

**셀룰로오스 카보네이트 유도체로부터
재생 셀룰로오스 섬유 제조(III)
-셀룰로오스 카보네이트 유도체의 상그림표-**

오상연 · 류동일 · 신윤숙* · 이화섭 · 조성무****
전남대학교 섬유공학과, *전남대학교 의류학과,
**한국 과학기술 연구원 고분자하이브리드 연구부

**Preparation of Regenerated Cellulose Fiber
from the Cellulose Carbonate Derivative(III)
-Phase Diagram of Cellulose Carbonate Derivativ-**

**Sang Youn Oh, Dong Il Yoo, Youn Sook Shin*,
Wha Seop Lee**, and Seong Mu Jo****

Department of Textile Engineering, Chonnam National University

**Department of Clothing & Textiles, Chonnam National University*

***Polymer Hybrid Research Center, Korea Institute of Science and Technology*

1. 서론

이산화탄소(CO₂)를 사용한 셀룰로오스 카보네이트 유도체의 제조 및 재생 셀룰로오스 섬유 제조와 관련한 기초 연구성과를 이미 발표한 바 있다[1~3]. 이번 연구에서는 일정한 조건에서 제조된 셀룰로오스 카보네이트 유도체의 용해온도, 셀룰로오스 카보네이트 함량, 10% 수산화나트륨 수용액내의 산화아연의 함량 변화에 따른 용해성을 평가하여 상그림표를 작성하였다. 용해성 평가는 육안과 광학현미경 관찰 및 UV 분석에 의해 이루어졌다. 셀룰로오스 카보네이트의 상그림표는 재생 셀룰로오스 섬유 제조공정에 필요한 최적 방사용액(spinning dope)을 얻을 수 있는 조건의 선택에 활용될 수 있을 것으로 기대한다.

2. 실험

2.1 셀룰로오스

리오셀의 제조에 이용되는 시판 셀룰로오스 펄프(Cellunier-F[®], Rayonier Fernandina Mill, 중합도 850)를 가로, 세로 1 mm 크기로 분쇄하여 사용하였다.

2.2 셀룰로오스 카보네이트 유도체의 제조

에틸아세테이트(ethyl acetate)에 침지시킨 셀룰로오스 펄프를 저온 고압반응기내

에서 이산화탄소와 반응시킨 후 여과하고 최초 셀룰로오스 무게의 1.2배 이하가 되도록 압착한 후 사용하였다. 이산화탄소가 액상을 유지할 수 있는 조건인 이산화탄소 40 bar, $-5\sim 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 2 시간동안 반응을 진행하였다.

2.3 셀룰로오스 카보네이트 용액의 광학현미경 및 UV 분석

용해성이 다른 각각의 셀룰로오스 카보네이트 용액에 대해 광학현미경 200배율로 관찰하였으며 UV-Vis spectrophotometer(Shimadzu UV-2101PC, Japan)를 사용하여 300~700 nm 사이의 흡광도(absorbance)값을 측정하였다. 용해성이 다른 셀룰로오스 카보네이트 용액은 동일한 온도, $-2\sim 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 용매무게의 3%에 해당하는 셀룰로오스 카보네이트를 10% NaOH:ZnO의 무게비가 100:3, 100:2, 100:1, 100:0인 용매에 1시간동안 용해시켜 제조하였다.

2.4 셀룰로오스 카보네이트의 상그림표

용해온도 $-12\sim 9\text{ }^{\circ}\text{C}$, 셀룰로오스 카보네이트 농도 1~6 wt.% 내에서 한 농도와 온도를 선택하여 30 분간 용해시킨 후 용해온도 및 셀룰로오스 카보네이트의 함량변화에 따른 셀룰로오스 카보네이트의 용해성을 육안으로 직접 확인하였다. 용해시 일정한 온도 유지를 위해 온도조절기 및 냉각장치가 부착된 반응기를 사용하였으며 온도의 오차범위는 $\pm 0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이었다. 이때 사용된 용매로는 10 % NaOH:ZnO의 무게비가 각각 100:3, 100:2, 100:1, 100:0인 것을 사용하였다. 위의 실험결과로부터 용매의 조성, 셀룰로오스 카보네이트 농도 및 온도 변화에 따른 셀룰로오스 카보네이트의 용해성을 결정하였고 이를 종합하여 상그림표로 작성하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 용매의 조성변화에 따른 용해성 비교

Fig. 1은 셀룰로오스 카보네이트 용액의 광학현미경 사진으로 용해상태에 따라서 4가지 종류로 나눌 수 있었다. 용해(good soluble)에 해당되는 용액의 경우(◎), 투명하면서 용액내에 용해되지 않은 미세 섬유가 관찰되지 않았다. 부분용해(medium and poor soluble)에 해당되는 경우(○,△), 투명도가 떨어지면서 광학현미경 사진을 통하여 용액내에 용해되지 않은 미세 섬유들이 관찰되었다. 또한 불용(insoluble)인 용액의 경우(×)는 장시간 경과하면 셀룰로오스와 용매간의 상분리 현상이 발생하였다.

Fig. 2는 용매조성 변화에 따라 제조된 각각의 3% 셀룰로오스 카보네이트 용액들에 대한 UV 스펙트럼이다. 용매로 10% NaOH:ZnO의 무게비가 100:3인 것을 사용하여 용해된 용액의 경우 파장에 관계없이 가장 낮은 흡광도값을 가졌으며 10% NaOH:ZnO의 무게비가 100:2에서 100:0으로 갈수록 파장에 관계없이 점차 더 큰 흡광도를 보이고 있다. 흡광도가 커질수록 용액의 투명도가 떨어지고 셀룰로오스 용액의 광학현미경 사진(Fig. 2)에서 불용(×)에 가까워졌다. 이로부터 셀룰로오스 카보네이트 용액의 UV 흡광도가 용해성 평가의 지표로 사용될 수 있음을 확인하였다.

3.2 셀룰로오스 카보네이트의 상그림표

Fig. 3은 셀룰로오스 함량, 용해온도 및 용매의 조성변화에 따른 셀룰로오스 카보네이트의 용해도와 관련한 상그림표이다. 셀룰로오스 카보네이트는 $-8\sim 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 조건에서 용해하였으며 $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 보다 높은 온도에서는 부분용해 및 불용의 현상과 $-8\text{ }^{\circ}\text{C}$ 보다 낮은 온도에서는 결빙(freezing)되었다. 사용된 용매의 조성비 변화에 따르면 10% NaOH:ZnO의 무게비가 100:3인 용매에 용해시킨 경우 셀룰로오스 카보네이트는 용매의 5.5 wt.%까지 용해하였으며 10% NaOH내에 ZnO의 함량이 100:0에서 100:3으로 커질수록 용해 가능한 셀룰로오스 카보네이트 농도가 증가하였다. 또한 10% NaOH내의 ZnO의 함량에 관계없이 셀룰로오스 카보네이트 농도가 6 wt.% 이상 용해하였을 경우 용액의 겔화(gelation)가 발생하였으며 사용된 10% NaOH내의 ZnO의 함량이 감소할수록 낮은 셀룰로오스 카보네이트 농도에서 겔화가 시작되었다.

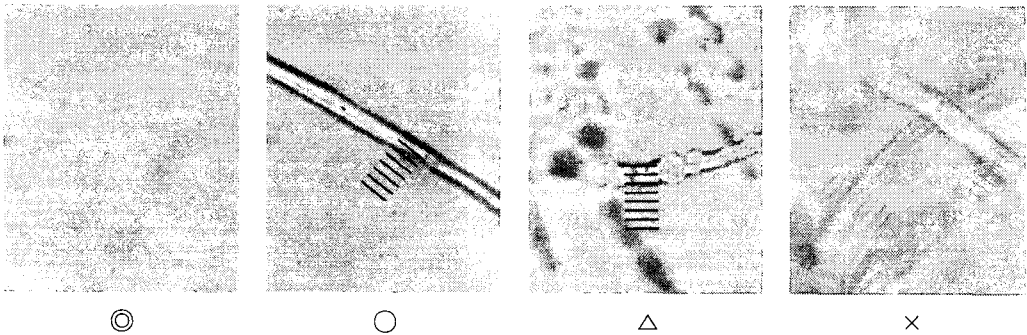


Fig. 1. Optical microphotographs of 3% cellulose carbonate solutions($\times 200$, Line gage; $10\text{ }\mu\text{m}$), (C: Good soluble, O: Medium soluble, Δ : Poor soluble, \times : Insoluble).

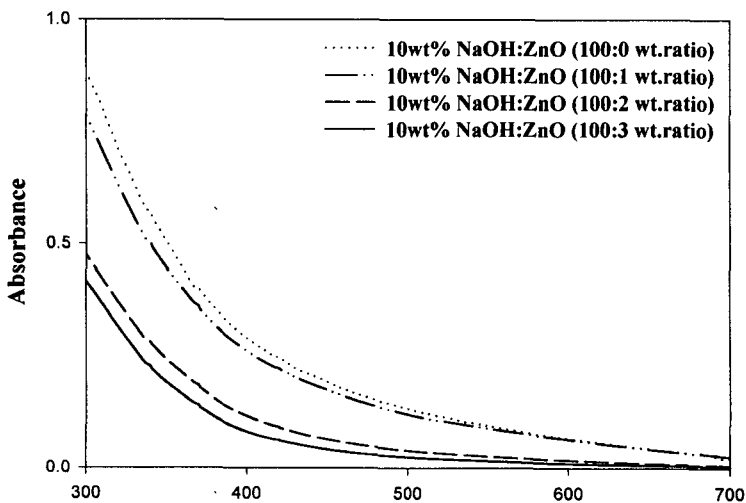


Fig. 2. UV-Vis spectrum of 3% cellulose carbonate solution with the change of solvent composition.

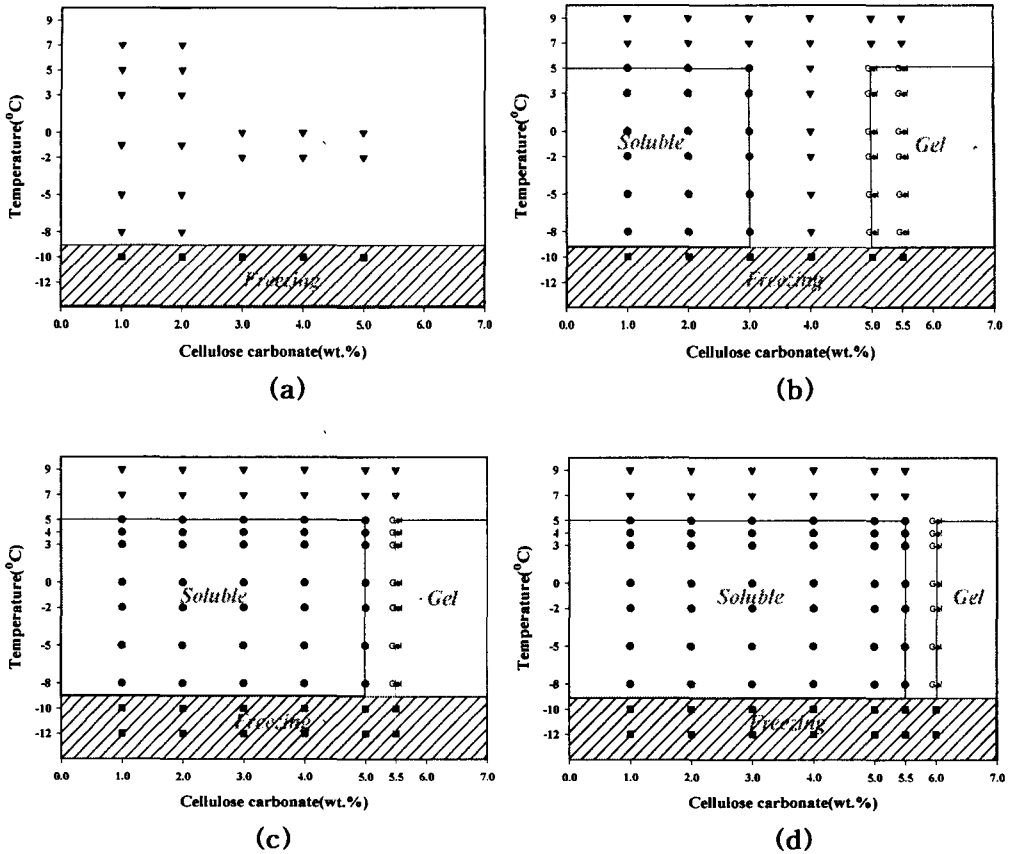


Fig. 3. Phase diagram of cellulose carbonate consisting of cellulose carbonate content and dissolution temperature at various solvent composition (Solvent composition of 10% NaOH:ZnO (wt. ratio); (a) 100:0, (b) 100:1, (c) 100:2, (d) 100:3). (●: Good to medium soluble, ▼: Poor to insoluble, ■: Freezing, Gel: Gelation).

감사의 글: 본 연구는 1999년도 전남대학교 학술연구비 지원으로 수행되었음.

4. 참고문헌

- 1) 오상연, 류동일, 박근후, 최창남, 양갑승, 박원호, 오영세, Development of Viscose Rayon Process(I. Dissolution of Cellulose in CO₂/NaOH System), *Proceedings of the Korean Fiber Society Conference*, 315~319(1998. 4).
- 2) 오상연, 류동일, 신윤숙, 이화섭, 조성무, 셀룰로오스 카보네이트 유도체로부터 재생 셀룰로오스 섬유 제조, *Proceedings of the Korean Fiber Society Conference*, 371~374(2000. 10).
- 3) 오상연, 류동일, 신윤숙, 이화섭, 조성무, 셀룰로오스 카보네이트 유도체로부터 재생 셀룰로오스 섬유 제조(II. 셀룰로오스 카보네이트 유도체의 용해), *Proceedings of the Korean Fiber Society Conference*, 55~58(2001. 4).