

셀룰로오스 섬유의 새로운 전개

1. 서언

셀룰로오스는 D-글루코오스가 β -1,4 결합한 친수성의 쇄상고분자로서 자연계 중에 가장 많이 존재하는 유기재료이다. 현재 고분자화학 탄생의 기초가 된 고분자의 개념이 셀룰로오스 또는 그 유도체의 물리화학적인 연구로부터 생긴 것은 잘 알고 있지만, 화학 공업적인 이용은 이들의 학술적 연구보다도 훨씬 더 오래 전인 10세기로 거슬러 올라간다.

초산셀룰로오스를 원료로 하는 셀룰로이드(1869년)가 플라스틱 공업의 시작이라고 하면 레이온의 제조(1892년)가 섬유공업의 시작이라고 할 수 있다. 따라서 아주 오래 전부터 이용되어 온 고분자 재료이고, 현재도 섬유, 막소재로서뿐만 아니라 <표1>에 나타난 것과 같이 그 이용은 다양한 분야에서 활용되고, 기능화에 대한 연구도 활발하게 진행되고 있다. 그러나 본고에서는 주로 구조재료로서의 셀룰로오스의 특징을 알아보고 그 가능성을 고찰해 보고자 한다.

2. 셀룰로오스의 원료특성

셀룰로오스의 원료는 목면, 목재, 박테리아 셀룰로오스로 대별되지만 원료의 종류에 따라서 셀룰로오스의 순도와 중합도가 다르다 <표 2>.

화학공업의 원료로 이용되는 목면 린터 (단섬유)의 순도는 매우 높고, 정제 린터의 α -셀룰로오스(17.5%NaOH수용액 불용부)의 함유량은 99%이상으로 주로 필름, 플라스틱용으로 기계적 강도나 투명도 등이 요구되는 분야에서 이용되고 있다. 한편 목재 펄프의 순도는 원료 분리정제법뿐만 아니라 셀로판, 레이온 필라멘트와 스테이플, 강력 레이온, 폴리노직, 아세테이트 등의 용도에 따라 순도(88~99%)나 중합도, 중합도 분포가 다르므로 제품의 성능은 이용하는 셀룰로오스 원료의 종류나 등급에 의존한다.

<표 1> 셀룰로오스 및 셀룰로오스 유도체의 이용

분 류	名 稱	主 要 用 途
셀룰로오스	木棉, 麻 粉末 셀룰로오스 微結晶 셀룰로오스 마이크로(micro) 피브릴화 셀룰로오스 비스코스	纖維, 不織布 爐材 醫藥品, 크로마토用 食品, 化粧品 纖維, 다이아코트
再生셀룰로오스	렘페르그 (銅安) 텐셀 球狀 셀룰로오스 셀로판 스폰지, 不織布	纖維, 透析膜 纖維 크로마토用, 化粧品 包裝用 필름 家庭用品
에스테르	酢酸 셀룰로오스 硝酸 셀룰로오스 아세테이트 프탈레이트 아세테이트 부틸레이트	纖維, 필름 塗料, 火藥 醫藥用 被服劑 플라스틱
에 테 르	메틸 셀룰로오스 에틸 셀룰로오스 HEC * HPC ** CMC ***	시멘트 混和劑, 사이장劑 악카, 塗料 塗料, 乳化劑, 建材用 醫藥品結合劑, 化粧品 食品, 박인더, 擦染湖
에테르에스테르	各 種	醫藥用被服劑

HEC *: 하이드록시 에틸 셀룰로오스

HPC **: 하이드록시 프로필 셀룰로오스

CMC***: 카복실 메틸 셀룰로오스

<표 2> 셀룰로오스 원료의 셀룰로오스, 리그닌 함량과 중합

原 料	셀룰로오스 (%)	리그닌 (%)	重合度(%)
벚 잎	50~42	22~24	
孟宗竹	50~55	25~30	
針葉樹	50~58	26~28	~8,500 *
廣葉樹	52~54	17~18	~8,000 *
린 년	80	1.0	8,000
라 미	72	2.5	6,500
楮	88~92	-	7,000**
박테리아 셀룰로오스	99~100	-	2,000~6,000

* 정제한 셀룰로오스 = 800~1,100

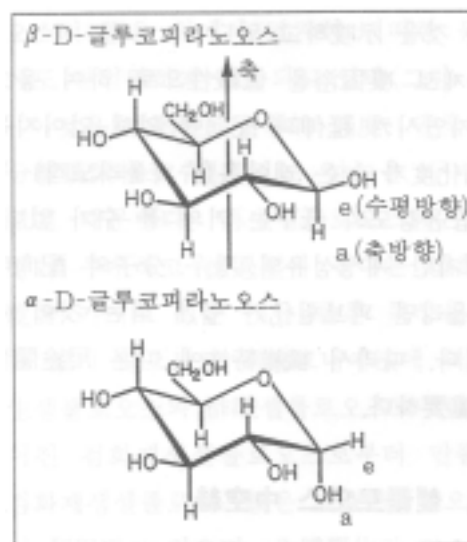
**정제코튼 = 1,000~3,000

***크튼린터 = 6,500

당연한 사실이지만 강도가 요구되는 강력 레이온이나 폴리노직에서는 α -셀룰로오스 함량이 높고(저중합도 부분이 적다), 중합도 분포도 될 수 있는 한 균일한 것이 요구된다. 큐프라용은 96%이상의 α -셀룰로오스를 함유하도록 규정하고 있는데, 일본에서 생산되는 펄프에서는 고품질의 제품을 얻을 수 없는 것도 있어서 목면 린터를 정제하여 사용하고 있다.

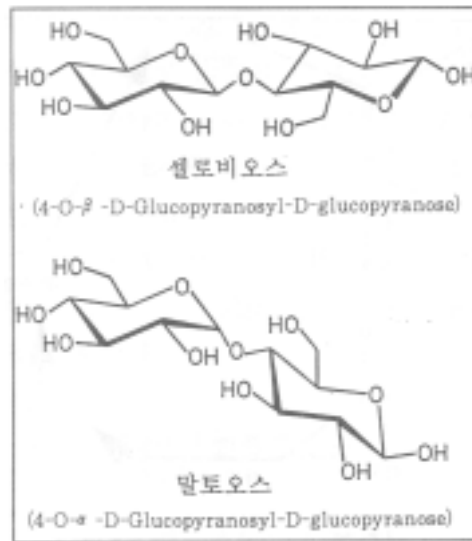
3. 셀룰로오스의 구조화학적 특징

셀룰로오스를 구성하고 있는 D-글루코피라노오스는 의자형의 입체배치가 에너지 면에서 가장 안정하고 또한 치환기의 결합이 축에 대해 수평방향에 위치하고있는 수가 많을수록 안정하다<그림 1>.



<그림 1> D-글루코피라노오스의 우선형 입체배치

이 D-글루코피라노오가 1, 4 결합된 이량체에는 β -1,4 결합한 셀로비오스 (celloiose)와 말토스(maltose)가 존재한다. 전자의 분자형태는 비교적 직선성과 평반형성을 보지하고 있는 것에 대하여 후자는 약간 구부러진 형태를 유지하고 있다<그림 2>.



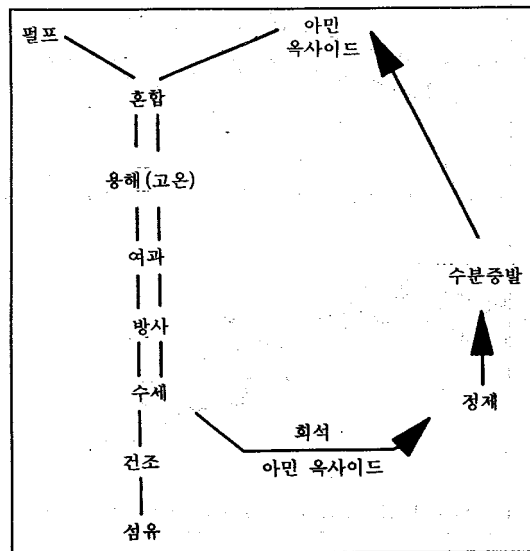
<그림 2> 셀로비오스와 말토오스의 분자형태

따라서 α-1,4 결합의 올리고당은 사이클로덱스트린(cyclodextrin)을 쉽게 형성한다는 것이 알려져 있지만 β-1,4결합한 환상의 올리고당은 아직 합성되어 있지 않다.

또한 β-1,4 결합의 셀룰로오스와 아밀로오스는 분자내 소결합의 위치가 다르다. 후술하는 바와 같이 셀룰로오스는 글로코피라노오스 고리가 에테르 결합으로 연결된 분자구조이므로 생각할 수 없을 정도로 높은 영률과 강직성을 나타내고 액정을 형성하지만 아밀로오스의 액정형성 가능성은 극히 낮다.

4. 유기용매계 재생셀룰로오스섬유 - 텐셀의 특징

최근 영국의 Courtaulds fiber사가 새로운 재생셀룰로오스섬유(텐셀)의 실용화에 성공하여 일본에서도 시판되고 있다. N-메틸 몰포린-N-옥사이드를 용매로 하여 여과한 후 아민옥사이드의 희박수용액에 방사하는 건습식법으로 제조하고 있다<그림 3>.



<그림 3> 텐셀의 제조과정

일반적인 습식법은 아니고 소위 에어 갭(all gap) 방식을 도입한 것이 특징이다.

여담이지만 면섬유는 어떻게 해서 습윤강도가 건조강도보다도 높을까? 이것은 셀룰로오스 구조에 관계되는 미해결문제의 하나라고 말할 수 있지만, 분자간수소결합의 밀도와 안정성에 기인하고 있는 것이 확실하다.

분자간수소결합의 문제에 관련해서 훌륭한 성과의 하나로 산부에 의하여 개발된 가성소오다수 용액에서의 셀룰로오스 용해와 재생셀룰로오스섬유의 제조기술이 있다. 이것은 포화수증기에 의한 가열팽화처리법을 이용하여 셀룰로오스의 분자간수소결합을 가급적 절단해서 셀룰로오스를 9.1%의 저농도 가성소오다수 용액에 잘 녹을 수 있게 한 것으로 부산물의 회수가 필요하지 않는 이점이 있다. 습식방사법 (산성응고법)으로 섬유를 제조하지만 가열팽화 처리에 의한 분자량의 저하를 피할 수 없는 것이 흠점이다.

텐셀이 섬유로서의 특징은 섬유의 단면이 비교적 엔형으로 <표 3>에 표시한 것과 같이 일반적인 레이온에 비하여 습윤강도의 저하가 그다지 없는 것이다. 분자간 수소결합으로 안정한 응집상태를 형성하면 셀룰로오스섬유의

습윤강도는 저하되지 않고 오히려 면섬유처럼 반대로 습윤강도가 건조강도보다도 높게 될 수 있을지도 모른다는 것을 시사하고 있다

실제로 응고육을 저산성으로 하여 응고를 지연시켜 연신과 배향에 의해 얻어지는 결정화도가 높은 레이온(슈퍼폴리노직)등도 습윤강도의 저하는 거의 볼 수가 없다. 그렇지만 재생섬유의 경우 분자의 배향도를 올리면 피브릴화가 쉽게 되는 것이 단점이다. 따라서 섬유특성에 따른 용도개발이 중요하다.

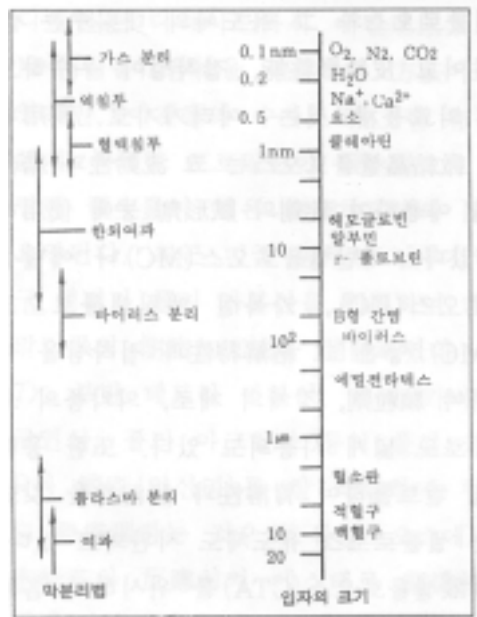
<표 3> 각종 셀룰로오스섬유의 섬유성능의 비교

	綿	텐 셀	普通 레이온	폴리노직	슈퍼폴리노직
强度(g/d)	2.3-2.7	4.3-4.8	2.0-2.5	3.8-4.1	7.2
濕潤强度(d)	2.9-3.4	3.9-4.3	1.1-1.7	2.1-2.4	7.0
伸度(%)	7-9	14-16	20-25	13-15	7-8
水膨潤度(%)	50	65	90	75	60
結晶化度(X線)(%)	0	50	40	45-50	50
重合度	2,800	460	300	450-650	750

5. 셀룰로오스 중공사

중공사는 보습성과 흡수성이 우수한 섬유로서 뿐만 아니라 그 특징을 살려서 분리막으로도 많이 이용되고 있다. 그 이유로서는 중공사는 내압성도 양호하고 중공사막 모듈(module)은 모듈 단위체적당의 막면적충전율이 다른 모듈과 비교하여 아주 높고 치밀한 장치를 만들고 있어서 실용상 큰 이점을 가지고 있기 때문이다.

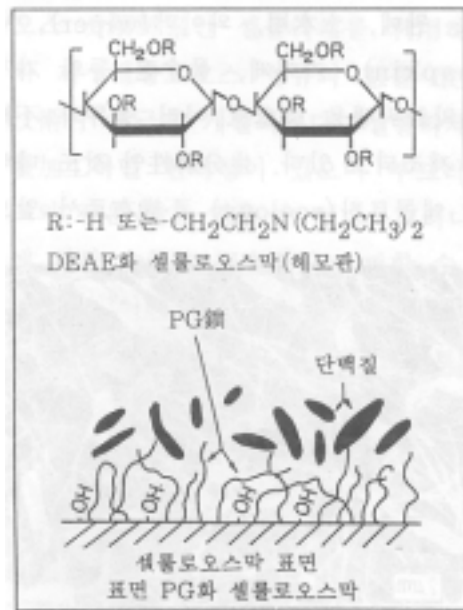
분리하는 대상도 수옹그스트롬(Å)에서 수마이크로미터(μm)의 입자까지 광범위하고 현재 해수담수화용 역침투막, 초순수용한외여과막, 가정용 정수기, 알콜 분리막 가스분리막, 혈액투질막, 혈장분리막 바이러스분리막 등으로 실용화되고 있는데 셀룰로오스의 막은 위에서 열거한 어떠한 분리법에도 광범위하게 이용되고 있다<그림 4>.



<그림 4> 막분리법과 분리된 입자의 크기와의 관계

이것은 성형성, 역학적 강도, 안전성등 분리막소재로 요구되는 성능을 구비하고있기 때문이다. 재생셀룰로오스막은 투과성이 우수하고 여과압에 견디는 습윤막강도를 가지고 있는 것은 물론 독성을 가지고 있지 않으므로 동암모니아법에 의한 재생셀룰로오스와 초산셀룰로오스로부터 만들어진 검화재생셀룰로오스로부터 만들어진 검화재생셀룰로오스막은 혈액투석막으로 많이 이용되고 있으며, 생체변화가 더욱더 적은 막으로 개량하는 것을 시도하고 있다. 최근에 개발된 막으로써 디에틸 아미노 에틸 셀룰로오스 중공사막이나 수용성 폴리에틸렌 글리콜의 표면을 그라프트(graft)화한 막, 불소계 폴리머(polymer)로 표면을 개질한 막 등이 있다<그림 5>.

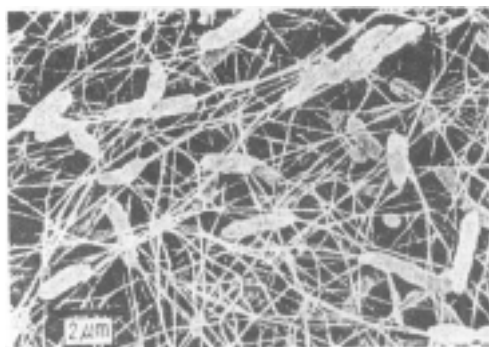
인공신장용 혈액투석막은 아니지만 혈액에서 B형간염 바이러스(HBV) 등의 병원성 바이러스를 여별 할 수 있는 재생셀룰로오스 중공사막도 여러가지 개발되고 있다. 이것은 미세공을 정교하게 제어하여 필요한 단백질만을 여과하고 바이러스는 여과되지 않게 한 것으로 셀룰로오스는 이와같이 비교적 쉽게 미세공을 조정할 수 있는 것이 특징이다.



<그림 5> 개질 셀룰로오스막

6. 박테리아 셀룰로오스

박테리아 셀룰로오스는 초산균의 일종인 아세트박터·아세티라고 하는 미생물이 만든 섬유이다. 얻을 수 있는 셀룰로오스섬유는 매우 가늘고<그림 6> 결정화도가 극히 높은 것이 특징이다. 이 특징을 살려서 열프레스로 가공한 시트는 음향진동판으로 시판되고 있다.



<그림 6> 굵은 덩어리는 균, 미세한 셀룰로오스섬유가 망목형으로 엉키어 있다.

현재는 연구가 진행되어 결정화 등도 자유롭게 변화시킬 수 있지만 고가이므로 이용은 한정되어 있다. 장내에는 셀룰로오스 합성유전자의 해석과 합성이 진척되어서 단백질공학과 유전자 변형기술을 구사하여 안정한 셀룰로오스 합성효소를 만들어 내고 시험관내(invitro)에서 셀룰로오스를 합성하기 위한 길을 열어 놓을 가능성을 지니고 있어 앞으로 연구성과가 기대되는 분야이다.

7. 부직포와 스폰지

부직포의 등장은 비교적 새롭지만 근년의 섬유산업을 활성화시킨 섬유재료의 하나로써 산업용소재로서 뿐만 아니라 생활용 자재로도 그 용도를 개발하고 있는 중이다. 셀룰로오스섬유는 흡수성, 보수성이 뛰어나고 아주 부드럽고 피부에 부작용이 없을 뿐 아니라 독성이 없는 것도 있어서 농업, 원예, 토목용, 와이퍼(wiper), 냅킨(napkin), 가아제, 물수건 등의 가정용, 의료위생용 등으로 여러 종류의 부직포가 제조되고 있다. 생분해성인 것도 다행이고 에콜로지(ecology) 부직포로서 앞으로 용도전개가 기대된다.

소재로는 레이온이 가장 많지만 면 그 자체를 젯 수류로 섬유를 상하좌우로 교차시킨 부직포와 뱀베르그나 유기용매계 Lyocell 등의 재생셀룰로오스를 원료로 한 것도 생산되고 있다. 환경에 아름답고 깨끗한 소재로서 앞으로 그 수요는 신장 될 것이 예상된다.

셀룰로오스 스폰지도 최근 주목 받고 있는 제품 중의 하나로 현재까지는 인공해면, 식기세척용, 의료용 등 용도는 제한되어 있지만 우레탄계와는 달라서 환경보전에 유익한 것을 무기로 하여 시장개척을 도모 하고 있다. 우레탄계에 비하여 가격이 높은 것이 문제이고 앞으로 고부가가치의 용도개발이 요구된다.

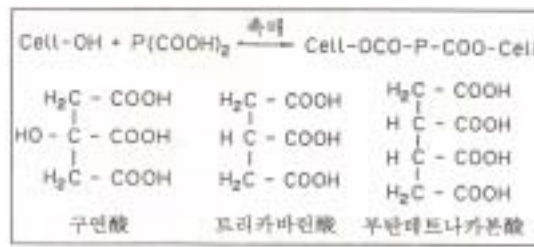
8. 셀룰로오스 유도체의 용도전개

셀룰로오스와 그 유도체의 대다수는 저독성이고 피막형성능, 접착성이 우수하므로 의료용재로서는 여러가지로 이용된다. 미결정 셀룰로오스는 그 유동성과 결합성을 이용하여 정제의 부형제 등에 사용하고 있다. 메틸셀룰로오스(MC)나 에틸셀룰로오스(EC), 카복실 메틸셀룰로오즈(CMC) 등은 그 용해특성과 접착성을 이용하여 과립제, 정제의 제조, 의약품의 코팅제로도 넓게 사용되고 있다. 또한 용해성을 컨트롤하여 위용성과 사용성을 갖고있는 셀룰로오스 유도체도 시판되고 있다. 삼초산셀룰로오스(CTA)를 위시하여 각종 셀룰로오스 유도체가 뛰어난 광학분할능력을 보유하고 있는 것이 보여서 다이셀 화학공업은 광학분할제 "Chiracell"을 시판하고 있다.

9. 면섬유의 기능가공

면섬유의 기능가공은 주름방지가공, 주름가공, 의마가공, 방염가공, 항균방취가공, 소취가공, 방향가공, 발수가공, 투습방수가공, 스트레치가공, 광택가공, 세라믹가공 등 여러가지 가공을 하고 있다. 원면의 단계에서 가공을 하고 있는 기능가공은 가성소오다에 의한 머세르화나 면섬유를 팽윤경화시키는 의마가공이 예전부터 연구되어 실용화되고 있지만 액체암모니아처리에 의한 방축가공도 최근에 일청방이 실용화하여 치수안정성, 주름방지성을 향상시킬 뿐아니라 태의 소프트에도 뛰어난 효과가 있는 것으로 보여 주목 받고 있다.

수지가공은 종내 디메틸을 에틸렌요소나 디메틸을 디하이드록시 에틸렌요소 등의 N-메틸올화합물을 가교하는 방법이 주류였지만, 이것들의 수지로 가공한 포는 인체에 유해한 포르말린이 발생하므로 포르말린 발생량이 적은 수지가공법의 개발이 요망된다. 최근 미국 농무성 남부지역 연구 센터가 폴리 카본산을 이용하여 비포르말린계의 수지가공법을 개발하였다 <그림7>.



<그림 7> 폴리카본산에 의한 워시앤웨어 가공

부탄 테트라 카본산, 트리 카바린산, 구연산, 폴리 아크릴산 등의 폴리 카본산 P와 촉매(인산염)를 잘 배합하여 침지하고 열처리하는 것으로 셀룰로오스에 있는 수산기와 반응시켜 에스테르 가교결합을 시키는 방법이다.

일동방은 인산아미드계 화합물을 이용한 비포름알데히드 방축가공법 단락을 개발하고 있다. 한편 동양방에서는 봉제가 끝난 의복에 포르말린가스를 반응시키는 VP가공법을 개발해서 예전의 수지가공에 비해 수축이나 주름을 강력하게 방지함과 동시에 봉제 후 가공을 하기 때문에 다림질을 하지 않아도 원래 상태의 형상을 유지하게 하는 것이다. 또 미반응 포르말린양도 문제가 되는 양이 아니라고 보고되고 있다.

폴리에스테르 등의 합성섬유를 산, 알칼리로 감량가공하여 직물의 태를 개량하는 것은 광범위하게 진행되고 있지만, 셀룰로오스 분해효소인 셀룰라제를 이용하여 면과 재생셀룰로오스 섬유의 태를 개량하는 기술이 최근에 개발되었다. 셀룰라제로 감량가공하면 탄력성이 있으며 부드러운 실크와 같은 태를 얻을 수 있다. 그러나 감량에 의한 역학적 강도저하는 피할 수 없다. 그래서 "어떤 방법으로 강도저하를 억제하는 태를 개량할까"가 중요한 포인트이므로 유용한 셀룰라제의 개발과 동시에 처리조건 등에 대한 연구를 활발히 하고 있다.

10. 장래의 가능성

가. 분해성 플라스틱

셀룰로오스는 본래 자연에서 얻어지는 생분해성 재료이다 그러나 전분이나 키토산 등에 비해서 분해성 플라스틱으로의 이용에 관한 연구는 매우 적다. 셀룰로오스를 화학수식으로써 유도체로 변환하면 셀룰라제 등의 분해효소는 이미 기질로서 인식되지 않기 때문에 셀룰로오스의 분해성이 전분이나 키토산 등에 비해서 낮다. 역학적인 성질을 손상시키지 않고 분해성을 부여하기 위해서는 새로운 연구가 필요하지만 흥미 있는 연구과제의 하나임은 틀림없다.

나. 슈퍼 섬유

앞에서 서술한 바와 같이 천연셀룰로오스(I형)와 재생셀룰로오스(II형)는 모두 글루코피라노오스 고리가 에테르 단일결합으로 연결된 분자이기 때문에 상상할 수 없을 정도로 높은 결정탄성률을 나타낸다<표 4>.

<표 4> 셀룰로오스의 결정탄성률

天然셀룰로오스 (I型)	120~140 GPa
再生셀룰로오스 (II型)	90~112 GPa

이것은 분자쇄내의 수소결합 때문으로 만약 이 수소결합을 절단하면 영율은 1/2이하까지 저하된다는 사실이 이론적인 계산에 의해서 밝혀지고 있다. 사실 천연셀룰로오스섬유 중에는 <표 5>에서 알 수 있는 것처럼 매우 높은 탄성률을 가지는 것도 존재한다.

재생셀룰로오스와는 결정구조는 다르지만 결정화도 중합도와 함께 분자내, 분자간 수소결합을 제어하면 고탄성률의 재생셀룰로오스 섬유의 제조가 가능하다는 것을 보이고 있다. 이와 같은 강력 레이온을 만들려는 시험은 셀룰로오스가 라이오토로픽 액정을 형성하는 것이 보여진 이내로 많은 연구가 진행되었고, 이미 2.5 Gpa(17g/d)의 강도와 59Gpa(17g/d)의 탄성률을 가진 섬

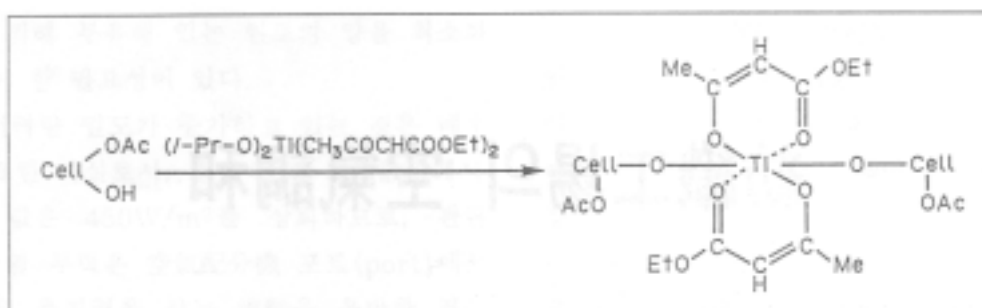
유까지는 달성되었다. 또한 재생셀룰로오스에는 없지만 앞에서 서술한 박테리아 셀룰로오스를 핫 프레스(105°C)로 형성시킨 필름은 최고 300Gpa과 높은 영률을 나타낸다는 사실이 보고되어있다.

<표 5> 천연셀룰로오스섬유와 비스코스의 탄성율 비교

名 稱	彈性率(GPa)
닥나무, 삼지닥나무	~80
亞 麻	80~100
라 미	50~70
비 스 코 스 (乾)	11~12
(濕)	1~1.5
銅 鐵	200~210
알 루 미 늬	~70

다. 셀룰로오스-금속복합체

셀룰로오스와 금속이온의 착체형성을 이용한 예로서는 옛날부터 섬도가 가는 초산셀룰로오스섬유(CA)를 제조하기 위한 응용 예가 있다. 즉 CA농도를 낮게 하는 것에 의한 방사원액(dope) 점도의 저하를 방지하기 위해서 CA의 아세톤 용액에 Ti-아세트 아세테이트(0.2%)를 첨가해서 킬레이트 가교를 도입하여 방사한다<그림 8>.



<그림 8> CA-Ti 착체의 구조

최근에는 Hwang 등은 Ru를 도입시킨CA막은 H₂와 CO의 혼합가스에서 H₂

를 고순도로 분리하기에 유효한 것이고, Rh나 Pd 착체를 도입시킨 CA막은 C_2H_4 의 수소첨가나 CO의 산화에 대해서 높은 촉매기능을 나타낸다는 사실을 밝히고 있다. 또한 셀룰로오스 유도체의 독성이 낮은 것에 착안하여 카복실 메틸셀룰로오스(CMC)에 Pd를 고정시켜서 식품공업에 있어서 불포화지방산의 접착환원용 촉매로서의 이용도 시도하고 있다.

Pestaka는 알칼리셀룰로오스 (Cell-ONa)의 나트륨을 은, 수은(II), 철(III)로 치환한 셀룰로오스 금속유도체를 합성하여 도입한 금속이온의 기능응용을 검토하고 있다. 착체는 아니지만 주석을 도입한 유도체는 우수한 항균성을 보유하고 있는 것으로 보고되어 있다.

셀룰로오스-금속이온 복합체의 계에 대해서는 마그네마이트($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)나 마그네타이트(Fe_3O_4) 등의 자기안료를 도입한 자성지의 제조에 대한 연구나 BaSO_4 의 X선 흡수능을 이용하여 BaSO_4 를 함유한 셀룰로오스섬유를 조제하고 그것을 의약분야에 응용한 것 등이 보고되고 있다.

셀룰로오스와 금속이온을 조합시킨 복합체는 자성지를 제외하면 아직 뚜렷한 성과는 없지만 앞으로 흥미 있는 응용연구 분야의 하나가 될 것으로 사료된다.