

# NMMO/H<sub>2</sub>O계에서 셀룰로오스의 양호한 용해성을 얻기 위한 조건

왕영수 · 이운배 · 오영세 · 김한도\*

(주)한일합섬 기술연구소, \*부산대학교 섬유공학과

## 서 론

셀룰로오스 및 그 유도체를 용해하는 경우, 특히 농도가 높은 진한 용액일때 완전히 분자상으로 분산된 균일한 용액(True Solution)으로 되지 않는 경우가 있다. 이것은 셀룰로오스의 다분자성으로 인한 고중합도부분의 난용성, 고결정성분의 강한 저항, 난용불순물의 존재 및 viscose공정의 경우 불균일치환에 의한 난용부등이 원인이다. 이와 같은 미용해성분은 공업적으로 여과를 곤란하게 할 뿐만 아니라 불균일한 섬유물성을 초래한다.

최근, 셀룰로오스의 용해성 증가를 위해 microfibril화 시도,<sup>1,2</sup> steam explosion의 도입<sup>3</sup> 및 효소전처리<sup>4,5</sup> 등으로 셀룰로오스의 분자간 수소결합을 파괴시키거나 later order를 감소시키는 방향으로 유도한후 용매 침투를 용이하게 하는 방법등이 발표되나, 중합도 감소 및 단위공정이 추가되는 불리한 점이 있다.

셀룰로오스, N-methylmorpholine N-oxide(NMMO), H<sub>2</sub>O의 3성분계에서 상분리가 없는 즉, 비정영역은 물론이고 강한 수소결합으로 형성된 결정영역을 완전히 해체시켜 소위 완전한 분자 분산상태를 이룬 이상용액(True Solution)을 얻기 위해서는 용해에 앞서 셀룰로오스 섬유 내부로의 NMMO/H<sub>2</sub>O가 침투되는 현상과 셀룰로오스 섬유 구조에 관한 이해가 필요하다. 따라서, 본 연구는 NMMO/H<sub>2</sub>O System에서 셀룰로오스 용액제조에 영향을 미치는 요인과 셀룰로오스의 팽윤 및 용액거동을 Video-Microscope, Optical Microscope와 SEM등을 이용하여 NMMO/H<sub>2</sub>O System으로 셀룰로오스를 균일하게 용해시킬 수 있는 방법에 관하여 검토하였다.

## 실 험

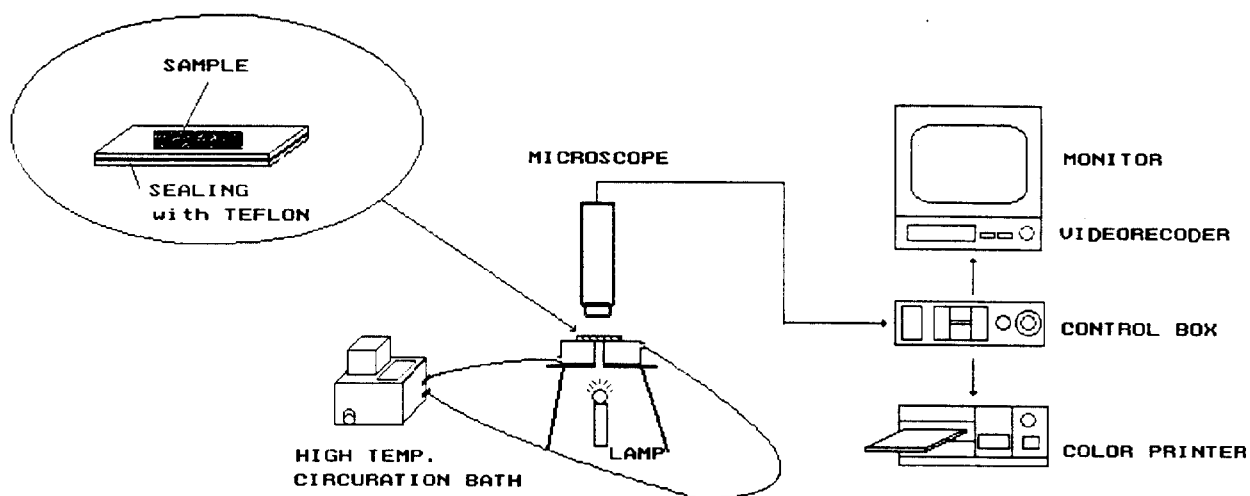
### 계 료

중합도(DP<sub>w</sub>) 700인 용해용 필프를 ITT Rayonier社로부터 입수하여 가정용 고속 blender 로 5분간 분쇄한 후 50℃에서 진공 건조하여 셀룰로오스 시료로 사용하였으며, BASF사로부터 입수한 50% NMMO 수용액을 Rotary Evaporator에서 물을 증발시켜 소정농도의 NMMO 수용액을 제조하였다. 이때, NMMO내 물함량은 Karl Fisher Titration Method로 결정하였다.

### 방 법

Video-Microscope 관찰을 위해 온도조절이 가능한 시료 Holder를 제작하였으며, 용액은 셀룰로오스와 소정농도의 NMMO 수용액을 항온항습(15℃, 30RH%) 분위기에서 Mixer로 10 분간 교반한 후 현미경 관찰용 유리판 사이에 위치시키고 온도상승시 수분 증발을 막기 위하여 Teflon 테이프로 씰링하여 사용하였다.

이와 같이 제조된 시료를 온도, 시간, 셀룰로오스 농도, NMMO내 물함량에 따라 관찰하였다.

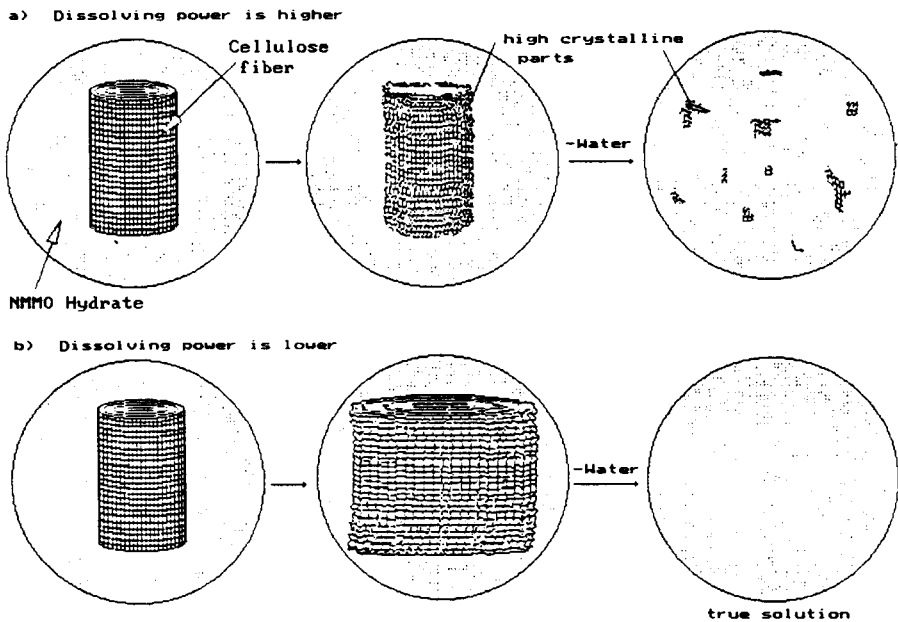


The Video - Microscope System

## 결과 및 고찰

셀룰로오스 섬유에 대한 팽윤에 대한 microscopic 관찰은 팽윤압에 의한 변형과 그들의 내부 morphology가 드러나기 때문에 특별한 형상을 나타내었다. NMMO의 수화된 정도에 따라 용해성은 많은 차이가 있었다. 즉, NMMO · 2H<sub>2</sub>O는 팽윤시키는 현상으로 접근하고, NMMO · 1H<sub>2</sub>O는 용해쪽으로 진행되는 경향이 뚜렷하였다.

H.Chanzy 등<sup>6</sup>은 NMMO · 1H<sub>2</sub>O를 사용하면 용해온도 80℃에서 셀룰로오스 섬유를 팽윤없이 바늘모양으로 절단시켜 용해함으로써 균일한 용액을 얻을 수 있다고 보고하였으나, 셀룰로오스 자체가 갖는 최대 팽윤도 즉, 용해용 펄프의 경우 약 4배까지 팽윤을 일으키지 않으면, 셀룰로오스의 1차벽(Primary Wall)과 2차벽(Secondary Wall)의 외층(outer layer)과 같이 높은 결정성을 갖는 부분이 충분히 이완되지 않음으로써 용매의 침투가 어려워 보다 균일하고 더 큰 반응성을 갖지 못하므로 양호한 용해성을 가질수 없었다. 또한, 용해온도를 높히거나, 용해시간을 늘이더라도 팽윤을 시키지 않으면, 셀룰로오스의 1차벽 내지 2차벽의 외층은 계속 잔존하게 됨을 Microscope와 용액을 물로 수세하여 용매를 제거한 다음 건조하여 SEM으로 재확인한 결과 알 수 있었다.



The Dissolving Model of Cellulose with NMMO/Water

## 참고문헌

- 1.2 A. F. Turbak, F. W. Snyder, and K. R. Sandberg, *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 797, 815(1983)
3. T. Yamashiki, T. Matsui, M. Saitoh, K. Okajima and K. Kamide, *British Polym. Journal*, **22**, 73(1990)
4. H. Struszczyk and H. Schleicher, TITK International Symposium "Alternative Cellulose" (1996)
5. F. A. Katrib, G. Chambat and J. P. Joseleau, *J. Sci. Food Agric.*, **43**, 309(1988)
6. H. Chanzy, P. Noe, M. Paillet, and P. Smith, *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 239(1983)