

목재와 셀룰로오스 이용에 관한 최근의 연구동향*1

임 기 표 *2

New Trends in the Chemistry of Cellulose and Lignocellulosic Materials (Wood)*1

Kie-Pyo Lim *2

1. 재료과학과 목질 셀룰로오스

최근에는 새로운 제품을 개발하는데 이미 조사 연구된 자료를 재검토하여 이용되지 않은 이론과 실험 결과를 가지고 신소재를 합성하는데 새로운 아이디어의 출발점으로 삼고 공정과 반응조건을 개선하고 있다. 특히 신제품을 생산하는 기업에서는 소비자의 욕구를 충족할 수 있는 신제품을 설계 제작하는 엔지니어링(engineering)에 적합한 가공 특성과 물성을 갖춘 소재를 합성하는 화학과 소재의 물성을 연구하는 물리학이 동시에 요구되어 전문분야가 유기적으로 조직된 팀웍(team work)으로 이루어지는 경우가 대부분이다. 즉 기존의 자원이나 자연현상을 조사 연구하는 방법과는 달리 목표를 설정한 후 기존의 자료와 정보를 이용하여 가능성을 검토하고 목표에 맞는 물성의 신소재를 인공적으로 합성하는 시스템으로 수행되고 있다.

이러한 현상은 20세기에 확립된 물리화학의 체계화로 석유화학이 발달하고, 생화학의 체계화로 생명공학이 발달하였으며, 전자공학의 발달로 정보산업이 성장하면서 사고방식까지 변환시킨 것으로 생각된다. 즉 최근에 확대 일로에 있는 정보통신 산업과 자동차 및 조선 항공분야의 성장으로 분야별 전문기술이 조직화되고, 그에 따라 경제적 노동가치가 계층화된 산업사회를 이루게 되면서 경

제적으로 가치가 있는 신소재를 생산하는 화학공업과 농림어업에도 적용되고, 재료과학이라는 학문으로 통합되고 있다.

한편 인류의 역사와 함께 발전해 온 목재 산업은 산업용 연료가 목재로부터 석탄으로 바뀌면서 토목건설용 목재가 시멘트/콘크리트로 바뀌고, 목재화학공업이 발전하였으나 석탄에서 석유로 바뀌면서 목재화학공업마저 석유화학공업으로 대체되어 현재는 건설산업에서 목재가 건축용 부재로 이용되고, 섬유산업에서는 펄프 제지공업 및 포장산업에서만 명맥을 유지하고 있다. 환언하면 건설업에서는 목재 대신에 철근 콘크리트가 주요 소재이고, 섬유업에서는 목화보다 합성섬유가 주요 소재이며, 연료산업에서는 석유와 석탄 및 우라늄이 임산연료를 대신하고, 운송업에서는 강철로 만든 자동차와 철선 및 비행기가 목재로 만든 달구지를 대신하고 있으며, 최근에 발전하기 시작 한 정보통신산업에서도 TV와 Video 수요가 목재로부터 제조되는 종이의 수요를 앞지르고 있다.

그러나 목재보다 성능이 우수한 금속이나 세라믹 및 합성섬유 재료는 모두가 석유를 연료와 원료로 하여 생산되기 때문에 환경오염을 야기하고, 자원의 편중으로 1973년 석유 파동을 야기하면서 석유 대체자원으로서 목재가 다시 등장하게 되었다. 즉 환경오염이 없으면서 석유제품을 대체할 수 있는 자원은 태양광을 이용하는 산림자원의 보존

*1 접수 1995년 2월 21일 Received February 21, 1995

*2 전남대학교 농과대학 College of Agriculture, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea

육성과 목재의 이용기술이라는 결론에서 정치적으로는 1992년 세계환경 정상회담이 브라질의 리오데 자네이로에서 개최되었고, 기술적으로는 목재의 주성분인 셀룰로오스를 원료로 하는 석유 대체 기술 개발연구가 활발하다. 따라서 목재를 이용하는 목재화학에서도 재료과학적인 면에서 합성 고분자를 대체할 수 있는 물성을 갖춘 목질재료나 셀룰로오스로 개선하려는 연구가 활발하다.

여기서는 지난해 여름 1개월간 셀룰로오스 재료에 대한 일본의 연구 동향을 볼 수 있도록 초청해 준 동경대학 목재화학 연구실의 Meshitsuka 교수에게 감사드리면서 최근 개발되고 있는 목질 셀룰로오스의 화학적 연구와 이용분야를 수집된 자료를 중심으로 지면 관계상 간단히 소개하고자 한다.

2. 목재의 생합성과 화학적 환경보존 기능

2.1 생태계의 탄소 순환

목재는 식물의 광합성으로부터 합성된 것으로서 그림 1과 같이 생물계의 가장 기본적인 탄소고정 사이클 중에서 생산자인, 식물이 광합성한, 열매의 주성분인 전분은 동물계의 생존에 필수적인 영양원이 되고, 식물이 광합성하여 자신의 생존을 위해 만든 줄기의 주성분인 셀룰로오스와 리그닌은 산업용 재료가 되며, 쓰고 버린 폐기물은 분해자인 미생물에게 필요한 영양원으로 이용되어 결국 대기중의 탄산가스와 수분으로 환원된다. 이때 생태계의 구성요소로서 식물이 광합성으로 생합성한 유기물을 분해하여 자연으로 환원하여 탄소순환을 유지하는 필요한 성분은 산소로서 소비자와 분해자인 동물과 미생물의 생존시간에서 한시도 중단할 수 없는 호흡에 절대 필요한 성분이다.

2.2 식물의 광합성과 산소공장 기능

특히 인간의 생존에 필요한 공기중의 산소 농도는 현재와 같은 21%로서 인간의 호흡으로 소비된 산소를 식물이 광합성으로 공급하고 있으며, 석유 소비의 증대로 과잉 발생하는 탄산가스를 고정하면서 공기를 정화하고, 산소를 공급하는 공장이 식물이다. 이러한 산소성분은 인간에게만 필요한 것이 아니라 동물과 미생물에게도 필요하며, 경제 발전을 위해서 연료로 소비하는 석유를 연소하는 데 필요하고, 폐기물을 분해하거나 소각하는 데도 절대 필요한 성분이다.

의학사전(동아출판사의 현대정의학대전, 1975)에 따르면 인간이 호흡할 때 빨아들이는 흡기(吸氣)의 공기조성이 보통 20.9% O₂ + 0.04% CO₂ + 79% N₂이나 내뿜는 호기(呼氣)의 공기조성은 산소가 4% 감소하고 탄산가스가 4% 증가하여 16% O₂ + 4.04% CO₂ + 80% N₂로서 450~500mL 크기의 성인 허파가 1분당 16회 정도 호흡한다고 하므로 이상기체법칙으로 계산하면 1인당 하루에 필요한 순수한 산소는 500mL × 4% O₂ / 100mL × 32g O₂ / 22.414mL × 16회/분 × 60분/시간 × 24시간/하루 = 658g O₂가 필요한 셈이다. 특히 사람에게서 공기중의 산소농도가 18% 이하이면 산소결핍 공기로서 작업에서 위험이 초래되고 16% 이하이면 연소가 되지 않고, 4% 이하이면 4분 이내에 질식한다고 한다. 따라서 인간이 생존하려면 공기중의 산소 농도가 21% 이상을 유지하여야 하며, 현재의 공기조성을 유지하려면 인간의 몫만 계산하여도 1인당 연간 240kg의 순수한 산소를 소비하므로 1인당 270kg의 물을 전기분해하여 자급하거나 연간 사시사철에 걸쳐 225kg의 바이오메스를 생산할 수 있는 식물을 길러야 한다는 계산이다. 더욱이 난연성 고분자 재료의 연소특성을 연

태양광에너지

대기권 — 79% N₂ + 20.9% O₂ + 0.04% CO₂

수 권 — H₂O ————— 생태계

식물계 — (전분) — 동물계 — 미생물계
— (셀룰로오스)-재료-

지 권 — K, PO₄, SO₄, NO₃, SiO₂, Al₂O₃,

Fig. 1. 생태계에서의 셀룰로오스와 목재.

구한 Lewin 등(1984)에 따르면 현재 합성된 각종 고분자 재료 중에서 완전연소에 필요한 한계 산소 농도를 지수로 표시한 한계 산소 지수가 18%인 재료는 탄소와 수소 및 산소로 구성된 탄수화물계와 산화물계 고분자 재료와 탄소와 수소로만 구성된 탄화수소계 고분자 뿐이며, 탄소함량이 높거나 질소, 인, 할로겐 또는 무기원소가 추가된 고분자들은 모두 20% 이상의 산소 농도를 필요로 하여 난연성이 된다는 것이다. 따라서 인간의 일상생활에서 필요로 하는 산소량은 연료연소용 산소, 발전소의 전기생산용 산소, 야생동물용 산소, 미생물용 산소, 폐기물 분해용 산소 등 분야별로 필요로 하는 산소를 더하여야 할 것이므로 산소의 자급방안을 강구해야 하며, 현대 산업사회가 필요로 하는 산소량이 경제가 발전할수록 기하급수적으로 증가한다는 것을 알 수 있다.

그러나 식물의 육성과 조성을 대상으로 하는 농림업은 환경보존 차원에서 중요한 기능을 하고 있으며, 그중에서도 산림자원을 대상으로 하는 임업은 지구 환경보존과 기후면에서 매우 중요한 역할을 하고 있다. 즉 지구 생태계의 광합성량을 조사한 Lieth(1974)에 따르면 지구표면의 식물이 연발에 측정된 순광합성량으로 계산하여 매년 약 1,500억톤에 달하므로 그 만큼의 산소가 식물에서 자급하고 있는 셈이다. 따라서 경제 성장을 위하여 산림을 개발하는 것은 산소공장을 파괴하는 것이 되고, 석유를 소비하는 공장건설은 대기오염 공장이 건설되는 셈이다.

2. 3 셀룰로오스의 합성과 유전공학적 과제

한편 식물체의 대사과정을 연구해 온 생화학 분야에서는 인간의 생존에 필요한 식량이 전분으로 구성되어 있고, 식물인 농작물로부터 공급된다는 점이 밝혀지면서 축산 분야에서 발달해 온 유전공학적인 기법을 이용하여 식량생산을 위한 농업용 종자개발에 연구가 집중된 반면 인간의 질병을 치료해 주는 제약 분야에서는 인공합성의 복잡한 과정으로 인건비가 높아지면서 식물체에서 의약품의 전구물질(pre-cursor)을 찾는 방향으로 전환되어 식물체의 방어기작에서 생합성된 추출물을 생약자원이라 하여 한약제에 대한 연구가 활발해지고 있다.

특히 인공과밀로 발생하는 식량자원의 개발에서는 전분이 식물의 열매에서 얻어진다는 점에서 식물체의 대사과정에 대한 연구가 활발해지면서 생

화학적 대사과정과 합성과정에 대한 연구가 활발하다. 따라서 전분과 셀룰로오스가 화학적으로 동일한 글루코스(glucose)로부터 합성된다는 점에서 이러한 합성과정을 조절하는 유전자의 발견과 매니퓰레이션(Manipulation)기법 연구도 도전해 볼 만하다고 생각된다.

더욱이 최근에는 글루코스의 인공합성 뿐만 아니라 셀룰로오스를 인공합성하는 연구도 활발하다. 즉 Nakatsubo 등은 글루코스로부터 D-glcoside 인 셀룰로오스를 인공합성하고 있다.

3. 셀룰로오스 재료과학 - 고분자 구조와 용도 개발 연구

3.1 셀룰로오스의 구조와 유도체 제조

한편 자연적으로 식물계에서 생합성된 목재에 대한 연구는 주로 목재의 주성분인 셀룰로오스 재료에 대한 연구로서 석유를 기원으로 합성되는 합성 고분자를 대체하려는 것이 대부분이다. 즉 1988년 일본에서 개최된 Cellucon Conference의 주제에서는 셀룰로오스에 대한 재료 과학적 재접근으로서 셀룰로오스의 구조, 박테리아 셀룰로오스 생산, 유도체 생산기술, 유도체의 구조와 물성 분석, 유도체의 액정 특성, 막막(membrane) 제조, 생리활성 기능화를 위한 정밀 분석과 해석을 재시도한 연구결과들이 발표되었다.

또한 이미 알려진 고장력의 탄소섬유가 처음 레이온으로 제조되었고, 인공 신장이나 정수 막막에 아세틸 셀룰로오스가 이용되며, 화학성분, 특히 의약품의 흡착이나 조제에 많이 사용되는 아비셀 등 각종 기능분야에서 산업화되어 있으며, 셀룰로오스가 고기능성 화학구조를 갖도록 화학적으로 설계하는 엔지니어링이 일반화되고 있다.

3.1.1 셀룰로오스의 고분자 구조연구

자연산의 셀룰로오스 고분자와 석유화학 약품으로부터 인공적으로 합성된 고분자와는 그의 화학적 구조가 달라 물성이 다르다. 이러한 특성은 저분자의 유기화합물에서 지방족에 속한 싸이클로알칸과 글루코스의 물성을 비교하여도 알 수 있다. 더욱이 이러한 현상은 고분자에도 적용된다.

잘 알려진 바와 같이 자연산 셀룰로오스는 글루코스가 1,500~6,000개의 글루코스가 탈수중합된

고분자로서 분자량이 250,000~1,000,000에 이르는 고분자이고, 글루코스의 직경이 5.4 Å 이므로 길이가 $5.4 \text{ \AA} \times \text{중합도}(1,500 \sim 6,000) = 1 \sim 3 \mu\text{m}$ 로서 고배율의 광학 현미경으로 볼 수 있는 크기나 실제로는 상호간의 수소결합과 분자간의 상호작용으로 집합적 구조를 형성하여 나노메타(nanometer)단위로 전자현미경이 아니면 볼 수 없다. 즉 목재 세포벽을 이루고 있는 마이크로피브릴(microfibril)은 셀룰로오스 체인이 수소결합에 의해 집합된 것으로서 결정영역과 무정형영역으로 구성되는 수술상 미셀이론(fringed micelle theory)에 따라 해석하고, 결정영역의 함량을 측정하나 합성 고분자에서는 폴디드 체인 이론(folded chain theory)에 따라 규칙 바르게 접혀진 판상(lamellar)구조가 적층된 것으로 해석하고, 섬유를 만들기 위해 연신(elongation)할 때 미끄러지면서 고분자 체인이 재배열되는 것으로서 결정영역과 무정형 영역의 구분이 불분명하다는 것이다.

따라서 최근에는 고분자적 셀룰로오스를 집합시키는 수소결합을 하지 못하도록 수산기를 치환시킨 다음 섬유화하면 극미세섬유와 같이 분리하거나 피브릴 중간 중간에 무정형영역을 모자이크(mosaic)배치하면 물성이 특이한 고분자 재료로 전환할 수 있지 않을까 연구하기도 한다. 즉 Kondo 등(1994)은 셀룰로오스를 구성하고 있는 글루코스의 C₆-수산기와 C₂-수산기 및 C₃-수산기의 수소를 부분적으로 알킬, 알릴, 벤질, 트리틸기로 치환하여 결정화할 때 피브릴을 형성하는데 필요한 수소결합을 교란시켜 X선 회절과 FT-IR로 수소결합이 감소된 것을 확인하고 그에 따른 물성변화를 연구하고 있다.

또한 자연산 셀룰로오스는 합성 고분자에 비하여 분자량이 높고, 강한 수소결합에 의해 피브릴의 밀도가 높아 강도가 높으며, 광학적으로 결정화도가 높으나 배열이 불규칙하여 산란이 심하고 불투명하나 균일한 박막에서는 굴절율이 높고 복굴절을 나타내는 이방성체로서, 전기적으로 부도체이고 자기적으로 diamagnetic에 속하며, 열적으로 부도체이면서도 열팽창이 낮고 글라스 전이온도가 높으며, 분해온도는 일반 고분자와 비슷하거나 낮아 화재시에는 한계 산소지수가 낮아 쉽게 연소되는 특징이 있다.

또한 미시적 구조에서 목재의 세포벽을 이루고 있는 셀룰로오스의 마이크로피브릴이 나선배열함으로써 내진성이 높아 일본 고베의 대지진에서도

목조주택이 상당히 안전했던 것을 볼 수 있다.

더욱이 셀룰로오스는 일반 합성고분자와는 달리 직접 용해하는 용매가 없어 쉽게 가공하거나 변형하기 어렵다. 따라서 셀룰로오스 고분자를 저온에서 성형하거나 방사하여 섬유로 만들 수 없다. 따라서 지금까지의 연구결과는 전술한 바와 같이 셀룰로오스를 킬레이트 용매로 저온에서 용해하거나 적당한 용매로 고온에서 용해가공하여야 한다.

그러나 최근에는 고온 용해 방사하거나 새로운 용매발견을 위한 연구가 활발하며, 펄프를 직접 용해 방사한 섬유가 해외토피에 가끔 보고되고 있다(Tune, Jan. 23, 1995). 또한 셀룰로오스차원으로서는 각종 초분류와 박테리아 셀룰로오스의 고차적 구조도 연구되고 있으며, Wada 등(1994)은 수종별 목재 셀룰로오스와 미생물 셀룰로오스의 결정구조를 연구한 결과 대부분의 자연산 셀룰로오스가 단사정 구조임을 밝혔고, Fujita 등(1994)은 X선 회절에서 회절점이 적어 셀룰로오스의 결정공학 해석이 어려운 것을 극복하기 위해 셀룰로오스의 결정구조를 해석하는데 필요한 많은 회절점을 저진공 투과전자현미경으로 얻는데 성공하였다. 또한 결정화도가 높은 Valonia cellulose는 생산방법이 확립되어 반복되는 장력과 고강도가 요구되는 확성기 막 제조에 이용되고 있다고 한다.

3.1.2 셀룰로오스의 유도체 제조연구

셀룰로오스용 용매가 발견되지 않자 연구가 활발한 분야는 셀룰로오스 유도체를 만들어 셀룰로오스 자체의 물성을 변하게 하는 방법이다. 잘 알려진 바와 같이 이미 100여년 전에 이룩된 것으로서 질산 셀룰로오스는 각종 화학제조에 이용되고 있으며 질화도가 낮은 셀룰로이드는 안경테와 같은 플라스틱 제조에 이용되거나 락카 제조에 이용되고 있다. 또한 초산 셀룰로오스는 아세테이트 섬유나 각종 필름과 플라스틱 제조에 이용되며, 셀룰로오스 크산테이트를 만든 다음 치환기를 분리하여 셀룰로오스를 재생한 비스코스 레이온은 방직용 섬유나 셀로판필름 제조에 이용된다.

그러나 최근에는 표 1에 나타난 바와 같이 셀룰로오스 고분자에 기능성을 부여하는 셀룰로오스 유도체 제조가 일반적이며, 셀룰로오스의 에테르(ether)이거나 할로겐화 셀룰로오스를 만든 다음 할로겐을 치환하는 탄소-탄소결합을 유도하는 경우가 많다.

특히 최근에는 합성고분자와 비교하여 셀룰로오

Table 1. 일본에서 사용되는 셀룰로오스 유도체의 종류와 용도(Ishizu, 1991).

분야	용도	셀룰로오스 유도체
Textiles	Fibers	CA ; RC
	Warp Sizing	CMC
	Size for dying	CMC ; HEC
	Binders for nonwoven	HEC
Plastics	Mold	CA ; CAP: CAB: CN
Film	Tape, packing	RC : CA
Paper	Sizing	CMC : HEC
Photography	Film	CA : HPMCPH
Printing	Ink stabilizers	CN ; EC
Magnetic record	Binders	CN
Foods	Emulsion stabilizers	CMC ; MCC
Feeds	Binders	CMC
Cigarettes	Binders	CMC
	Filters	CA
Cosmetics	Emulsion stabilizers	CMC ; HEC ; HPC ; MC ; MCC
Medical	Hemodialysis	RC
	Hemofiltration	CA
Membrane separation	Reverse osmosis	CA
	Ultrafiltration	CA
Pharmaceuticals	Emulsion stabilizers	CMC
	Tablet coating	HPC ; HPMC ; HPMCPH ; CAPH ; CMEC
Agrochemicals	Disintegrants	CMC ; CA ; HPMC
	Bulking agents	MCC
	Binders	CMC ; HPC
Polymerization	Emulsion stabilizers	HEC ; MC
Paintings	Paints	HEC ; MC ; EC ; CAB
	Strippable coatings	EC
	Additives for mortar	MC ; HPMC ; HEMC ; HEC ; EHEC
Building materials	Binders for plaster	CMC ; flour
	Sound-absorb. materials	CA
	Drilling mud	CMC
Oil fields	Drilling mud	CMC
Construction	Cementing	HEC ; CMHEC
Ceramics	Binders	MC ; CMC ; HEC ; MCC
Explosives	Gunpowder	CN
Analysis	Filter aids ; LC ; TLC, etc	DEAEC ; CMC ; CP ; CGB ; ECTEOLAC ; TEAEC ; etc.

RC:regenerated cellulose, CA:cellulose acetate, CN:cellulose nitrate, MCC: microcrystalline cellulose, CP:cellulose phosphate, CGB:cellulose gelbeads, CAP:cellulose acetate-propionate, CAB:cellulose acetate-butylate, CAPH:cellulose acetate-phthalate, HPMCPH:hydroxypropylmethyl-cellulose phthalate, MC:methyl cellulose, EC:ethyl cellulose, HEC:hydroxyethyl cellulose, HPC:hydroxypropyl cellulose, CMC:carboxymethylcellulose, CMEC:carboxymethylethyl-cellulose, CMHEC:carboxymethyl-hydroxyethyl-cellulose, EHEC:ethyl-hydroxyethyl-cellulose, HEMC:hydroxyethyl-methyl-cellulose, HPMC:hydroxypropylmethyl-cellulose, HPMCPH: hydroxypropylmethyl-cellulose phthalate, DEAEC:diethyl-aminoethyl-cellulose, ECTEOLACX:epichlorohydrin-triethanolamone-cellulose, TEAEC:triethyl-aminoethyl-cellulose,

스에 부족한 물성을 개선하기 위하여 셀룰로오스 체인에 있는 수산기를 인공합성 단량체와 결합시켜 개질시키는 연구가 활발하다. 촉매하에서 acry-

lonitrile, vinyl monomer, vinyl acetate, ethylene, methyl methacrylate, caprolactam, ethylenimine, β -propiolactone, H-methylolacrylamide, glycidyl-

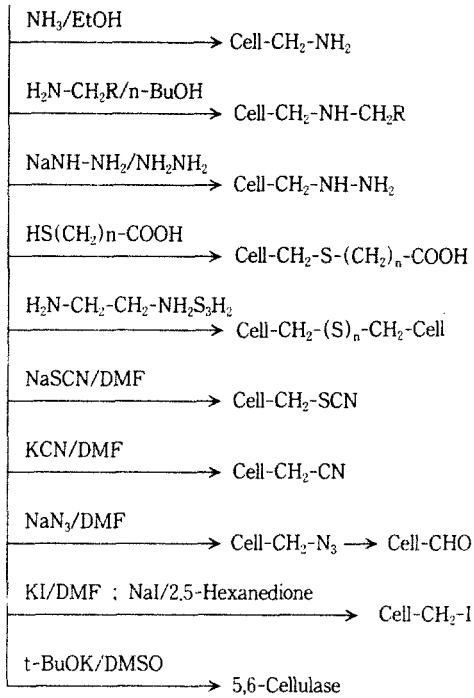


Fig. 2. Chlorodeoxy cellulose의 응용(Ishizu, 1991).

lacrylate 등을 가하여 가열, 광선, 고에너지선, 화학적 Redox계 형성으로 수산기의 수소와 치환시켜 중합하는 반응이다. 그림 2와 같이 monomer 사이의 결합이 에테르 결합이나 에스테르 결합보다 강한 탄소-탄소 결합을 만들어 다양한 monomer를 용이하게 연결하여 다양한 기능을 부여하기 위하여 셀룰로오스 수산기를 deoxygenation하면서 Halogen화한 Halogen-deoxycellulose 중간체 제조연구도 많다. 즉 셀룰로오스를 SOCl₂-Pyridine계 ; SOCl₂ DMF ; chlondimethyl forminium-DMF ; methane sulfonyl chloride-DMF ; phophoryl chloride-DMF ; SO₂Cl₂-pyridine계와 반응하여 염화 cellulose를 만든 다음 그림 2와 같이 반응시켜 제조한다.

또한 Meshitsuka 등(1994)은 cellulose sulfonate를 제조하여 그의 항면역 결핍성 바이러스 효과에 대하여서도 제검토하고 있다.

3.2 셀룰로오스 재료의 이용 기술 개발

3.2.1 목질 셀룰로오스의 이용기술 개발

최근에 화학분야에서 사용하기 시작한 목질셀룰

로오스(lignocellulosics)는 셀룰로오스를 주성분으로 하는 목재를 의미하며, 목재화학은 리그닌을 불순물로 보는 셀룰로오스 화학의 한 분야이다. 따라서 목재를 화학적으로 액화하거나 플라스틱화하는 반응도 셀룰로오스의 반응을 주요대상으로 하고 있다. 이러한 개념은 목재의 가수분해반응도 마찬가지이며 특히 최근에 개발된 효소가수분해도 동일한 메카니즘에서 진행된다고 생각된다. 따라서 Tuyetemd(1981, 1982, 1985)은 리파이너 펄프로부터 CMC를 제조하였으며, Shiraiishi 등(1979)은 목질 셀룰로오스를 에스테르화, 에테르화 하여 플라스틱화하는 방법을 연구하였고, 1988년에는 목재액화의 특허를 얻기에 이르렀다. 최근에 임업 연구원에서 목재를 액화하여 스티로폴을 대체하려는 방법도 목질 셀룰로오스와 반응시켜 액화하는 것으로 추정할 수 있다.

3.2.2 고성능섬유로서의 셀룰로오스 연구

최근에 고탄성섬유로 탄소섬유의 제조에 관한 연구가 많고 실용화되어 있으나 Delmonte(1981)에 따르면 최초의 탄소섬유는 1879년 에디슨이 전구를 발명할 때 사용한 필라멘트가 셀룰로오스 물질을 탄화하여 만든 것이라고 한다.

탄소섬유의 특성은 표 2에 나타난 바와 같이 강철보다 탄성이 높아 우주 항공산업 뿐만 아니라 스포츠 기구나 자동차, 비행기, 우주선 등의 경량화를 위한 복합재료의 골격구조로 많이 이용되고 있다.

특히 셀룰로오스유도체 섬유로부터 탄소섬유를 제조하는 방법은 (1) 전처리된 섬유 → (2) 인산-알코올용액 침지 → (3) 실온에서 건조 → (4) 250°C에서 5분간 열처리 → (5) 표면 열분해로 표면 보호층 제조 → (6) 400°C에서 700°C까지 승온하면서 질소에서 탄화 → (7) 2,700°C에서 질소기류로 흑연화하는 과정을 거친다.

한편 인공피혁이나 인공피부에 사용되는 극미세섬유는 섬유의 가늘기를 의미하는 데니어(denier)로 정의할 수 있다. 즉 1 데니어(denier)는 10,000야드(9,000m) 길이당 섬유무게를 그램(g)수로 측정된 값으로 자연산 섬유중 가장 가는 명주는 1~1.3 데니어이며 양모는 3~5 데니어, 팬티스타킹에 사용하는 나일론은 15데니어 정도이며, 신사용 와이사스에 사용되는 면과 마의 혼방에 사용되는 테트론은 15데니어 정도라고 한다.

1 데니어 정도의 테트론 섬유의 직경은 약 10μm 이고, 3데니어의 직경은 20μm 정도로 가늘다. 일

Table 2. 기능성 섬유의 기계적 성질.

종 류	상품예	비중 (g/cm ³)	강도 (GPa)	탄성율 (GPa)	신도
유리섬유	E-글라스	2.60	1.90	72	2.6
	S-글라스	2.49	3.59	87	4.1
아라미드섬유	Kevlar	1.44	3.62	131	2.8
고강도탄소섬유	토레카T-300(PAN계)	1.77	3.20	230	1.4
	토레카T-800(PAN계)	1.77	5.60	300	1.9
고탄성탄소섬유	GY-70(PAN계)	1.96	1.90	517	0.4
	소넬 P-100(pitch계)	2.00	2.00	700	0.3
저탄성탄소섬유	pitch계	1.60	1.00	44	2.3
보론섬유		2.49	3.52	400	0.9
지르콘카바이드섬유		2.55	2.80	200	1.4
강철		7.86	2.28	207	1.1

반적으로 방직용 섬유로 사용되는 섬유의 비중이 1.0~1.4g/cm³이므로 데니어를 알면 다음과 같이 섬유의 직경을 계산할 수 있다. 따라서 직경이 10 μ m 이하인 1데니어 이하의 섬유를 보통 초극미세 섬유라고 한다.

직경(μ m) = $200 \times \sqrt{\text{데니어} / (90 \times 3.14 \times \text{밀도})}$
 일반적으로 합성섬유를 1데니어 정도로 방사하기는 매우 어려우나 정밀하게 방사하면 0.1데니어까지는 가능하다고 한다. 그러나 그보다 미세한 섬유를 제조하려면 물리·화학적 방법을 적용하게 된다. 즉 (1) 섬유중의 비섬유 부분을 분해하는 방법, (2) 박리성 복합섬유의 박리법, (3) 용융고분자의 젯트방사법, (4) 프렛쉬 방사법, (5) 스펀본드법, (6) 피브릴화 고해법, (7) 고분자 브랜드를 방사한 섬유의 비분산 용해법, (8) 텍크 방사법, (9) 발포 슈트화법, (10) 난류 성형법, (11) 조성분 기화법 (탄소 섬유 제조법), (12) 표면감량방법 등으로 극미세 섬유를 제조한다.

3.2.3 셀룰로오스 액정 연구

액체결정 또는 액정(liquid crystal: LC)은 현재 각종 광학 디스플레이 디바이스와 계측센서(온도, 전력과 전압, 적외선 센서, 초음파센서, 유속 및 가속도센서, 가스센서, 압력센서 등)에 적용되고 있으나, 주로 각종 전자제품의 모니터에서 부피가 큰 전자총 대신에 평면의 얇은 박판용 화면을 제작하는데 사용되어 온도나 전자신호에 반응하여 광투과를 변환시키는 표시장치에 이용된다.

액정은 전기장이나 열과 같이 외력이 가해지면 액정분자가 전기장이나 전류 또는 온도 상승으로

액정분자의 배열상태가 변하거나 상변화를 일으켜 공간섭, 광산란, 광회절, 선광성, 선택적 광산란, 광흡수 등이 변하는 이방성 재료이다. 따라서 액정은 외력과 광학적 변화종류, 디바이스를 구성하는 액정의 상태, 유전 이방성, 배향상태에 따라 분류한다. 또한 이러한 액정특성은 화학물질이 용매와 혼합될 때도 일어나므로 라이오트로픽 액정이라고 하고, 생명체에서 스테로이드나 지방산 유도체에 의해 흔히 일어난다. 따라서 액정은 주로 액정분자상이 온도에 따라 변하는 써모트로픽 액정(Thermotropic LC)과 용매혼합에 따라 변하는 라이오트로픽 액정(Lyotropic LC)으로 구분하며, 열변성 액정에서 분자내에서 쉽게 변형되지 않으면서도 가늘고 긴 막대 모양의 고체부분(rod-like)이 다른 분자들과 입체적으로 어떻게 배열되느냐에 따라 스멕틱 상태(smectic state)와 네마틱 상태(nematic state)로 구분한다. 즉 분자내의 가늘고 길며 견고한 부분이 모두 평행하게 배열하고 앞뒤로 배열한 층이 한 방향으로 여러 겹 겹쳐 X선 회절에서 한 방향으로만 나타나는 액정상태를 말하고, 네마틱상은 가늘고 긴 부분이 그의 장축을 중심으로 한 방향으로만 배열하나 인접 분자와의 배열이 불규칙한 액정상태를 말하며, 네마틱상을 나타내나 적층되는 각 평면 사이의 배치가 수직축을 중심으로 나선모양으로 배열하여 전체적으로 나선구조가 되는 액정을 콜레스테릭 구조(cholesteric structure)라 한다. 특히 콜레스테릭 구조에서 분자내에 비대칭 탄소를 갖추어 광활성을 나타내는 액정을 광활성 네마틱액정(chiral nematic LC)이라 한다. 또한 이러한 액정 특성은 용매에 의해 용해되는 과

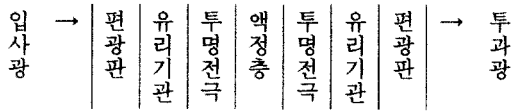


Fig. 3. 액정 디스플레이 구성.

정에서도 나타나는 리�트로픽 액정은 분자내의 가늘고 긴 막대 모양 부분의 입체 배열에 따라 1차원, 2차원, 3차원 주기성으로 구분한다.

이러한 특성을 갖춘 분자는 20세기 초에 폴레스테릭 에스테르에서 처음 발견되었다. 또한 이러한 특성을 갖춘 분자의 응용은 1970년대 초에 개발된 전자 손목시계의 표시판이 처음이며, 유리기관 사이에 액정층을 만들때 유리기관의 표면에 SiO_2 를 경사 증착시키거나 기관 표면을 그레팅(grating)하는 방법, 기관표면을 다이아몬드 페이스트(paste)로 러빙(rubbing)하는 방법으로 액정 디스플레이를 만들었다. 그러나 고분자 비페닐 에스테르(biphenyl ester)계 액정재료가 개발되면서 그림 3과 같은 구성으로 소다 석회계 유리판에 유기 배향막을 러빙방법으로 배향시킨 후 유기 실란트로 고정하여 도트 매트릭스 액정 모듈이 개발되었다. 특히 고온처리에 안정하고 코팅성, 러빙성, 배향조절성, 화학적 안정성 등이 높은 폴리이미드계 고분자가 많이 이용된다. 최근에는 고분자체인상에 액정특성을 갖춘 분자를 그래프트 중합하거나 고분자 체인 자체가 액정특성을 갖도록 블록중합하기도 한다.

또한 복굴절과 같은 이방성을 나타내는 셀룰로오스나 그의 유도체 제조에서도 분자구조를 조절하여 액정특성을 개발하고 있다. 현재로서는 주로 셀룰로오스 유도체를 용매와 혼합했을 때 나타나는 리�트로픽 액정에 대한 연구가 많으나 산업화가 용이한 열변성 액정에 대한 연구도 많이 시도되고 있다.

3.2.4 셀룰로오스 박막 연구

고분자 물질을 이용한 분리막은 실험실에서 많이 사용되는 크로마토그래피가 있다. 크로마토그래피에서 분리 매체로 이용되는 고분자 물질은 주로 가교 폴리스티렌에 이온 교환기를 도입한 다공성 폴리스티렌 겔(gel)로서 주로 입자상이거나 덩어리 상태이다. 그러나 크로마토그래피법을 공업적으로 이용하려면 종류법에 비하여 비용이 많이 든다. 따라서 중동지방에서 생존에 절대 필요한 식

Table 3. 입자의 직경과 여과분리

입자직경	분리 성분	여과명칭
0.1nm	저분자, 이온, 가스입자	가스분리
1.0nm		reverse osmosis(역삼투)
10nm	콜로이드, 용해된 고분자/중분자	ultrafiltration(한외여과)(0.1 μm)
100nm		
1 μm	미생물, 에밀존	microfiltration(마이크로여과)(0.1~10 μm)
10 μm		
100 μm		filtration(일반여과)

수를 생산하기 위해 해수를 담수화하는 방법으로서 초산 셀룰로오스를 이용한 역삼투법이 산업화되면서 박막 제조에 대한 연구가 활발해졌다. 즉 고분자 분리막을 이용한 분리 방법은 상 변화가 필요 없고 상온에서 분리 가능하며 필요한 에너지가 적고, 장치가 소형으로 조작이 용이하기 때문에 실용화에 이점이 크다.

고분자 박막은 관공의 직경에 따라 표 3 및 표 4와 같이 액체 또는 기체 중에 혼합된 미입자를 크기별로 분리하는 여과 매체로 구분되나 박막의 표면에 여러가지 물리화학적 특성을 갖추도록 가공하여 인공 신장, 정수, 정제 등에 사용하는 투석막(dialysis), 중공사 박막(hollow-fiber membrane), 역삼투막(reverse osmosis), 한외여과(ultrafiltration), 해수 탈염(desalination), 이온 교환막(ion exchange), 서방성 의(pharmaceutical controlled-release), 콘택트 렌즈(contact lenses), 마이크로 인캡(microencapsulation) 등 다양하게 이용되고 있다. 특히 박막은 박막과 용액 사이에 이온 결합, 공유 결합, 수소 결합, 화학적 흡착, 정전효과, 물리적 흡착 등 여러가지 힘이 복합적으로 작용하므로 혼합된 성분 사이의 화학적 포텐셜이 상호작용에 따라 다양하므로 이를 조절한 기능성 박막이 많다.

셀룰로오스 유도체를 이용하는 박막은 1960년대 초 Leob & Sourirajan사가 처음으로 초산 셀룰로오스로 물질의 선택적 투과가 가능한 비대칭막을 제조하면서 박막에 대한 연구가 활발하게 시작되었다. 역삼투막은 관공이 비대칭인 표면 스킨층에 관공이 큰 다공성 지지층을 적층하여 분리막을 만들며, 표면의 스킨층 두께는 보통 0.2 μm 이하이다. 이러한 비대칭성 박막은 고분자 용액을 수면위에

Table 4. 정밀 여과 재료의 관공 직경과 주요 용도.

관공직경(μm)	주요 용도
3.0 ~ 8.0	용제, 시약, 윤활유, 포토레지스트 등의 청동 여과, 1.0μm 이하의 정밀여과용 프리필터, 세포진단, 약중 미립자검출, 담수클로레라, 남색조류 등의 제거용
0.8 ~ 1.0	액중의 효모분리, 효모류 제거 또는 검출정량, 일반 청동 여과, 혈청 여과, 세균 제거
0.4 ~ 0.6	일반 청동 여과, 세균의 포집분리, 미립자 정량, 세균 정량, 석면 분말 포집
0.2	세균의 완전 포집분리, 세균 정량, 혈장 분리 교환
0.08~0.10	바이러스 여과 분리, 조순수 제조시 최종 여과
0.03~0.05	세균, 바이러스의 여과 분리, 단백질 여과 분리

퍼지게 한 다음, 용매가 공기중으로의 증발과 물속으로의 확산을 통하여 결정화시켜 양면의 관공 직경이 다른 박막을 만든다. 그러나 일반적으로 앞뒤의 관공직경이 동일한 다공성막은 마이크로상 분리법이라는 방법으로 제조하며, 고분자를 용매에 용해한 균일한 용액을 얇게 흐르게 한 후 고분자를 용해시키지 않는 빈 용매에 침지하거나 고분자 용액막에서 용매만 증발시켜 상분리가 되도록 하는 상분리법으로서 직경이 20~1,000nm되는 고분자 입자가 분산된 상태에서 상분리가 일어난다. 그외에 고분자 필름이나 중공사를 고온에서 연신하여 다공막을 만드는 연신법, 필름상의 고분자에 열중성자 등을 조사하여 접촉부를 열에칭하는 하전트랙 에칭법 등이 있다.

한편 인공 신장 등에 사용되는 투석막(dialysis membrane)은 큐프로판(cuprophane)을 사용하여 투석과 환의 여과를 조합한 중분자량 성분을 분리 제거하는 박막으로서 시스템 연구가 활발하다. 또한 이온교환막(ion exchange membrane)은 1951년 이오닉사가 이온 교환막 제조에 성공한 이래 합성 고분자가 많이 이용되나 액체 크로마토그래피나 박층 크로마토그래피에 사용되는 흡착제로 셀룰로오스 유도체가 생산되기도 한다. 그외에도 분리막 내의 관공에 착체를 매립한 커플링 수송막(coupled transport membrane), 분리할 목적 성분외의 역이동을 방지하는 수송 촉진막(facilitated transport membrane), 분리된 성분을 진공으로 기화 분리하는 침투기화막(pervaporation membrane), 공기중의 산소를 분리하여 고농도 산소공기로 만드는 산소 부화막(oxygen-enrichment membrane)도 개발되고 있다.

이러한 각종 분리막 소재가 대부분 합성 고분자이지만 셀룰로오스 유도체를 매체로 하는 제조 가능성도 검토할 필요가 있다. 특히 인체와 접촉하거나 식의약품에 관련된 분야는 인체에 해가 없기

때문에 셀룰로오스의 고분자적 이용이 우선 고려될 수 있을 것이다.

3.2.5 수용성 셀룰로오스 연구와 하이드로겔(Hydrogel)

일반적으로 고흡수성 고분자는 목면이나 스폰지보다 단위무게당 흡수율이 수십 내지 수백배되는 고분자로서 수용성고분자인 알긴산, 폴리비닐알콜, 폴리아크릴산 소다, 폴리에틸렌 옥사이드, 카르복시메틸셀룰로오스, 메칠 셀룰로오스 등을 화학적으로 가교 결합시켜 3차원 구조로 만든 하이드로겔(hydrogel)로서 셀룰로오스에서는 주로 CMC, MC 등이 이용된다.

수용성 고분자는 섬유사이징제, 종이 사이징제, 식품의 착향제, 화장품의 유화제, 보습제, 의약품의 분산제, 서화용의 먹물 분산제, 도료, 접착제 등으로 다양하게 많이 이용되나 가교결합으로 네트화한 하이드로겔은 전해질 고분자로서 수분함량의 조절이 필요한 토양개량제, 농업용보수제, 식품용보수제, 소프트 콘택트렌즈, 서방성 의약품조제, 공업용 탈수제등으로 이용된다. 또한 하이드로겔은 생리 네프린, 종이 기저귀, 오일과 수분 분리제, 건조제, 슬러지 고형화제, 결로 방지제, 보냉제등으로도 이용된다.

3.2.6 생리가능성 셀룰로오스와 기타 기능성 셀룰로오스 연구

또한 혼합물 중의 목적성분을 정제하거나 분리하는 박막으로 이용되는 고분자 분리막은 대부분 분리를 위한 지지막이나 인체와 접촉하거나 특수성분의 분리에 사용하는 박막에는 사용조건에서 분리성능이 높도록 박막표면을 가공하기도 한다. 특히 인공장기용 분리막은 혈액순환계에 이용되므로 혈액과 접촉하는 membrane 표면이 혈액유동에 작용하지 않아야 한다. 따라서 인공신장에 사

용되는 셀룰로오스 박막표면에 혈액이 접촉하여도 혈액이 응고하지 않도록 기능성 그룹을 붙인다. 즉 혈액과 접촉하는 부분에 혈액응고방지와 분리능 향상을 위하여 친수부와 소수부가 혼재하도록 하여 항혈전성을 높이거나 미량의 헤파린을 부착시켜 항응고성을 높이기도 한다. 더욱이 셀룰로오스의 주쇄에 각종 측쇄를 결합시켜 항중양성 셀룰로오스 유도체를 만들거나 셀룰로오스 유도체의 항균성에 대한 연구도 많다고 한다. 특히 황산 셀룰로오스의 경우는 항바이러스 활성을 갖는 것으로 알려져 항균성 부직포나 상처 치유팩을 만들려고 시도하고 있으며, 텍스트란 황산은 난치성의 콜레스테롤 혈액의 치료에 이용될 것으로 기대된다.

단백질이나 중금속 이온을 흡착하는 분리막은 셀룰로오스 표면에 tannin을 스페이서와 함께 결합시켜 단백질 분리에 이용하며, 특히 효소의 고정화에 기여하는 반응기를 셀룰로오스벽에 붙여 효소 고정화 매체로 이용하기도 한다.

나아가 고분자량의 셀룰로오스를 분해하여 저분자량의 유기약품으로 이용하기도 한다.

이를 셀룰로케미칼스(cellulochemicals)라고 하며, 유기화학 원료나 고분자화학 원료로 이용하려는 연구도 있다. 특히 생리활성이 큰 올리고셀룰로오스(oligocellulose)의 연구가 활발하다.

참 고 문 헌

1. 高橋 太, 歸山 明後, 増田 俊郎 譯. 1984. 高分子材料의 難燃加工(Flame, Retardant Polymeric Materials, ed. by M. Lewin, S. M. Atlas, & E. M. Pearce). 地人書館
2. 新機能 纖維活用 핸드ブック 編集委員會 編. 1988. 新機能 纖維活用 핸드ブック. 工業調査會
3. 日本木材學會 研究分科會編. 1991. 木材의 科學と利用技術 II, 4. 機能性セルロス
4. 日本複合材料學會編. 1989. 複合材料 핸드ブック. 日刊工業新聞社.
5. 日本學術振興會 第142 委員會編. 1989. 液晶デバイス 핸드ブック 日刊工業新聞社.
6. 足立 吟也, 紫山 恭一, 南 努. 1987. 先端材料의 新技術. 化學同一
7. 中島章夫, 筏 義人. 1986. 하이테크 高分子材料. (株)스그네
8. 中野準三, 桶口 隆昌, 在友昌之, 石津 敦 1983.

木材化學. ニユニ出版(株). 東京

9. Atalla, R. H. 1987. The Structures of Cellulose-Characterization of the Solid States. ACS Symp. No. 340
10. Bach Tuyet, L. T., A. Ishizu, and J. Nakano. 1981. Preparation of Carboxymethyl Cellulose from Refiner Mechanical Pulp. *Japan Tappi* 34(9) : 798
11. Delmonte, J. 1981. Technology of Carbon and Graphite Fiber Composites. Reinhold.
12. Dickie, R. A., S. S. Labana and R. S. Bauer 1988. Cross-linked Polymers - Chemistry, Properties and Applications. ACS Symp. No. 367
13. Hebeish, A. and J. T. Gurthrie. 1981. The Chemistry and Technology of Cellulose Copolymers. Springer-verlag
14. Hon, D. N-S and N. Shiraishi. 1991. Wood and Cellulosic Chemistry. M. Rekker
15. Ishikuro, T., S. Inoue, G. Meshitsuka, and A. Ishizu. 1994. Preparation of Cellulose Sulfonate and Assay of their Anti-human Immunodeficiency virus Activity. (in press).
16. Kasuya, N., K. Iiyama, and A. Ishizu. 1992. Synthesis and Characterization of highly substituted deoxyfluoro cellulose acetate. *Carbohydrate Research* 229: 131~139.
17. Kennedey, J. F., G. O. Phillips, and P. A. Williams. 1989. Cellulose -Structure and Functional Aspects-. Horwood
18. Kondo, T., C. Sawatari, R. S. Manley, and D. G. Gray. 1993. Characterization of Hydrogen Bonding in Cellulose-Synthetic Polymer Blend Systems with Regioselectively Substituted Methylcellulose. *Macromolecules* 27 : 210~215
19. Kondo, T. 1994. Hydrogen Bonds in Regioselectively Substituted Cellulose Derivatives; *J. Polymer Soc. Part B* 32 : 1229~1236
20. Nevell, T. P. and S. H. Zeronian. 1985. Cellulose Chemistry and its Applications. Horwood
21. Rosato, D. V., D. Mattia, D. P. and D. V. Rosato. 1991. Designing with Plastics and Composites : A Handbook. Reinhold

22. Takano, T., F. Nakatsuko, and K. Murokami. 1987. Synthetic Studies of Cellulose II-Synthesis of 1,4-substituted 2,3,6-tri-*o*-acryl-D-glucopyranosides. *Mokuzai Gakkaishi* 33(8) : 667~675
23. Toshima, N. 1992. Polymers for Gas Separation. VCH-Verlag
24. Wada, M., J. Sugiyama, and T. Okano. 1994. The Monoclinic Phase is Dominant in Wood Cellulose. *Mokuzai Gakkaishi* 40(1) : 50~56
25. Weiss, R. A. and C. K. Ober. 1990. Liquid Crystalline Polymers. ACS Symp. No. 435