CLEAN TECHNOLOGY, June 2005. 11(2) pp. 105~116

Carboxymethylcellulose 제조공정을 이용한 상온에서의 수용성 섬유에 관한 연구

송호준, 최영민, 박진원†

수원대학교 환경공학과, 금호피엔비화학(주)*

(접수일자 : 2005. 4. 7 / 채택일자 : 2005. 5. 24)

A Study on the Water-soluble Fiber at the Room Temperature using Carboxymethylcellulose(CMC) Synthesis

Ho-Jun Song, Youngmin Choi, Jin-Won Park†

Department of Chemical Engineering, Yonsei University, 134, Shinchon-dong, Seodaemun-gu, Seoul 120-749, Korea

요 약

본 연구는 NaOH 용액에 의한 머서화(mercerization) 반응과 모노클로로아세트산에 의한 에테르화 반응에 의해 carboxymethylcellulose(CMC)를 제조하고 각 제조단계에서의 반응시간, 시약 농도, 온도 등을 변수로 설정하여 결과물에 대한 영향을 고찰하였다. 제조된 샘플을 용해도와 카르복실기의 치환도를 통해 분석하였으며 부직포로서의 응용을 위해 제조된 수용성 섬유의 인장강도를 알아보았다. 섬유의 표면 변화는 SEM(scanning electron microscope) 사진을 통해 알아보았다. 제조된 섬유는 30분 이내에 80% 이상 용해되었으며 반응시간이나 반응 온도보다 시약의 농도에 의한 영향이 더욱 컸다. 또한 용해도가 80% 이상이었던 시편은 0.6 ~ 0.7의 치환도를 보였으며 모노클로로아세트산의 농도의 영향이 가장 크며 용해도가 증가할수록 치환도가 증가하는 경향을 보였다.

Abstract : Carboxymethylcellulose(CMC) which is water soluble at room temperature was manufactured from the cellulose material in this study. Experimental parameters were reaction temperature, time and concentration of NaOH and monochloroacetic acid. CMC was tested for solubility, degree of substitution(D.S.) and tensile strength. The surface structure of CMC fiber was tested using scanning electron microscope(SEM). CMC manufactured from viscose rayon was affected by the chemical concentration rather than the reaction time and temperature. Also, degree of substitution is closely related to the solubility of the CMC.

Key words : Carboxymethylcellulose, Cellulose, Viscose rayon, Mercerization, Etherification, Degree of substitution

† Corresponding author : jwpark@yosnei.ac.kr

1. 서 론

셀룰로오스는 바이오매스 자원 중 지구상에 가장 많이 존재하며, 오래 전부터 종이, 의류 및 셀룰로오스 유도체의 제조 등 수 많은 부문에서 이용되어왔으나, 세계 2차 대전 이후 합성 고분자 공업의 발달에 따라 침체상태에 있었다. 그러나 근래에 유한자원인 화석자원 즉 석유, 석탄을 대체하며 영속적으로 재생산 가능한 자원으로서 다시 각광을 받기 시작하였다[1].

1988년 일본에서 개최된 Cellucon Conference에서는 셀룰로오스에 대한 재료과학적 재접근으로서 셀룰로오스의 구조, 박테리아 셀룰로오스 생산, 유도체 생산기술, 유도체의 구조와 물성 분석, 유도체의 액정 특성, 박막(membrane) 제조, 생리활성 기능화를 위한 정밀 분석과 해석을 재시도한 연구결과들이 발표되었다. 또한 이미 알려진 고장력의 탄소섬유가 처음 레이온으로 제조되었고, 인공 신장이나 정수 박막에 아세틸셀룰로오스가 이용되었으며, 화학성분, 특히 의약성분의 흡착이나 조제에 아비셀이 응용되는 등 다양한 분야에서 셀룰로오스가 산업화되었으며, 셀룰로오스가 고기능성 화학구조를 갖도록 화학적으로 설계하는 엔지니어링이 일반화되고 있다[2].

셀룰로오스는 일반 합성고분자와는 달리 직접 용해하는 용매가 없어 쉽게 가공하거나 변형하기 어렵다. 따라서 셀룰로오스 고분자를 저온에서 성형하거나 방사하여 섬유로 만들 수 없다[2]. 이러한 점에서 최근에 셀룰로오스를 용해할 수 있는 용매에 대한 연구가 많이 이루어지고 있다. 그러나 셀룰로오스를 용해하여 제품을 만드는 것이 같은 목적으로 사용하기 위하여 다른 제품을 이용하는 것에 비하여 경제적으로 유리하여야 한다는 점과 셀룰로오스 용제가 대부분 취급에 위험성이 있고 공해를 유발한다는 점을 감안해야하므로 셀룰로오스를 이용하는데 있어 환경문제가 적고 경제적으로 유리한 방법으로 셀룰로오스를 이용하기 위한 방법을 강구해야한다[3].

과거 셀룰로오스용 용매가 발견되지 않았던 시절에도 셀룰로오스의 가장 중요한 특징 중 하나인 간단한 화학적 수식에 의하여 유도체로 전환하여 셀룰로오스 자체의 물성을 변하게 하는 연구가 활발하게 이루어졌다. 100여 년 전에 개발된 질산셀룰로오스는 각종 화약제조에 이용되고 있으며 질화도가 낮은 셀룰로이드는 안경테와 같은 플라스틱이나 락카 제조에 이용되고 있다. 또한 초산셀룰로오스는 아세테이트 섬유나 각종 필름과 플라스틱 제조에 이용되며, 셀룰로오스 크산테이트를 제조한 후 치환기를 분리하여 셀룰로오스를 재생한 비스코스 레이온은 방직용 섬유나 셀로판필름 제조에 이용된다. 그리고 최근에는 셀룰로오스 고분자에 기능성을 부여하는 셀룰로오스 유도체 제조가 대부분이며, 셀룰로오스 에테르(ether)나 할로겐화 셀룰로오스를 제조한 후 할로겐을 치환하여 탄소-탄소결합을 유도하는 연구가 많이 이루어지고 있다. 또한 수용성 셀룰로오스와 하이드로겔(hydrogel)에 관한 연구가 이루어졌다. 일반적으로 고흡수성 고분자는 목면이나 스폰지보다 단위 무게 당 흡수율이 수십 내지 수백 배 되는 고분자로서 수용성 고분자인 알진산, 폴리비닐알콜, 폴리아크릴산 소다, 폴리에틸렌 옥사이드, 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 메틸셀룰로오스(MC) 등을 화학적으로 가교 결합시켜 3차원 구조로 만든 하이드로겔이며 셀룰로오스에서는 주로 CMC, MC 등이 이용된다.

수용성 고분자는 섬유사이징제, 종이 사이징제, 식품의 착향제, 화장품의 유화제, 보습제, 의약품의 분산제, 서화용의 먹물 분산제, 도료에 이용되며 셀룰로오스 유도체의 수용성은 치환도 뿐만 아니라 글루코스 단위들과 셀룰로오스 체인에 따른 치환기 분포에 많이 의존한다는 것이 잘 알려져 있다[4].

김병석 등[1]은 폐면섬유를 화학적 전처리 없이 고치환도 CMC 제조에 대한 조건을 중점적으로 검토하였고 오정수 등[5]은 재생펄프를 Green[6]의 방법을 이용하여 기존의 종이제조 대신 산업적인 가치가 매우 높은 CMC를 직접 제조하는 연구를 하였으며 결과적으로 재생펄프의 탈묵공정이 CMC제조공정의 전처리 공정과 잘 일치하고 높은 치환도를 나타내므로 경제적으로 CMC를 제조할 가능성이 매우 높다고 보고하였다. 안원영 등[7-8]은 α-셀룰로오스를 50℃의 온도에서 1N 염산으로 가수분해하여 수화셀룰로오스로 만든 후 GPC(gel permeation chromatography)를 통

해 분자량 특성을 조사하였고, 이 수화셀룰로오스로 이소프로필알콜을 용매로 하는 용매법으로 CMC를 제조하였다. 이미식[9]은 비스코스 레이온을 카르복시메틸화하여 CMC 섬유내의 양이온이 섬유의 흡습성과 인장 성질에 미치는 영향에 대하여 보고하였다.

J. Kötz 등[10]은 전기화학적 데이터에 연계하여 비전통적인 방법에 의해 합성된 CMC 샘플에 대한 특징과 CMC의 특별한 형태에 대한 새로운 응용분야를 개척할 수 있는 몇 가지 콜로이드 특징을 연구하였다. Racz와 Borsa[11]는 카르복시메틸화 동안 적용된 다양한 변수에 의해 얻어진 광범위한 자료들에서 다른 카르복실 함량의 셀룰로오스 섬유의 팽윤(swelling)현상에 대하여 조사하였고 NaOH의 농도가 반응변수들 사이에서 지배적인 요인으로 작용한다는 것을 보고하였다. Isogai[12]는 NaOH 수용액에 용해된 셀룰로오스의 NMR(nuclear magnetic resonance) 분석에 대하여 연구하였으며 Racz 등[13]은 부분적으로 카르복시메틸화된 면섬유를 사용하여 NaOH와 모노클로로아세트산의 농도 그리고 반응시간을 반응변수로 하여 그 영향에 대해 보고하였다.

본 연구는 오늘날 매우 광범위하게 이용되고 있는 부직포의 제조에 관한 연구이다. 부직포는 합성섬유 또는 천연섬유 형태로 제조되고 있다. 그러나 합성섬유는 여러 가지 환경오염을 야기하고 있으며 천연섬유도 재활용하기 어렵고 자발적으로 분해되지 않아 처리 시 환경오염을 일으키고 있는 실정이다. 따라서 완전 분해가 쉽고 빨리 이루어진다면 이러한 문제를 쉽게 해결 할 수 있으므로 수용성 부직포가 개발되었다. 그러나 현재 상품화된 수용성부직포는 95℃ 이상의 고온욕 처리에 의해 물에 녹일 수 있는 폴리비닐알콜 스테이플 단섬유(PVA)로 제조된 부직포로서 자수용 기포 등 일부 산업에서만 이용이 가능하며 자수용 기포로 PVA 부직포를 이용 시 자수제품의 원가가 높아지며 고온욕 처리 과정 중 제품에 손상이 생기는 단점이 있다. 본 연구에서는 이러한 부직포의 단점을 보완하기 위해 셀룰로오스 재생섬유인 비스코스 레이온을 carboxymethylcellulose 성분의 저온에서 물에 녹는 수용성 부직포를 개발하여 자수용 기포 및 일반 부직포가 이용되고 있는 다양한 산업과 생활에 응용하기 위한 연구로서 셀룰로오스 성분의 비스코스 레이온을 머서화 반응과 에테르화 반응의 시간, 온도, 농도를 변수로 결정하여 카르복시메틸셀룰로오스(CMC)를 제조하고 제조된 CMC의 상온에서 물에 대한 용해 특성과 카르복실기의 치환도를 도출하여 비교하였으며, 섬유의 물리적 특성을 나타내는데 널리 사용되는 인장성질의 변화를 살펴보았다.

2. 실험재료 및 실험방법

2.1. 실험재료

본 실험에 사용된 재생셀룰로오스 섬유는 (주)텍스테크에서 제공한 일반 비스코스레이온이며 머서화 반응에 사용된 NaOH는 Duksan Pure Chemical사, 에테르화 반응에 사용된 monochloroacetic acid($CH_2ClCOOH$)는 Yakuri Pure Chemicals사의 제품을 사용하였다. 그리고 모든 용매는 Duksan Pure Chemical사의 에탄올을 사용하였다.

2.2. CMC 제조 및 수용성 실험

비스코스레이온 시편을 삼각플라스크 속의 NaOH 수용액과 에탄올의 혼합용액에 담구고 항온조에서 머서화하여 CMC를 제조하였다. 머서화 반응이 끝난 후 다시 모노클로로아세트산 용액을 첨가하여 항온조건에서 에테르화한다. 에테르화 반응이 끝난 시편을 에탄올에 의해 희석된 염산용액에 세척 · 중화하였으며, 세척 · 중화 후 70℃의 건조기에서 15분~30분 동안 건조하였다. Fig. 1에 이상의 실험과정을 도식화하였다.

건조된 시편 0.5g을 100㎖의 물에 넣어 60 RPM(rotations per minute)으로 교반한 후 여과지로 여과하여 질량을 측정하며 이로써 용해도 값을 구했다.

$$Solubility(\%) = \left(\frac{M-R}{M}\right)\times 100$$

M : mass(g) of manufactured CMC sample

R : mass(g) of insoluble sample

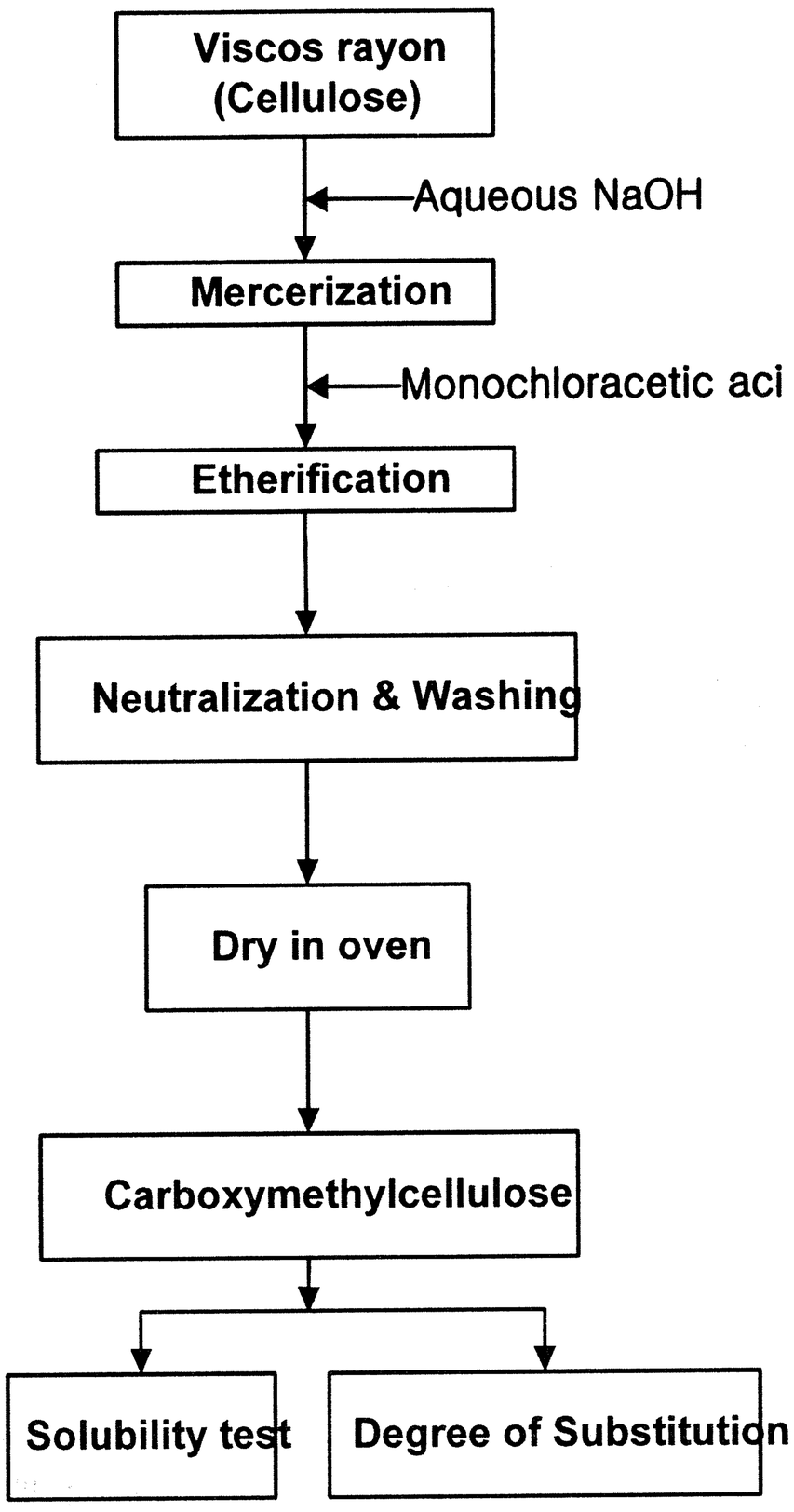


Fig. 1. Schematic diagram of the experiment.

본 실험의 변수로서 머서화 공정의 반응시간은 0~240분으로 초기 30분은 5분 간격으로 30분 이후부터는 30분 간격을 두고 실험하였고, 에테르화 공정의 반응시간은 0~150분으로 초기 30분은 5분 간격으로 30분 이후부터는 30분 간격으로 실험하였다. 반응온도는 머서화 공정과 에테르화 공정에서 상온, 35℃, 50℃, 60℃, 75℃에서 실험하였다. 머서화 공정에서는 NaOH의 농도를 5%, 10%, 20%, 30%, 40%, 50%의 조건으로 실험하였고, NaOH의 양에 따른 에탄올 투입량을 변화시켜 실험을 하였으며 에테르화 공정에서는 머서화 공정에서 최적 조건으로 결정한 NaOH의 농도 및 투입량에 따라 모노클로로아세트산의 농도를 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30%로 제조하여 반응을 시켜 보았다.

2.3. 치환도 측정

치환도(D.S.; degree of substitution)의 측정은 Green[6]의 방법에 따라 2g의 시료를 500㎖ 삼각플라스크에 넣고 100℃에서 1시간동안 건조하였다. 건조 전후의 질량을 측정하여 시료의 수분 함량을 측정한 후 삼각플라스크에서 70% 메탄올 15㎖와 함께 혼합한다. 혼합물을 수 분간 방치한 후 증류수 200㎖와 0.5 N NaOH용액 50㎖를 추가한다. 혼합용액을 시료가 용해될 때까지 3~5시간동안 교반한 후 혼합용액을 페놀프탈레인 종말점에 의해 0.4 N 염산으로 역적정하였다.

$$D.S. = \frac{0.162 \times A}{1 - 0.058 \times A}$$

$$where,\ A = \frac{(ml\ \ of\ \ NaOH \times nomality) - (ml\ \ of\ \ HCl \times normality)}{grams\ \ of\ \ sample}$$

$$= milliequivalents\ \ of\ \ total\ \ carboxyl\ \ groups\ \ per\ \ gram\ \ of\ \ sample$$

2.4. 수용성 섬유의 인장강도 측정

인장강도란 직물의 인장, 즉 잡아당기는 힘을 견디는 능력으로 직물이 절단될 때의 하중이다. 신도는 옷감의 원래 길이에 대해 절단될 때까지 늘어진 길이를 백분율로 나타낸 것이다. Fig. 2에 여러 가지 직물의 인장강도와 신도를 도식화하여 비교하였다.

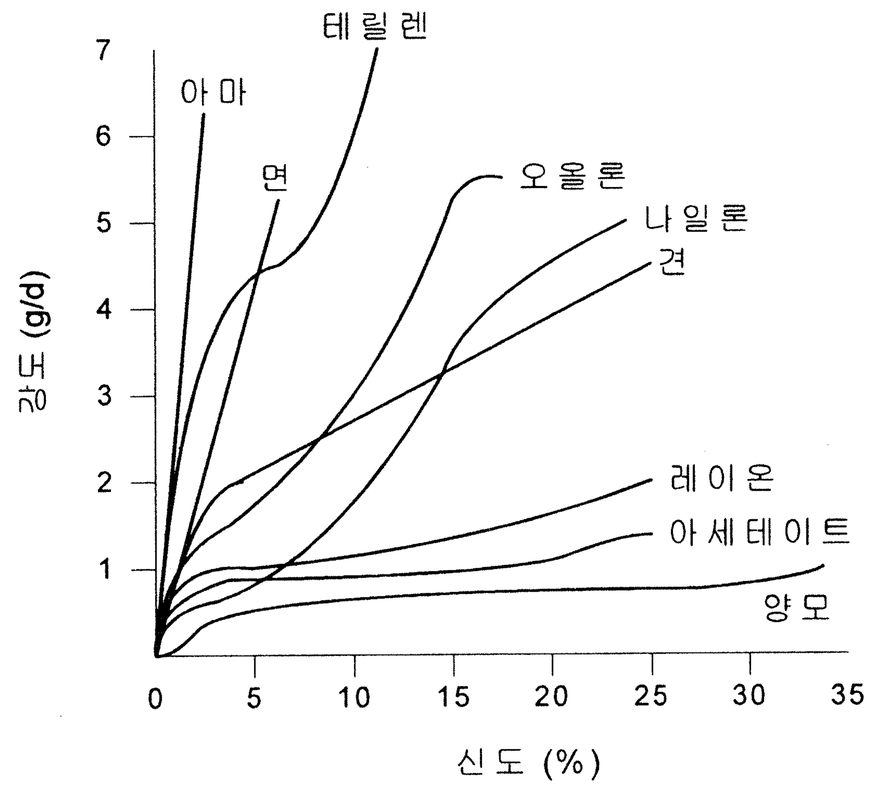


Fig. 2. Tensile strength-elongation curve of various textiles.

직물상태 섬유의 인장성질을 측정할 수 있는 기기는 시료를 인장시키는 방법에 따라 정속인하식(CRT; constant rate of traverse), 정속인장식(CRE; constant rate of extension), 정속하중식(CRL; constant rate of loading)의 세 가지가 있다[14]. 본 실험에서 기기의 하부 클램프는 일정한 속도(200㎜/min)로 아래로 움직이면서 직물을 신장시키고, 이때 상부 클램프에 힘이 미쳐서 스케일 지시침이 직물의 인장강도를 나타내는 정속인하식기기(CRT)로 James H. Heal & Co. Ltd. (England) 인장강도 측정기를 사용하였으며 Fig. 3에 이를 도식화하였다.

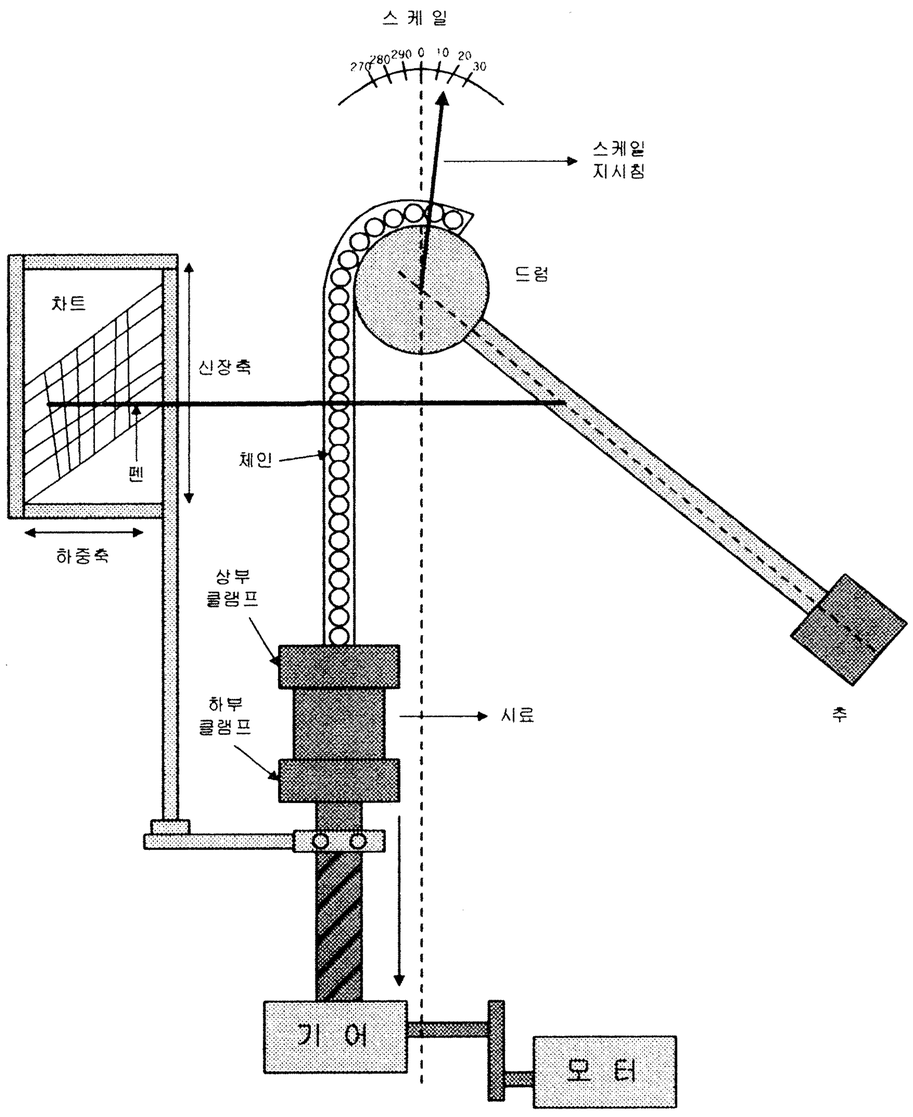


Fig. 3. Schematics of constant rate of traverse(CRT).

직물의 인장강도와 신도의 시험방법은 시험편의 형태에 따라 래블 스트립법(ravelled strip method), 컷 스트립법(cut strip method), 그래브법(grab method)이 있는데 본 실험에서는 그래브법(KS K 0520)을 따라 실험하였다.

시편을 MD(machine direction)와 CD(cross direction) 방향으로 5㎝ × 20㎝ 크기로 각각 3개씩의 시편을 준비하였다. 시편은 직물의 양변과 중심에서 채취 하였다. 준비된 시편을 그래브법에 의한 직물용 클램프에 물리고 200㎜/min의 인장속도로 인장시험기를 작동시켜 인장강도와 신도를 결정하였다. 인장강도는 얻어진 하중-신장 곡선에서 가장 높은 절단점에서의 하중을 kgf 단위로 소수점 이하 한자리까지 취하여 측정되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 용해도와 치환도

3.1.1. 머서화(mercerization)

머서화 반응은 셀룰로오스가 NaOH에 의해 알칼리 셀룰로오스가 되는 반응으로서 NaOH는 셀룰로오스 성분의 섬유를 팽윤시키는 팽윤제의 역할을 하며 머서화 반응 시에 헤미셀룰로오스가 NaOH 용액에 용해되면서 갈색의 액이 만들어지는 것을 관찰할 수 있었으며 이 공정은 셀룰로오스 펄프를 원료로 하여 본 연구의 원료인 비스코스레이온을 제조하는 공정에서도 볼 수 있다. 머서화 반응에서는 먼저 반응시간의 영향에 관하여 알아보았고 다음으로 NaOH 농도 변화, 사용된 NaOH 수용액의 양과 사용된 monochloroacetic acid(MCA) 용액 양의 비율에 따른 결과를 알아보고 반응온도에 대하여 실험하였다.

먼저 머서화 반응시간에 대한 영향에 대한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 머서화 반응시간에 대한 결과를 보면 5분 정도에서는 낮은 용해도를 보였으나 10분 이상 반응 시킨 CMC 섬유의 용해도는 장시간 반응 시킨 생성물이 좀 더 용해되는 것처럼 보이지만 그 차이는 미량이었으며 대부분 90% 이상의 용해도를 나타냈다. 치환도는 0.62 ~ 0.65로 큰 변화를 보이지 않았다.

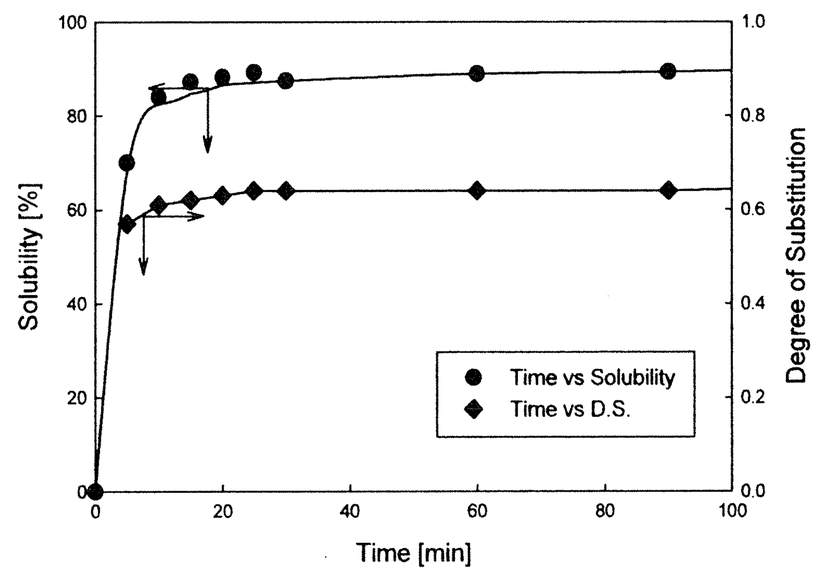


Fig. 4. Effect of the reaction time in mercerization.

NaOH의 농도 변화에 따른 영향을 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에서 나타난 바와 같이 농도가 증가할수록 더욱 잘 용해되는 것을 볼 수 있었다. 이것은 NaOH의 농도 20% 미만에서는 섬유의 팽윤이 잘 일어나지 않으나 20% 이상에서 섬유의 팽윤이 일어나며 30%에서 최대 팽윤에 도달 하는 것으로 사료된다. 그러나 50% 이상에서는 다시 감소하는 경향을 보였는데 그 이유는 알칼리 용액의 농도를 높여도 처리온도에 따라서 완전 머서화가 불가능하기 때문이라고 사료 된다. 치환도 역시 팽윤이 시작되는 20% 이상에서는 0.6 ~ 0.65 사이의 값을 보이며 변화를 보이지 않았다.

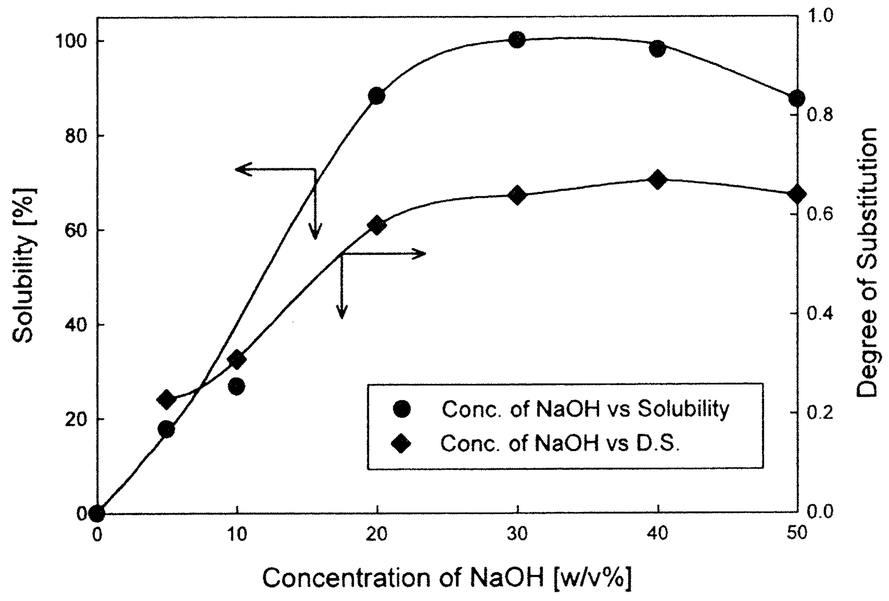


Fig. 5. Effect of the concentration of NaOH in mercerization.

Fig. 6은 머서화 반응에서 40% NaOH의 양을 6㎖로 고정하고 에탄올을 용매로 사용한 25% MCA 용액의 첨가량을 변화시킨 결과이다. Fig. 6에서와 같이 MCA의 양이 많아질수록 더 잘 용해되는 것을 알 수 있으며 8㎖까지는 용해도의 급격한 증가를 볼 수 있으나 8㎖에서 12㎖ 사이에서는 용해도의 변화가 적었다. 그리고 10㎖와 12㎖ 간 실험에서는 에테르화 반응과정 중 생성물이 산에 의해 손상된 것이 관찰되었다. 따라서 40% NaOH 6㎖에 대한 MCA의 최적의 첨가량은 8㎖라고 할 수 있겠다. 이 실험에서 치환도는 MCA 용액의 투입량 증가에 따라 선형으로 증가되는 것을 알 수 있다. 그리고 셀룰로오스 섬유가 완전 머서화 영역에서 반응 알칼리 셀룰로오스가 되면 MCA의 양 또는 농도에 따라서 치환도 조절이 가능하다는 것을 알 수 있었다.

머서화 반응에 대한 실험에서 마지막으로 반응온도에 의한 영향을 알아보았으며 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 머서화 반응에서는 상온에서부터 70℃까지의 온도 범위에서 실험하였는데 머서화 공정에서는 약 45℃에서 반응한 생성물이 잘 용해되지만 다른 온도 범위의 생성물과 큰 차이를 보이지는 않았고 치환도 역시 0.6 ~ 0.62의 협소한 범위의 값을 나타내었다.

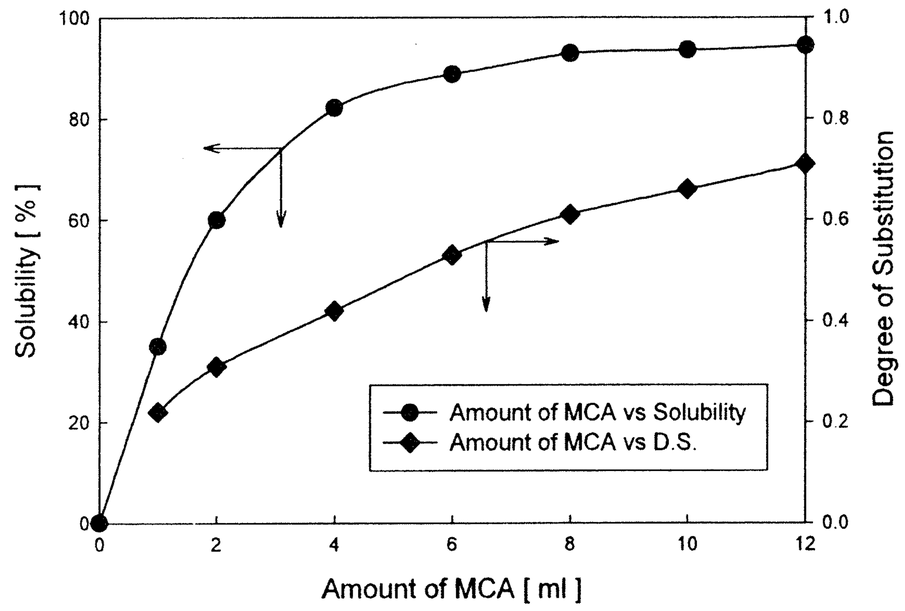


Fig. 6. Effect of the amount of MCA in 6㎖ NaOH solution.

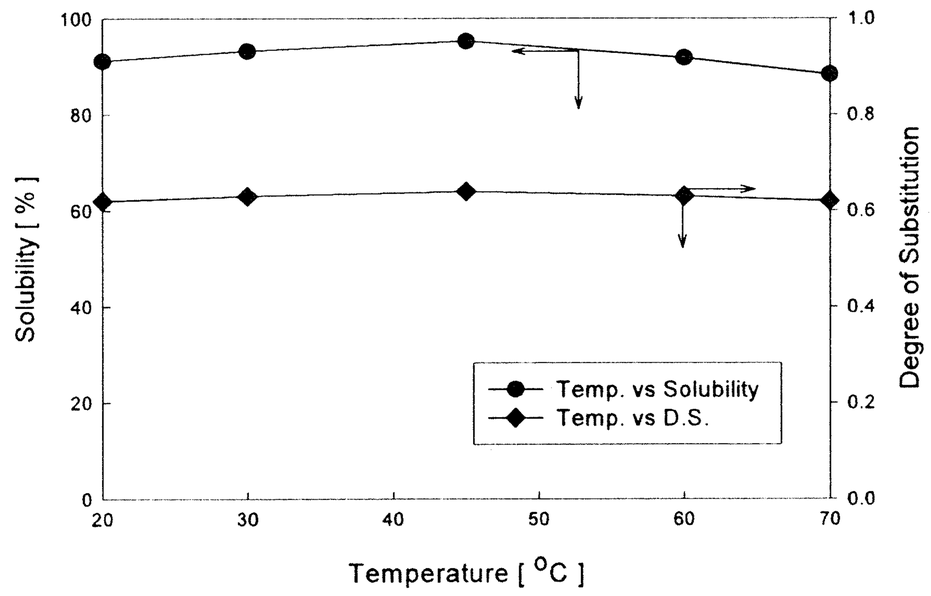


Fig. 7. Effect of the temperature in mercerization.

3.1.2. 에테르화(etherification)

에테르화 반응은 알칼리 셀룰로오스에 monochloroacetic acid(MCA)를 침적시킴으로 이뤄지며 과잉의 알칼리 상태에서만 반응이 일어난다. 에테르화 반응에서 영향을 미치는 인자는 머서화 반응에서와 같이 반응온도, MCA의 농도, 반응시간으로 정하였고 이에 따른 결과를 Fig. 8 ~ Fig. 10에 나타내었다.

Fig. 8은 에테르화 반응의 시간에 따른 영향을 나타

낸 결과이다. Fig. 8에서 반응시간이 길수록 생성물이 더 잘 용해되는 것을 알 수 있다. 반응시간이 1시간이 경과하면 용해도의 차이가 거의 없었다. 용해도가 높은 생성물의 치환도는 0.58 ~ 0.65로 큰 변화가 없었으나 반응 초기의 생성물은 용해도와 치환도 모두 낮은 결과를 나타내었다.

MCA 용액의 농도에 따른 영향을 Fig. 9에 나타내었다. Fig. 9에서 MCA의 농도 증가에 따라 용해도가 다소 급격히 증가하는 것을 알 수 있으며 15% 이상의 농도에서는 그 변화가 적었다. 치환도 역시 같은 경향을 보이며 90% 이상의 용해도 영역에서는 약 0.62의 치환도를 가진다.

에테르화 반응온도에 관한 실험은 머서화 반응에서와 같이 상온에서부터 70℃의 온도영역에서 수행하였고 그 결과를 Fig. 10에 나타내었다. 머서화 반응에서 온도조건은 반응에 크게 영향을 미치지 않았으나 에테르화 반응에서는 저온보다는 50℃ 이상의 고온조건에서 반응한 생성물의 용해도가 더욱 높았다. 저온 반응의 생성물의 용해도가 낮은 것은 머서화 반응이 끝난 반응기에 MCA 용액을 첨가하면 용액에서 재결정이 일어나는데 이로 인해 에테르화 반응이 잘 일어나지 않았기 때문이라고 사료된다. 치환도 역시 용해도와 같은 경향을 나타내고 있다.

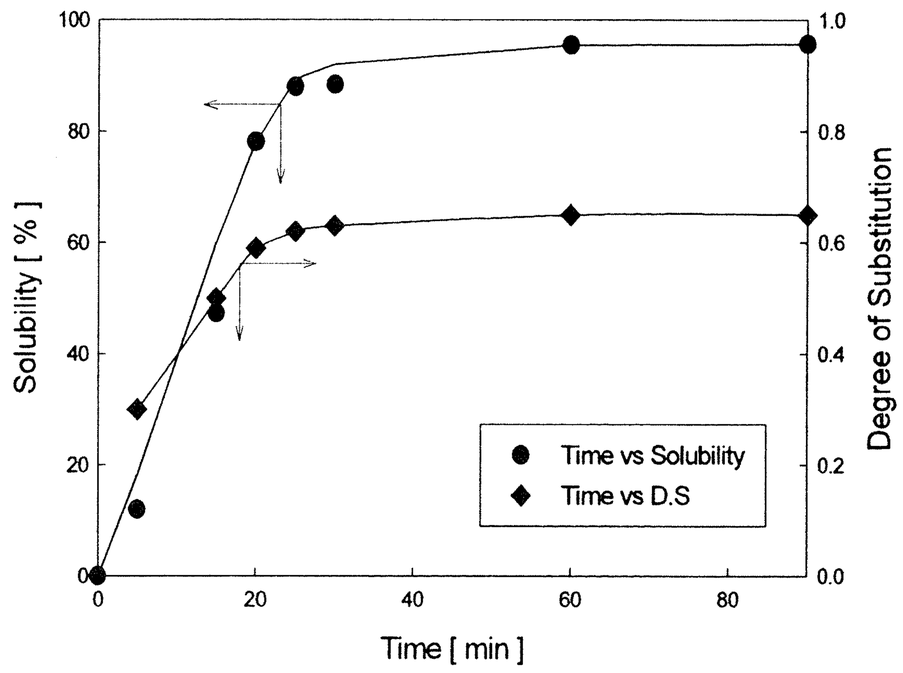


Fig. 8. Effect of the reaction time in etherification.

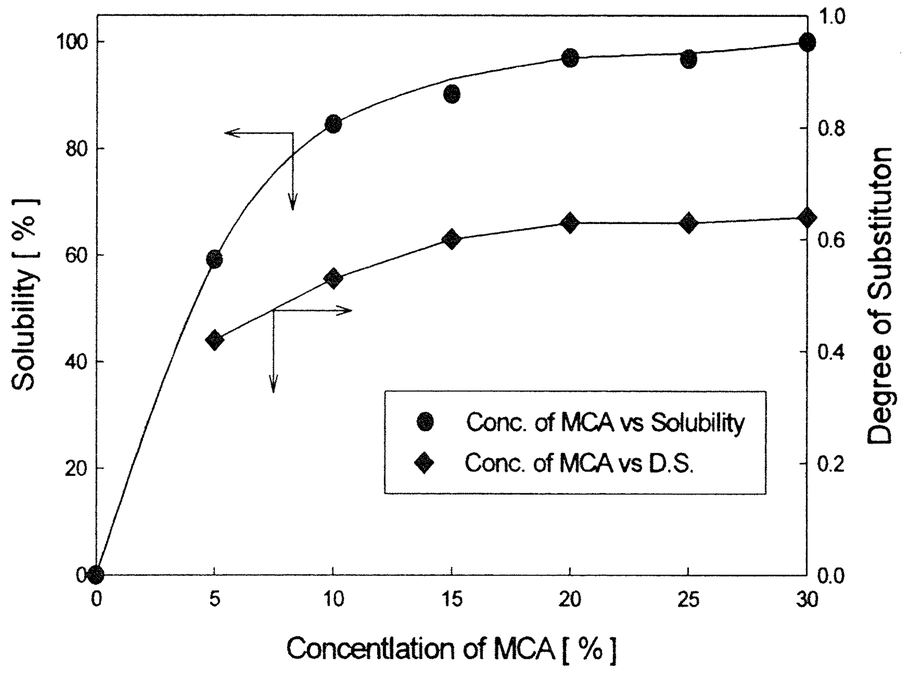


Fig. 9. Effect of the concentration of MCA in etherification.

3.2. CMC 부직포의 인장강도

본 연구에서 제조된 CMC는 부직포 형태의 CMC로서 기존 부직포를 대체하기 위해서는 기존 부직포와 유사한 강도를 지닌 섬유가 제조되어야만 한다. 또한 섬유의 가공공정에서는 상당한 인장응력이 가해지는데 이 응력을 견디지 못하면 섬유의 절단이 일어나게 된다. 이와 같은 이유로 CMC 부직포의 인장강도를 측정하였다.

인장강도의 단위는 시편 파괴에 요구되는 단위 넓이 당 가해지는 힘으로 파괴강도를 시편의 폭으로 나눈 값인 kgf/5㎝로 표현하였다. 본 연구에서는 MD : CD 가 약 7.0 : 3.0 (kgf/5㎝)이며 25㎝ × 25 ㎝ 면적에 중량이 약 3.5g인 비스코스 레이온을 사용하였다.

인장강도 측정에 사용된 시편은 용해도와 치환

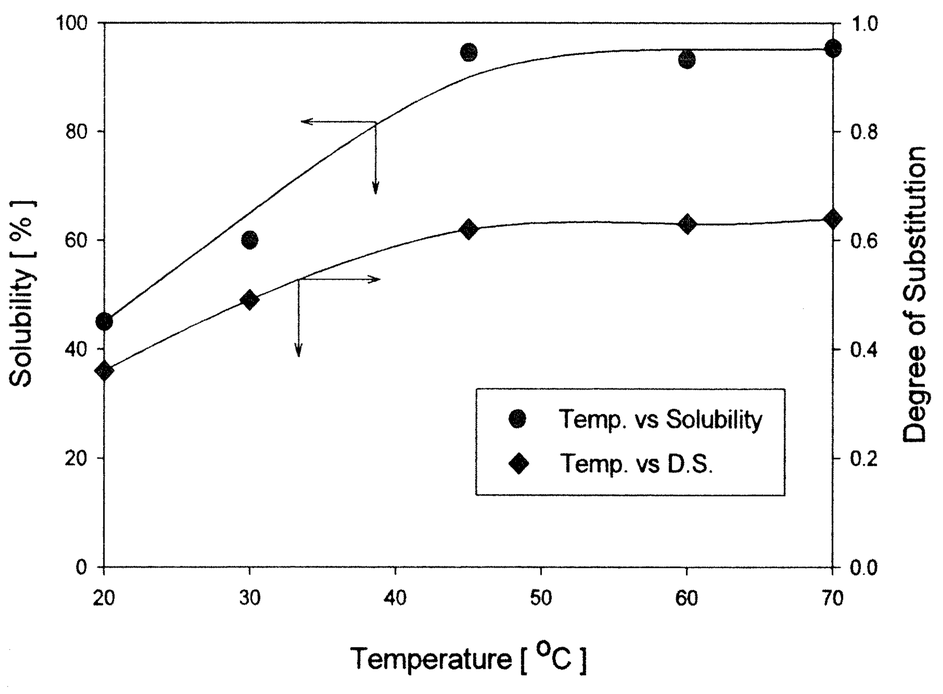


Fig. 10. Effect of the temperature in etherification.

도를 구한 시편과 동일한 시편을 이용하였다. 인장강도는 CMC 부직포의 용해도나 치환도와는 달리 반응시간, 시약의 농도, 반응온도 모두 크게 영향을 받았다. Table 1 ~ Table 4는 머서화 반응에 대한 시간, NaOH 농도, NaOH 용액과 MCA 용액의 투입량의 비, 온도조건에 따른 인장강도의 변화를 나타낸 결과이며, Table 5 ~ Table 7은 에테르화 반응에 대한 시간, MCA 농도, 온도조건에 따른 결과이다. 대부분 용해도가 높은 시편일수록 인장강도는 감소하는 것을 관찰할 수 있었다.

Table 1. Tensile strength with respect to the reaction time in mercerization

반응시간(min)	인장강도(kgf/5㎝)		Solubility(%)
	MD	CD	
5	6.6	1.4	70.0
10	6.5	1.4	84.0
15	6.4	1.3	87.2
20	6.4	1.3	88.2
25	6.3	1.3	89.2
30	6.6	1.3	87.4
60	5.5	1.3	88.9
90	5.5	1.3	89.3
120	5.6	1.3	90.4
150	4.0	1.0	91.1
180	4.1	1.1	93.9
210	3.6	0.8	92.1
240	3.2	0.7	92.4

Table 2. Tensile strength with respect to the concentration of NaOH in mercerization

농 도(%)	인장강도(kgf/5㎝)		Solubility(%)
	MD	CD	
5	4.3	1.2	17
10	6.3	1.4	40
20	5.6	1.4	88
30	5.8	1.3	100
40	4.4	1.1	99
50	2.3	1.1	87.4

Table 3. Tensile strength with respect to the ratio of NaOH and MCA solution

NaOH : MCA (㎖)	인장강도(kgf/5㎝)		Solubility(%)
	MD	CD	
6 : 2	3.3	1.2	60
6 : 4	3.6	1.5	82.1
6 : 6	5.3	2.2	88.7
6 : 8	4.1	1.1	92.8
6 : 10	2.9	1.0	93.5
6 : 12	2.7	1.3	94.4

Table 4. Tensile strength with respect to the temperature in mercerization

온 도(℃)	인장강도(kgf/5㎝)		Solubility(%)
	MD	CD	
상온	5.1	1.3	91.2
30	5.0	1.3	93.2
45	4.1	1.1	95.3
60	2.0	0.3	91.8
70	1.5	0.1	88.3

Table 5. Tensile strength with respect to the reaction time in etherification

반응시간(min)	인장강도(kgf/5㎝)		Solubility(%)
	MD	CD	
5	7.1	2.1	12
10	7.1	2	30
15	7	2	47.3
20	7	2.1	78.1
25	6.8	2	88
30	6.6	1.8	88.4
60	6	1.8	95.5
90	4.1	1.1	95.7
120	4.8	1.3	95.8
150	4.4	1.1	95.8

Table 6. Tensile strength with respect to the concentration of MCA in etherification

농도 (%)	인장강도(kgf/5㎝)		Solubility(%)
	MD	CD	
5	5.5	1.8	59.2
10	5.9	1.9	84.6
15	6.0	1.6	90.2
20	6.1	1.3	97
25	5.9	1.3	96.8
30	5.8	1.3	100

Table 7. Tensile strength with respect to the temperature in etherificaton

온 도(℃)	인장강도(kgf/5㎝)		Solubility(%)
	MD	CD	
상온	6.7.	1.7	45
30	6.7	1.3	60
45	6.5	1.3	94.5
60	5.3	1.1	93.2
70	4.1	1.1	95.3

반응시간(Table 1 and Table 5)에 따른 영향을 살펴보면 두 반응 모두 반응시간이 길어질수록 강도의 저하가 크게 나타났으며 에테르화 반응시간 초기에는 강도저하가 적었으나 1.5 시간 이상이 되면 급격한 저하가 일어난 다는 것을 알 수 있다. 또한 머서화 반응시간과 비교해 볼 때 머서화 반응의 일정 시간까지는 강도의 변화가 없었을 것으로 사료된다.

NaOH용액의 농도(Table 2), MCA용액의 농도(Table 6) 그리고 NaOH 용액과 MCA 용액의 투입량비(Table 3)의 결과에서 모두 농도가 증가함에 따라 특정농도까지는 강도가 증가하다가 더 농도가 높아지면 강도의 저하가 일어남을 알 수 있다. 이와 같은 결과로 산과 염기가 작용하여 반응조건이 중성에 가까워질수록 강도의 저하가 적다는 것을 알 수 있다. 이것은 산과 염기에 의해 섬유가 손상된다는 것을 나타내며 NaOH 농도와 MCA 농도를 서로 비교해 보면 MCA 농도보다 NaOH의 농도의 영향이 더 크게 나타난 것으로 보이나 이것은 산의 농도가 염기의 농도보다 높게 되면 섬유에 더 큰 손상을 주어 강도 저하가 크게 나타나는 것으로 사료된다.

마지막으로 인장강도에 대한 온도의 영향을 알아보았으며 Table 4와 Table 7에 결과를 나타내었다. 두 반응 모두 온도가 높아질수록 강도의 저하가 크게 나타나는 것을 알 수 있으며 머서화 반응의 경우 고온에서 반응시킬수록 에테르화 반응보다 강도의 저하가 현격하다는 것을 알 수 있었다.

3.3. CMC 부직포의 표면변화

NaOH는 재생셀룰로오스 섬유를 팽윤시키고 셀룰로오스 섬유의 물성에 많은 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 또한 머서화 과정을 통해 알칼리 셀룰로오스로 된 섬유는 모노클로로아세트산에 의해 손상을 입어 인장강도가 저하된다고 앞서 언급하였다. 이러한 재생셀룰로오스 섬유인 비스코스 레이온의 표면변화를 알아보기 위하여 SEM(scanning electron microscope) 사진으로 확인해 보았으며 이를 Fig. 11에 나타내었다. 미처리 비스코스 레이온과 머서화 과정 후, 그리고 제조된 CMC 섬유의 세 단면을 750배율과 5000배율로 촬영하여 비교하였다.

머서화 과정을 통해 약 10㎛ 인 비스코스 레이온의 fiber의 크기가 약 30㎛로 3배 정도 팽윤된 것을 확인할 수 있었으며 fiber 표면에는 큰 손상 없이 셀룰로오스 섬유 분자 사이로 침투되지 않고 남아있는 NaOH 덩어리만이 관찰되었다. 이것은 셀룰로오스 분자 Cell-OH가 진한 NaOH에 의하여 알칼리 셀룰로오스(Cell-ONa)로 변하면서 셀룰로오스 섬유 분자간의 강력한 수소결합이 깨져 셀룰로오스 섬유 분자는 자유롭게 움직일 수 있는 하나의 거대한 이온이 되고 그 결과 밀집되어 있던 셀룰로오스 섬유 분자 사이로 NaOH 용액이 비교적 쉽게 침투할 수 있게 되어 섬유가 팽창되는 것으로 알려져 있으며 본 연구에서도 이와 같은 원리가 작용된다고 사료된다. 머서화 반응을 끝낸 섬유를 다시 에테르화 반응시켜 CMC로 치환시킨 섬유 fiber의 크기는 약20㎛ 정도로 수축되었다. 또한 산에 의해 fiber 표면이 녹아 흘러내린 것과 같은 모습을 관찰할 수 있었으며 그 결과로 인장강도의 저하가 야기되었을 것으로 사료된다.

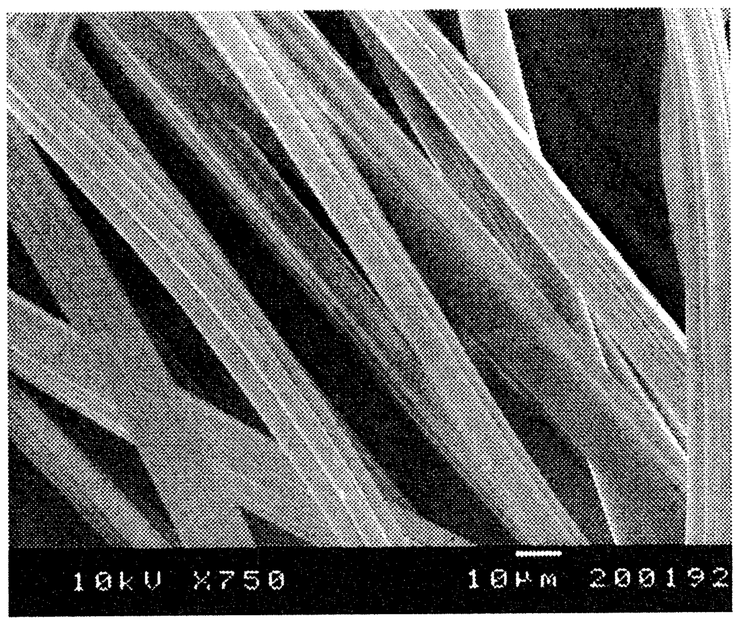
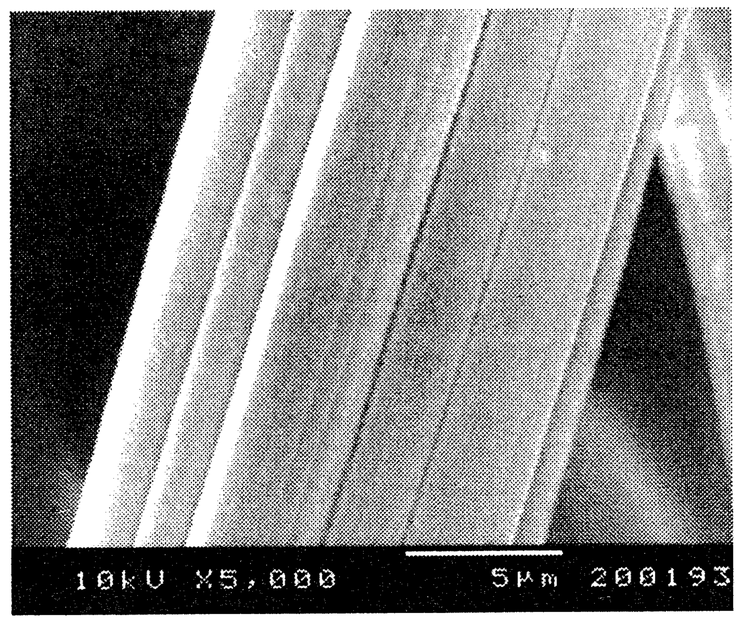
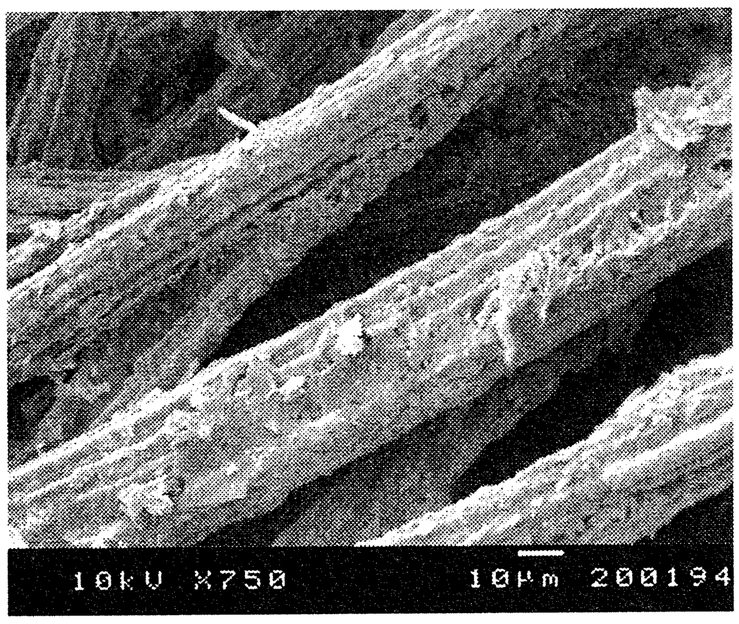
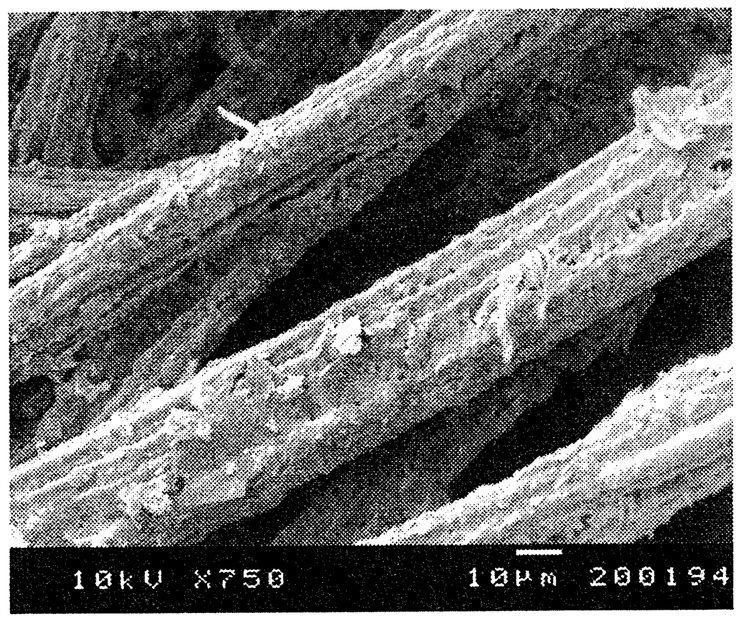
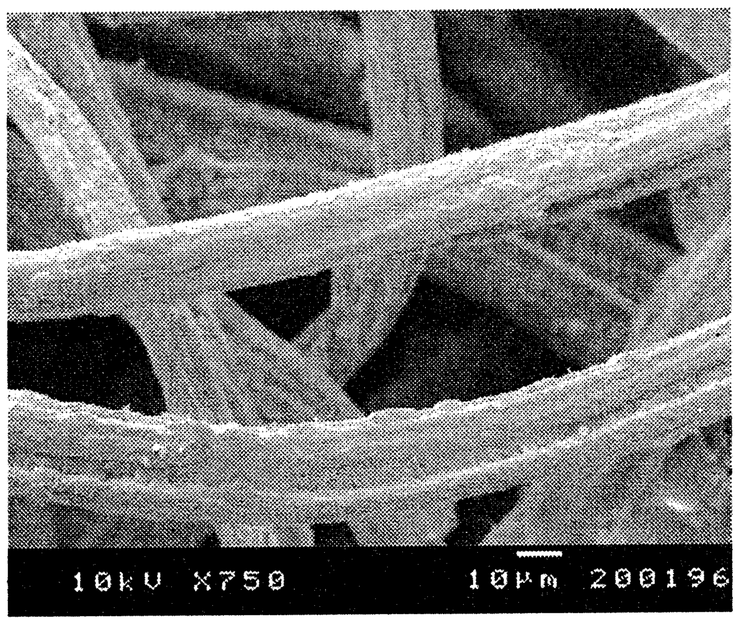
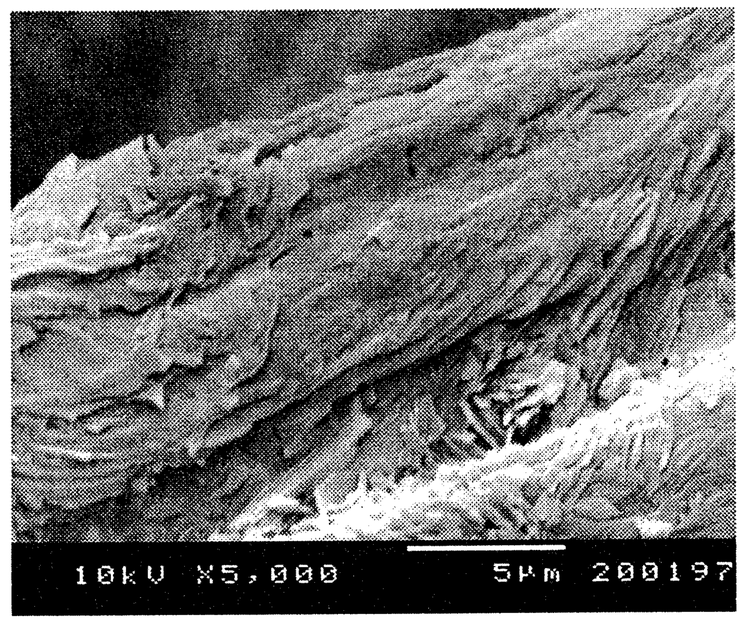
구분	10kV × 750	10kV × 5,000
(a)		
(b)		
(c)		

Fig. 11. SEM images of viscose rayon fiber.
(a) Initial state.
(b) After mercerization.
(c) After carboxymethylation.

4. 결론

본 연구에서는 일상생활에서와 산업용으로 널리 사용되는 부직포와 케미컬레이스용 기포로 사용되는 고온에서 물에 녹는 부직포의 환경적, 경제적 단점을 해결하기 위해 상온에서 물에 녹는 수용성 부직포를 제조하기 위한 연구로 재생셀룰로오스 섬유인 비스코스레이온을 이용하여 셀룰로오스 유도체이며 수용성인 carboxymethylcellulose를 제조하였으며 대량생산을 위해 파일럿 플랜트에의 도입을 위한 최적의 조건을 결정하기 위해 다양한 방법을 모색하였고, 용해도와 카르복실기의 양을 산출하는 방법, 그리고 CMC 부직포의 인장강도 결과를 통해 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1. 재생셀룰로오스 섬유인 비스코스레이온을 머서화 반응과 에테르화반응을 통하여 제조한 CMC 섬유는 두 반응에서 반응시간과 머서화 반응의 온도 조건 변화에 따른 큰 변화를 발견할 수 없었으나 NaOH와 MCA 용액의 농도가 증가할수록 CMC 섬유의 용해도가 증가하였고 에테르화 반응의 반응온도는 저온보다는 45℃ 이상의 고온에서 반응하였을 경우의 용해도가 더 높았다.

2. 상온의 물에서 80% 이상 물에 녹은 CMC 섬유의 치환도는 약 0.6 ~ 0.7의 범위에 있었으며 물에 녹지 않는 CMC 섬유의 경우에는 치환도를 구하기 어렵다. 용해도와 치환도가 밀접한 관계가 있다고 알려진 바와 같이 치환도가 증가할 때 용해도 역시 증가하였으며 MCA용액의 투입량이나 농도가 증가할수록 치환도는 증가하였다.

3. CMC 섬유의 인장강도는 반응시간, 반응농도, 반응온도 모두에 크게 영향을 받았다. 반응시간이 길어질수록, 시약의 농도가 높아질수록, 반응온도가 높아질수록, 강도의 저하가 증가하였으며 NaOH와 MCA 용액의 농도에 있어서는 두 용액의 산 · 염기 작용에 의해 중성에 가까워질수록 강도의 저하가 적었다. 특히 SEM 사진을 통해 에테르화 반응에서 MCA 용액에 의해 섬유의 손상이 컸으므로 강도의 저하가 산 용액에 의해 크게 일어났을 것이라고 간접적으로 알 수 있다.

참고문헌

[1] 김병석, 문성필, 나기권, 이종문, 조순채 : “폐목면으로부터 Carboxymethylcellulose의 제조” 한국섬유공학회지, 31(2), 96-101(1994)

[2] 임기표: “목재와 셀룰로오스 이용에 관한 최근의 연구동향” 목재공학, 23(2), 1-11(1995)

[3] 이승락, 이화섭: “섬유기술 : 환경과 섬유산업 - 기술해설 ; Cellulose 섬유의 무공해 제조기술” 한국섬유공학회지, 33(12), 1157-1163(1996)

[4] Miyamoto, T., Tsujii, Y., Fukuda, T.: “흥미있는 셀룰로오스 유도체의 최근의 발전” 한국섬유공학회지, 27(6), 1-9(1990)

[5] 최정헌, 조병묵, 오정수: “재생펄프를 이용한 카르복시메틸셀룰로오스의 제조 (1) - 재생펄프의 Carboxymethylation 반응성을 중심으로” 목재공학, 21(1), 59-64(1993)

[6] Green, J. W.: “O-Carboxymethylcellulose. in Method in Carbohydrate Chemistry”, vol 3, Academy Press N. Y. 322-327(1963)

[7] 최원실, 안원영: “수화 셀룰로오스로 제조한 카르복시메틸셀룰로오스의 치환특성” 목재공학, 20(2), 81-90(1992)

[8] 안병국, 안원영: “국산 크라프트 펄프의 카르복시메틸화 시 암모니아 팽윤처리가 카르복시메틸셀룰로오스와 카르복시메틸셀룰로오스 용액의 특성에 미치는 효과” 목재공학, 18(2), 25-35(1990)

[9] 이미식: “CMC 섬유 내의 양이온이 섬유의 흡습성과 인장성질에 미치는 영향” 한국의류학회지, 18(1), 113-120(1994)

[10] Kötz, J., Bogen, I., Heinze, Th., Heinze, U., Kulicke, W.-M., Lange, S.: "Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects" 621-633(2001)

[11] Racz, I., Borsa, J.: "Swelling of Carboxymethylated Cellulose Fibers" Cellulose,

4(4), 293-303(1997)

[12] Isogai, A.: "NMR analysis of cellulose dissolved in aqueous NaOH solutions" Cellulose, 5(2), 99-107(1997)

[13] Racz, I., Deak, A., Borsa, J.: "Carboxymethylated Cotton Fabric for Pesticide-Protective Work Clothing" Textile Research Journal, 65(6), 348-354(1995)

[14] 김은애, 박명자, 신혜원, 오경화: "의류소재의 이해와 평가 ; 의류 시험법" 교문사, 70-82(1997)