

## 셀룰로스계 섬유에 습윤과 팽윤거동에 대하여

Nobuo Donkai<sup>1)</sup> · Hiroaki Sasaki<sup>1)</sup> · Katsuji Kasahara<sup>2)</sup>

1) 일본 니카타단기대학 생활과학과

2) 일본 니카타현공업기술종합연구소

### 1. 서 언

자원문제나 탄산가스배출량의 문제를 생각해 볼 때, 재생가능한 바이오메신 셀룰로스의 이용은 화석자원에 의존하고 있는 현재의 산업구조를 재검토하는 점에서 중요하다. 옛날부터 이용되어 왔던 면이나 마 등의 천연섬유뿐만 아니라 최근에는 케나프, 케퍼, 月桃<sup>1)</sup>, 바나나<sup>2)</sup> 등 천연소재섬유의 이용 또는 개발이 진행되고 있다. 또한 목재펄프를 원료로 하는 재생섬유의 분야에 있어서도 종래의 동암모니아법, 비스코스법에 대하여 N-메틸폴리피롤리돈-N-옥사이드(NMMO)용액으로부터 방사하는 리오셀 섬유가 등장했다<sup>3,5)</sup>. 이러한 새로운 섬유의 방식은 NMMO용매를 완전히 회수하는 제조공정으로 환경조화형섬유의 개발로서 주목을 받고 있다.

여기서는 재검토가 시작된 셀룰로스계 섬유의 여러 가지 이용을 생각한 다음 가장 기본이 되는 물과의 관계를 흡습 팽윤이라는 현상으로부터 한번 생각해 보기로 한다. 아울러 셀룰로스계 용매의 팽윤을 통해 새로운 형태가공의 가능성을 찾아보기로 한다.

### 2. 셀룰로스계 섬유의 결합수와 흡습율

셀룰로스계 섬유에 흡착한 물에는 자유수와 결합수(혹은 속박수)로 불려지는 성질이 다른 물의 존재가 알려져 있다. 이들 물분자의 상태는 시차주사열량계(DSC)에 의해 정확하게 정량가능함이 中村 등<sup>6,7)</sup>, 坂部 등<sup>8)</sup>, 水谷 등<sup>9)</sup>에 의해서 보고되고 있다. 여기서 자유수는 순수한 물과 같이 0°C에서 동결하는 물분자이다. 결합수는 속박의 정도가 크므로 빙결-융해라는 상전이 일으키지 않는 부동수와 속박의 정도가 적어서 자유수보다 낮은 온도에서 동결하는 중간수로 불리어지는 2종류의 물분자로 되어있다. 그러나 중간수의 양이 매우 적기 때문에 여기서는 부동수와 중간수를 합쳐서 결합수로 한다.

대개 DSC측정에 있어서 시료 팬에 건조시킨 미분말 섬유시료를 넣고 지지량의 증류수를 첨가 후, 팬을 밀폐시켜 충분한 시간을 주어 평형상태로 한 다음 승온·강온 조작하에서 DSC측정을 한다. 이 때 수분율은 수분율(%)=100×(물중량)/(절대 건조시료 중량)으로 계산한다.

DSC측정결과는 어느정도 수분율 이하의 섬유시료(면섬유의

경우 약 20% 전후 이하)에서는 빙결·융해에 따른 흡열·발열 피크가 관찰되지 않고 물분자는 모두 부동수로서 존재하는 것을 나타내었다. 그리고 미세하게 수분율이 증가(약 22%정도까지)하면 중간수에 기인하는 작은 피크가 검출된다. 더욱더 수분율이 증가하면 결합수의 양은 일정하지만 자유수의 양만이 증가하는 결과가 나온다<sup>9)</sup>. 즉 DSC 측정에 의해서 물분자는 우선 섬유내로 진입하기 쉬운 부위에서 결합수로서 속박되어진 상태로 존재하기 시작하고, 어느 수분율에서 일정한 값(여기서는 결합수량으로서 주어짐)에 도달한 후 속박을 받지 않는 자유수로서 존재가능함을 나타낸다.

여기서는 셀룰로스계 섬유중에 물분자가 침입하기 쉬운 부위에 대해서 생각해 본다. 결정부는 수소결합에 의해 규칙적으로 강하게 결합되어 있어 물분자가 간단히 들어가는 것이 불가능하므로, 비정부에 침입한다는 생각에 이론이 없을 것으로 생각된다. 이러한 생각에 기초하여 셀룰로스계 섬유의 결정화도와 결합수량의 관계가 조사되어져 있다<sup>6,9)</sup>.

표 1에 셀룰로스계 시료의 결정화도, 결합수량 등의 문헌치를 정리하였다. 천연섬유와 재생섬유에서는 결정형이 다르기 때문에 비정부에 대해서도 그 영향을 고려해야 하겠으나, 여기서는 모든 시료의 결합수와 결정화도를 그림 1에 플로트하였다. 박테리아셀룰로스나 호야셀룰로스를 제외하면 다른 셀룰로스계 섬유시료에서는 직선관계가 양호하게 얻어져서 결합수량은 결정화도, 바꾸어 말하면 비정부의 성분량에 비례하는 결과<sup>6,9)</sup>를 확인할 수 있다. 그리고 결합수가 셀룰로스시료에 속박되어져

표 1. 셀룰로스계섬유의 결정화도 결합수와 상대습도 100%에서의 흡습도

시료	결정화도	결합수(중량%)	흡습도(중량%)
비정셀룰로스	0	40.1a)	-
면	55 <sup>a)</sup> , 52 <sup>b)</sup>	21.2 <sup>a)</sup> , 20.0 <sup>b)</sup>	20.8~25
박테리아셀룰로스	75 <sup>a)</sup>	19.4 <sup>a)</sup>	-
호야셀룰로스	90 <sup>a)</sup>	17.4 <sup>a)</sup>	-
비스코스레이온	42 <sup>b)</sup>	22.8~23 <sup>b)</sup>	25~30
폴리노직	46b)	21.1~21.2 <sup>b)</sup>	25~32
리오셀	~50	26	22~26

a) 참고문헌9)

b) 참고문헌6,7)

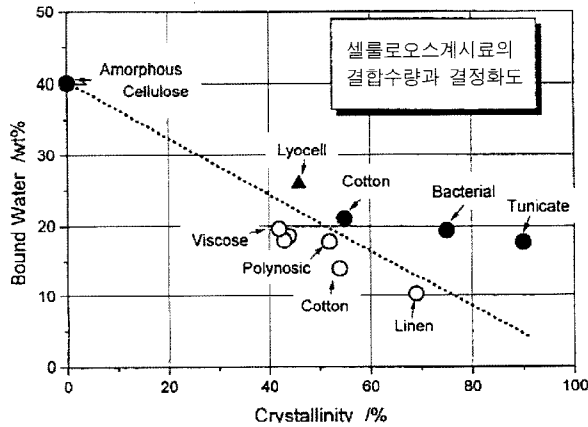


그림 1. 셀룰로오스계 시료의 결합수량과 결정화도의 관계.

있는 상세한 상황에 대해서는 水谷 등<sup>9)</sup>은 완전비정 셀룰로스 시료가 나타내는 결합수량에 의해 계산하여 글루코스 단위당 3.6몰의 물분자가 속박되어 있음을 보고했다. 셀룰로스분자에서 물을 속박가능한 극성기는 수산기뿐이기 때문에 수산기당 약 1.2개의 물분자가 속박된 것으로 설명된다.

결합수량과 흡습도의 관계를 표 1의 값을 참조하면서 조사해 본다. 흡습도는 어떤 상대습도의 기상중에서 섬유시료의 수분이 흡착 탈착에 따른 흡습평형시의 수분량이다. 표 1에 주어진 흡습도는 상대습도 RH 100%에서의 값이다. 이들 값은 측정상 오차가 꽤 포함된 것으로 생각되지만, 흡습도의 측정치는 모든 셀룰로스시료의 결합수량에서 거의 같은 값이 얻어진다. 즉, 어떤 상대습도상태에서의 흡습거동은 등온흡습곡선에서 나타나지만 RH 100%이하에서의 흡습량은 수착 가능한 최대의 결합수량 보다도 항상 적은 상태에서 흡습평형에 있다. 그리고 주위의 기상이 포화수증기일 때 수착된 물분자는 전부 속박된 결합수의 상태에서 수착가능 부위를 점유하게 된다. 이것은 다음에 수착하는 물분자는 자유수로서 둘러싸여져 있기 때문에 주위에 액체의 자유수가 없으면 평형을 유지하는 것이 불가능하기 때문이다. 그리고 결합수로서 수착된 최대량(여기서는 결합수량)은 RH100%의 기상과 평형을 유지할 수 있는 수분량으로 생각할 수는 없을가? 바꾸어 말하면 결합수량과 RH100%에서의 흡습량은 거의 같은 것으로 취급하여도 좋을 것으로 생각된다.

### 3. 물에의 침지와 흡수

셀룰로오스계 섬유시료를 볼 속에 침지 시켰을 때의 상태를 생각해보자. 여기서 상정하고 있는 것은 직물, 편물 등의 구조물이 아니라 섬유형태에서의 물의 침지를 대상으로 하기 때문에 통상적인 실, 직물의 공극 등의 흡수현상이 아니라 섬유에 함유된 물을 생각하고 있다. 水谷 등<sup>9)</sup>은 섬유의 수분을 측정에 '원심탈수법'의 적용을 검토하고 3,000rpm과 4,000rpm에서 각각 7분, 3분후 수분율(여기서는 흡수율로 표현)은 일정해 지는

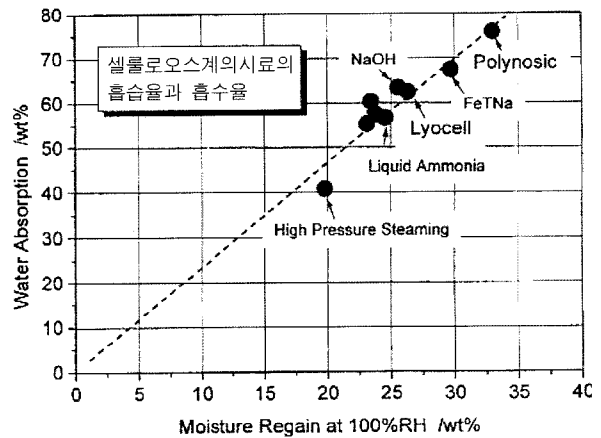


그림 2. 리오셀섬유와 가공처리한 시료의 상대습도 100%에서의 흡습율과 원심탈수법으로 측정된 흡수율의 관계.

것을 도출해냈다. 이처럼 일정한 값을 나타내는 원심탈수조건에서 결정된 흡수율과 결합수의 관계를 간단히 카르복실메틸화 및 디하이드록시 프로필화 시킨 면섬유에 대해 조사하였다<sup>9)</sup>. 그 결과 결합수량과 흡수율의 양비는 1:2 즉 검토되어진 시료에 둘러싸여져 있는 물은 똑같은 양의 결합수와 자유수인 것을 나타내었다. 면섬유 또는 가볍게 친수화 화학처리한 면을 물에 침지하면 결합수와 같은 양의 자유수량을 둘러싸 팽윤평형에 도달하는 것을 시준하고 있다.

우리들은 각종 처리 가공을 한 리오셀 섬유에 대해 RH 100%에서의 흡습율과 원심탈수법으로 구한 수분율과의 관계를 조사했다<sup>11-12)</sup>. 그 결과를 그림 2에 나타내었지만, 명확하게 이들 둘의 측정량에 좋은 직선관계가 확인된다. 원심탈수법에 의해서 구해진 수분율은 RH100%의 흡습율의 약 2.3배 정도이다. 전질에서 서술한 바와 같이 RH100%에서의 흡습율은 결합수량과 거의 같은 것으로 생각되기 때문에 리오셀, 폴리노직섬유에 대해서도 결합수와 거의 같은 양이거나 혹은 조금 많은 양의 자유수를 둘러싸 팽윤하고 있는 것으로 추정 가능하다. 이와 관련하여 다음에 보일 岡島 등<sup>13)</sup>의 결과는 매우 시준하는 바가 매우 크다. 그들의 동적점탄성 측정에 의하면 재생셀룰로스의 비정부에 있는 친수성영역의 주분산은 통상 240°C 부근이지만, 수분율이 30% 이상이 되면 실온이하까지 떨어져 셀룰로스 주체의 운동이 개방된다. 더욱이 X선소각의 결과에 의하면 섬유의 반경방향의 구조가 수분율 30~40%의 범위에서 크게 변화하여 장주기 구조가 출현한다고 보고하고 있다. 즉, 셀룰로스섬유내에 자유수가 수착되기 시작하면 셀룰로스 분자의 운동성이 급격하게 증가하여 팽윤에 의한 장주기 구조가 생기게 된다. 이와 같은 팽윤상태에서 기계적 작용을 받으면 고결정성의 리오셀 또는 폴리노직섬유는 용이하게 피브릴화 한다. 이는 섬유방향으로 배향한 마이크로피브릴 또는 그 다발인 피브릴의 결정간격을 점유하고 있는 비정부가 팽윤에 의해 확장되어 분자운동이 용이하게 되어 일어나는 것으로 생각된다. 그

리고 그들이 지적하는 바와 같이<sup>13)</sup> 물 대신에 친수성 고분자를 메카니칼에 혼합시켜 알로이를 만드는 실험은 매우 흥미 깊은 응용이고 그 전개가 기대된다.

#### 4. 물 팽윤과 액체 크로마토그래피법에 의한 팽윤체적 측정

건조섬유의 상태에서도 비정부에는 물분자가 들어 갈 수 있는 스페이스를 가진다고 생각되어지므로, 흡수에 의한 셀룰로스계 섬유의 초기 체적 변화는 크지는 않지만 물에 침지하여 팽윤평형에 있을 때 면의 수분율은 최종적으로 50중량% 가까이 도달하므로 그 체적변화 및 팽윤도(팽윤시의 체적/건조시의 체적)의 검토는 중요하다. 면섬유의 경우 물 팽윤 평형에 있을 때 길이 방향으로 1.2% 증가, 섬유직경방향으로 14~30%증가하는 것으로 보고되고 있다<sup>10)</sup>. 그리고 셀룰로스계 섬유의 수팽윤에 관해서는 수화한 비정부의 셀룰로스분자가 용해되어 그 운동성을 증가 시키지만, 결정부가 용해되지 않기 때문에 가교점의 작용을 하여 어떤 일정한 팽윤도에서 평형이 된다고 알려져 있다. 확실히 팽윤이 레벨 오프하기 때문에 가교점으로서 작용하는 점도 있으나, 그것이 마이크로피브릴과 같은 큰 결정부에 관여하는지, 비정부에 있는 미결정인지, 그 외 소수성 도매인<sup>13)</sup>도 고려하지 않으면 안되는 것인지 등 여러 가지 의문이 있을 수 있다. 어쨌든 팽윤이 가교점에 의해서 규제된다면 그 밀도가 팽윤도를 결정하는 것이 된다. 이러한 관점에서 본다면 리오셀 섬유의 고압수증기 처리는 가교점이 되는 결정부를 증가하는 처리로 해석되지만(그림 2 참조) 이와 같은 가교점을 측정할 방법이 없기 때문에 이 이상의 의론은 피하도록 한다.

팽윤도는 섬유형태 변화의 직접 측정이나 밀도 측정에 의해서 평가되어져 왔다. 여기서는 Rowland 등<sup>14,15)</sup> 및 Brederick 등<sup>16)</sup>이 팽윤 면섬유의 세공분포 측정에 적용했던 액체크로마토그래피의 수법으로 팽윤도를 측정했다. 우리들의 최근의 결과<sup>17)</sup>를 소개한다. 셀룰로스계 섬유를 다발로 한 상태에서 액체크로마토그래피용 칼럼(통상 내경 6 mm, 길이 30 cm인 스테레스제)에 충전하고 용출액(증류수)을 흘려 섬유를 팽윤평형 상태로 만든다. 이 상태의 칼럼(체적:  $V_{column}$ )내를 모식적으로 나타낸 것이 그림 3이다. 그림 중에 이동상으로 표시하고 있는 부분은 용출액이 이동(유동)하는 상(체적:  $V_m$ )이고, 그 아래 그려져 있는 섬유상(체적:  $V_{swell}$ )은 물에 의하여 팽윤된 섬유다발을 나타내고 있다. 그 내부에 팽윤 등에 의해서 생긴 여러 사이즈의 세공(물분자 또는 이보다도 더 큰 사이즈의 분자가 침입 가능한 스페이스, 전세공체적:  $V_p$ )이 실제와는 꽤 거리가 먼 형태일지라도 모식화하여 나타내었다. 분자사이즈(혹은 분자량)가 다른 표준시료분자(많은 경우 수계에서는 폴리에틸렌 글리콜, PEG)가 이동상에 주입되었을 때, 예를 들면 모든 섬유의 세공보다 더 큰 사이즈의 시료(여기서는 시료 B)는 이동상만을 흐르게 되어 그 용출량은 이동상 체적  $V_m$ 과 같은 값이 된다. 여기서는 흡착 또는 그 외에 다른 효과에 의한 용출 거동의

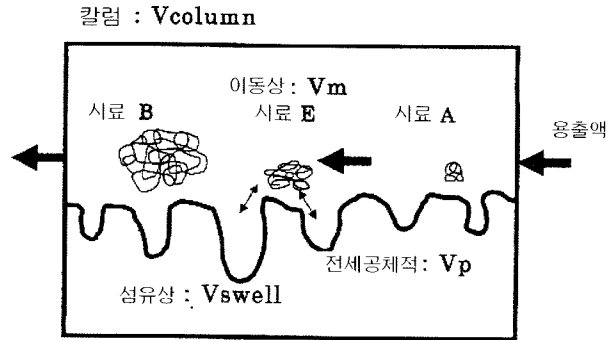


그림 3. 액체크로마토그래피용 칼럼에 충전시킨 팽윤섬유와 그 세공 및 이동상을 흐르는 표준시료의 분배 거동.

영향은 무시한다. 그리고 물분자와 동일한 사이즈의 분자(여기서는 시료 A)는 전세공에 침입 분배가 가능하여 순간적으로 그 분배가 평형에 도달한다면 A시료의 용출량은  $(V_m + V_p)$ 와 같아져 전세공체적  $V_p$ 를 계산할 수 있게 된다. 시료 E의 사이즈가 시료 B와 시료 A의 중간 사이라 한다면 그 용출량:  $V_e$ 는 일반적으로  $V_e = V_m + K \cdot V_p$ 로 나타낼 수 있다. 여기서 K는 분배계수이다. 상기 시료 B와 같이 분자 사이즈가 전체 세공사이즈보다 커서 세공에 침입하기가 불가능하여 배제될 경우  $K=0$ 이며 물분자와 똑같은 사이즈의 시료 A에 대해서는 모든 세공에 침입 가능하기 때문에  $K=1$ 로 된다. 그리고 시료 E와 같은 경우는  $0 < K < 1$ 이 된다.

면섬유 다발을 칼럼에 충전하고 30°C와 60°C의 온도에서 측정한 PEG 표준시료의 용출량과 분자량과의 관계를 그림 4에 나타내었다. 양쪽 온도에서의 용출곡선은 분자량이 2만 이상인 PEG시료라면 팽윤 면섬유의 세공에는 침입하지 못하며( $K=0$ ), 이동상만을 흘러서 용출하는 것을 나타내고 있으며 그 값은  $V_m$ 값과 같다. 이  $V_m$ 값을 칼럼체적  $V_{column}$ 에서 빼면 팽윤상태에 있는 섬유체적  $V_{swell}$ 을 얻는다. 한편 칼럼에 충전시킨

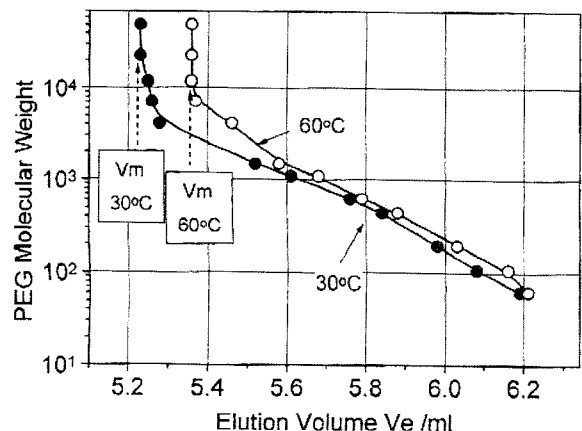


그림 4. 면섬유 충전 칼럼에서의 표준시료 PEG의 용출량과 분자량의 관계(○: 60°C에서 측정, ●: 30°C에서 측정).

표 2. 셀룰로스계섬유의 팽윤도 세공체적분율 및 수분율

시료	수분율 증량(%)	팽윤도 분현치	액체크로마토그래피		
			Vswell Vdry	Vp Vswell (계산치%)	수분율
면	47	1.53	1.46	0.64	61
마(라미)	40	1.47	1.47	0.54	52
폴리노직	63	1.68	1.66	0.61	66
리오셀	62	-	1.68	0.55	61
a)고압수증기처리	41		1.29	0.32	27
b)액안처리	57		1.56	0.46	47

섬유의 건조중량은 측정 가능하므로 그 값을 셀룰로스 섬유의 비중으로 나누면 섬유시료의 건조시 체적  $V_{dry}$ 가 계산된다. 이상의 절차를 거쳐서 얻어진  $V_{swell}/V_{dry}$ 의 값은 팽윤도에 대응하기 때문에 표 2에 그 값과 문헌에 보고된 바 있는 몇 가지 팽윤도 값을 정리하여 나타내었다. 양쪽은 잘 일치하며 액체크로마토그래피에 의한 팽윤도 측정은 좋은 방법이라고 생각된다. 특히 액체크로마토그래피법에서는 측정온도의 컨트롤이 쉽기 때문에 그림 4에 나타낸 온도효과를 조사하는 데 적합하다. 예를 들면 이 그림에 의해 결정가능한 30°C, 60°C에서의  $V_m$ 값을 사용하여 구한 각 온도에서의( $V_{swell}/V_{dry}$ )값은 1.53, 1.46 이고, 온도상승과 함께 면섬유의 팽윤도는 작아지는 것을 나타낸다. 이것은 셀룰로스는 저온용해형(Lower Critical Solution Temperature)이어서 저온에서의 강한 용매화로 인하여 팽윤도가 커지는 것을 나타낼 뿐 만 아니라 그 정도도 평가되어진다. 더군다나 고온보다도 저온 쪽이 큰 세공의 존재가 확인되는 것에서 세공은 체적변화를 수반하는 팽윤에 의해 만들어지는 것도 추정가능하다. 팽윤시의 세공분포와 섬유물성과의 관계는 매우 흥미있는 문제이지만 이미 많은 보고<sup>14-17)</sup>와 발표가 있었기 때문에 여기서의 의론은 피하고자 한다.

이어서 세공의 전 용적을 평가해 보고자 한다. 물분자와 같은 분자사이의 표준시료로서 증수를 주입하고 그 용출량(=Va)을 측정한다. 증물분자는 물분자가 존재하는 모든 장소에서 자유롭게 분배하는 것이 가능하기 때문에  $K=1$ 로써( $V_a - V_m = V_p$ )에 의해 세공의 전 용적  $V_p$ 를 구할 수 있고, 표 2에( $V_p/V_{swell}$ )값으로 정리하였다. 이들 값은 팽윤시의 용적비이기 때문에 증량비로써 나타내져 있는 수분율을 계산하기 위하여  $V_p$ 는 모두 물분자로 채워져 있고, 그 부분의 증량은 물의 무게와 같은 것으로 가정한다. 또한  $V_{swell}$ 로부터 건조시료중량을 평가할 수 있기 때문에 이들의 값을 이용하여 수분율을 계산한 결과를 표 2의 마지막 칼럼에 계산치로 나타내었다. 원심탈수법에 의해 실측한 수분율과 비교하면 양자간에는 차이가 있지만, 대체적으로 같은 값이 얻어진다. 이 계산은 원심탈수법에서 구한 수분율이 팽윤평형상태에서 측정하는 액체크로마토그래피법에 의해 구해진 수분율과 큰 차이가 없음을 지적하기 위한 것이고, 따라서 여기서의 결론은 원심탈수법에 의해 구한 수분율은 팽윤평형에 있을 때의 수분율과 거의 같다고 판단되어 진다.

이상 물과 셀룰로스계 섬유의 습윤, 팽윤에 관한 의론을 정리해보고자 한다. 상대습도 100%이하에서는 셀룰로스계 섬유는 물분자를 거의 결합수로서 비정부를 둘러싸고 있다. 이 때 비정부의 수산기당 최대 1.2개 정도의 물분자가 속박된다. 물속에 침지한다면 물은 자유수로서 비정부에 흡착하여 셀룰로스 주쇄의 운동이 용이하게 되고 체적증가를 수반하면서 팽윤을 일으킨다. 자유수가 결합수와 같은 양이거나 1.5배 정도까지 둘러싸여지게 된다면 팽윤평형에 도달한다. 아마 가고점으로서 작용하는 결정의 밀도분포 혹은 그와 유사한 분포로 규제된 세공사이의 분포가 생긴다고 생각된다. 그리고 이 팽윤상태에서 기계적 작용을 받게 되면 고결정성의 리오셀이나 폴리노직섬유는 쉽게 피브릴화 된다.

### 5. 셀룰로스계 용매에 의한 팽윤

셀룰로스계 섬유는 열가소성을 가지지 않아 섬유의 형태가 공이 간단하지 않기 때문에 이에 대한 연구가 필요하다. 우리들은 셀룰로스계 섬유에 큰 팽윤을 부여하여 섬유내부에 구조변화를 생기게 한 다음, 침전제 속에서의 응집을 통해 고정화하는 형태가공을 검토해 왔다<sup>18)</sup>. 사용한 용매는 취급하기가 간단하고, 더욱이 실온에서 비교적 안정된 주석산철(III) 나트륨착체(FeTNa)용액과 옛날부터 잘 이용되고 있는 NaOH수용액이다.

FeTNa용액은 FeCl<sub>3</sub>/주석산/NaOH=0.12/0.432/2.22의 몰비로 만들었다. 이 FeTNa용액은 리오셀섬유를 실온에서 60분간 침지했을 때, 약 10%전후의 증량 감소를 생기게 할 정도의 용해력을 가지고 있다<sup>19)</sup>. 그리고 NaOH 수용액은 리오셀섬유가 최대의 팽윤도를 나타내는 2.5M 농도에서 실험을 했으나 이 용액 속에서는 섬유의 팽윤이 순식간에 진행되기 때문에 그 팽윤과정을 따라가는 것은 거의 불가능했다. 따라서 FeTNa 용액 속에서 각 재생 셀룰로스 섬유의 팽윤을 실측하기로 하고 형태변화를 광학 현미경으로 비디오 촬영을 하였다. 섬유의 길이방향 L과 반경방향 R로의 신축변화를 추적한 결과를 그림 5에 정리하였다. 사용된 모든 재생섬유는 반경방향으로 늘어나고 길이방향으로는 수축하는 결과를 나타내었다. 높은 결정성을 가짐과 동시에 용이하게 피브릴화하는 리오셀과 폴리노직 섬유의 팽윤거동은 유사하며, 반경방향으로 약 4배의 확장과 길이방향으로는 20~25%의 수축을 갖는 큰 체적변화를 나타내었다. 한편 비정성이며 물의 경우 가장 큰 팽윤도를 나타내는 비스코스 레이온은 앞의 두 가지 섬유에 비해 훨씬 적은 신축변화를 나타내며, 이 팽윤거동의 차이가 무엇에 기인하는지에 대해서는 꽤 이해하기 어려운 점이다. 사용한 섬유시료의 결정형은 모두 셀룰로스II형이고 결정의 용해성에 기초를 두는 간단한 의론은 불가능하다. 그러나 岡島 등<sup>13)</sup>이 지적하는 바와 같이 섬유를 만들 때의 방사원액에서의 셀룰로스의 용해상태(불완전한 분산 또는 응집상태 등)와 섬유용고체의 극성 차이 등에 의한 결정면 배향의 차이 등이 방사후 섬유내부의 구조에 크게 영향을 주는 결과인지도 모른다. 이와 관련해서 리오셀과 폴리노직섬

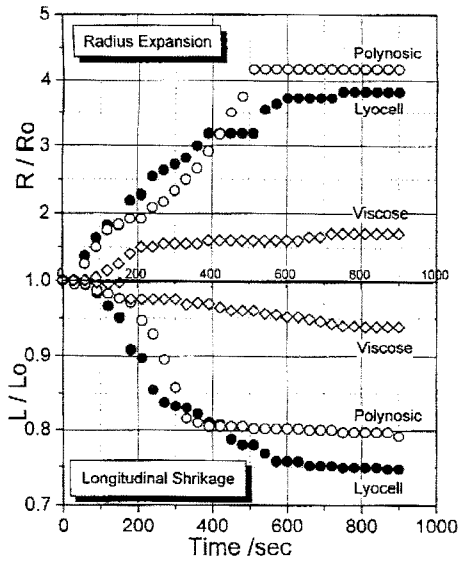


그림 5. 주석산철(III) 나트륨착체(FeTNa)용액 속에서의 재생 섬유의 팽윤.

유의 팽윤거동 차이는 흥미롭기 때문에 다음과 같이 검토해 보 고자 한다.

리오셀과 폴리노직섬유는 섬유형태를 유지하면서 FeTNa 용액 속에서 이방성이 매우 큰 팽윤을 나타내는 것을 알았다. 그림 6에서는 NaOH수용액 속에서의 리오셀 섬유가 반경방향으로 팽윤할 결과를 나타내었다. 2.5M NaOH용액으로 팽윤평형 하다고 가정할 때의 팽윤도는 FeTNa 용액 속에서의 그 값과 거의 같다. 이같은 큰 팽윤은 마이크로피브릴을 함유하는 섬유 내부의 구조변화가 생긴 것으로 생각되어지기 때문에 그 양식을 편광현미경으로 관찰해 보았다. 그림 7은 리오셀섬유가 FeTNa용액 속에서 팽윤하는 초기과정의 사진이다. 섬유축을 편광현미경의 대각위에 놓았기 때문에 피브릴과 같은 구조나 배 향이 남아있으면 복굴절성을 가져서 소광되지 않고 밝다. 사진에서 보이는 바와 같이 리오셀섬유의 복굴절성은 팽윤에 따라

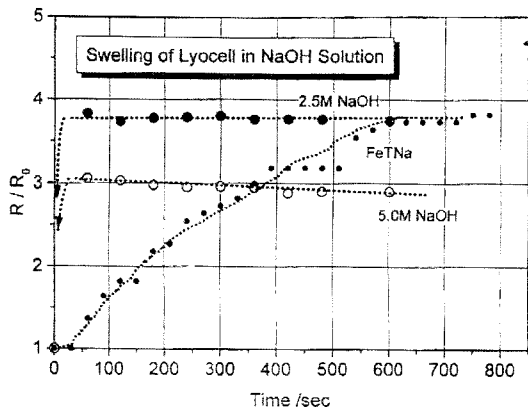


그림 6. 리오셀섬유의 NaOH 용액중에서의 팽윤.

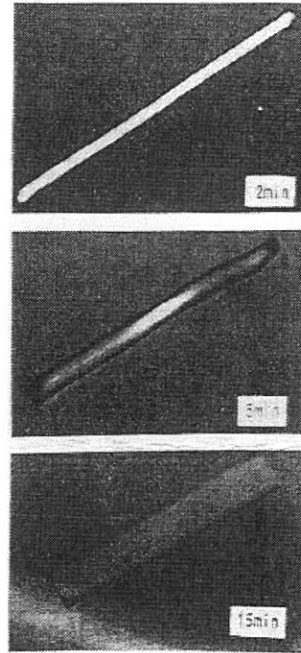


그림 7. FeTNa용액 속에서의 리오셀섬유의 편광현미경관찰.

적어지듯이 보이지만 팽윤평형의 상태(15분후)에서도 소광하지 않는다. 2.5M NaOH수용액에서도 똑같은 결과를 나타내었다. 한편 폴리노직섬유의 경우에는 FeTNa, NaOH 두 용액 속에서 팽윤에 수반하여 섬유의 주변부터 소광되어 팽윤평형에 가까워 지면 섬유전체가 소광하여 완전히 어두워져서 복굴절을 나타내는 구조가 없어지게 된다. 폴리노직의 마이크로피브릴 구조는 팽윤에 의해서 무너지게 되고, 섬유의 형태는 유지하고 있지만 그 강도는 극히 약해진다.

이와 같이 리오셀과 폴리노직에 관해서는 결정화도가 거의 같고, 더욱이 물 속에서의 팽윤도도 같으며 피브릴화도 비슷하게 생기게 되는 섬유라 하더라도 방사원액이 다르면 양쪽 용매에서의 팽윤성에 명확한 차이가 인정된다. 셀룰로스 용매계에서의 팽윤은 마이크로피브릴 구조 혹은 결정부에서의 약간의 차이가 반영되어 그 거동에 나타나는 것으로 생각된다. 그림 8에 예시한 바와 같이 리오셀섬유에 꼬임을 준 상태에서 FeTNa 또는 NaOH용액에서 팽윤처리를 한다. 그 후 중화에 의해서 응집처리 하면 A)에 나타난 바와 같은 섬유방향으로 배향하고 있는 피브릴이 B)에 나타난 것처럼 일부 섬유축을 따라서 굽은 형태로 구조가 변화되어 고정화할 수 있다<sup>18)</sup>. 그 결과 섬유자체도 굽은 형태를 안정적으로 취할 수 있으며, 이 처리는 리오셀섬유의 고차가공에 이용 가능함을 시준하고 있다. 그러나 앞서 설명한 바와 같이 폴리노직섬유에 동일한 처리를 한다 하더라도 이 가공은 성공하지 못한다. 물보다도 용해성이 높은 용매를 셀룰로스계 섬유의 개성을 고려하면서 섬유가공에 잘 이용하는 것이 남은 과제가 아닐까 생각된다.

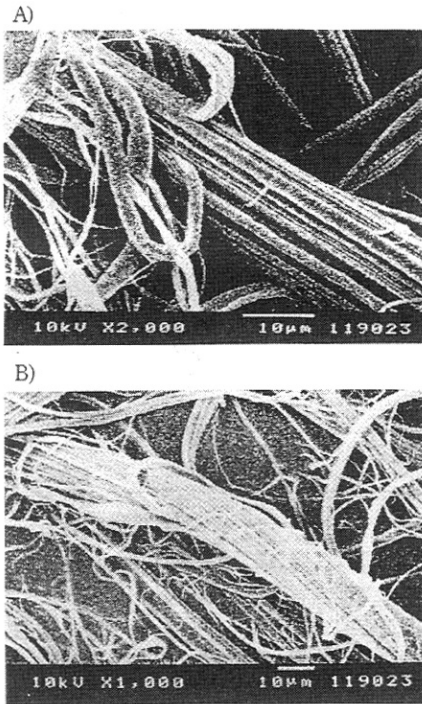


그림 8. 리오셀섬유의 FeTNa 팽윤처리전후의 피브릴구조.  
 A) : 처리 전 리오셀섬유의 피브릴구조  
 B) : FeTNa 용액에서 팽윤 처리후, 중화 처리한 리오셀섬유의 피브릴구조

## 6. 결 언

셀룰로스계 섬유의 물에 의한 습윤과 팽윤으로부터 고찰한 비정부의 성질과 구조의 이해는 셀룰로스계 섬유에서는 상당히 공통점이 있었다. 그러나 용매 속에서의 팽윤거동 결과에 의하면 같은 결정형이더라도 그 결정이 만드는 구조에 대해서는 차이가 있음을 인정하며, 각 섬유의 방사이력에 근거를 둔 검토와 고찰이 필요하다고 생각된다.

감사의 글 : 이 연구는 분부과학성 과학연구보조(NO.13490033)을 받아 수행되었다.

(번역: 경일대학교 성우경교수)

## 참고문헌

- 1)鈴木洋行 (2003) *纖維と工業*, **60**, 3.
- 2)橋本京子 (2003) *纖維と工業*, **60**, 10.
- 3) H. Shanzly, et. al. (1982) *J. Polymer. Phys. Ed.*, **20**, 1909.
- 4) 川 博 (1997) *纖維と工業*, **53**, 46.
- 5) 園 割 茂 (1997) *纖維と工業*, **53**, 58.
- 6) K. Nakamura, T. Hatakeyyama and H. Hatakeyyama (1981) *Text.*

*Res. J.*, **51**, 607.

- 7) K. Nakamura, T. Hatakeyyama and H. Hatakeyyama (1983) *Text. Res. J.*, **53**, 682.
- 8) H. Sakabe, H. Ito, T. Miyamoto and H. Inagaki (1987) *Text. Res. J.*, **57**, 66.
- 9) 水谷千代美, 小野木禎彦, 〇垣 博, 佐藤貴哉, 宮本武明 (1992) *纖維學會誌*, **48**, 677.
- 10) *纖維使覽*, 纖維學會編, 丸善 (1994).
- 11) K. Kasahara, H. Sasaki, N. Donkai and T. Takagishi (1981) *Text. Res. J.*, **74**, 509.
- 12) 吞海信雄・佐々木博昭, 筈原勝次 (2001) *纖維學會豫稿集*, **57**, 156.
- 13) 岡島邦彦, 山根千弘 (1997) *纖維と工業*, **57**, 46.
- 14) L. Martin and S. P. Rowland (1967) *J. Chromatog.*, **28**, 139.
- 15) L. Martin, N.K. Bertoniere, F.A. Blouin, M. A. Brannan and S. P. Rowland (1970) *Text. Res. J.*, **40**, 8.
- 16) K. Brederck and A. Bluher (1993) *Melliand Textiber*, **72**, 446(1991); **73**, 652(1992); **74**, 1271.
- 17) 筈原勝次, 佐々木博昭, 吞海信雄, 伊藤 啓, 高岸徹 (2002) *纖維學會豫稿集*, **58**, 332.
- 18) N. Donkai, H. Sasaki, K. Kasahara (2003) *Proceeding of The Korea-Japan Joint Symp*, Seoul, Korea, 17.
- 19) K. Kasahara, H. Sasaki, N. Donkai, T. Yoshihara, and T. Takagishi (2001) *Cellulose*, **8**, 23.

(본 총설은 일본섬유학회지 61권 3호에 게재된 것으로 일본섬유학회와 저자의 동의를 얻어 게재하였음)



NOBUO DONKAI(吞海信雄)

현재: 현립 니이카타여자단기대학  
 생활과학과 교수  
 Tel: +81-25-270-0122  
 Fax: +81-25-270-5173  
 E-mail: donkai@hes.nicol.ac.jp



HIROAKI SASAKI(佐々木博昭)

현재: 현립 니이카타여자단기대학  
 생활과학과 교수  
 Tel: +81-25-270-0124  
 Fax: +81-25-270-5173  
 E-mail: sasaki@hes.nicol.ac.jp



KATSUJI KASAHARA(筈原勝次)

현재: 니이카타현 공업기술종합연구소  
 주임연구원