

**셀룰로오스 카보네이트 유도체로부터  
재생 셀룰로오스 섬유 제조(II)  
- 셀룰로오스 카보네이트 유도체의 용해 -**

오상연 · 류동일 · 신윤숙<sup>†</sup> · 이화섭<sup>‡</sup> · 조성무<sup>‡</sup>  
전남대학교 섬유공학과, <sup>†</sup>전남대학교 의류학과,  
<sup>‡</sup>한국 과학기술 연구원 고분자하이브리드 연구부

**Preparation of Regenerated Cellulose Fiber  
from the Cellulose Carbonate Derivative(II)  
- Dissolution of Cellulose Carbonate Derivative -**

Sang Youn Oh, Dong Il Yoo, Youn Sook Shin<sup>†</sup>,  
Wha Seop Lee<sup>‡</sup>, and Seong Mu Jo<sup>‡</sup>

*Department of Textile Engineering, Chonnam National University*

<sup>†</sup>*Department of Clothing & Textiles, Chonnam National University*

<sup>‡</sup>*Polymer Hybrid Research Center, Korea Institute of Science and Technology*

## 1. 서론

본 연구의 궁극적인 목표는 종래 비스코스 레이온 공정의 이황화탄소(CS<sub>2</sub>) 대신에, 가격이 저렴하고 회수가 용이한 이산화탄소(CO<sub>2</sub>)를 사용하여 셀룰로오스 카보네이트 유도체를 얻고, 이로부터 높은 중합도의 셀룰로오스를 수산화나트륨 수용액에 용해시키고 적절한 응고욕 중에 습식 방사하여 범용의 재생 셀룰로오스 섬유를 제조하는 것이다. 이와 관련한 기초연구성과를 이미 발표한 바 있다[1,2]. 이번 보고는 다양한 조건에서 제조된 셀룰로오스 카보네이트 유도체를 가지고 수산화나트륨 용매계에 대한 용해성을 평가하는 내용으로 이루어져 있으며 이를 통하여 최종적으로 높은 중합도의 셀룰로오스를 수산화나트륨만으로 이루어진 용매에 용해시켜 방사 가능한 셀룰로오스 용액을 제조할 수 있는 최적의 셀룰로오스 카보네이트 유도체 제조조건을 결정하고자 한다.

## 2. 실험

### 2.1 셀룰로오스

텐셀의 제조에 이용되는 시판 셀룰로오스 펄프(상품명; Cellunier-F, 중합도; 850)를 가로, 세로 1 mm 크기로 분쇄하여 사용하였다.

### 2.2 셀룰로오스 카보네이트 유도체의 제조

아세톤(acetone), 에틸에테르(ethylether), 에틸아세테이트(ethyl acetate)에 침지시킨 각각의 셀룰로오스를 저온 고압반응기 내에서 이산화탄소와 반응시킨 후 여과하고 최초 셀룰로오스 무게의 1.2~1.5배 정도가 되도록 압착한 후 사용하였다. 전보[1,2]에서와 같이 이산화탄소와의 반응은 이산화탄소가 액상을 유지할 수 있고 침지액이 동결되지 않는 조건에서 수행하였다.

### 2.3 셀룰로오스 카보네이트 유도체의 용해

이산화탄소와 반응시켜 제조된 각각의 셀룰로오스 카보네이트 유도체는 동일 용매(10 wt%의 수산화나트륨 수용액계)에 낮은 온도(-5~0 °C) 조건에서 1~2 시간 용해시켜 셀룰로오스 용액을 제조하였다.

### 2.4 침지액 변화에 따른 용해성

침지액을 변화시켜 가면서 이산화탄소와 반응시켜 제조된 각각의 셀룰로오스 카보네이트 유도체를 용매(10 wt%의 수산화나트륨 수용액계), 용해조건, 용해시 셀룰로오스의 함량을 동일하게 하여 용해시킨 용액의 점도 측정 및 용해성을 확인하였다. 이때 점도 측정은 Brookfield(RV DV-II+ type) 점도계를 이용하였다.

### 2.5 용매의 조성변화에 따른 용해성

같은 조건에서 제조된 셀룰로오스 카보네이트 유도체를 용매의 조성을 변화시켜가면서 얻은 셀룰로오스 용액의 용해성을 점도측정 및 광학현미경관찰 등을 통하여 조사하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 침지액의 변화에 따른 용해성

Table 1. Solubility of cellulose carbonate with the change of treatment reagent.

| Treatment reagent        | Solvent                          |                                  |                                  |                                    |          |
|--------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|------------------------------------|----------|
|                          | 10%NaOH:ZnO<br>(100:3 wt. ratio) | 10%NaOH:ZnO<br>(100:2 wt. ratio) | 10%NaOH:ZnO<br>(100:1 wt. ratio) | 10%NaOH:ZnO<br>(100:0.5 wt. ratio) | 10% NaOH |
| 40 wt% ZnCl <sub>2</sub> | ◎                                | ○                                | △                                | ×                                  | ×        |
| 30 wt% ZnCl <sub>2</sub> | ◎                                | ○                                | △                                | ×                                  | ×        |
| 20 wt% ZnCl <sub>2</sub> | ◎                                | ○                                | △                                | ×                                  | ×        |
| acetone                  | ◎                                | ○                                | △                                | ×                                  | ×        |
| ethylactate              | ◎                                | ○                                | △                                | △                                  | △        |

◎: Soluble, ○,△: Soluble imperfectly, ×: Insoluble

Table 1은 셀룰로오스 카보네이트 유도체 제조시 이산화탄소와 함께 사용된 처리액의 조성을 변화시켜 얻은 각각의 유도체에 대해 다양한 조성의 수산화나트륨 수용액에 대한 용해성을 평가한 결과이며 용해시 셀룰로오스 함량은 모두 용매무게의 3%의 무게비로서 방사 가능한 점도값을 갖는다. 처리액으로 염화아연 수용액에서 에틸아세테이트로 변화시켰을 때 10% 수산화나트륨 수용액에 어느 정도 용해되었다. 이것은 수산화나트륨 수용액만으로 이루어진 용매에 용해 가능한 셀룰로오스 카보네이트 유도체를 얻을 수 있는 적절한 처리액 조건이 있음을 알았다.

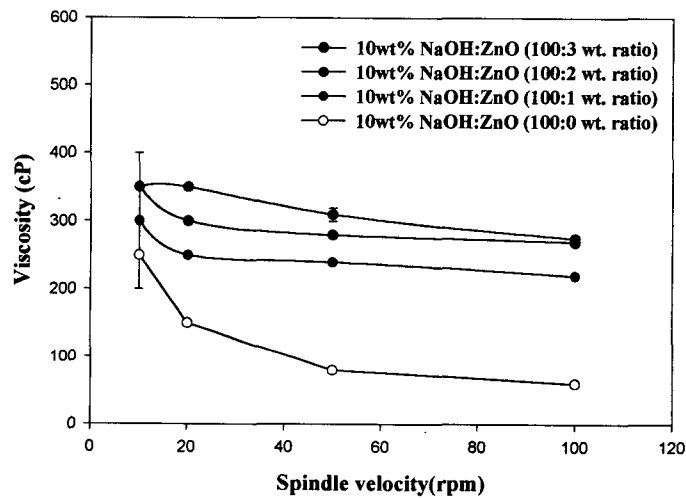


Fig. 1. Viscosity of cellulose solution with the change of spindle velocity (measurement condition;  $22 \pm 1$  °C, spindle # 06. cellulose content; 3 %).

Fig. 1은 수산화나트륨 수용액내 산화아연 함량에 따른 셀룰로오스 용액의 점도값을 나타낸 것으로 산화아연의 양이 증가할수록 셀룰로오스 카보네이트 유도체에 대한 용해력이 증가하고 있다.

### 3.2 용매의 조성변화에 따른 용해성 비교

Table 2는 에틸아세테이트에 침지시킨 셀룰로오스를 이산화탄소와 반응시켜 제조된 카보네이트 유도체에 대해 다양한 함량으로 용해시, 수산화나트륨 용매계에 대한 셀룰로오스 카보네이트 유도체의 용해성을 평가한 결과이다. 이 결과로부터 수산화나트륨 용매내의 산화아연 및 요소가 셀룰로오스 카보네이트 유도체의 용해력 증가와 겔화 방지에 상당한 효과가 있음을 알았다. 특히 함량 3~5.5 wt.%는 방사 가능한 점도값을 가지며 6 wt.% 초과 시에는 용액의 점도가 너무 높아 용해 반응시 균일한 교반이 어려워 용액의 취급이 힘들뿐 아니라 방사전 용액내의 내부 기포제거에 상당한 어려움이 있었다.

Table 2. Solubility of cellulose carbonate with the change of cellulose contents.

| Solvent(weight ratio)      | Cellulose carbonate content(wt.%) |          |
|----------------------------|-----------------------------------|----------|
|                            | 3~5                               | 5.5      |
| 10% NaOH:ZnO(100:3)        | ◎                                 | ◎        |
| 10% NaOH:ZnO(100:2)        | ○                                 | ○        |
| 10% NaOH:ZnO(100:1)        | △                                 | Gelation |
| 10% NaOH:Urea(100:3)       | ○~△                               | Gelation |
| 10% NaOH:ZnO:Urea(100:1:3) | ◎~○                               | ○        |
| 10% NaOH:ZnO:Urea(100:2:3) | ◎                                 | ◎        |

◎: Soluble, ○,△: Soluble imperfectly, ×: Insoluble



Fig. 2. Optical microphotographs of cellulose carbonate solutions( $\times 200$ , Line gage;  $10\mu\text{m}$ ), (◎: Soluble, ○,△: Soluble imperfectly, ×: Insoluble).

Fig 2는 용해성 평가시 사용된 평가표시기준과 대응하는 셀룰로오스 용액의 겉보기 사진 및 광학현미경 사진으로 완전 용해된 경우(◎) 투명하고 용액내의 용해되지 않은 미세 섬유가 관찰되지 않으며 불완전 용해된 경우(○,△) 투명도가 떨어지고 광학현미경 사진을 통하여 용액내에 용해되지 않은 미세 섬유들이 관찰된다. 또한 용해되지 않은 경우(×)는 장시간 경과 후 셀룰로오스와 용매간의 층분리 현상이 발생하고 있다.

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

#### 4. 참고문헌

- 1) 류동일, 오상연, 박근후, 최창남, 양갑승, 박원호, 오영세, Development of Viscose Rayon Process(I. Dissolution of Cellulose in  $\text{CO}_2/\text{NaOH}$  System), *Proceedings of the Korean Fiber Society Conference*, 315~319(1998. 4).
- 2) 류동일, 오상연, 신윤숙, 이화섭, 조성무, 셀룰로오스 카보네이트 유도체로부터 재생 셀룰로오스 섬유 제조, *Proceedings of the Korean Fiber Society Conference*, 371~374(2000. 10).