

Development of Viscose Rayon Process

(I . Dissolution of Cellulose in CO₂/NaOH System)

오상연 · 박근후 · 류동일 · 최창남 · 양갑승 · 박원호* · 오영세[†]
 전남대학교 섬유공학과, *금오공대 고분자공학과, [†]한일합섬 기술연구소

1. 서론

셀룰로오스 용매계는 크게 직접용매계와 간접용매계로 나눌 수 있으며, 잘 알려진 “비스코스 레이온(viscose rayon)”공정은 공정 중간단계에 이황화탄소(CS₂)를 사용하여 셀룰로오스 크산테이트 유도체를 만들고 이를 다시 수산화나트륨에 용해시키는 간접용매계에 속한다. 수산화나트륨 수용액에 용해된 비스코스 용액은 응고 욕내에서 황산과 반응하여 셀룰로오스로 재생이 되는데 비스코스 용액의 재생과정에서 발생하는 이황화탄소는 그 자체가 독성이 심한 가연성 액체일 뿐만 아니라 부반응을 통하여 삼황화소다(sodium trithiocarbonate) 및 황화수소(H₂S)를 발생한다. 특히, 황화수소는 대기 및 폐수의 주 오염원이 되고 있다.

본 연구에서는 비스코스 레이온의 제조과정에서 사용되는 이황화탄소를 대신하여 이산화탄소를 사용하는 것에 초점을 맞추었다. 만일 비스코스 레이온을 제조하는데 사용되는 물질인 이황화탄소를 이산화탄소로 대체하는 것이 공업적으로 성공한다면, ① 기존의 비스코스 공정에서 사용되는 기기를 그대로 사용할 수 있는 이점이 있으며, ② 천연섬유 재료로서 셀룰로오스의 응용의 폭을 넓히는 계기가 될 것이며, ③ 이황화탄소의 사용에서 유발되는 각종 직업병과 산업재해 및 대기오염 등을 막을 수 있는 환경 친화성 셀룰로오스 섬유의 생산 공정이 가능할 것이다. 아울러 ④ 폐기물의 회수와 같은 처리 문제가 발생하지 않으며 회수공정을 단순화할 수 있어 경제적으로 유리한 제품의 생산이 가능할 것으로 기대된다.

2. 실험

2.1 셀룰로오스

셀룰로오스 재료는 텐셀의 제조에 사용되는 시판 셀룰로오스 펄프(한일합섬 제공)를 분쇄기로 가로, 세로 1 mm가 되도록 분쇄하여 사용하였다.

2.2 나트륨 셀룰로오스(Sodium Cellulose)

나트륨 셀룰로오스는 분쇄 셀룰로오스에 수산화나트륨 수용액(17.5 wt%)으로 5~7 °C, 4시간 동안 처리하여 가용 성분(헤미셀룰로오스 등)을 제거하여 제조하였다.

2.3 노성 셀룰로오스(Ageing Cellulose)

두가지 온도조건(15 °C, 50 °C)에서 나트륨 셀룰로오스를 공기중에 방치하여 노성

셀룰로오스를 제조하였다. 과량의 수산화나트륨은 증류수를 사용하여 수세하여 제거하였으며, 노성 셀룰로오스의 X-선 분석은 Rigaku DMAX/1200(Japan) X-선 회절 장치를 이용하였다.

2.4 반응 셀룰로오스

노성 셀룰로오스를 40 % $ZnCl_2$ 수용액하에서 저온고압반응기를 사용, 이산화탄소 (CO_2)를 처리하여 반응 셀룰로오스 A를 제조하였다. 반응 조건은 이산화탄소가 액체상을 유지할 수 있는 조건($30\sim40\text{ Kg/cm}^2$, $-5\sim15\text{ }^\circ\text{C}$)하에서 3시간 동안 반응을 행하였다. 이후 반응 셀룰로오스 A를 수세 및 건조하여 과량의 $ZnCl_2$ 를 제거한 반응 셀룰로오스 B를 제조하였다.

2.5 셀룰로오스 용액

반응 셀룰로오스 B를 10 % 수산화나트륨 수용액을 용매로 사용하여 $0\sim5\text{ }^\circ\text{C}$ 조건에서 5~10 % 셀룰로오스 방사용액(spinning solution)을 제조하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 셀룰로오스 팽윤도 측정

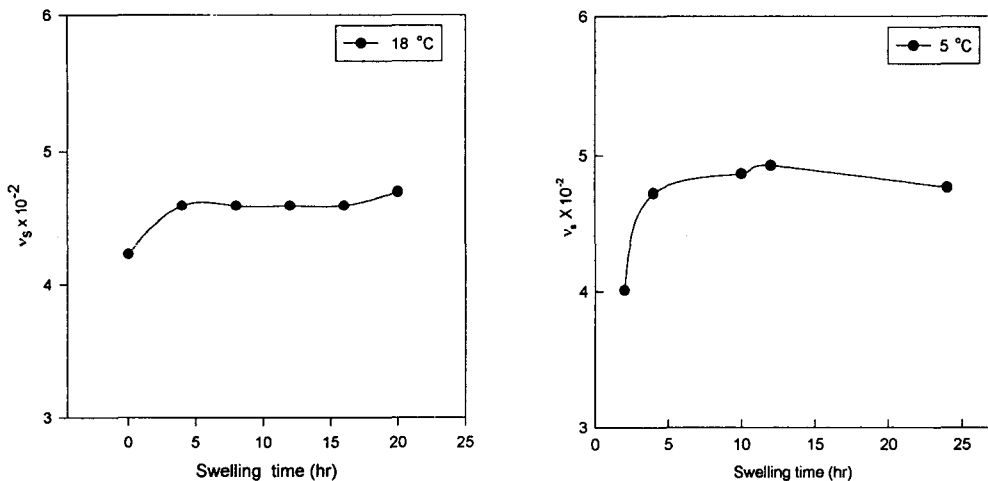


Fig. 1. Flory 팽윤식에 의한 셀룰로오스의 팽윤시간에 따른 팽윤도.

셀룰로오스의 팽윤도는 다음과 같은 Flory의 팽윤식을 사용하였다¹⁾.

$$\nu_s = \frac{(w_1 - w_0) \rho_p}{w_0 \rho_s} \times 100$$

이때 ν_s 는 부피분율, w_0 는 팽윤전 시료의 무게, w_1 는 팽윤후 시료의 무게, ρ_p 는 시료의 밀도, ρ_s 는 용매의 밀도이다.

Fig. 1은 17.5 % 수산화나트륨 수용액 30 ml에 셀룰로오스 2 g을 상압, 18 °C, 5 °C에서 팽윤시간에 따른 팽윤도의 값을 나타낸 그림이다. 셀룰로오스의 팽윤도는 온도가 낮을수록 높은 값이 얻어지며, 팽윤시간 4~8 시간 이후에는 거의 일정한 값을 가짐을 알 수 있다. 따라서 본 실험에서 나트륨 셀룰로오스 제조시의 수산화나트륨을 5 °C, 4 시간으로 고정 처리하였다.

3.2 노성 셀룰로오스의 X-선 회절 분석

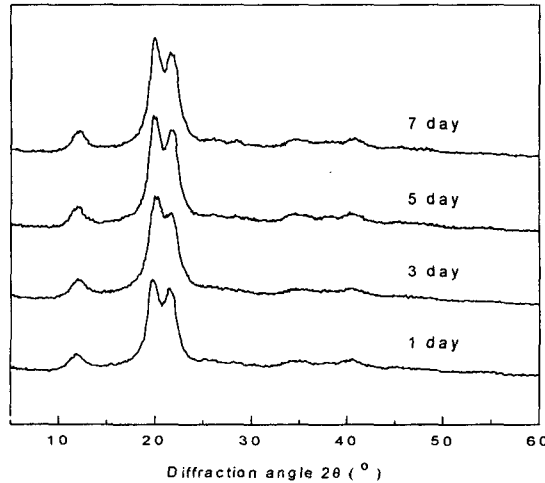


Fig. 2. 노성시간에 따른 셀룰로오스의 X-선 회절곡선.

Fig. 2는 노성 시간에 따른 X-선 회절 곡선으로 회절 형태는 모두 같았는데, 회절각(2θ) 12.1° 는 $\bar{1}\bar{1}0$ 면, 19.8° 는 110 면, 22.0° 는 200 면을 나타내는 전형적인 셀룰로오스 II 결정 구조임을 확인하였다. 다만 노성 시간에 따라 110 면과 200 면의 회절강도가 증가함을 볼 수 있는데 이는 노성의 결과 무정형 영역의 사슬이 절단되어 결정 영역의 비율이 증가하였음을 보여준다. 이 결과를 분자량 측정 및 밀도 측정과 결부하면 결정화도 증가와 분자량 감소 등을 정량적으로 해석할 수 있을 것으로 판단된다.

3.3 반응 셀룰로오스의 점도측정

4가지 전처리물질(pretreatment reagent)을 선정하여 각각 노성 셀룰로오스와 반응시켜 제조된 반응 셀룰로오스 8.4 g을 용매(10% NaOH 120 ml, ZnO 0.12 g)에 4 시간 동안 용해하여 점도를 측정하였다. 점도 측정은 Brookfield(LV DV-II+) 점도계를 사용하였다(측정조건: 10,000 cps 이하의 점도를 가질 때 S63, 12 rpm, 5 °C; 10,000 cps 이상의 점도를 가질 때 S64, 1.5 rpm, 5 °C).

Table 1의 결과로 부터 이산화탄소가 아연화합물과 반응하여 이산화탄소내의 이

중결합이 깨어져 편극이 발생한 후 노성셀룰로오스와 이산화탄소간의 친핵성 부가 반응이 이루어진 알칼리 셀룰로오스 카보네이트의 형태가 수산화나트륨 수용액과의 쌍극자-쌍극자(이온-쌍극자) 상호작용에 의해 용매화가 가능한 것으로 보여진다.

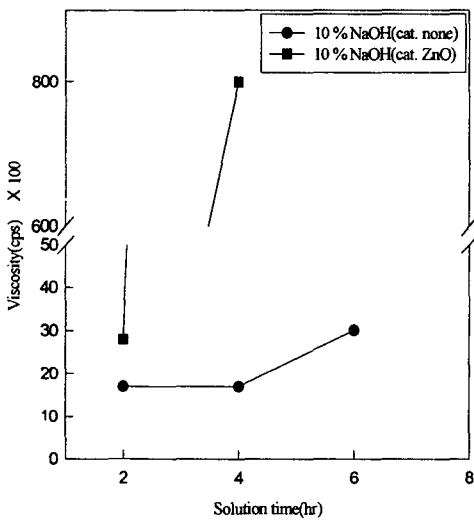
Table 1. 제조된 반응 셀룰로오스의 점도측정 결과.

Pretreatment reagent	Cellulose carbonate conc.(%)	Temp.(°C)	Reaction time(hr)	Solubility	Viscosity (cps)
40% ZnCl ₂	7	0~5	2	×	22
CO ₂	"	"	"	×	22
20% ZnCl ₂ & CO ₂	"	"	"	○	7,200
40% ZnCl ₂ & CO ₂	"	"	"	○	47,200

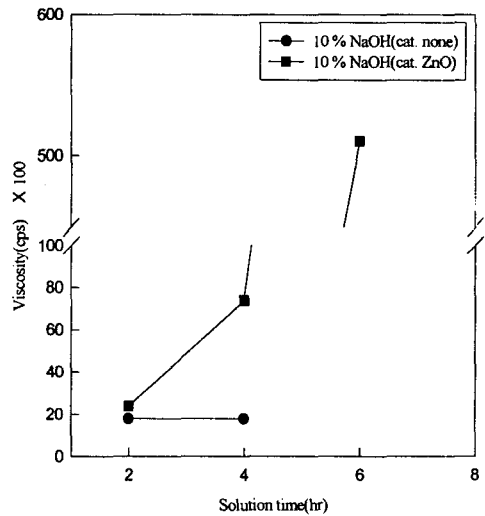
3.4 셀룰로오스 용액제조시 촉매의 효과

셀룰로오스 용액제조시 10 % 수산화나트륨 수용액의 용매이외에 산화아연(ZnO)²⁻⁴⁾을 촉매로 선택하여 셀룰로오스 용액의 점도를 측정하였다.

Fig. 3은 15 °C에서 노성된 셀룰로오스와 50 °C에서 노성된 셀룰로오스를 가지고 반응 셀룰로오스 B를 만든 후, 각각 10 % 수산화나트륨 수용액에 녹여 7 %의 방사용액을 제조하여 점도를 측정한 값이다. 여기서 산화아연은 수산화나트륨 수용액 무게의 0.1 %를 사용하였다.



Low Ageing Cellulose(Ageing temp. 15°C, Ageing time 2 days)



High Ageing Cellulose(Ageing temp. 50°C, Ageing time 2 hr)

Fig. 3. 저온 및 고온 노성 셀룰로오스로부터 제조된 방사용액의 점도측정.

같은 시간동안 용해시켰을 때 저온 및 고온 노성 셀룰로오스 모두 방사용액 제조시에 촉매(ZnO)를 사용한 경우가 높은 점도값을 가졌으며, 일정시간(4 시간)이후에 점도값이 급격히 증가하는 것으로 보아 촉매를 사용했을 때 완전 용해까지 걸리는 시간을 단축할 수 있다는 것을 알았다.

3.5 노성시간에 따른 셀룰로오스 용액의 점도변화

노성시간이 다른 고온노성 셀룰로오스를 촉매(ZnO)를 사용하여 7%의 방사용액을 제조한 후 점도를 측정하였다(Fig. 4).

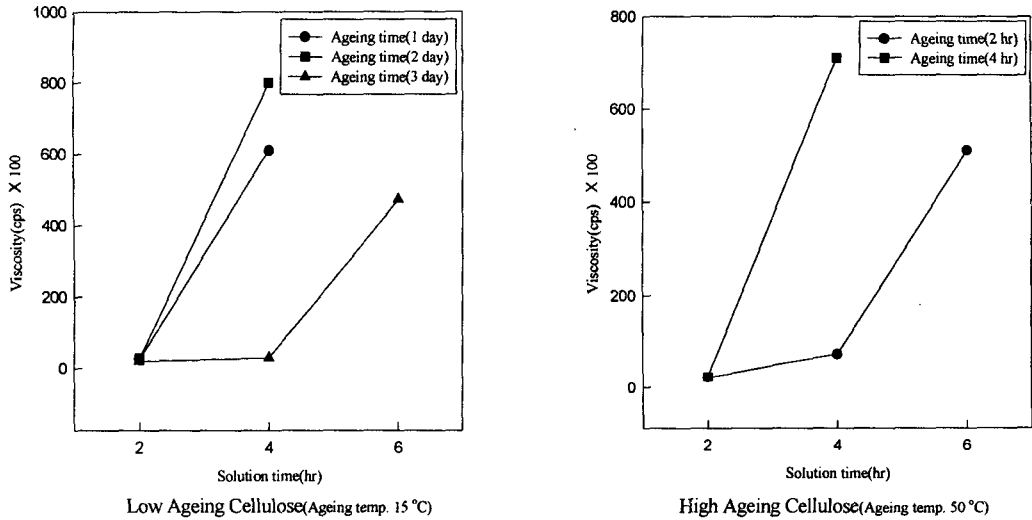


Fig. 4. 노성시간에 따른 셀룰로오스 용액의 점도변화.

저온 및 고온 노성 셀룰로오스 모두 일정시간이 지난 후에 점도가 급격히 증가하는 현상으로 미루어 셀룰로오스가 용해되었음을 간접적으로 알 수 있었으며, 노성시간이 증가함에 따라 셀룰로오스가 용해되는데 걸리는 시간이 단축되는 사실도 확인하였다(고온 노성 6시간 셀룰로오스의 경우 용해반응 2시간 후 점도값은 185,000 cps이었음). 따라서 셀룰로오스 용액 제조시 사용되는 노성 셀룰로오스는 노성온도 50 °C, 노성시간 4~6시간이 적당할 것으로 생각되어진다.

참고문헌

- 1) J.F. Rabek, "Experimental Methods in Polymer Chemistry", Wiley, pp. 922, 1980.
- 2) G. Dravidson, *J. Text. Inst.*, **28**, T27(1937).
- 3) K. Borgin and A.J. Stamm, *J. Phys. Colloid Chem.*, **54**, 772(1950).
- 4) K. Borgin, *Nor. Stogind.*, **3**, 96(1940).