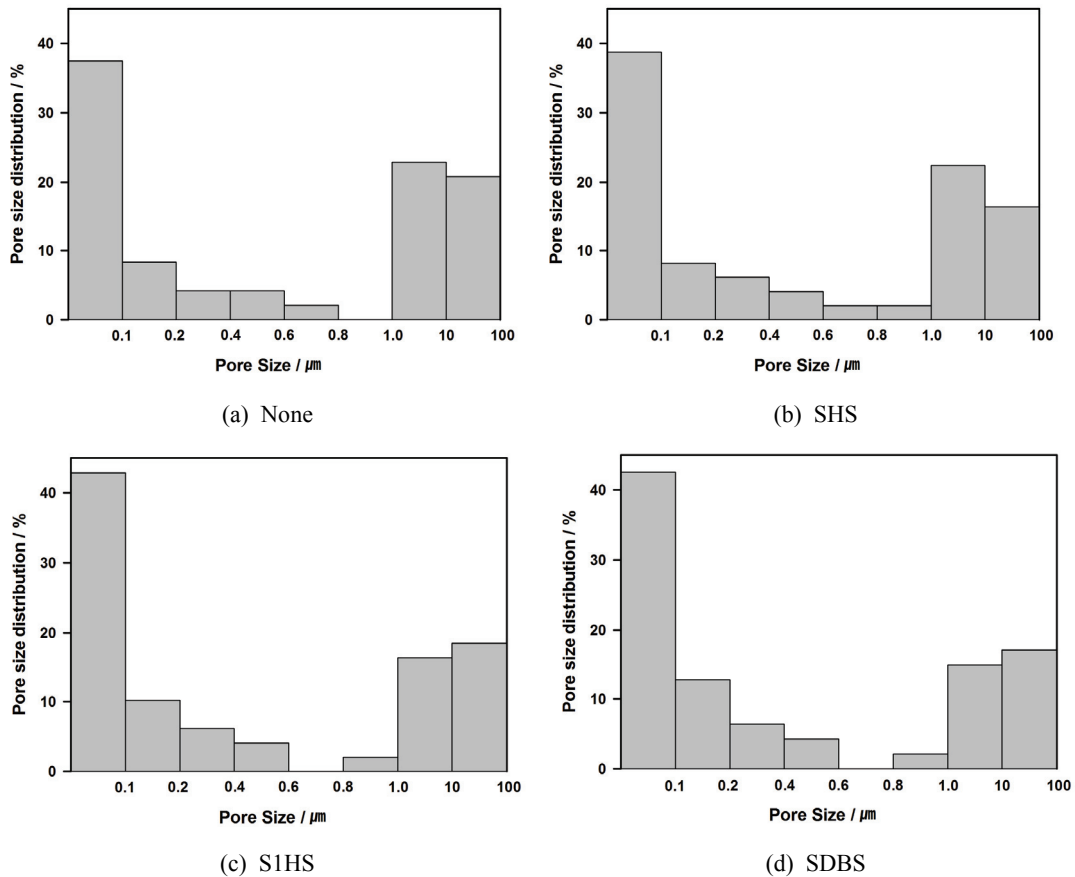


Figure 6. Pore size distribution of nonwovens.

5(a)와 같이 섬유간이 큰 텅어리로 뭉쳐진 부분들을 종종 발견할 수 있었는데 이는 섬유가 해리되는 과정에서 미처 풀리지 못해 기인한 것으로 여겨진다. 시료 A에서 시료 D로 갈수록 섬유 간이 뭉쳐진 현상이 적게 발견되며 고르게 해리되어 있는 것으로 보아 분산능력이 우수한 계면활성제가 첨가될수록 부직포의 웹 구조가 균일하게 분포하고 있음을 확인

하였다.

3.3 계면활성제에 따른 균제 특성 변화

시료를 9개 부분을 나누어 측정한 두께와 무게의 평균 그리고 변동계수를 Table 1에 각각 나타내었다. 시료 D는 측정된 두께와 무게간의 변화가 적

Table 1. Physical properties of nonwovens

| | Sample | | | |
|------------------------------------------------------|--------|--------|--------|--------|
| | A | B | C | D |
| Average Thickness/ μm | 1898.9 | 1607.8 | 1644.4 | 1653.3 |
| CV(%) of Thickness/mm | 16.4 | 10.0 | 9.7 | 2.4 |
| Average Basis Weight/ $\text{g}\cdot 10\text{cm}^2$ | 0.501 | 0.522 | 0.505 | 0.527 |
| CV(%) of Basis Weight/ $\text{g}\cdot 10\text{cm}^2$ | 17.9 | 13.0 | 11.1 | 5.0 |
| Average Pore Diameter/ μm | 0.259 | 0.227 | 0.143 | 0.121 |
| Porosity(%) | 34.9 | 32.4 | 34.0 | 36.8 |

음을 의미하는 변동계수가 2.4%, 5.0%로 모두 가장 낮게 나타나, 성능이 우수한 SDBS가 첨가 시 가장 균일한 분포를 가지는 부직포가 형성되었음을 확인할 수 있었다.

3.4 계면활성제에 따른 기공 특성 변화

기공 실험을 통해 Table 1과 같이 4가지 부직포 내 평균 기공 직경이 0.259, 0.227, 0.143, 0.121 순으로 줄어드는 것을 확인했으며, 각 부직포 내 기공 크기 분포를 Figure 6과 같이 나타내었다.

시료 A의 경우 10 μ m대 이상 직경의 기공들이 전체의 43.3%를 차지하는데 반해, 시료 D는 34.62%보다 미세한 기공들로 구성되어 있었다. 계면활성제의 분산 성능이 상대적으로 균일한 크기의 기공들로 구성된 부직포가 형성되는 데 기여한 것을 확인할 수가 있었다.

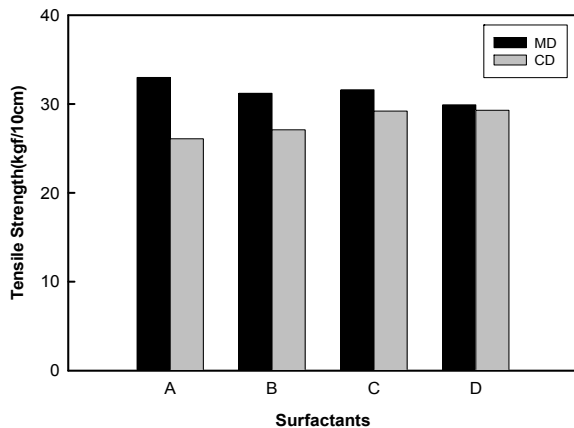


Figure 7. Effect of surfactant on the tensile strength of nonwovens.

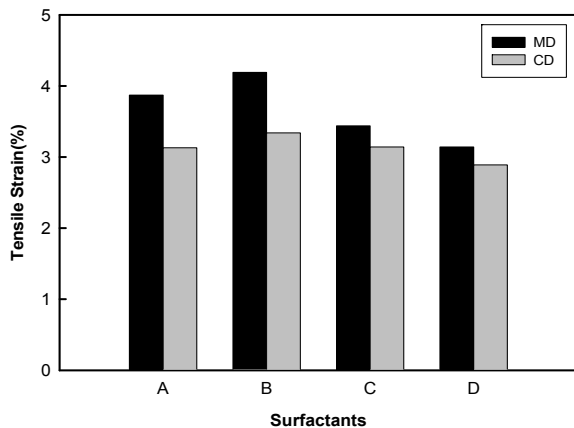


Figure 8. Effect of surfactant on the tensile strain(%) of nonwovens.

기공률의 경우 시료 A를 제외하고는 시료 내 공극이 차지하는 비율이 32.4%, 34.0%, 36.8% 순으로 커지는 것을 확인할 수 있었다. 시료 A의 기공률은 불균일하게 결합된 펄프 간의 커다란 간극에 기인해 다소 높게 나온 것으로 여겨진다.

계면활성제의 선택에 따른 수중 섬유 분산 정도가 최종 부직포의 기공 크기 및 분포, 그리고 기공률에도 영향을 미치는 것으로 보아 이의 제어에 관한 추가 연구를 통해 이온 배터리 등과 같은 특정 물질의 함유용으로써의 용도 전개를 고려해 볼 수 있겠다^{17,18)}.

3.5 계면활성제에 따른 인장 특성 변화

Figures 7, 8에 부직포의 MD 방향과 CD 방향에서의 인장강도와 인장신도를 각각 나타냈다.

분산 성능이 가장 우수했던 SDBS가 첨가된 시료 D에서 두 방향간의 강도 차이가 가장 적은 것으로 나타났으며, 이는 계면활성제가 교반 과정에서 섬유 뿐만 아니라 바인더 역할의 PVA 또한 고무 분산되도록 하여 부직포 내 임의로 배열된 구성섬유 간을 적절히 결합하는데 기여한 것으로 사료된다.

MD방향의 시료 A에서 33kgf/10cm인 가장 높은 인장강도가 측정되었는데, 이는 시편 표면에서 발견된 분산과정에서 미처 해리되지 못하고 일부 뭉친 상태로 존재한 펄프 간에서 인장이 발생한 데 기인한 것으로 보인다.

인장강도와 마찬가지로 인장신도의 결과 역시 시료 D로 갈수록 방향간의 값 차이가 적게 나타났다. 등방성비는 강도의 경우 1.26, 1.15, 1.08, 1.02, 신도는 1.24, 1.25, 1.10, 1.09인 것으로 나타났다.

결과적으로 섬유 분산 과정에 성능이 우수한 계면활성제가 첨가 시, 물리적 성질이 한 쪽으로 치우치지 않은 등방성을 갖춘 부직포가 형성되었음을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 고성능섬유인 Vectran[®]을 재료로 균제성과 등방성이 균일한 부직포를 제조해 미세하고 균일한 성능이 요구되는 산업용 부품소재로 개발하고자, 습식법을 이용해 웹을 제조 시 교반 과정에 계면활성제를 첨가해 수중 섬유 분산 정도를 향상시킴으로써 이를 통한 최종 부직포에 미치는 영향을 형태, 균제, 기공, 인장 특성으로 나누어 비교 하였으며 그 결론은 아래와 같다.

1. 분산성능이 우수한 계면활성제가 첨가될수록 섬유간의 뭉침이 적고 고르게 해리되어 부직포 내 웹 구조가 균일하게 분포하고 있었다.
2. 분산성능이 우수한 계면활성제가 첨가될수록 측정된 두께와 무게간의 변화가 적음을 의미하는 변동계수 값이 낮게 나타났으며, 특히 SDBS를 첨가 시 2.4%, 5.0%로 가장 낮게 나타나 첨가하지 않았을 때의 값인 16.4%, 17.9%에 비해 균일한 분포를 지니는 부직포가 형성되었음을 확인할 수 있었다.
3. 분산성능이 우수한 계면활성제가 첨가될수록 부직포 내 평균 기공 직경이 작아졌고 보다 미세한 기공들로 구성되어 있었으며, 시료 내 공극이 차지하는 비율은 커지는 것을 확인할 수 있었다. 이를 통해 계면활성제의 선택이 부직포의 기공 크기 및 분포 제어에 영향을 미치는 것으로 사료된다.
4. 인장강도와 인장신도 모두 분산성능이 우수한 계면활성제가 첨가될수록 방향 간의 값 차이가 적게 나타나 부직포 내 구성섬유 간에 고르게 배열된 등방성을 갖춘 부직포가 형성되었음을 확인할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 산업통상자원부 소재원천기술개발사업의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

References

1. The Fiber Society, "Handbook of Textiles", 2nd Ed., Maruzen, Japan, pp.120-124, 1994.
2. B. Wulfhorst, "Textile Technology", Hanser, Munchen, pp.167-187, 2004.
3. I. Kanako, I. Yukari, N. Mitsutoshi, and S. Katsuji, Establishment of Evaluation Method on the Nonwoven Fabric made from Recovered Fiber, *J. of the Textile Machinery of the Japan*, **68**(1), 49 (2015).
4. S. B. Yang, W. S. Choi, J. M. Hyun, J. C. Shin, J. H. Choi, and J. H. Yeum, Electrospinning Fabrication of Poly(vinyl alcohol)/Pullulan/TiO₂ Nanofibers, *Textile Coloration and Finishing*, **26**(3), 277(2014).
5. E. McIntyre, High-performance Fibres for Industrial Textiles, *Textile Horizons International*, **8**(10), 43(1988).
6. I. S. Kim, High Performance Industrial Materials-Super Fiber Materials-, *Fiber Technology and Industry*, **18**(1), 1(2014).
7. C. F. White, Wet-formed Nonwoven Webs from High-performance Fibers, *Tappi J.*, **72**(12), 109(1989).
8. A. Jayachandran, Fundamentals of Fiber Dispersion in Water, M.S. Thesis, North Carolina State University, 2001.
9. S. K. Lee and C. W. Joo, Studies on the Manufacture of Wet-laid Nonwoven Fabrics Using High Tenacity Fibers(I) -Theoretical and Phenomenological Consideration of Fiber Dispersion in Water-, *J. of the Korean Fiber Society*, **34**(12), 810(1997).
10. P. F. Richardson and J. H. Smith, Techniques for Laboratory Evaluation of Dispersants and Formation Aids used in the Wet-laid Process, *Tappi J.*, **70**(12), 87(1989).
11. D. Das, B. S. Butola, and S. Renuka, An Investigation into Fiber Dispersion Behavior in Water with Reference to Wet-Lay Nonwoven Technology, *J. of Dispersion Science and Technology*, **33**(8), 1225(2012).
12. D. E. Beers and J. E. Ramirex, Vectran High-performance Fibre, *J. of the Textile Institute*, **81**(4), 561(1990).
13. Y. J. Kang, D. H. Lee, S. H. Song, and J. S. Bae, Effects of Surfactants on Dispersion Behavior of Vectran® in Water -Evaluation of Fibers Dispersion Behavior in Water with Quadrat Analysis-, *Textile Coloration and Finishing*, **26**(4), 339(2014).
14. B. Pourdeyhimi and L. Kohel, Area-based Strategy for Determining Web Uniformity, *Textile Research J.*, **72**(12), 1065(2002).
15. M. J. Rosen, "Surfactants and Interfacial Phenomena", Wiley-Interscience Publication, New York, pp.105-177, 1978.
16. S. Paria and K. C. Khilar, A Review on Experimental Studies of Surfactant Adsorption at the Hydrophilic Solid-water Interface, *Advances in Colloid and Interface Science*, **110**, 75(2004).
17. W. Yi, Z. Huaiyu, H. Jian, and Y. Z. Shushu, Wet-laid Non-woven Fabric for Separator of Lithium-ion Battery, *J. of Power Sources*, **189**, 616 (2009).
18. W. Yi, D. Xiaoli, Y. Yunzhen, L. Yun, H. Jian, and Z. Huaiyu, Study on Wet-laid Nonwoven Separator of Lithium-ion Battery, *Textile Research J.*, **82**(16), 1659(2012).