

# 신 셀룰로오스 섬유

홍 영 근

## 1. 서 론

셀룰로오스(섬유소)는 지구상에서 가장 풍부한 유기자원이지만 그 용도가 제한되어 있어 널리 쓰이지 못하고 있다. 그 이유는 결정화도와 수소결합정도가 높아 셀룰로오스가 일반적인 용매에 잘 용해되지 않아, 원하는 모양으로 재성형하기가 어렵다는 것이다.

그러나 석유화학물질이 점점 고갈됨에 따라 그 대체물질로서 셀룰로오스의 중요성은 더욱 커지고 있다. 따라서 셀룰로오스를 용해시키고자 하는 노력이 여러 곳에서 나타나고 있고 또한 그동안 많은 용매가 개발되었다.

Turbak은<sup>1</sup> 셀룰로오스를 용해시킬 수 있다고 보고된 여러 용매체계에 대하여 이들을 아래와 같이 4가지로 분류하였다. 처음 3가지는 직접용매이며 마지막 네번째는 유도체를 통한 간접용매이다.

- 산성 용매
- 염기성 용매
- 복합 용매
- 유도체 용매

산성 용매로는 phosphoric acid<sup>2</sup> 및 trifluoroacetic acid<sup>3</sup> 또는 그것과 methylene chloride와의 혼합물을<sup>4</sup> 들 수 있다. 그러나 인산은 용해성이 부족하고 삼불화초산류는 용해성 및 방사성은 뛰어나나 부식성이 흠이다.

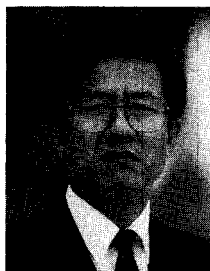
염기성 용매로는 "Camilon" 공정의 dimethylformamide와 N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 혼합용매체계와<sup>5</sup> "Tencel"공정의 N-methyl morpholine N-oxide와 H<sub>2</sub>O의 혼합용매체계를<sup>6</sup> 들 수 있다. 그러나 이들 용매 또한 안정성과 폭발성이 문제로 대두 되고 있다. 복합용매로서 대표적인 것은 N-methyl-2-pyrrolidinone 또는 N,N-dimethylacetamide

와 LiCl과의 혼합물이다.<sup>7</sup> 여기서는 효과적인 LiCl의 회수, 재사용 문제가 남아 있다.

유도체 용매로는 전형적으로 비스코스 공정에서의 cellulose xanthate를 형성하는 CS<sub>2</sub>를 들 수 있다. 최근에 dimethylsulfoxide와 paraformaldehyde혼합물이<sup>8</sup> 개발되었다. 여기서는 중간(transient) 유도체로서 methylol cellulose가 생성되었다가 셀룰로오스로 재생되는데 PF가 다량 소비되고 회수 및 재사용이 어려운 문제를 안고 있다.

## 2. 셀룰로오스 화학

셀룰로오스는 탄수화물에 속하며(-ose) 탄소 44.4%, 수소 6.2%, 산소가 49.4%로 구성된 다당류(polysaccharide)이다. 이는 단당류인 글루코스, 즉 β-D-글루코스(β-D-glucopyranose)로 구성된 선형고분자이다. 셀룰로오스는 하나의 글루코스 분자의 1번 탄소에 붙어 있는 수산기와 다른 하나의 4번 탄소에 붙어 있는 수산기가 반응하여 물이 빠지면서 β-D-글루코스 분자들이 연결된 축합고분자이다.<sup>9</sup>



홍영근

1972	한양대학교 섬유공학과(학사)
1978	Western Illinois University (MBA)
1980	University of Wisconsin, Madison, 산업경영학과(수료)
1983	North Carolina State University, Raleigh 섬유학과(MS)
1985	North Carolina State University, Raleigh 섬유고분자학과(Ph.D.)
현재	수원대학교 고분자공학과 교수

### New Cellulose Fiber

수원대학교 고분자공학과(Hong, Young-Keun, University of Suwon, Dept. of Polymer Engineering, Suwon P. O. Box 77, Suwon 440-600, Korea)

분자단위 사이의 연결은 1,4- $\beta$ -glucosidic결합 또는  $\beta$ -glucosidic 산소 연결(oxygen bridge)이라 불린다. 여러번의 그러한 축합반응은 길이가 매우 긴, 끝가지가 없는 선형 고분자사슬을 낳는다. 고분자사슬 길이를 나타내는 중합도(DP: degree of polymerization)는 최고 10,000개(혹은 17,000개)의 무수글루코스(anhydroglucose)단위에 달한다. 반복단위인 무수글루코스 단위의 분자식은  $C_6H_{10}O_5$ 이며 따라서 셀룰로오스의 분자식은  $(C_6H_{10}O_5)_n$ 으로 명기될 수 있다.<sup>10</sup>

글루코스 단위에는 수산기가 3개 있으며 이들은 화학약품과 반응하여 셀룰로오스 유도체를 형성한다. 2번, 3번 탄소에 붙어 있는 수산기는 2가(secondary)알코올이며 6번 탄소에 붙어 있는 수산기는 1가(primary)알코올이다. 반응은 몸체에서 가장 멀리 위치한 1가 알코올에서 먼저 일어난다.<sup>11,12</sup>

셀룰로오스는 목화, 목재 등 여러가지로부터 얻어지나 그 화학 구조는 같다. 단지 함량과 중합도, 즉 분자량에 차이가 있을 뿐이다. 예를 들어, 목화에는 셀룰로오스가 95% 이상 포함되어 있으며 나무에는 50~60% 정도이다. 또한 나무의 표피부분에서 얻어지는 셀룰로오스의 분자량은 중심부분에서 얻어지는 것보다 크다.<sup>13</sup>

셀룰로오스를 형성하는 글루코스의 수(즉, DP)는 보통 2,000~6,000으로서 이것에 상당하는 셀룰로오스의 분자량은 약 300,000~1,000,000에 이른다. 이를 원천에 따라 분류해 보면 천연목화 셀룰로오스는 3,500 이상, 순수한 목화 부스러기(linter)는 1,000~3,000 그리고 나무 펄프는 600~1,000의 DP를 갖는다. 약 5,000개의 글루코스가 모여 두께가 대략  $1\mu m$ 가 되는 섬유(filament)를 이루며 이 피브릴 여러개가 모여 섬유(fiber)를 형성한다.<sup>14</sup>

### 3. 셀룰로오스 물리

셀룰로오스는 순수도에 따라  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ 의 세가지로 나뉜다. 순수도는 가성소다 수용액에서의 용해도에 의한다.  $\alpha$ -셀룰로오스가 가장 순수하다. 실온에서 17.5% 가성소다 수용액에 용해되지 않는 셀룰로오스를  $\alpha$ -셀룰로오스라 규정하고, 이 수용액에 용해되나 그 용해된 용액을 산성화하면 침전되는 것을  $\beta$ -셀룰로오스, 용해되고 산성화하여도 침전되지 않고 그대로 용액으로 남는 것을  $\gamma$ -셀룰로오스로 분류한다. 따라서 이들의 중합도(DP) 역시 다르다.  $\gamma$ -셀룰로오스의 DP는 15이하이며  $\beta$ 는 15~90,  $\alpha$ 는 그 이상이다.<sup>15</sup>

셀룰로오스는 선형고분자이지만 셀룰로오스분자 사슬간의 강력한 분자간(inter-molecular) 결합으로 인해 그 구조는 매우 복잡하다. 셀룰로오스는 그 많은 수산기로

인해 사슬사이에 강력한 수소결합이 발생된다. 이 수소결합은 무수글루코스 단위들의 연속적으로 교대하는(alternating) 입체배열(steric configuration)에 의해 증진된다.

따라서 셀룰로오스는 원천에 관계없이 결정성이 높다. 결정성이 매우 높은 영역은 수소결합이 최대 지역인, 서로 나란한 셀룰로오스 분자들이 뻗뻗하게 정돈된 지역이다. 결정성 영역은 화학약품들이 침투하기 힘들다. 웬만한약품에는 셀룰로오스가 용해되지 않는 이유는 여기에 기인한다. 모시(ramie), 목화, 아마(flax)는 60~87% 결정성 셀룰로오스가 함유되어 있으며 나무에는 50~65% 정도이다.<sup>16</sup>

셀룰로오스 섬유의 미세구조는 셀룰로오스 분자의 장축방향으로의 분자들간의 공간적인 관계와 또한 섬유의 형태학적인 면에서 분자들간의 결합관계를 나타낸다. 미세구조의 기본개념은, 길고 커다란 셀룰로오스 고분자들은 서로 가깝게 잡아당기면서 분자길이의 수배가 되는 길고 서로 평행한 규칙적인 모양으로 총집, 즉 단단히 뭉쳐진다는 것이다. 그외의 다른 지역에는 물론 약간의 무작위적인 배치가 있게 된다.<sup>12</sup>

셀룰로오스 분자는 많은 수산기를 포함(무수글루코스 단위당 3개의 수산기)하고 있고 또한 글루코스 단위를 이어주는 아세탈 결합의 산소를 많이 포함하고 있는 이유로 셀룰로오스 분자사슬간의 수소결합이 규칙성이 높은 영역에서 쉽게 형성될 수 있다. 비록 수소결합이 약한 결합이라 하더라도 그 수가 많고 또한 결합이 한 방향으로 이루어지기 때문에 분자사슬간에는 강한 결합이 형성된다. 다른 하나의 최외각전자힘(valence force), 즉 분자사이에 작용하는 힘인, 글루코스 환(ring)의 평면간에 작용하는 반데르발스 힘(van der Waals force)은 사슬총집(chain packing)의 크기에 기인한다. 사슬분자들은 수백개의 무수글루코스 단위에 걸쳐 3차원적으로 서로 합쳐서 X-선 섬유모양을 보여줄 수 있는 하나의 결정격자(crystalline lattice)를 형성한다. 결정격자에 참여하지 못한 다른 분자들은 서로 횡단하는(cross)모양으로 놓이거나, 휘어지거나 접혀져(chain folding) 덜 정돈된 지역, 즉 비결정성 영역을 형성한다.

사슬들이 3차원적인 규칙성을 나타내는 영역을 결정성 영역 또는 결정체(crystallite)라 한다. 이 매우 높게 정돈된 영역은 결정격자들을 딱 잡아 매어 놓는 분자사슬간의 힘 때문에 액체나 화학약품이 침투하기 힘들다. 하나의 셀룰로오스 분자는 여러군데의 결정성 영역과 비결정성 영역을 통과할 수 있다.

목화섬유 결정격자의 단위세포(unit cell)는 그림 1처럼 평행사변형을 이룬다. 평행사변형의 각각의 모퉁이에 셀룰로오스 사슬분자 하나가 위치하며 이 4개의 사슬분자들은 서로 평행하면서 모두 평행사변형의 바닥평면에

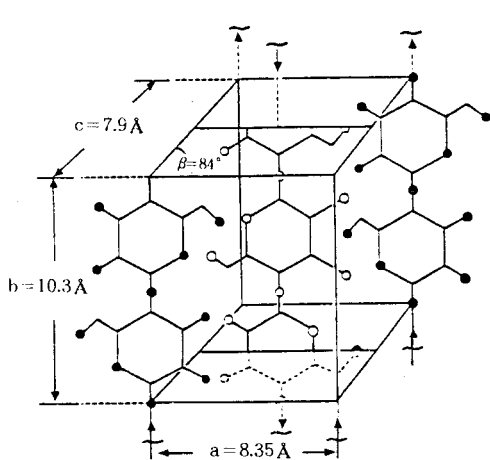


그림 1. 순수 셀룰로오스 단위세포의 구조.

수직을 이루고 5번째의 사슬이 평행사변형의 중심을 바닥면에 수직으로 통과한다. 평행사변형은 단위세포의 기본평면이고 순수한 목화의 경우 사다리꼴의 각도, 즉  $\beta$ 는  $84^\circ$ 이다. 모퉁이에 위치한 두 무수글루코스 단위(셀로비오스 단위 하나)는 서로 평행한 두개의 기본평면 사이에 놓여 있고 각각의 기본평면은 사슬분자들을 아세탈 산소원자에서 가른다. 두 평면간의 길이는  $10.3 \text{ \AA}$ 이고 이 길이는 단위세포의 길이, 다른 말로 말하면 단위세포의 b축상에 놓여 있는 셀로비오스 반복길이이다.<sup>17</sup>

두 기본평면은 두 무수글루코스 단위의 중심을 교차하며 분자사슬을 가로지른다. 단위세포의 a축의 평면에 놓인 모퉁이 사슬사이의 거리는  $8.35 \text{ \AA}$ 이며 c축안에 놓인 사슬사이의 거리는  $7.9 \text{ \AA}$ 이다. 무수글루코스 단위의 피라노스환의 평면은 a축 평면안에 놓인다. 물론 이들 평면은 단위세포 전역에 걸쳐 서로 평행이다. 이러한 배열 아래, 이들 평면에 놓여 있고 분자사슬들에 달려 있는 수산기들은 수소결합(그림 2)을 형성하면서 사슬들을 묶는다. 단위세포의 b축을 섬유축이라고도 한다. 이는 셀룰로오스 분자들(따라서 단위세포)의 장축은 대개 섬유축 방향으로 배향되어 있기 때문이다.<sup>17</sup>

단위세포는 4가지 다형태(polymorphs)를 갖는 것으로 알려지고 있다. 이들 형태는 섬유에 가하는 처리방법에 따라 달라진다. 처리가 아니된, 순수한 셀룰로오스는 Cellulose I 이라 하고 가성소다로 머서화(mercerizing) 가공처리한 것은 Cellulose II, 액체암모니아 또는 에틸아민으로 처리한 것은 Cellulose III, 에틸렌디아민으로 처리한 것은 Cellulose IV라 한다. 셀룰로오스 I, II, III, IV 구조의 치수(dimension)는 표 1과 같다.<sup>17</sup>

셀룰로오스 IV의 격자는 셀룰로오스 I의 격자와 유사하다. 셀룰로오스 IV 구조의 형성은 일반적으로 고강도 레이온 제조와 관련이 있다. 셀룰로오스 IV와 I의 비중은  $1.545 \sim 1.562$ 의 범위이고 셀룰로오스 II와 III는 그

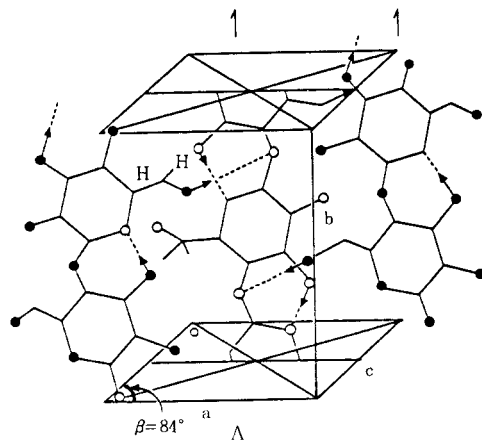


그림 2. 순수 셀룰로오스 단위세포에서의 수소결합.

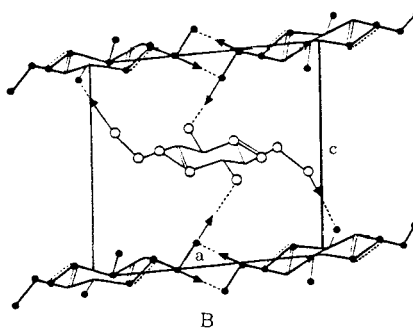


표 1. 셀룰로오스 다형태의 단위세포 치수

	축( $\text{A}^\circ$ )			사다리꼴 각( $\beta$ )
	a	b	c	
셀룰로오스 I	8.35	10.3	7.9	$84^\circ$
셀룰로오스 II	8.1	10.3	9.1	$62^\circ$
셀룰로오스 III	7.74	10.3	9.9	$58^\circ$
셀룰로오스 IV	8.11	10.3	7.9	$90^\circ$

것보다 조금 낮은  $1.515 \sim 1.523$ 범위의 비중을 갖는다. 이들의 가수분해가 가능한 부분비율도 달라 셀룰로오스 II와 III는 20%, 셀룰로오스 I과 IV는 약 10%이다.<sup>16</sup>

X-선 회절분석에 의하면 셀룰로오스의 다형태는 각각 다른, 특징적인 사진 또는 곡선을 나타낸다. 그림 3은 다형태 각각의 X-선 회절곡선을 나타내고 있다.<sup>17</sup>

그림 3으로부터 각각의 산란각(scattering angle),  $2\theta$ 를 구하면 아래 표 2와 같다.

셀룰로오스 다형태는 조건에 따라 변할 수 있다. 그림 4는 다형태의 변환을 보여 주고 있다.<sup>8</sup>

위 그림에서 보면 셀룰로오스 III, IV에는 각각 또 다른 2개의 형태가 있음을 알 수 있다. 그림에서 위 부분, 즉 셀룰로오스 I, III<sub>1</sub>, IV<sub>1</sub>은 사슬들이 서로 평행하고 밀 부분, 즉 셀룰로오스 II, III<sub>2</sub>, IV<sub>2</sub>는 반평행

표 2. 셀룰로오스 다형태의 각각의 X-선 산란각

	산란각, $2\theta$		
	(101)	(101)	(002)
셀룰로오스 I	14.6	16.4	22.6
셀룰로오스 II	12.0	20.0	21.5
셀룰로오스 III	11.7	—	20.6
셀룰로오스 IV	15.5		22.4

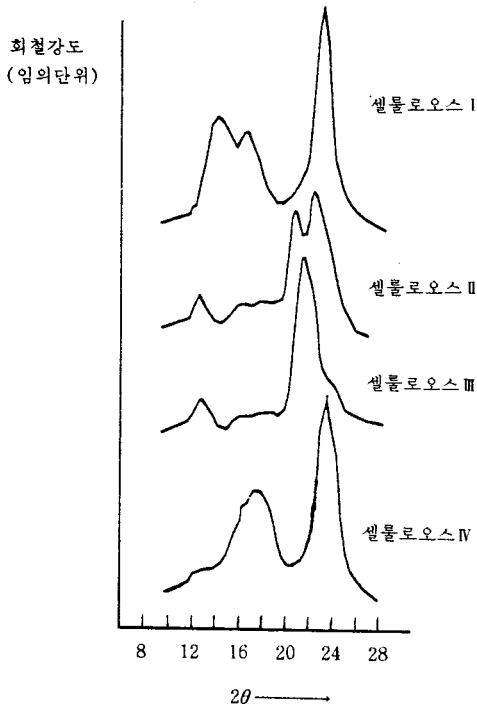


그림 3. 셀룰로오스 다형태의 X-선 회절곡선.

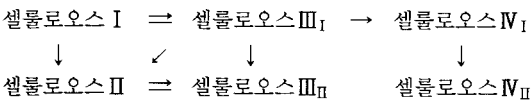


그림 4. 셀룰로오스 다형태의 내부 변환.

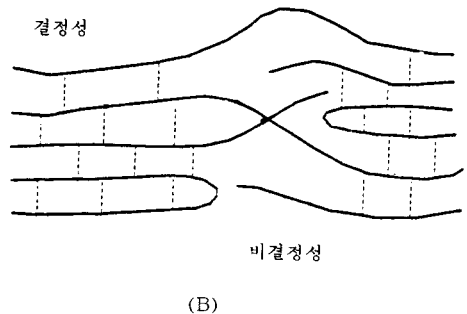
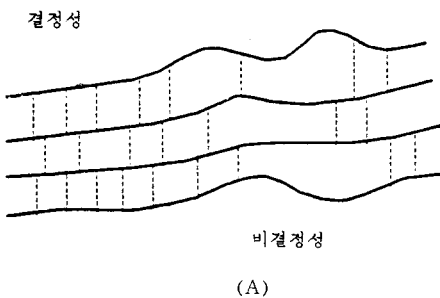


그림 5. 셀룰로오스 사슬들의 배열 모형(.....수소결합) (A) 평행 모형, (B) 반평행 모형.

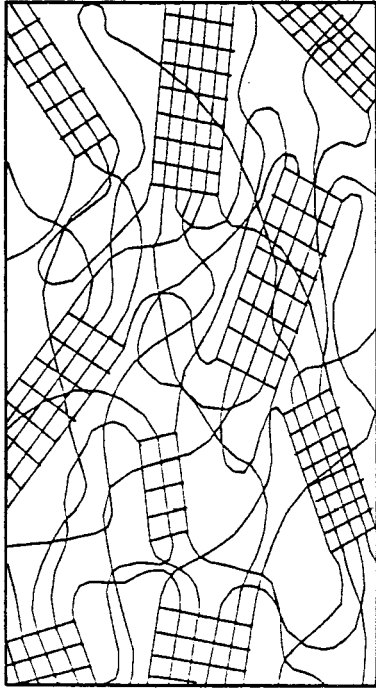
(antiparallel)하다고 알려져 있다(그림 5). 또한 평형(equilibrium)상태는 위부분이 불안정(unstable)하고 아래부분이 안정하여 위부분에 속하는 구조로의 변환은 비가역적이다. 분자사슬의 배열에 있어서 위 부분이 아래 부분보다 더욱 평행하므로 그 구조로 이루어진 섬유는 결정성이나 강도면에서 더욱 높을 것이다.<sup>19</sup>

셀룰로오스 사슬분자들은 서로 모여 규칙성있게 정돈된 영역, 즉 결정성 영역 또는 불규칙하게 배열된 영역, 즉 비결정성 영역을 형성한다. 이들 영역에 대한 일반적인 치수(크기)는 알려져 있지 않으나 아톰톤 사슬들은 섬유의 장축방향으로 놓여 있다. 이러한 섬유 미세구조에 대한 개념은 크게 2가지로 모아지고 있다. 하나는 외변 미셀(fringed micelle) 구조이고 다른 하나는 외변 세섬유(fringed fibril) 구조이다. 그림 6처럼 외변 미셀구조에서는 사슬들이 결정성영역 둘 이상을 통과하며 결정체의 한쪽 부분에서 들어가 다른 끝부분으로 나오지만 외변 세섬유 구조에서는 중간에서 들어가 끝부분으로 나오기도 하고 끝부분에서 들어가 중간부분으로 나오기도 한다.<sup>20</sup>

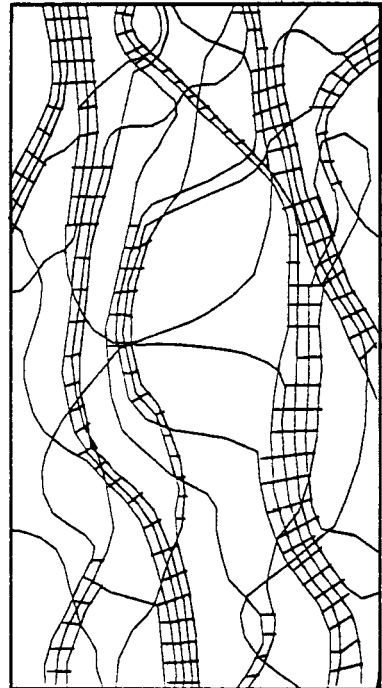
#### 4. 셀룰로오스의 습식방사

응고방사는 방사하고자 하는 고분자가 열에서 안정한, 점성이 있는 용융물을 형성할 수는 없으나 분자량이 낮은 액체(즉, 용매)안에서 충분히 높은 농도(즉, 함량)로 용해되는 경우에 이용된다. 응고액은 고분자를 용해시킬 수 있는 용매와 구별되는 비용매이며, 응고액으로 쓰이는 비용매는 고분자를 침전시킬 수 있고 또한 용매와 반드시 서로 잘 섞여야 한다.

응고액 안에서 필라멘트가 고체화하는 데에는 두가지의 물질이동 현상이 생긴다. 하나는, 응고액이 섬유의 바깥쪽에서 안쪽으로 확산되는 현상이고, 다른 하나는 용매가 안쪽에서 바깥쪽으로 확산되는 현상이다. 이러한 이동 현상이 일어나면서 섬유는 바깥표면에서부터 굳기 시작하는데 이렇게 되면 자유로운 이동현상은 방해받게 된다.



(a)



(b)

그림 6. 셀룰로오스 섬유 미세구조 (a)외변 미셀 구조, (b)외변 세섬유 구조.

다. 내부로부터, 굳어진 표면으로의 용매의 고르지 않은 확산은 필라멘트의 표면을 수축시키면서 표면에 톱날같은 모양을 남긴다. 이 톱날모양의 홈은 섬유의 장축방향으로 길게 뻗어 있으며 섬유의 단면은 거의 둥근모양이거나 또는 땅콩모양으로 중간부분의 한쪽이 조금 들어가 있다. 이 모양은 건식방사에서 얻어지는 섬유의 단면인 개뺨모양과 대조적이다.<sup>21</sup>

수축으로 인하여 섬유의 표면은 내부보다 배향성이 더 높다. 습식방사의 경우에는 액체가 건식방사의 경우인 기체보다 열전달이 빠르므로 노즐, 점경부분에서의 필라멘트들은 건식방사의 경우에서보다 서로 달라붙을 수 있는 가능성이 줄어든다. 그러므로 습식방사에 사용되는 노즐의 구멍사이의 거리는 건식방사에서 사용되는 그것보다 더욱 가깝게 위치할 수 있으므로 노즐은 단위면적안에 더욱 많은 구멍을 가질 수 있다.

습식방사에 사용되는 노즐은, 현재 상업적으로 많게는 300,000개의 구멍이 있어 한번에 많은 양의 방사원액을 토출시킬 수 있다. 이는 습식방사의 큰 장점이 되고 있다. 특히, 토우(tow)를 생산하는 데에 습식방사는 매우 유용하다. 이에 반해, 습식방사의 단점은 응고시간으로 인해 방사속도가 가장 느리다는 점이며, 권취속도는 분당 150 m 이하이다. 그러나 이를 역이용하면 속도가 느리므로 방사원액의 점도가 조금 낮아도 된다는 것이다.<sup>22</sup>

습식방사는 화학적으로 매우 복잡한 방법이다. 왜냐하면, 우선 용해력이 우수하며 용액의 점도가 낮을 뿐만 아니라 회수가 잘 되며 독성이 없는 용매, 그리고 용매와 잘 섞이고 방사된 필라멘트를 잘 응고시킬 수 있는 비용매가 고려되어야 하기 때문이다. 이 두가지 약품중에서 특히 비용매, 즉 응고액은 제조된 섬유의 물성을 크게 변화시킨다.

습식방사 방법은 주로 셀룰로오스 섬유(레이온)와 아크릴(폴리아크릴로니트릴) 섬유 및 폴리비닐알코올 섬유를 제조하는 데에 이용된다. 습식방사방법에는 크게 두가지가 있다. 용매와 비용매를 차례로 사용하는 방법이 있고, 다른 하나는 고분자가 일반적인 용매에 잘 용해되지 않을 때, 그 고분자를 화학반응시켜 유도체를 만들어 적절한 용매에 용해시킨 다음 비용매에 의해 침전시켜 원래의 고분자로 재생시키는 방법이다. 아크릴과 폴리비닐알코올은 첫번째 방법을 사용하고, 셀룰로오스 재생섬유(비스코스 레이온과 구리아모늄 레이온)는 두번째 방법을 사용하고 있다. 아크릴 섬유는 물론 건식방사방법으로도 제조되고 있다.

습식방사의 대표적인 것으로는 셀룰로오스로 구성된 목화 부스러기나 목재 펄프를 사용하여 셀룰로오스 재생 섬유, 즉 레이온을 제조하는 방법이다. 셀룰로오스는 높은 열에 용융되지 않고 분해되기 때문에 용융방사는 곤란

하다. 대신 그 자체를 적절한 용매에 의해 용해시켜 방사하거나 유도체를 합성하여 이를 범용용매에 용해시켜 방사한 후 원래의 셀룰로오스로 환원, 즉 재생시킨다.

습식방사되어 얻어진 재생셀룰로오스 섬유를 레이온(rayon)이라 통칭한다. 1900년도 초기부터 생산된 레이온은 비록 1960년대에 세상에 나온 합성섬유에 의해 그 자리를 거의 빼앗겼지만 레이온의 특성이인 안락감(comfort), 매력(attractiveness), 용이한 가공, 원만한 가격, 원활한 원료공급 등에 의해 아직도 여전히 애호되고 있다.

레이온의 제조공정으로는 구리암모늄 공정, 비스코스 공정, 그리고 최근에 제조과정에서의 공해를 감소시키고 생산공정을 보다 단순화하려는 의도에서 시작된 카밀론(Camilon)공정,<sup>5</sup> 텐셀(Tencel)공정<sup>6</sup> 등이 있다.

#### 4.1 구리암모늄 공정

구리암모늄(cuprammonium) 공정은 셀룰로오스를 슈바이처(Schweitzer's reagent), 즉  $Cu(NH_3)_4(OH)_2$ 에 용해시켜 재생셀룰로오스 섬유를 얻는 방법이다. 여기서 얻어지는 레이온은 섬유가 가늘고 매우 아름다워서 일명 인조견(artificial silk)이라고도 불린다. 그러나 구리의 회수가 까다로와 생산비용이 높아져 고품질이 요구되는 특수용도로만 사용되고 있다.

#### 4.2 비스코스 공정

비스코스 공정은  $\alpha$ -셀룰로오스를 90% 이상 함유하는 이황산 펄프를 원료로 하여 방사원액을 만들고 이것을 방사구를 통하여 옹고액속으로 압출시켜 필라멘트를 제조한다. 공정이 여러 단계로 복잡하고 화학약품이 많이 소요되는 관계로 지금은 다른 무공해 공정으로 대체되고 있는 실정이다. 그러나 100여년간의 축적된 기술을 사장시키지 않고 약품을 바꾸면서 장비와 기술은 그대로 사용하고자 하는 노력이 여기저기서 조금씩 나타나고 있다. 아래에 비스코스 공정을 간단히 단계별로 설명한다.<sup>23</sup>

##### 4.2.1 침지(Steeping)

목재를 이황산 공정(Spruce-Sulphite process)을 거쳐 순수도가 높고  $\alpha$ -셀룰로오스 함유도가 높은 펄프를 얻어 25°C 또는 그보다 조금 높은 온도에서 17.5% 가성소다 수용액에 1~4시간 동안 담가 둔다. 그러면 셀룰로오스(간략히 cell-OH)는 팽윤되어 알칼리 셀룰로오스(sodium cellulosate)가 된다. 이는 전처리 과정으로서 셀룰로오스의 용해를 돕는다.



##### 4.2.2 압착(Pressing) 및 파쇄(Shredding)

침지가 끝나면 남아 있는 가성소다 수용액은 버려지고 팽윤된 셀룰로오스는 원래의 건조된 펄프무게의 2.8배

정도가 될 때까지 눌러 짜준 다음, 쉽게 다룰 수 있고 용제의 접근이 용이하도록 이를 파쇄하여 조그만 덩어리(crumb)로 만든다.

##### 4.2.3 노성(Aging)

알칼리 셀룰로오스의 중합도를 목재펄프의 중합도보다 낮아지게 하여 방사원액이 방사구를 통과하기 쉬운 점성이 되도록 하기 위하여 알칼리 셀룰로오스를 노성통속에 넣고 일정온도에서 일정시간 동안 놓아 둔다. 그러면 알칼리 셀룰로오스는 가수분해와 산화반응에 의하여 600~1,000정도이던 목재펄프의 중합도가 약 200~600정도로 낮아지게 된다. 따라서 점성도 떨어진다.

알칼리 셀룰로오스의 분해를 촉진시키기 위해서는 온도를 올리든지, Fe, Mn, Co 같은 촉매를 사용하든지 또는 과황산화물(persulfate), 과염소산화물(perchlorate), 과산화물( Peroxide) 등이 사용되곤 한다. 이렇게 하면 노성시간은 24시간에서 1~2시간 이하로 줄어 든다.

##### 4.2.4 황화(Xanthation)

노성된 알칼리 셀룰로오스에 이황화탄소( $CS_2$ )를 작용시키면 가용성 유도체인 셀룰로오스 크산트산 나트륨(sodium cellulose xanthate)이 된다. 이 황화반응은 반응조에 알칼리 셀룰로오스 덩어리를 넣고 공기를 빼어 진공으로 만든 다음 이황화탄소를 주입시킨다. 반응이 진행되면서 이황화탄소는 소진이 되면서 다시 진공이 된다. 진공회복 정도를 보아 반응정도를 가늠한다.

이황화탄소는 알칼리 셀룰로오스의 수용성 알칼리에 먼저 용해된 후 셀룰로오스 분자의 반응위치로 이동된다. 반응위치에서 수화된(hydrated) 이황화탄소는 알코올염(alcoholate) 이온에 달라 붙는다. 이 반응은 아래와 같다. 따라서 생성된 셀룰로오스 크산트산 나트륨은 용매인 가성소다 수용액에 용해된다.

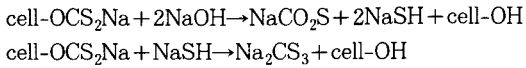


$$\begin{array}{c} \text{S} \\ || \\ \text{cell-O-C-S-Na} \end{array}$$

위의 셀룰로오스 크산트산 나트륨(cell-O-C-S-Na) 반응 기작(mechanism)은 이분자(bimolecular) 친핵성 치환(nucleophilic substitution)으로 알려져 있다. 각 셀룰로오스 분자에는  $3n+2$ 개의 알코올기가 존재한다( $n=DP$ ). 이들은 무수글루코스 단위들의 2, 3, 6번 탄소와 셀룰로오스 분자사슬 양끝에 위치한다.  $n$ 은 큰 숫자이므로 2개의 말단기는 무시된다. 크산트화된 셀룰로오스는 치환도(degree of substitution)가 1이 넘는 예는 거의 없고 보통 0.7정도이다. 이는 아직도 여전히 치환되지 않은 알코올기가 존재한다는 뜻이다. 그러나 이 정도의 치환도는 비스코스 생산에 충분하다고 일반적으로 받아들여지고 있다. 크산트화 정도(extent of xanthation)는

알칼리 셀룰로오스의 조성과 사용된 이황화탄소 양의 영향을 받는다. 알칼리성이 높고 이황화탄소의 양이 많으면 치환도(DS)는 높아진다. 그러나 너무 높은 농도와 부산물의 생성은 바람직하지 않고 경제적으로도 불리하다. 또한 알칼리 셀룰로오스 덩어리 어느 한부분에 이황화탄소가 몰려 있는 것도 바람직 하지 않는 결과를 초래한다.

부반응은 아래와 같은 두가지이다.



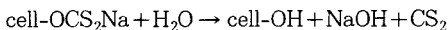
주부산물인 삼황화탄화소다(sodium trithiocarbonate),  $\text{Na}_2\text{CS}_3$ 는 오렌지색을 가지므로 비스코스용액은 오렌지색을 띤다. 이황화탄소가 소진됨에 따라 주반응에서의 셀룰로오스 크산트산 나트륨과 부반응에서의 삼황화탄화소다의 양은 많아지게 된다. 그러나 부반응은 주반응에 비해 조금 일어난다. 만일 삼황화탄화소다가 많이 생성된다면 부반응식에서 보는 것과 같이 모든 셀룰로오스는 응고되어 버릴 것이다.

크산트화 정도는 반응온도와 시간에 의해 제어된다. 온도가 높아지면 크산트화 반응, 즉 황화 반응은 촉진되나 부산물의 생성과 크산트화된 셀룰로오스의 분해 또한 빨라진다. 반응 또한 발열반응이다. 이러한 이유로 인해 반응온도는 보통 찬물을 사용하여 32℃이하(보통 15~32℃)로 유지하고 지나친 황화반응은 피한다(보통 3시간 정도).

#### 4.2.5 숙성(Ripening) 및 여과(Filtration)

황화반응이 완료되면 남아있는 이황화탄소는 증발시켜 제거한다. 제조된 셀룰로오스 유도체, 즉 크산트화 셀룰로오스 덩어리를 가성소다 회박용액이 들어있는 교반기에 넣고 낮은 온도에서 4~5시간 가량 휘젓는다. 그러면 비스코스(viscose)라고 불리는 갈색의 점성이 있는(viscous) 액체가 얻어진다. 비스코스 용액의 조성은 대개 6.5% 정도가 가성소다, 7.5%의 셀룰로오스 유도체, 그리고 나머지 약 80%가 물이다. 여기에 이산화티탄( $\text{TiO}_2$ )같은 감윤제(delustrant) 및 완화제 등의 몇가지 필요한 약품이 첨가된다. 셀룰로오스가 크산트화 될 때의 반응은 불균일(heterogeneous)하여 접근하기 쉬운 부분(비결정 영역) 그리고 가장 접근하기 쉬운 알코올기(6번 탄소에 위치한 알코올기)가 먼저 반응하여 크산테이트기의 분포는 불균일(nonuniform)하다. 셀룰로오스 크산테이트가 가성소다 수용액에 용해되면서 노성반응은 균일하게 된다.

숙성시에 세번제의 부반응인 가수분해가 일어난다. 그러나 그 반응정도는 크지 않다.



숙성이 끝나면 방사구 구멍크기보다 큰 것들은 모두 제거한다. 동시에 용액내부의 공기방울(air bubble)을 제거하기 위해 탈포(deaeration)과정을 거친다.

#### 4.2.6 방사(Spinning)

방사용액의 최적 조건은 셀룰로오스 중합도 및 농도가 250~600 및 6~10%, 용액점도는 30~60 푸와즈(poise)이다. 높은 알칼리성을 가진 방사용액은 백금이나 금, 또는 그 둘의 합금으로 만들어진 노즐을 지나 산성이 높은 응고액으로 방사되면서 셀룰로오스 크산트산나트륨은 응고되고 동시에 셀룰로오스로 재생된다. 재생된 셀룰로오스 섬유는 보빈에 감겨 케이크(cake)로 권어진다.

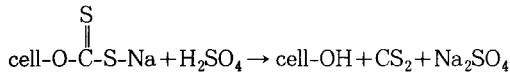
응고액의 조성은 대개 아래(무계비)와 같다. 응고액중에서 염(salt)은 방사용액을 응고시키고 산은 재생시키는 역할을 한다.

황 산	10
황산소다( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )	18
글루코스	2
황산아연( $\text{ZnSO}_4$ )	1
물	69
	100

응고액은 염이 많아 매우 높은 이온성(ionic)이다. 따라서 알칼리성의 방사용액을 중성화시킨다. 황산과 황산소다는 젤(gel)상태의 섬유로부터 물을 제거(dehydration)하여 응고와 재생을 일으키며 글루코스는 이물질이 방사구에 달라붙는 것을 방지하고 또한 방사용액의 점도를 안정하게 한다. 황산아연은 완화제(modifier), 즉 재생지연제(regeneration retardant)로서 아연이온( $\text{Zn}^{2+}$ )이 셀룰로오스 크산테이트와 반응하여 가교결합된(crosslinked) 셀룰로오스 크산트산 아연(zinc cellulose xanthate)(( $\text{cell-OCS}_2$ ) $_2\text{Zn}$  또는  $\text{cell-OCS}_2\text{Zn}^+\text{X}^-$ )을 형성하여 젤 상태 섬유의 팽윤을 감소시키고 섬유로의 황산의 확산을 지연시켜 재생을 늦추게 함으로써 젤 상태 섬유의 초기연신(jet drawing)을 강화하여 섬유의 강도를 높이는 역할을 한다. 여기서 셀룰로오스 크산트산 아연은 셀룰로오스 크산트산 소다보다 안정하여 재생반응이 서서히 일어난다는 것이다.

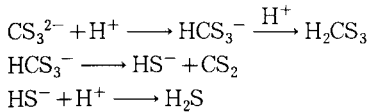
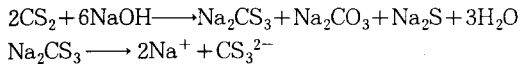
방사된 용액은 응고제, 특히 황산이, 형성된 섬유내부로 침투하고 섬유내부의 용매가 섬유바깥으로 빠져 나오면서 알칼리의 중화가 일어난다. 따라서 바깥부분이 피막(membrane)으로 먼저 고체화되고 안부분은 서서히 고체화됨으로써 바깥부분은 안부분보다 결정이 높은 소위 피-핵(skin-core)구조를 이룬다. 특히 외피는 안부분이 뒤늦게 응고됨에 따라 부피가 줄어들면서 찌그러져 모양이 불균일한, 톱니모양(crenated)을 이룬다. 이와 동시

에 셀룰로오스 크산테이트는 셀룰로오스로 재생되며 이 황화탄소와 황산나트륨이 분리 생성된다.



여기서 나온 부산물인 이황화탄소는 회수하여 다시 사용하고 황산나트륨은 비누의 충전제로 사용된다.

이황화탄소는 그 자체가 독성이 심한 가연성 액체일 뿐만 아니라 다음과 같은 부반응을 통하여 삼황화소다(sodium trithiocarbonate) 및 황화수소(hydrogen sulfide)를 발생한다. 특히, 황화수소(H<sub>2</sub>S)는 대기 및 폐수의 주 오염원이 되고 있다.



### 5. 고강력 비스코스 레이온

이것은 비스코스 레이온의 제조과정 중에서 응고욕의 조성, 완화제 또는 방사방법 등을 달리하여 비스코스 레이온의 강력을 개선시킨 것이다. 달리한 방법들은 모두 원하는 섬유물성을 얻기 위하여 셀룰로오스로의 완전한 재생에 필요한 시간을 길게 하고 셀룰로오스 분자들이 잘 배향하여 완전한 섬유구조를 이루도록 하는 것이다.

응고액의 조성을 달리한 하나의 예로서 낮은 산, 낮은 열, 낮은 온도의 응고액을 사용하여 셀룰로오스 재생을 충분히 지체시킴으로써 HWM(high wet modulus), 폴리노직 레이온이 제조되고 있다. 다른 하나는 릴리엔펠드(Lilienfeld) 공정으로서 노성을 아니시킨 알칼리 셀룰로오스와 과잉의 이황화탄소, 50~85% 황산을 함유한 냉각 응고액에 방사하는 것이다. 이렇게 하면 크산트산이 안정화된다. 이러한 방법으로 제조된 레이온은 5 g/den 이상의 높은 인장강도를 갖는다.<sup>24</sup>

완화제를 달리함은 현재 사용되고 있는 고강력 비스코스 레이온 제조에 있어 가장 중요하고 널리 사용되고 있는 방법이다. 많은 유기화합물이 재생지연제로서의 기능을 할 수 있다. 예를 들면 시클로헥실아민, 디메틸아민 등의 지방족아민, N,N,N-트리메틸벤질아민염 등의 4가 암모늄염, 폴리에틸렌옥사이드 등의 폴리옥시알켄 유도체 등이 일반적인 비스코스 공정에서의 완화제인 황산이연

을 대신하고 있다. 이들은 대부분 질소나 산소 또는 그 둘을 다 포함하고 있는 화합물이다. 이 완화제들은 산을 붙잡는 역할을 하여, 즉 수소이온을 자체의 질소나 산소에 붙잡아 놓아 수소이온이 섬유내부로 천천히 들어가게 하여 중화작용을 늦춤으로써 응고 및 재생작용이 서서히 일어나게 한다. 따라서 대부분의 고강력 레이온은 안팎이 외피층으로만 이루어진 섬유이다. 최근에는 혼합완화제가 개발되어 많이 쓰이고 있다. 그 예가 1,500정도의 분자량을 갖는 폴리에틸렌글리콜과 디메틸아민의 혼합물이다. 이들 완화제는, 아연처럼 섬유내부의 결정체 형성에 영향을 미쳐, 결국에는 皮-心구조를 낳는다.<sup>25</sup>

결국, 완화제에 의하여, 응고와 재생이 완전히 끝나기 전에 섬유에의 단단한 피막형성은 높은 연신이 가능하게 하여 섬유장축방향으로 셀룰로오스 분자가 충분히 배향하도록 함으로써 섬유의 높은 인장강도와 낮은 신장성이 얻어지는 것이다(그림 7). 따라서 고강력 레이온의 대부분은 타이어 코드(cord) 또는 구두끈 등에 쓰이고 있다.

표 3은 일반적인 비스코스 공정에서의 레이온과 HWM, 폴리노직 등의 고강력 레이온 섬유 1kg을 제조하는 데에 사용되는 재료의 조성을 보여주고 있다. 비스코스 용액과 완화제의 조성이 다를 수 있다.<sup>26</sup>

비스코스 레이온 제조공정은 에너지가 많이 소비되는 공정이다. 이 공정에서는 비스코스 용액을 만들고 방사하는 데에도 에너지가 필요하지만, 특히 습식과정인 섬유를 건조시키는 데에도 에너지가 많이 든다. 여기에 비해, 폴리에스테르, 나일론같은 합성섬유는 방사하는 데에는 에너지가 적게 드나 석유에 기초한 재료로부터 단량체를 만들어 내는 데에 에너지가 많이 든다. 결국, 사용되는 원료를 만들어내는 데에 필요한 에너지와 섬유를 생산하는 데에 필요한 에너지를 모두 합치면 레이온은 합성섬유에 비해 유리한 입장에 있음을 알 수 있다(표 4).<sup>27</sup>

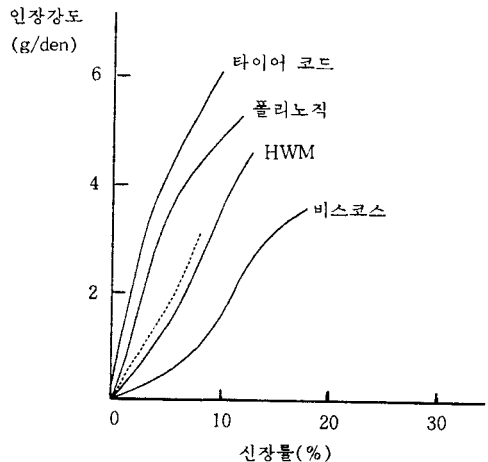


그림 7. 각종 레이온의 응력-변형 곡선(건조상태) (-----면 섬유).



표 3. 레이온 섬유(1kg) 제조하는 데에 필요한 원료 무게(kg)

	비스코스	HWM	폴리노직
셀룰로오스	1.06	1.02	1.05
가성소다	0.64	0.90	0.70
이황화탄소	0.296	0.35	0.50
황산	0.95	1.37	1.10
산화아연	0.004	0.016	0.0001
용고육첨가제	0.0005	0.0015	0.001
섬유가공제	0.007	0.006	0.007
아민완화제	—	0.024	—
글리콜완화제	—	0.017	—

표 4. 섬유(1kg)를 생산하는데에 필요한 총 에너지(기름 무게, kg)

	원료	공정에너지	총에너지
레이온	3.39	1.03	4.7
아세테이트	1.69	2.65	4.3
폴리에스테르	3.22	0.94	4.2
나이론 6,6	4.07	1.11	5.2
아크릴	2.47	3.26	5.7

## 6. 새로운 레이온

레이온이 개발되어 인류의 의생활 및 산업분야에 공헌한 바 지대하나, 이들 레이온의 생산에는 몇가지 문제점이 있는 것이 사실이다. 첫째는 제조과정이 복잡하다는 것이고, 둘째는 이황화탄소같은 독성이 강한 약품을 사용함으로써 직업병을 유발할 수 있고, 황화수소같은 부산물로 인하여 수질 및 대기환경을 오염시킬 수 있다는 것이다.

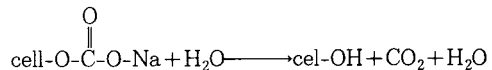
셀룰로오스를 용해시킬 수 있는 용매를 선정하는 데에는 아래와 같은 사항의 고려가 필요하다.<sup>21</sup>

1. 셀룰로오스 농도가 높아야 한다(7% 이상).
2. 값이 비교적 저렴하여야 한다.
3. 사용하기에 안전하여야 한다.
4. 용액을 만들기가 간단하여야 한다.
5. 회수 및 재사용이 가능하여야 한다.
6. 가능하면 액정(liquid crystal)을 형성하여야 한다.

셀룰로오스를 용해시킬 수 있는 용매를 찾는 데에 있어 용해도 계수(solubility parameter)를 맞추어 보기도 하였으나 지금까지는 실패하였다. 왜냐하면 셀룰로오스의 강한 분자간 수소결합과 높은 결정성 때문에 웬만한 약품은 셀룰로오스 분자사이로 침투할 수가 없다. 셀룰로오스의 용해도 계수는  $15.65(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 로서 이와 가장 근사한 것이 히드라진( $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$ )이다. 이 약품은 비슷한 용해도 계수치에도 불구하고 셀룰로오스를 용해시키지 못한다. 다만, 압력과 온도를 높힐 때에만 가능하다. 그러나 압력과 온도가 올라가면 히드라진은 폭발한다. 따라서 이 용매는 고려대상에서 제외되었다. 이는 셀룰로오스 용매를 찾는 데에 있어 용해도 계수보다는 다른 요소가

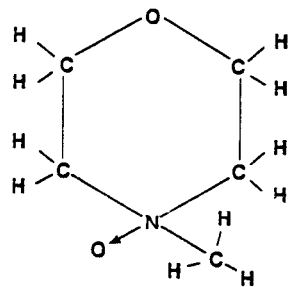
존재함을 알 수 있다. 그 다른 요소를 찾아내기 전에는 아무래도 시행착오에 매달리는 수 밖에 없다.

현재까지 발견된 새로운 셀룰로오스 용매로는, 직접용매로서 산화아민(87% 무게비),<sup>28</sup> 디메틸아세트아미드/리튬염화물 혼합용매(93/7),<sup>7</sup> 액체 암모니아/암모늄시리아네이트(27/73) 혼합용매<sup>29</sup> 등이 있으며, 셀룰로오스 유도체를 형성하였다가 다시 셀룰로오스로 재생시키는 간접용매로서는 카밀론(Camilon) 공정이라 일컬어지고 있는 디메틸포름아미드/사산화이질소( $\text{N}_2\text{O}_4$ ) 혼합용매,<sup>5</sup> 그리고 디메틸설폭사이드/사산화이질소 혼합용매,<sup>20</sup> 디메틸설폭사이드/포름알데히드 혼합용매<sup>8</sup> 및 요소( $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2$ )<sup>31</sup>를 수 있다. 이들은 각각  $\text{N}_2\text{O}_4$ 와 반응하여 셀룰로오스 니트리트(cell-O-NO),  $\text{CH}_2\text{O}$ 와 반응하여 히드록실메틸셀룰로오스(cell-O- $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 요소와 반응하여 셀룰로오스 카바메이트(cell-O-CO- $\text{NH}_2$ )를 형성한다. 특히, 셀룰로오스 카바메이트가 주목된다. 이 유도체는 가성소다 수용액에 용해되며, 따라서 기존의 비스코스 공정에서 사용되는 기기를 그대로 활용할 수 있다는 이점이 있다. 또한 셀룰로오스로 재생시 이산화탄소와 암모니아가 가스로 배출되어 무공해 공정의 하나로 예견된다. 여기서 흥미로운 약품은 이산화탄소( $\text{CO}_2$ )이다. 무공해 물질인 이산화탄소를 이황화탄소 대신 사용하면 cell-O- $\text{CO}_2\text{Na}$  (cell-O- $\text{CS}_2\text{Na}$  대신에)가 형성된다. 이 유도체는 물 안에서 셀룰로오스로 재생되며 이산화탄소와 가성소다가 분리 생성된다.



그러나 위 유도체는 매우 불안정하여 그대로 두면 며칠 안에 곧장 셀룰로오스로 변한다.

이황화탄소 대신에 새로운 용매로서 현재 상업화되고 있는 용매는 샴푸 등에 사용되고 있는 산화아민 뿐이다. 이 산화아민은 정확히 N-메틸모르핀 N-옥사이드(NMMO)로서 그 구조는 아래와 같다.



N-methylmorpholine N-oxide

셀룰로오스를 용해시키는 데에는 NMMO 1가 수화물 (monohydrate)이 사용된다. 즉, 1몰의 NMMO에 1몰의 물이 흡착된 화합물인데 이때 물의 양은 13%이다. NMMO 1가 수화물이 2가, 3가 수화물보다 더 높은 용해력을 갖는다. NMMO 1가 수화물은 높은 농도의 셀룰로오스 용액(30%정도)을 만들 수 있다.

보통 10~15% 농도의 방사원액을 사용하여 이를 고체화 한 다음 방사통속(80 °C)에 넣고 공기층(air gap)을 5~10 cm 정도로 하여 묽은 NMMO수용액이 담겨져 있는 응고욕으로 방사한다. 따라서 이 방사공정은 용융방사와 건습식방사(air-gap wet spinning 또는 dry-jet wet spinning)방법을 혼용한 것이다. 그래서 이를 따로 용융용액방사(melt-solution spinning)라고도 한다.

용출된 NMMO는 회수하여 다시 쓰이게 된다. 이 공정은 비스코스 공정보다 간단하며 부산물이나 폐기물이 배출되지 않고 용매 또한 독성이 없으므로 환경적으로 깨끗하여, 하나의 무공해 공정으로 일컬어지고 있다. 그러나 산화시에 사용되는 과산화수소(hydrogen peroxide), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 완전히 제거하지 못하면 폭발하는 위험성이 내재하고 있다.

이 공정에서 얻어지는 레이온을 텐셀(Tencel)이라고 하며 이 섬유는 폴리노직 섬유보다 강력하고 습윤시 강력이 크게 떨어지지 않을 뿐만 아니라 염색건뢰도 또한 좋아 기존의 최우수 합성섬유로 꼽히는 폴리에스테르를 대체할 수 있는, 그러면서도 흡습성이나 감촉성을 보완할 수 있는 새로운 섬유로 여겨지고 있다(표 5).<sup>33</sup>

## 7. 레이온 섬유 물성에 대한 응고욕의 영향

습식방사에서 응고제(coagulant)는 섬유의 형성과 물성에 큰 영향을 미친다. 방사용액은 젤 상태의 섬유를 형성하면서 방사된다. 이때 섬유내부의 용매와 응고제는 서로 반대방향으로 물질이동하면서 섬유는 응고된다. 응고제에 따라, 특히 응고제의 분자크기는 섬유구조와 섬유물성에 큰 영향을 미친다. 응고제의 확산에 의한 물질전달이 얼마나 빠른가는 응고치(coagulation value)로 나타낸다. 응고제의 분자크기가 작을수록 물질전달이 빠르다. 작은 크기의 응고제는, 결국 섬유내부의 용매를 더욱 신속히 제거하여 결정현상을 돕는다. 디메틸포름알데히드에서의 1% 폴리아크릴로니트릴에 대한 물, 메탄올, 아세톤의 응고치는 그 크기 순서에 따라 각각 10, 23, 100을 나타낸다. 이는 응고제의 크기가 작은 경우(여기서는 물) 가장 적은 양으로 섬유를 응고시킬 수 있음을, 즉 응고력(coagulation power)이 가장 큼을 보여준다.<sup>34</sup>

다른 연구에서, 디메틸아세트아미드/리튬클로라이드 혼합용매에 7%(무게/부피)가 용해된 셀룰로오스 용액

표 5. 텐셀과 다른 섬유와의 물성비교

	텐 셀	비스코스	면	폴리에스테르	폴리노직
섬 도(d)	1.5	1.5	—	1.5	1.5
건 강도(g/d)	4.5	2.3	2.5	6.0	4.0
건 신 도(%)	15	23	8	27	14
습윤강도(g/d)	4.1	1.5	3.1	5.8	2.2
습윤신도(%)	17	27	13	28	14
흡 습 도(%)	11.5	13	8	0.5	12.5
수 팽 윤 도	65	90	50	3	75

표 6. 응고제에 따른 레이온 섬유의 물성 비교

응 고 제	인장강도(g/d)	신 장 륜(%)	초기탄성률(g/d)
물	2.95	4.23	225.32
메탄올	2.52	5.77	161.34
아세톤	1.93	3.67	138.68

은 응고제의 크기에 따라 생성된 섬유의 물성이 달라짐이 보고되고 있다(표 6).<sup>35</sup> 물에 의해 응고시킨 섬유의 인장강도와 초기탄성률이 우수하게 나타났다.

섬유단면의 모양은 습식방사된 섬유의 하나의 중요한 구조상의 특징이다. 고체화 조건에 따른 등근모양으로 부터의 이탈은 섬유의 팽창, 흡습성, 기계적 그리고 그밖의 다른 물성에 영향을 준다.

습식방사에 있어서, 섬유의 단면은 물질전달과 그에 따른 고체화된 섬유외피층의 강성(rigidity), 즉 단단함에 크게 좌우된다. 용매의 유출(outflux)속도가 응고제의 유입(influx)속도보다 느리면 섬유의 단면은 팽창하며 단면의 원형은 그대로 유지된다. 용매의 유출속도가 응고제의 유입속도보다 빨라지게 되면 섬유단면은 고체화된 표피층의 기계적인 거동에 따라, 외피층이 부드럽고 변형이 가능하여 섬유는 줄어들면서 단면은 작아진 원형이 될 것이고, 외피층이 딱딱하면 연신됨에 따라 섬유의 단면은 붕괴되어 비원형(non-circular), 즉 개뼈(dog-bone) 모양의 단면을 나타낼 것이다. 이를 강성구배(rigidity gradient)로 설명한다.<sup>36</sup> 섬유의 피층(skin)의 변형과 심층(core)의 변형사이에 큰 차이가 나면 섬유의 단면은 원형에서 이탈한다. 강성구배는 단면이 원형에서 벗어나게 하는 원동력이 된다. 강성구배는 용매의 유출속도가 응고제의 유입속도보다 빠르면 빠를수록 증가한다. 그러므로 강성구배는 응고제의 분자크기가 증가함에 따라 현저히 커지고, 반면에 응고액의 온도 및 농도 그리고 고분자의 함량(농도)에는 별로 큰 영향을 받지 않는다. 그림 8은 셀룰로오스/디메틸아세트아미드/리튬클로라이드 용액으로부터 습식방사된 레이온 섬유의 단면을 보여주고 있다. 응고제의 크기가 작아지면 응고력이 커지며 응고제의 분자이동이 더욱 활발해져 섬유단면은 원형에 가까워지는 현상을 나타내고 있다.<sup>35</sup>

위의 그림은 응고제의 분자크기가 커질수록, 따라서 아세톤(CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>)의 경우에서보다 아세틸아세톤(CH<sub>3</sub>

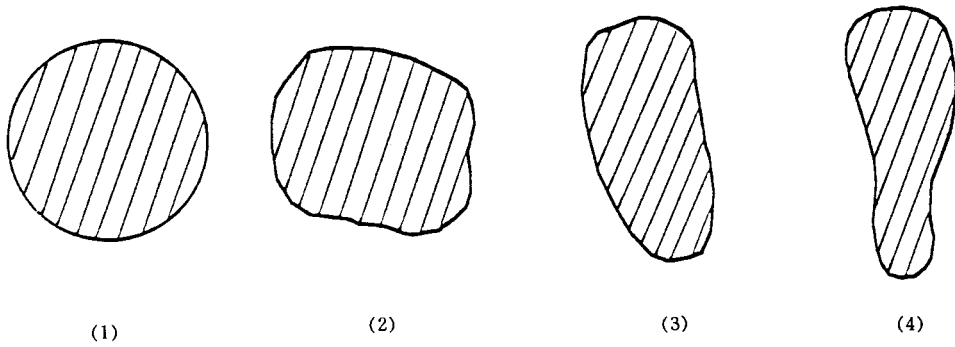


그림 8. 응고제에 따른 레이온 섬유 단면 비교 (1) 물, (2) 메탄올, (3) 아세톤, (4) 아세틸아세톤.

COCH<sub>2</sub>COCH<sub>3</sub>)의 경우에 원형으로부터의 더욱 큰 이탈이 일어남을 알 수 있다. 이는 응고제의 분자크기가 섬유의 단면을 결정하는 매우 중요한 요소임을 시사하고 있다.

## 8. 결 론

결국, 비스코스 공정은 새로운 셀룰로오스 섬유를 제조할 수 있는 과정을 우리에게 가르쳐주고 있다. 溫故知新, 이를 이해하며 본인이 고려하고 있는 환경친화적 셀룰로오스 재생공정을 제시해 본다.

1. 야산의(또는 쓰다 버린) 나무(木材)를 통채로 사용한다.
2. 이산화탄소를 사용한 유도체를 얻는다.
3. 가성소다 수용액에 용해시킨다.
4. 크기가 작고 처리하기 쉬운 응고액(물)에 방사한다.

## 참 고 문 헌

1. A. F. Turbak, R. B. Hammer, R. E. Davies, and H. L. Hergert, "Cellulose Solvent," *CHEMTECH*, 5551, Jan. 1980.
2. J. O. Warwicker, R. Jeffries, R. L. Colbran, and R. N. Robinson, *A Review of the Literature on the Effect of Caustic Soda and Other Swelling Agents on the Fine Structure of Cotton*, The Cotton Silk and Man-made Fiber Research Association, Shirley Institute, Manchester, England, 1966.
3. A. K. Kripunov, "Dissolution of Cellulose in Trifluoroacetic Acid," *Tezisy Doky. Vses. Kouf. Khim. Fiz. Tsellyul*, 1st, 2, 183(1975).
4. D. L. Patel and R. D. Gilbert, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 19, 1231(1981).
5. A. S. Chegolya, D. D. Grinshpan, and E. Z. Burd, *J. of Text. Res.*, 9, 501(1989).
6. C. C. McCorsley and J. K. Varga, U. S. Patent, 4142913 (1979).
7. A. F. Turbak, *TAPPI*, 67, 94(1984).
8. D. C. Johnson, in *Cellulose Chemistry and Its Applications*(T. P. Nevell and S. H. Zeronian, Eds.), pp. 181-201 (1985).
9. Cotton, Kirk-Other Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 7, Interscience, pp. 176~195(1979).
10. J. P. Casey, *Pulp and Paper*, Vol. I, Interscience, p. 8 (1960).
11. *Cellulose and Cellulose Derivatives*(E. Ott, Ed.), Interscience (1943).
12. *Cellulose and Cellulose Derivatives*(E. Ott, H.M. Spurlin and M. W. Griffin, Eds.), Part I, II, and III, Interscience (1954).
13. J. P. Casey, *Pulp and Paper*, Vol. I, Interscience, p. 19 (1960).
14. *Chemistry and Chemical Technology of Cotton*(K. Ward, Jr. Ed.), Interscience (1955).
15. TAPPI Method T-203 OS-74.
16. *Cellulose*, Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol. 3, Interscience, pp. 131~138(1965).
17. R. T. O'Connor, *Instrumental Analysis of Cotton Cellulose and Modified Cotton Cellulose*, Dekker (1972).
18. G. O. Aspinall, *Polysaccharides*, Academic Press, (1983).
19. A. K. Kulshreshtha, *J. Text. Inst.* (1), 13(1979).
20. J. W. S. Hearle, *J. Polym. Sci.*, 28, 432(1958).
21. A. Ziabicki, *Fundamentals of Fiber Formation*, John Wiley & Sons, (1981).
22. *Polymers : Fibers and Textiles*, A Compendium(J. I. Kroschwitz, Ed.), John Wiley and Sons (1990).
23. *Fiber Chemistry*(M. Lewin and E. M. Pearce, Eds.), Dekker (1985).
24. L. Lilienfeld, U.S. Patent, 1,683,199(1928).
25. D. K. Smith, *Text. Res. J.*, 29, 32(1959).
26. T. E. Muller, G.C. Daul, and H.D. Stevens, *TAPPI*, 52, 839(1969).
27. W. C. Frith, *Energy Balance of Man-Made Fiber Production*, CIRFS Report (1981).
28. W. Berger and B. Morgenstern, *Milliand Textilber*, 72, 399(1991).
29. C. K. Liu, J. A. Cuculo, T. C. Allen, and A. W. De Groot, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 29, 181(1991).
30. H. D. Williams, U.S. Patent, 3,236,669 (1966).
31. M. Nicholson, D. C. Johnson, U.S. Patent, 4097666 (1978).
32. O. T. Turunen, IUPAC Symposium on Macromolecules,

Montreal (1990).

33. G. Raven, *IFI*, 4, 66, 1990.

34. V. Grobe and K. Meyer, *Faserforschung u. Textiltech.*,  
10, 214(1959).

35. Y. K. Hong, *J. of Kor. Soc. of Dyers and Finishers*, 7, 22  
(1996).

36. 홍영근, 섬유형성학, 학문사(1996).