

신인견 섬유

오 영 세 · 박 환 만 · 박 영 근 · 이 화 섭

서 론

1890년 대에 탄생한 인견은 목재 펄프 또는 면찌꺼기(cotton linter)를 원료로 하여 만들어진 최초의 인조섬유이다. 셀룰로오스를 주성분으로 하는 이 섬유는 그 외관의 광택성이 견(silk)과 같다 하여 “인견”이라 불린다.

인견의 제조 공정으로는 구리 암모늄 공정과 비스코스 공정이 있다. 구리 암모늄(cuprammonium) 공정은 셀룰로오스를 슈바이처 시약(Schweitzer's reagent), 즉 $\text{Cu}(\text{OH}_3)_4(\text{OH})_2$ 에 용해시켜 변형된 습식방사법(유화식 습식방사)으로 인견을 얻는 방법인데, 섬유 품질은 아주 우수하나 구리의 회수가 까다로워 생산 비용이 매우 높다. 이 공정으로 얻어진 섬유로서 뱀베르그(bemberg: 상품명)가 있다.

반면 비스코스 공정은 NaOH로 노성시킨 셀룰로오스에 이황화탄소(CS_2)를 작용시켜 셀룰로오스 크산트산나트륨을 합성하고, 다시 이를 NaOH 수용액에 용해시켜 산성용고액에 방사하면, 셀룰로오스 크산트산나트륨 용액이 응고되면서 동시에 셀룰로오스로 재생된다. 이 공정은 여러 단계로서 복잡하고 화학약품이 많이 소요되나 구리 암모늄 공정에 비해서 다소 경제적이어서 전체 인견의

90% 이상이 이 공정에 의해 제조되고 있다. 이 공정으로 얻어진 섬유를 재생 셀룰로오스 섬유 또는 레이온이라 부른다.

이러한 인견 제조 공정은 유독한 화학약품을 많이 사용하였으므로 인체에 유해할 뿐만 아니라 공해를 유발시키는 경우가 많아 선진국에서는 이미 사회문제로 대두되었다. 국내에서도 1966년부터 비스코스 공정을 도입하여 인견을 생산해 온 원진레이온이 이황화탄소에 의한 사원들의 직업병 문제로 1993년 폐쇄된 바 있다.

이와 같이 인견은 그 제조 공법의 유해성 문제로 배척당하고 있는 것이 현실이지만, 섬유 자체는 품격과 촉감이 매우 우수하므로 사회가 선진화되어 생활수준이 높아질수록 그 수요는 증가할 것으로 예상되어 왔다. 그리하여 20년 전부터 세계의 셀룰로오스 관련 학자들은 비스코스 공정의 단점을 해결하는 새로운 인견 제조 방법을 여러 각도에서 모색하였는데, 특히 셀룰로오스와 착체를 형성하면서도 셀룰로오스의 화학적 구조를 변화시키지 않고 용해시키는 직접적인 용매제가 활발히 연구되어 왔다.

여기서 ‘화학적으로 셀룰로오스 구조를 변화시키지 않고 섬유를 얻는다’는 것은 화학약품을 사용하여 셀룰로오스 유도체로부터 셀룰로오스를 얻는 재생이 아니라, 셀룰

오영세	박환만	박영근	이화섭
1984 부산대학교 고분자공학과 (B.S)	1986 계명대학교 화학공학과 (B.S)	1972 부산대학교 화학공학과 (B.S)	1969 연세대학교 화학공학과 (B.S)
1986 부산대학교 고분자공학과 (M.S)	1988 부산대학교 고분자공학과 (M.S)	1972~ (주)한일합섬 상무이사 현재 기술연구소 소장	1971~ (주)럭키 1974
1996 부산대학교 고분자공학과 (Ph.D)	1987~ (주)한일합섬 기술연구소 현재 선임연구원		1977 한국과학기술원 (M.S) 1986 Univ. of Leeds (Ph.D) 1977~ 한국과학기술연구소 책임 현재 연구원
1986~ (주)한일합섬 기술연구소 현재 선임연구원			

New Cellulosic Fiber

(주)한일합섬 기술연구소(Young Se Oh, Hwan Man Park and Young Geun Park, R & D Center, Hanil Synthetic Fiber Co., 222 Yangduckdong, Masan 630-791, Korea)

KIST 고분자연구부(Wha Seup Lee, Division of Polymer, Korea Institute of Science and Technology, P.O. Box 131, Cheongryang, Seoul, Korea)

로오스 그 자체가 바로 셀룰로오스 섬유가 된다는 것을 의미하며 이는 곧 기존 비스코스 공정에 의한 재생 셀룰로오스 섬유와 구별된다는 점에서 “신인견 섬유(Lyocell)”라고 일컫는다.

본고에서는 최근 활발히 연구되고 있는 셀룰로오스의 직접 용매계에 대해서 살펴보고 이들중 현재 공업화된 용매계(NMMO/H₂O계)인 신인견 섬유 제조기술과 신인견 섬유의 특성에 대해서 기술하고자 한다.

2. 새로운 셀룰로오스 직접 용매계

분자식이 (C₆H₁₀O₅)_n인 셀룰로오스는 β-D-글루코스(β-D-glucose)로 구성된 선형 고분자로서 열에 의해 용융되지 않을 뿐더러 일반적인 극성 용매에 잘 녹지 않는 특성이 있다. 이러한 물리적 특성은 글루코스 단위에 수산기가 3개 있어서 분자간 강력한 수소결합을 하는 데서 비롯된다. 셀룰로오스와 가장 비슷한 용해도 파라미터 값을 갖는 N,N-dimethylformamide(DMF)나 dimethylsulfoxide조차도 셀룰로오스를 전혀 녹이지 못하는 것만 보아도 셀룰로오스의 분자간 수소 결합력을 가히 짐작할 수 있다.¹⁻³

이렇게 용해하기 어려운 셀룰로오스를 성공적으로 용해하는 방법에는 여러 가지가 있으나, 다음과 같이 3가지 범주로 나눌 수 있다.

첫째는 비용매계에서 쉽게 재생될 수 있는 셀룰로오스 유도체를 범용 용매계에서 용해하는 방법인데 대표적인 예가 비스코스 공정에 도입된 셀룰로오스 크산트산나트륨이다. 둘째로는 산성 매질(cadoxen)에서 셀룰로오스-알카리금속 착체를 형성시켜 용해하는 방법으로 대표적인 예가 암모늄 지오시아네이트-액체 암모니아와⁴⁻⁶ 염화리튬-dimethyl acetamide(DMAc)⁷⁻⁹ 용매계이다. 마지막으로 셀룰로오스의 수소결합을 파괴함으로써 셀룰로오스를 용매화하여 용해하는 방법인데 이는 유도체 또는 착체 형태에서 셀룰로오스의 재생 단계가 없기 때문에 순수 용해라고 볼 수 있고 셀룰로오스의 진용액(true solution)을 얻는 방법이기도 하다. 본고에서 집중적으로 다루고자 하는 신인견 섬유 제조 공정에 도입된 3급 아민 옥사이드 용매계가 바로 이 방법의 대표적인 예이다.

지난 20여년 동안 많은 학자들이 셀룰로오스를 쉽게 용해하기 위해 여러 방면으로 노력한 결과 수많은 용매계가 개발되었다(표 1 참조).¹⁰ 하지만 이들 용매계들이 이황화탄소를 사용하는 비스코스 공정을 대신할 만큼 상업적으로 현실성이 있는지는 아직 규명되지 않은 상태이다.

셀룰로오스 용매계가 상업적으로 적용 가능하려면 다음과 같은 조건들을 만족시킬 수 있어야 한다.

- 99% 이상 회수 가능할 것.

표 1. 셀룰로오스 용제

용 해 기 구	용 계
셀룰로오스가 염기로서 작용	
(1) Protonic 산	황산 75% <, 염산 40~42%, 인산 81~85% 및 92~97%, 질산 84%, 3불화초산
(2) Lewis 산	thiocyan산의 Ca, Sr염, ZnCl ₂ O 수용액
셀룰로오스가 산으로 작용	
(1) 무기염기	hydrazine
(2) 유기염기	benzyltrimethylammomiumoxide, N-methylmorpholine-N-oxide
셀룰로오스와 착체를 형성	
(1) 금속-amine 착체	동 ammonia, 동ethylenediamine, cadoxene, nioxene, nioxam
(2) 주석을 포함하는 금속-알카리 착체	주석산철 나트륨
(3) 유기착체	methylamine-DMSO, bis(β-r-dihydroxypropyl)-disulfide
셀룰로오스 유도체를 형성	
(1) N ₂ O ₄ 계	N ₂ O ₄ +DMSO 혹은 DMF
(2) SO ₂ O 계	액체 SO ₂ O+2급 혹은 3급 amine+DMSO 혹은 DMF
(3) Formaldehyde 계	paraformaldehyde+DMSO

- 얻어진 섬유내에 잔존 용매가 없을 것.
- 얻어진 섬유가 적절한 물성을 가질 것.
- 독성이 없을 것.
- 환경친화적일 것.
- 비용이 저렴할 것.

본절에서는 비스코스 공정을 대신할 수 있다는 전제하에서 집중적으로 연구되었거나 연구진행중인 다음의 직접 용매계에 대해서 기술하고자 한다.

1. 염화아연 수용액
2. Ammonium thiocyanate-액체 암모니아
3. DMAc-염화리튬
4. 가성소오다 수용액
5. 3급아민 옥사이드-물

2.1 염화아연 수용액 용매계

염화아연 수용액 용매계는 이황화탄소를 사용하지 않는다는 이점이 있어서 활발히 연구되었으나, 염화아연의 회수가 어렵고, 얻어진 셀룰로오스 섬유 내에 염화아연이 적어도 0.4 wt% 이상 존재하기 때문에 공업화 연구가 중단된 용매계이다.

이 용매계의 공정을 간단히 언급하면, 먼저 40 wt%의 염화아연 수용액에 중합도(degree of polymerization: 이하 DP)가 400~600인 셀룰로오스를 충분히 침지시킨 후 약 60 °C, 전단하에서 물을 증발시킨다. 이때 염화아연의 농도가 65~76 wt%가 되면 셀룰로오스는 깨끗하게 용해된다. 용해과정에서 점도를 감소시키기 위해 염화마그네슘과 염화알루미늄을 첨가하기도 한다. 방사는 20~40 °C에서 진·습식법으로 행해지며 용고제로는 물-에탄올 혹은 물-이소프로필 알코올을 사용한다. 이 용매계

표 2. 염화아연 수용에서 얻어진 셀룰로오스 섬유 물성

건강도(g/d)	습강도(g/d)	건신도(%)	습신도(%)
1.8~3.0	0.8~1.2	15	18~23

에서 얻어진 섬유의 물리적 성질은 표 2와 같고, 미세테니어의 섬유제조가 어려운 것으로 알려져 있다.¹⁰

2.2 Ammonium Thiocyanate-액체암모니아 용매계

이 용매계는 값이 저렴하여 비스코스 대체공법으로 많은 관심을 모았던 용매계이다. Cuculo와 Hudson의 연구에⁴ 의하면, 용매계의 조성이 무게비로 ammonium thiocyanate/ammonia/물=72.4/26.5/1.4를 이룰때 셀룰로오스가 가장 잘 녹았으며, 매우 적은 양의 물이 셀룰로오스 용해에 결정적인 역할을 하는 것으로 알려져 있다. 이 용매계에서 용해되는 셀룰로오스의 양은 최대 14 wt%이다. 이때 셀룰로오스 용액은 열적으로 가역적 gel 거동을 보이고 섬유로의 가공이 가능하다. 액체 암모니아에 대한 ammonium thiocyanate 몰비가 0.5 근처에서 셀룰로오스가 용해되는데 물 대신 다양한 유기용매를 소량 첨가시켜 용해성을 한층 증가시킨 경우도 있다. 이 용매계 역시 이황화탄소를 사용하지 않는다는 점에서 비스코스 대체공법으로 가치가 있으나 thiocyanate 염과 암모니아 등에 의해 공해 유발 가능성이 높고 제조되는 섬유의 물성이 상대적으로 낮아 공업적으로 실현되기에 부적합한 용매계로 여겨진다.

2.3 DMAc-염화리튬 용매계

이 용매계는 구성 화학물질이 범용시약이고 상대적으로 저공해 물질이기 때문에 가장 매력적인 용매로 지금도 유럽, 미국 등지에서 활발히 연구되고 있으며,¹¹⁻¹³ 국내에서도 이 용매계의 우수성을 인정하여 섬유제조 및 물성에 관한 연구가 진행되고 있는 것으로 파악되고 있다.^{14,15} 특히 이 용매계에서의 셀룰로오스 용해에 대한 연구가 McCormick과 Callais¹⁶ 등에 의해 행해졌는데 셀룰로오스 측쇄 히드록시기의 proton과 염화리튬의 염소이온과의 수소결합 형성으로 셀룰로오스 분자간 강한 수소결합이 이완되어 셀룰로오스 자체가 용해되는 것으로 알려져 있다.¹⁷ 따라서 많은 양의 셀룰로오스를 분해없이 용해시키는 장점이 있다.

그러나 그 용해도가 DP에 매우 민감하여 균일한 용액을 만드는데 어려움이 있다. 예를 들어 10 wt% 염화리튬이 포함된 DMAc 용액에 DP가 550인 셀룰로오스는 16 wt%까지 녹을 수 있으나 DP가 1700인 경우 겨우 4 wt% 밖에 녹지 못한다. 그리고 용해과정에서 가장 중요한 조건은 셀룰로오스를 용해하기 전에 반드시 활성화 단계를 거쳐야 한다는 것이다.

이 활성화 단계는 용매계가 셀룰로오스의 결정영역까지 균일하게 침투할 수 있도록 팽윤 또는 분자간 수소결합을 이완시키는 과정으로 주로 물, 메탄올 및 DMAc에

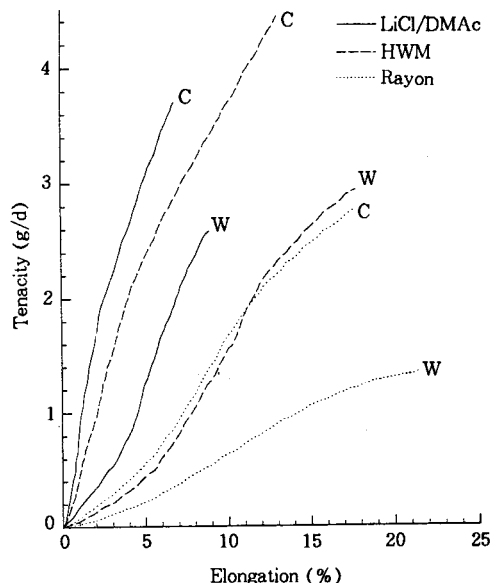


그림 1. DMA-LiCl 용매계로부터 제조된 셀룰로오스 섬유, 고강도, 고탄성 레이온 및 레이온 섬유들의 용력-변형곡선(C=건조상태, W=습윤상태).

의해 차례로 처리된다.

이렇게 하여 얻어진 셀룰로오스 용액은 수년 동안 저장하여도 DP의 저하가 50 정도로 매우 안정적이다. 이 용매계에 대한 공업화 시도가 미국 ITT-Rayonnier사에 의해 최초로 진행되었는데, 방사 system은 습식방사법을 도입하였고, 용고제로는 물, 메탄올, 아세토니트릴 등을 사용하였다. 그림 1은 이 용매계에서 가장 좋은 조건(용고액이 아세토니트릴)에서 제조된 섬유의 용력-변형곡선으로 기존 레이온 및 고강도 고탄성 레이온과 비교하여 나타낸 것이다.¹⁸

그림에서 보듯이 인장강도는 고강도, 고탄성 레이온보다 다소 떨어지지만 기존 레이온에 비해 습강도는 매우 우수하다. 그리고 Young's modulus는 가장 높다. 그런데 이 용매계가 많은 장점을 갖고 있으면서도 아직 상업화되지 못한 점에 주목할 필요가 있으며, 그 이유는 다음과 같이 추정된다.

① 셀룰로오스를 녹이기 전에 복잡하고 장시간을 요하는 활성화 공정이 있고, 공업적으로 연속적인 활성화 공정을 디자인하기 어렵다.

② 용매의 회수 공정에서 DMAc는 쉽게 회수되지만 염화리튬의 회수가 어렵고 용고제에서 염화리튬의 농도 조절이 매우 어렵다.

2.4 가성소오다 수용액¹⁹

이 용매계는 일본 Asahi 화학공업사에 의해 개발된 용매계인데 DP가 약 1,000인 셀룰로오스를 수증기로 폭쇄시켜 약 330으로 DP를 저하시킨 후 4 °C의 가성소오다 수용액에 8시간 용해시켜 섬유가능한 셀룰로오스 용액을

얻는 공정이다.

최종 용액에서 가성소오다 농도는 9~10 wt%이고, 셀룰로오스 농도는 약 8~12 wt%로 조절된다. 이 용액은 다시 원심탈포된 후 5~10 °C로 조절된 10~30 wt%의 황산 수용액에서 습식방사되어 섬유화된다.

이 용매계는 셀룰로오스를 직접 용해하므로 비스코스 공정보다 훨씬 간단하고 유리하다. 그리고 환경적 측면에서도 용매가 비휘발 물질이므로 산-알칼리에 의한 폐수 처리만 하면 큰 문제가 없다. 그러나 이 공정의 결정적인 단점은 섬유의 물성이 기존 레이온을 능가하지 못한다는 것이다.

2.5 3급 아민 옥사이드-물 용매계

셀룰로오스의 가장 강력한 용매가 3급 아민 옥사이드라는 견해가 1939년에 Graenacher에²⁰ 의해 최초로 지적된 후 비스코스 공법의 공해 문제가 제기되고, 대체 공법 개발에 관심이 집중되기 시작할 즈음 Johnson은²¹ 환화 3급 아민 옥사이드가 셀룰로오스 용매로서 가장 우수하다는 것을 발견하였다.

또한 Franks 및 Varga는²² 다양한 아민 옥사이드의 셀룰로오스에 대한 용매와 능력을 조사하여 표 3과 같은 결과를 얻고, 셀룰로오스의 용매로서 아민 옥사이드가 갖추어야 할 조건을 다음과 같이 밝힌 바 있다.

- ① 아민 옥사이드는 3급 아민 옥사이드라야 한다.
 - ② 아민 옥사이드는 환구조를 가져야 한다.
 - ③ 환구조의 크기는 5.15 Å 이내이어야 한다 (분자간 수소결합을 이루고 있는 셀룰로오스의 구성단위인 glucose와 잘 배열될 수 있는 공간적인 요인).
 - ④ 아민 옥사이드는 셀룰로오스 분자간 수소결합을 파괴할 수 있는 강한 N-O dipole을 가져야 한다.
 - ⑤ 아민 옥사이드는 소량의 물을 함유하여야 한다.
- 이들 조건을 모두 충족시키는 아민 옥사이드는 몇 종 있으나 그 중에서도 공업적으로 가장 적합한 아민 옥사이드가 *N*-methylmorpholine-*N*-oxide(NMMO)이고 이의 1수화물이 셀룰로오스를 가장 잘 용해시키는 것으로 판명되었다.^{23,24}

따라서 1980년 대에 유럽에서 이 용매계를 이용한 공정 개발이 활발히 진행되어 현재 비스코스 대체 공정으로 평가받고 있으며, 이 공정으로 얻어지는 셀룰로오스 섬유는 기존의 비스코스 레이온의 물성보다 월등히 우수하며 레이온의 최대 단점인 물 속에서의 수축과 강도 저하가 전혀 일어나지 않아 유럽 및 미국 공정거래 위원회에서는 NMMO-물 계에서 얻어지는 셀룰로오스 섬유를 새로운 섬유 grade로 분류하고 그 이름을 "Lyocell" 즉 신인견 섬유로 칭하였다.

한편 국내에서도 1989년 이래 국책연구과제로 NMMO 용매계에 의한 셀룰로오스 섬유제조 연구를 수행해 왔으며 1995년부터 산·학·연 공동으로 독자적인 신인견

표 3. 셀룰로오스에 대한 여러 가지 아민 옥사이드의 용해력 테스트 결과

Amine Oxide	Cellulose Solvent
<i>N,N,N</i> -trimethylamine <i>N</i> -Oxide	No
<i>N,N,N</i> -triethylamine <i>N</i> -Oxide	Yes
<i>N,N</i> -Dimethylcyclohexylamine <i>N</i> -Oxide	Yes
<i>N</i> -Ethylidimethylamine <i>N</i> -Oxide	No
<i>N,N</i> -Diethylmethylamine <i>N</i> -Oxide	No
<i>N</i> -Propyldimethylamine <i>N</i> -Oxide	No
<i>N</i> -Isopropyldimethylamine <i>N</i> -Oxide	No
<i>N,N,N</i> -tripropylamine <i>N</i> -Oxide	No
<i>N</i> -Butyldimethylamine <i>N</i> -Oxide	Partial
<i>N</i> -Isobutyldimethylamine <i>N</i> -Oxide	No
<i>N,N</i> -Diisopropylmethylamine <i>N</i> -Oxide	No
<i>N,N</i> -Dibutylmethylamine <i>N</i> -Oxide	No
<i>N,N</i> -Diethylcyclohexylamine <i>N</i> -Oxide	No
<i>N</i> -Hexyldimethylamine <i>N</i> -Oxide	No
<i>N</i> -Octyldimethylamine <i>N</i> -Oxide	No
<i>N</i> -Cocodimethylamine <i>N</i> -Oxide	No
Pyridine- <i>N</i> -Oxide	Yes
<i>N</i> -Methylmorpholine <i>N</i> -Oxide	No
<i>N</i> -Ethylmorpholine <i>N</i> -Oxide	Yes
<i>N</i> -Methylpiperidine <i>N</i> -Oxide	No
<i>N,N'</i> -Dimethylpiperazine <i>N,N'</i> -Dioxide	Yes
<i>N</i> -Methylhexamethyleneimine <i>N</i> -Oxide	No
2,6-Dimethyl- <i>N</i> -methylmorpholine <i>N</i> -Oxide	Yes
<i>N</i> -Methylpyrrolidine <i>N</i> -Oxide	No
Triethylenediamine <i>N,N'</i> -Dioxide	Yes
<i>N,N</i> -Dimethylbenzylamine <i>N</i> -Oxide	No
3-Quinuclidinol <i>N</i> -Oxide	No
<i>N</i> -Methyldiethanolamine <i>N</i> -Oxide	No
<i>N,N,N</i> -triethanolamine <i>N</i> -Oxide	No
Dimethylamino-3-propanol <i>N</i> -Oxide	No
Dimethylamino-2-propanol <i>N</i> -Oxide	No
<i>N,N</i> -Dimethylethanolamine <i>N</i> -Oxide	Yes

섬유제조 공정 연구를 진행하고 있다.

이상과 같이 비스코스 공정의 단점을 보완할 수 있는 새로운 셀룰로오스 용매계에 대해 간단하게 살펴보았다.

다음 절에서는 NMMO-물 계로부터 얻어지는 신인견 섬유에 관해서 기술하고자 한다.

3. 신인견 섬유

앞 절에서 언급하였듯이 신인견 섬유의 용매는 1939년 Graenacher사에 의해 최초로 개발되었으며, NMMO/물 계를 이용한 신인견 섬유 제조기술은 1981년 Akzona에 의해 세계 최초로 개발되었다.²⁵ 이후 Akzona는 1987년 오스트리아의 Lenzing사, 1990년에는 영국의 Courtaulds PLC사에 각각 기술을 전수하여 1993년 Courtaulds사가 미국의 알라바마주에 연간 18,000 ton 규모의 상업 생산에 성공함으로써 "Tencel"이라는 신인견 섬유가 탄생하게 되었다.

1995년 Courtaulds사는 곧바로 25,000 ton을 증설하여 현재 43,000 ton을 생산하고 있으며, 1997년 말까지 영국 그림사비 지역에 42,000 ton 규모의 신인건 생산설비를 완성하여 약 10만톤 생산체제를 갖출 예정이다. 또 Tencel의 전세계 시장 개척 전략의 일환으로 아시아 지역에 신공장을 건설하여 2000년부터 50,000 ton을 생산할 예정이다.

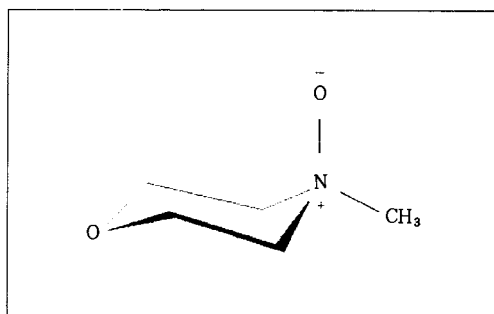
한편 신인건의 상업화 후발주자인 오스트리아 Lenzing사의 경우도 오스트리아에 연산 12,000 ton 규모의 공장을 건설하고 있는데 1997년 7월에 준공하여 생산을 개시하였고, 곧바로 24,000톤으로 증설할 계획이다. 현재 상업 생산을 추진 중인 업체로는 독일의 TITK-Zimmer사가 있다. 실험실 규모로 파이롯트 시험을 마친 TITK는^{26,27} 엔지니어링 전문회사인 Zimmer사와 Alceru process라는 신인건 제조공법을 개발하여 1999년에 상업적 설비를 갖출 예정이다.

향후 신인건의 개발은 생산성 향상, 세제니어 원면 및 신인건 필라멘트 제조 등에 집중될 것으로 예상되며, 선두주자인 Courtaulds PLC사는 Tencel(staple fiber) 제조 기술을 토대로 Akzona의 고속방사 기술을 접목시켜 1995년부터 신인건 필라멘트(Newcell) 공동연구에 돌입하였으며, 연구의 진척과 시장조사 평가결과를 바탕으로 연산 5,000톤 규모의 공장 건설을 추진하는 등 신인건 개발에 박차를 가하고 있다.

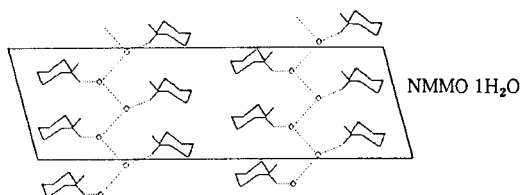
3.1 NMMO-물 계에서의 셀룰로오스의 용해

NMMO는 미색 결정체 분말로서 172 °C에서 용융과 동시에 분해되는 물질이다. 그리고 물과의 상호작용이 매우 강해서 흡습율이 매우 높으며 흡습 정도에 따라 용융점이 감소한다. 그림 2는 NMMO 및 그의 수화물의 구조를 나타낸 것이다. 그림에서 보듯이 NMMO는 N^+-O^- 의 강한 dipole을 갖고 있으며 이 dipole에 의해서 정확하게 1 수화물(NMMO, 1H₂O) 및 2.5 수화물(NMMO, 2.5H₂O)을 형성한다. 1 수화물의 융점은 74 °C이고, 2.5 수화물의 융점은 36 °C이다. 따라서 NMMO 한 분자는 1~2.5개의 수산기와 수소결합을 형성할 수 있으며, 이와 비슷한 수소결합이 셀룰로오스에 적용되어 NMMO수화물이 셀룰로오스를 용해시킬 수 있게 된다.^{28,29}

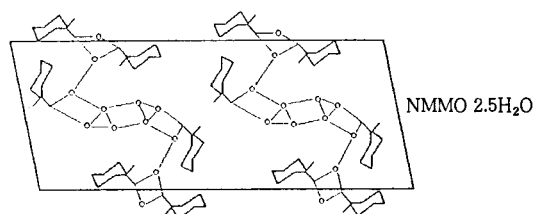
따라서 이론적으로 NMMO가 무수물이면 많은 양의 셀룰로오스를 용해시킬 수 있는 반면 2.5 수화물이면 더 이상 셀룰로오스를 용해시킬 수 없다. 그러나 일반적으로 셀룰로오스를 용해시키는 NMMO는 1 수화물을 사용한다. 그 이유는 물의 함량이 너무 적거나, 무수물 NMMO를 사용하게 되면 용매의 용융온도가 높고 따라서 용해온도 또한 높아 극심한 셀룰로오스의 분해와 NMMO의 폭발성이 우려되기 때문이다. 사실 NMMO는 발생기 산소기를 가지고 있어 고온(140 °C 이상)에서는 폭발할 위험성이 있다. 그리고 1 수화물에서 소량의 물은 셀룰로오



N-methylmorpholine N-oxide



NMMO 1H₂O



NMMO 2.5H₂O

그림 2. N-methylmorpholine-N-oxide(NMMO) 및 그의 수화물의 구조.

스의 용해 거동에 중요한 역할을 하는 것으로 알려지고 있는데 이는 NMMO 분자가 셀룰로오스 섬유소 내부로 원활히 침투할 수 있도록 섬유소를 팽윤시키는 역할이다.

이와 같이 셀룰로오스가 NMMO 수화물에 의해서 용해되는 주된 메커니즘은 용액상태에서 셀룰로오스 탄소 원자의 화학적 이동이 없었다는 ¹³C-NMR 연구에서³⁰ 밝혀진 바와 같이 셀룰로오스 유도체 형성이 아니라 용매-용질 사이의 상호작용, 즉 용질의 용매화이다.

그림 3은 NMMO-물 용매계에서 물함량과 온도에 따른 셀룰로오스의 부분 상변화도이다. A영역이 셀룰로오스 용액 영역, B영역이 비가역적으로 셀룰로오스가 팽윤된 영역, C영역이 가역적으로 팽윤된 영역, 그리고 D영역이 셀룰로오스 구조상 변화가 없는 영역이다. I 영역은 NMMO 수화물이 액체 또는 고체로 존재하면서 셀룰로오스와의 상호작용이 전혀 없는 영역이고, II는 NMMO가 1~2.5 수화물로 고체이고 셀룰로오스도 고체인 고체-고체 혼합상태를 표시한다. 그리고 A, B, C영역을 감싸고 있는 곡선은 NMMO 수화물의 용융곡선을 표시하고 있다.

그림 4는 NMMO 1수화물에 셀룰로오스를 용해시켰

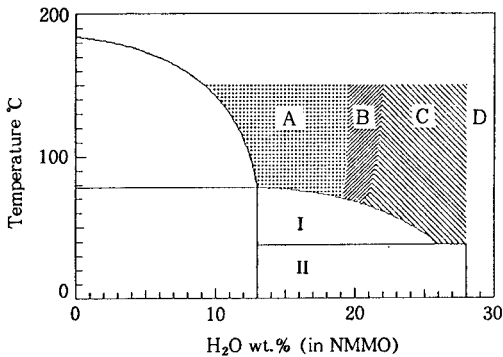


그림 3. NMMO-물 용매계에서 물함량과 온도에 따른 셀룰로오스의 부분상 변화도: A=용액상태 B=비가역적 팽윤상태, C=가역적 팽윤상태, D=무반응상태.

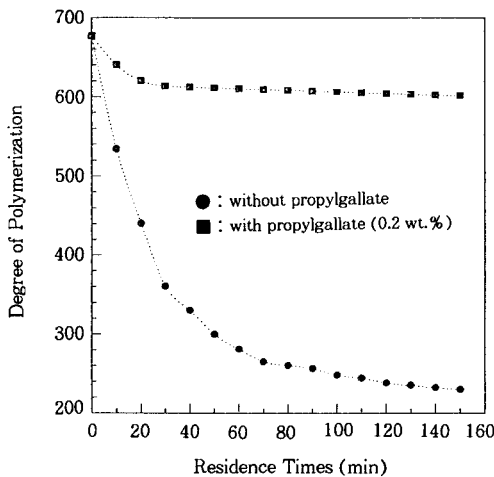


그림 4. NMMO-물용매계에서 체류시간에 따른 셀룰로오스의 분자량 (DP) 변화.

을 경우 체류시간에 따른 셀룰로오스(ITT사 cellunier-F D.P=680)의 분자량 변화를 나타낸 것이다.

안정제인 propylgallate가 첨가되지 않은 용액에서 셀룰로오스는 초기에 DP가 약 300 부근으로 급격히 떨어지다가 서서히 감소하여 결국 200 부근까지 떨어지는 반면, propylgallate가 0.2 wt % 첨가된 용액에서는 초기에 약간 떨어지다가 600 부근에서 유지된다. 따라서 NMMO process에서는 propylgallate가 필히 첨가되어야 함을 알 수 있다.

3.2 신인견 섬유 제조³¹⁻³⁴

신인견 섬유 제조과정(NMMO process)을 간단하게 나타내면 그림 5와 같고, 방사부분의 단위공정을 도식화하면 그림 6과 같다. 먼저 sheet상 pulp(α -셀룰로오스 함량이 90% 이상)를 일정한 크기로 파쇄하여 NMMO 수화물에 용해시킨다. 이때 기술적으로 용해시키는 방법은 여러 가지 생각할 수 있는데, 그림 3의 상변화도에서

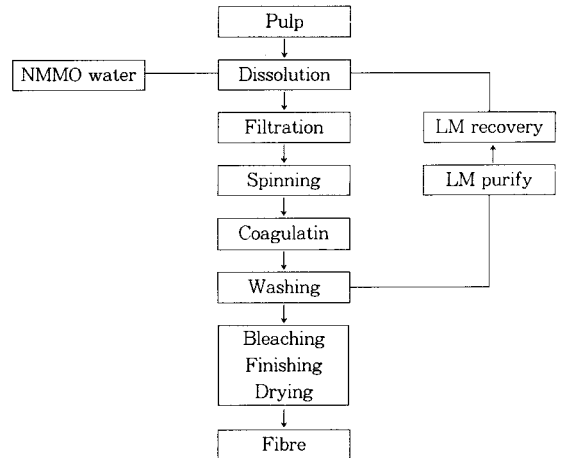


그림 5. 신인견 섬유 제조 공정 흐름도.

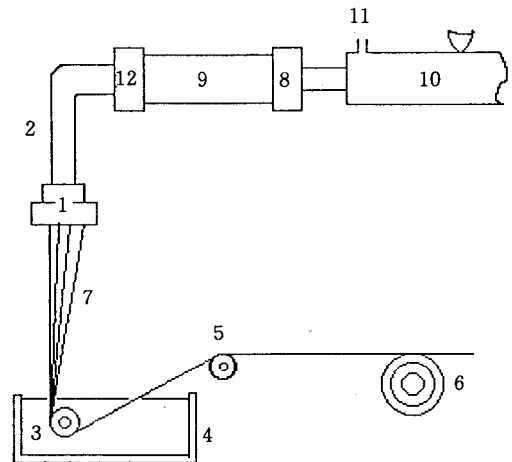


그림 6. 신인견 섬유 방사공정: 1) 방사구(nozzle), 2) dope 흐름관, 3) 용고 가이드, 4) 용고축조, 5) godet, 6) 권취롤, 7) 필라멘트, 8) 필터, 9) 혼합기, 10) 압출기, 11) 진공 vent, 12) 계량펌프.

처럼 C영역에서 A영역으로 전환하는 방법과 I영역에서 바로 가열하여 A영역으로 전환하는 방법이 있다.

전자의 경우는 1수화물 이상의 NMMO(보통 물의 함량이 40~50%)에 파쇄된 pulp를 침지시켜 pulp의 섬유소를 완전히 분산시킨다. 이 상태는 NMMO 수용액 속에 섬유소가 함유된 일종의 paste상이다. 이 paste상을 가열, 진공 상태에서 물을 증발시키면 팽윤상태(B, C영역)가 되었다가 결국 용액상태(A영역)로 전환되어 방사 가능한 용액이 제조되는 방법이다.

후자의 경우는 1수화물 NMMO를 먼저 용융하여 액체화하고 여기에 일정한 크기로 파쇄된 pulp를 바로 용해시키는 방법(I영역→A영역)으로 공정은 전자에 비해서 매우 간단하나 기술적으로 균일한 용액을 제조하기가 매우 어렵다. 그 이유는 셀룰로오스 자체가 분자량과 결정성이

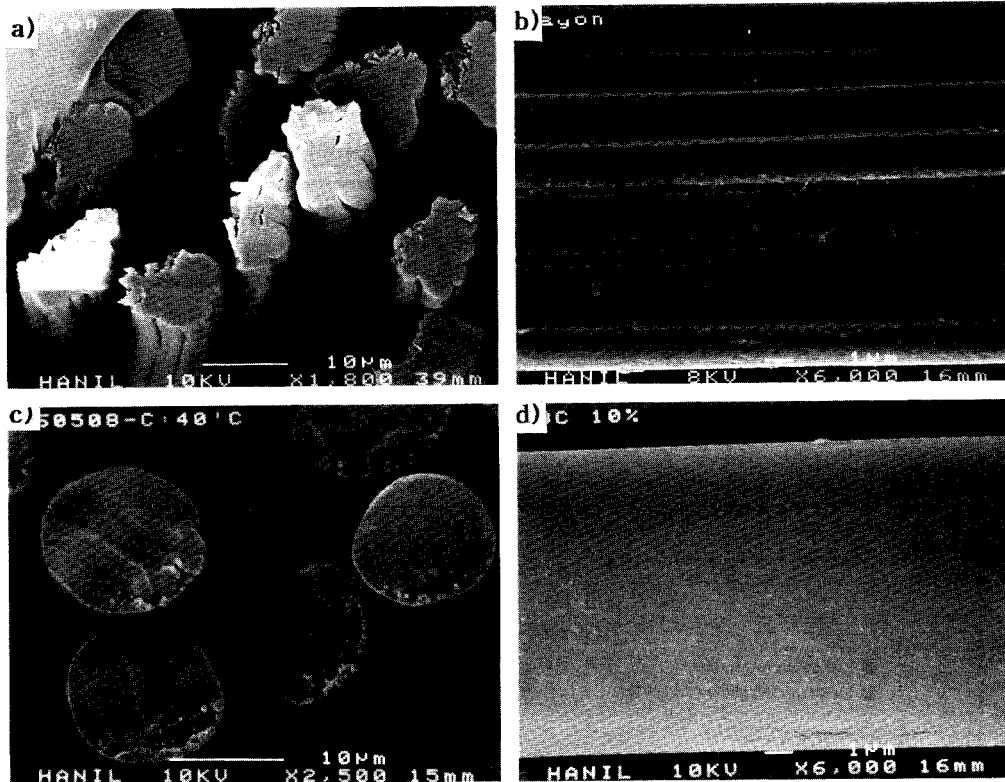


그림 7. 신인견 섬유 및 비스코스 레이온 섬유의 SEM사진 :a)레이온의 단면, b)레이온의 측면, c)신인견 섬유의 단면, d)신인견 섬유의 측면.

매우 높기 때문에 용매화가 이루어지기 전에 팽윤단계를 거쳐야 하기 때문이다.

이상과 같이 제조된 셀룰로오스 용액은 여과장치에서 여과된 다음 건·습식 방사법으로 방사된다. 방사에 주로 사용되는 용액(dope)의 셀룰로오스 함량은 10~20 wt%이고 η_0 는 약 10,000 poise 정도이다. 그림 6에서 보는 바와 같이 건·습식 방사법은 노즐과 용고액 사이 공기층(air-gap)이 존재하는 것이 특징인데, 이는 용액이 노즐을 통과한 후 섬유축 방향으로 배향을 부여하기 위해서다. 일반적으로 공기층 거리는 용액의 특성에 따라 다소 차이는 있으나 주로 액정성 용액의 경우 노즐을 통과한 용액상 섬유의 연신 점도가 높기 때문에 공기층이 길다. 셀룰로오스 용액의 경우 공기층 거리가 50 cm까지 가능하나 공정 안정상 20 cm 이내로 유지한다.

공기층을 통과한 용액상 섬유는 용고욕조에서 용고되어 섬유 형태를 갖춘 gel사가 되고, gel사는 다시 수세공정을 거쳐 NMMO가 완전히 제거된 습윤상태의 신인견 섬유가 제조된다. 이때 수세공정에서 gel사로부터 유출되어 나온 NMMO 수용액은 정제공정에서 여과되고, 다시 회수공정에서 용해공정에 사용 가능한 NMMO 수화물로 회복된다. 그리고 수세공정에서 나온 습윤상태의 섬유는 표백, 가공처리된 후 건조되어 방적가능한 신인견 섬유로

된다.

3.3 신인견 섬유의 특징

신인견 섬유는 기존의 셀룰로오스계 섬유와 여러 가지 면에서 다르다. 그림 7은 신인견 섬유 및 비스코스 레이온 섬유의 단면과 표면을 관찰한 SEM 사진이다. 그림에서 보듯이 레이온의 단면은 불규칙적인 꽃모양인 반면 신인견 섬유는 원형이다. 그리고 레이온의 표면은 굵은 줄무늬(macro line)형태인 반면 신인견 섬유는 아주 매끈하다. 용액방사에 의해 제조되는 섬유의 단면과 표면은 용고과정에서 용매-용고제 상호확산의 흔적으로 인해 매우 거칠며 경우에 따라서는 섬유 내부에 기공(void)이 형성되기도 한다.

그러나 일반적인 경우와 달리 신인견 섬유 표면은 매우 매끈하고 단면은 매우 치밀하다. 이것은 방사방법과 용액의 성질에서 기인하는 것으로 생각된다. 즉 방사과정중 공기층에서 액정성 용액이 연신되어 용고 전에 이미 섬유축 방향으로 배향이 완료되었기 때문이다.

그림 8은 염색된 비스코스 레이온과 신인견 섬유의 단면을 광학 현미경으로 관찰한 사진이다. 레이온은 섬유 외층에 짙게 염색되어 외층과 내층 사이 염색도가 달라 나타나는 반면, 신인견 섬유는 섬유 내층, 외층 구별없이 균일하게 염색되어 있음을 알 수 있다.

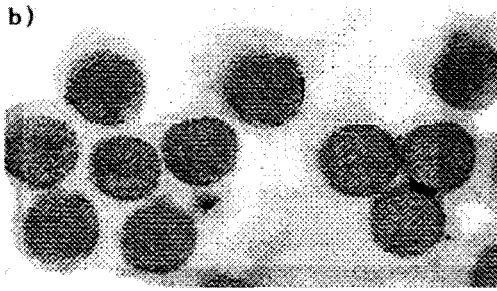
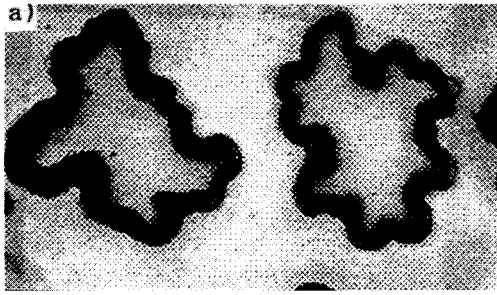


그림 8. 염색된 신인견 섬유와 비스코스 레이온 섬유의 단면사진:a) 비스코스 레이온, b)신인견 섬유(Courtaulds PLC사 제품:Tencel).

표 4. 다른 섬유와 신인견 섬유의 물성 비교

Physical Characteristic	Dimension	Lyocell Modal Viscose Cotton Polyester				
		de	1.4	1.5	1.5	1.5
Tencile strength	dry g/d	4.5-5	3.9-4.5	2.6-3.1	2.4-2.9	4.8-6.0
	wet g/d	4-4.5	2.3-2.5	1.2-1.8	3.1-5.6	4.8-5.9
Elongation at break	dry %	14-16	13-15	20-25	7- 9	25-30
	wet %	16-18	13-15	25-30	12-14	25-30
Wet modulus (5% Ext.)	g/d	32.1	13.1	6.0	11.9	25.0
Moisture absorption	%	11.5	12.5	13	8	0.5
Water retention capacity	%	65	75	90	50	3

신인견 섬유의 물리적 특징은 표 4에서 보는 바와 같이 비스코스 레이온의 최대 단점인 습윤 상태의 물성이 매우 우수하여 천연섬유인 면과 비슷한 점, 강도가 polyester 섬유와 비슷하여 합성섬유와의 혼방성이 뛰어나다는 점, 그리고 천연섬유의 장점인 높은 흡습성을 들 수 있다. 그러나 낮은 수축율과 피브릴화 경향은 가공공정을 매우 어렵게 하는 특성들이다. 이 섬유가 같은 원료로부터 제조되는 비스코스 레이온에 비해 높은 습윤강도, 낮은 수축율을 가지는 것은 단피브릴의 영역이 길고 결정성 영역이 매우 높아 습윤상태에서 직경 방향으로만 팽윤하기 때문이다.

그림 9는 신인견 섬유와 kevlar 섬유의 조개짐을 SEM으로 관찰한 것인데 섬유축 방향으로 수많은 피브릴

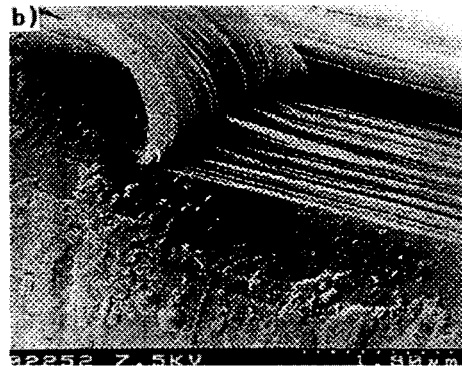
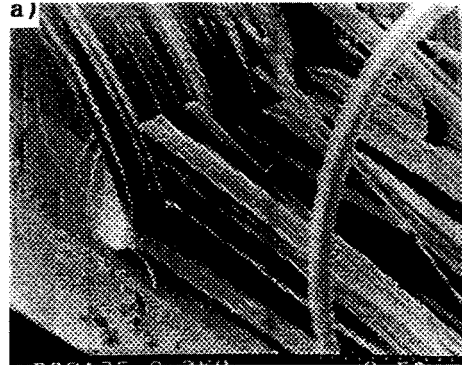


그림 9. 섬유축 방향으로 조개진 신인견 섬유 및 kevlar 섬유의 SEM 사진:a)신인견 섬유, b)kevlar 섬유.

들이 배열되어 있음을 알 수 있으며, 그 배열상태가 비슷하다. 이들 두 섬유의 공통점은 섬유축 방향으로 배향성이 높고, 용액상태에서 액정형성이 가능한 물질이라는 점, 그리고 방사방법상 건·습식 방사방법으로 제조된 섬유들이라는 점이다. 그런데 kevlar 섬유는 습윤시 피브릴화 경향이 없는 반면, 신인견 섬유는 높은 피브릴화 경향을 나타낸다. 이러한 특성은 가공시 복잡한 문제를 야기 시킴과 동시에 최종제품에 부정적인 면과 긍정적인 면을 부여하기도 한다. 피브릴화 mechanism은 명확하게 규명된 바는 없지만 물의 침투로 피브릴 또는 결정 cluster 간 상호작용력이 약화되어 기계적 응력에 의해 야기되는 것으로 생각된다.

그림 10은 1차 피브릴화된 신인견 섬유(a), 효소처리로 1차 피브릴이 제거된 신인견 섬유 직물(b), 및 부드러운 촉감을 부여하기 위해 2차 피브릴화된 직물을 나타내는 사진이다. 1차 피브릴은 섬유 표면에 발생되어 불규칙적인 잔모를 형성하고 있다. 이런 피브릴은 섬유 가공시 즉 수세, 표백, 염색 공정 등에서 기계적인 마찰 또는 섬유소간의 마찰에 의해 발생되어 제품의 품격을 저하시킨다. b) 사진은 가공공정에서 발생된 1차 피브릴이 효소처리에 의해 제거된 직물을 보여주고 있으며 c) 사진은 부드러운 촉감을 부여하기 위해 1차 피브릴이 제거



그림 10. 신인견 섬유의 피브릴화 현상: a) 초음파에 의해 발생된 1차 피브릴, b) 1차 피브릴을 제거한 직물, c) 2차 피브릴화된 직물.

된 상태에서 기계적 마찰로 2차 피브릴을 발생시킨 직물이다. 이와 같이 신인견 섬유의 피브릴화는 다른 섬유에서 볼 수 없는 특징이다.

4. 맺 음 말

이상과 같이 공해가 심한 비스코스 공정을 대체할 수 있는 용매계를 살펴보았듯이 현 시점에서는 NMMO/물 용매계가 가장 적합한 용매제임에는 틀림없다. DMAc/염화리튬 용매제도 유리하지만 NMMO 공정으로부터 제조되는 신인견 섬유에 필적할 만한 셀룰로오스 섬유를 얻기는 어려울 것으로 전망된다. 최근에 개발된 NMMO 공정은 NMMO의 회수가 99.5% 이상 가능하고 NMMO 물질 자체의 독성도 매우 희박하여 환경친화적인 공법이다. 또한 이로부터 얻어지는 신인견 섬유의 특성이 매우 우수하여 의류용 섬유뿐만 아니라 산업용 섬유로도 가능성이 매우 높다. 따라서 신인견 섬유 제조공법은 21세기에 주목받는 새로운 셀룰로오스 섬유 제조공법으로 기대된다.

참 고 문 헌

1. A. F. Turbak, R. B. Hammer, R. E. Davies, and H. C. Hergert, *Chemtech*, **10**, 51 (1980).
2. S. M. Hudson and J. A. Cuculo, *J. Macromol. Sci.*, **18**, 1

(1980).

3. B. Phillip, H. Schleicher, and W. Wagenknecht, *Chemtech*, **7**, 702 (1977).
4. S. M. Hudson, J. A. Cuculo, and L. C. Wadsworth, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **21**, 651 (1983).
5. C. C. McCormik and D. K. Lichatowich, *J. Polym. Sci., Polym. Letters Ed.*, **17**, 479 (1979).
6. P. Scherer, *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 4009 (1931).
7. A. El-kafrwy, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 2435 (1982).
8. D. Gagniere, J. Saint-Germain, and M. Vincendon, *Appl. Polym. Symp.*, **37**, 261 (1983).
9. A. F. Turbak, A. El-kafrawy, F. Snyder, and A. Auerbach, U. S. Pat. 4,302,252 (1981).
10. R. N. Habi and W. B. Dresden, *Leninger Berichte*, **7**, 11 (1994).
11. C. L. McCormick, U. S. Pat. 4,278,790 (1981).
12. K. Kamide and Y. Miyazaki, *Polym. J. (Tokyo)*, **10**, 539 (1978).
13. K. Kamide and M. Saito, *Eur. Polym. J.*, **18**, 661 (1982).
14. C. L. McCormick, P. A. Callais, and B. H. Hutchingon, Jr., *Macromolecules*, **18**, 2394 (1985).
15. A. F. Turbak, A. Kafrawy, F. Snyder, and A. Auerbach, U. S. Pat. 4,302,252 (1981).
16. A. F. Turbak, *Processing International Dissolving and Specially Pulp Conference*, Tappi, Atlanta, USA, p. 105 (1983).
17. Y. G. Hong, Y. B. Ban, S. M. Joo, and H. S. Lee, *J. Kor. Fiber Soc.*, **30**, 839 (1993).
18. J. H. Jang and S. W. Ko, *J. Kor. Fiber Soc.*, **33**, 1051 (1996).
19. C. Yamane, M. Mori, M. Saito, and K. Okajima, *Polymer J.*, **28**, 1039 (1996).
20. G. Graenecher and R. Sallmann, U. S. Pat. 2,179,181 (1939).
21. D. L. Johnson, Brit. Pat. 1,144,048 (1967).
22. H. Chanzy, S. Nawrot, A. Peguy, and P. Smith, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **20**, 1909 (1982).
23. N. E. Franks and S. K. Varga, U. S. Pat. 4,145,532 (1979).
24. A. F. Turbak, R. B. Hammer, R. E. Davies, and H. L. Hergert, *Chem. Technol.*, **11**, 702 (1977).
25. C. C. McCorsley, U. S. Pat. 4,246,221 (1981).
26. C. Michels, R. Maron, and K. Berghof, U. S. Pat. 5,417,909 (1995).
27. C. Michels, R. Maron, and E. Tgeger, *Leninger Berichts*, **9**, 57 (1994).
28. E. Maid, A. Peguy, and S. Perez, *Acta, Crystallogr.*, **B37**, 1858 (1981).
29. E. Maid, S. Perez, and H. Chanzy, *Acta, Crystallogr.*, **B38**, 853 (1982).
30. D. Gagnaire, D. Mancier, and M. Vincendon, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **18**, 1137 (1980).
31. D. Loubinoux and S. Chauis, *Text. Res. J.*, **61** (1987).
32. P. Navard and J. M. Haudin, *Polym. Pro. Eng.*, **3**, 291 (1985).
33. H. Chanzy, M. Paillet, and R. Hagege, *Polymer*, **31**, 400 (1990).
34. S. W. Chun, S. M. Jo, W. S. Lee, and J. D. Kim, *J. Kor. Fiber Soc.*, **29**, 44 (1992).