

Crystal structure change of Cellulose in Supercooled NMMO hydrates

김동복, 조성무, 이화섭

한국과학기술연구원 고분자하이브리드 센터

(e-mail : dbkim@kistmail.kist.re.kr)

셀룰로오스는 처리 조건에 따라 다양한 결정구조를 갖는다. 천연 셀룰로오스는 단사정계의 단위 격자를 갖는 셀룰로오스 I 결정이며 이를 강 알칼리 처리하면 셀룰로오스 II 로써 단사결정을 기초로 한 변형된 격자를 갖는다. 셀룰로오스 I 및 셀룰로오스 II를 지방족 아민 또는 액체 암모니아 처리를 하면 셀룰로오스 III가 되며 물이나 글리세롤에서 높은 온도로 열처리 하면 셀룰로오스 IV가 된다. 한편 비스코스 공정에 의해 생산되는 재생 셀룰로오스 섬유는 일반적으로 셀룰로오스 II 구조이나 이외에 I, IV의 구조가 혼합될 수 있다고 보고되었다.

최근들어 비스코스 공정을 대체하는 새로운 셀룰로오스 용매를 이용한 공정이 개발되었다. 이 공정에서 사용하는 용매는 *N*-Methyl Morpholine *N*-oxide(NMMO) 인데 셀룰로오스에 대한 용해력이 높고 저독성이며 회수하여 재사용할 수 있는 장점을 가지고 있다. NMMO는 물과 함께 결합하여 셀룰로오스 섬유소를 팽윤 및 용해시키며 물의 양에 따라 팽윤 및 용해력이 다르게 작용한다. 이때 물함량에 따라 가역 및 비가역적 팽윤이 일어난다. 공통적으로 팽윤에 따라 셀룰로오스의 구조가 I 에서 II 로 바뀌지만 가역적 팽윤의 경우는 용매를 제거하면 다시 셀룰로오스 I 구조로 되돌아간다. 또한 NMMO는 물의 양에 따라 상온에서 액상 및 고상으로 존재한다. NMMO 단일수화물(NMMO와 물이 같은 몰비로 결합)은 상온에서 고상으로 존재하며 용융점이 78 °C이다. NMMO 단일수화물은 용융점 이상의 온도에서 셀룰로오스 섬유소를 팽윤과 동시에 용해시킨다. 이 단일수화물보다 물이 많아짐에 따라 상온에서 고상에서 액상으로 존재한다. 셀룰로오스는 이 NMMO 수화물에서 팽윤이 일어나고 70 °C 이상의 온도에서는 팽윤과정을 거쳐서 용해된다. 단일수화물보다 물이 적으면 셀룰로오스에 대한 용해력이 상승하나 용매의 용융점이 더 높아지므로 셀룰로오스의 팽윤 및 용해시 열분해를 고려해야 한다.

NMMO 수화물은 용융상태를 급냉각하면 물함량에 따라 다양한 결정구조를 가짐을 알 수 있다. 본 연구는 NMMO 수화물의 결정화 거동을 고찰하였고 이러한 특성을 이용하여 현재 상업화되고 있는 리오셀 섬유제조공정에서의 응용을 시도하고자 하였다. 따라서 본 연구는 NMMO 농도가 NMMO 단일수화물 이상의 농도인 NMMO 수화물을 용융시킨 후 과냉각하여 액상의 NMMO 수화물에 셀룰로오스 섬유소를 투입하여 팽윤 및 용해거동을 고찰하여 결정구조 변화를 고찰하였다. 이를 위해 먼저 Differential Scanning Calorimetry를 이용하여 냉각속도에 따른 NMMO 수화물의 결정화온도를 고찰하였고 등은 결정화 실험을 통하여 NMMO 수화물이 결정화가 시작되기까지의 시간을 온도별로 각각 측정하였다. 이때 NMMO 수화물은 등은 결정화 온도에 따라 결정화 시간이 짧게는 수초에서 길게는 수분 이상으로 측정되었으며, Hot-stage가 부착된 현미경을 이용하여 용융 후 과냉각시킨 NMMO 수화물에 셀룰로오스 섬유소를 투입시킴으로 팽윤 및 용해 거동을 고찰하였다. 그 결과 NMMO 수화물의 용융점 이하의 온도에서 셀룰로오스 섬유소가 팽윤 및 용해되었고 셀룰로오스의 구조도 또한 셀룰로오스 I 에서 셀룰로오스 II 로 바뀌었음을 확인하였다. 이러한 결과로부터 셀룰로오스/NMMO/물 용액계에서 상거동을 재 확립하였으며 리오셀 섬유 제조를 위한 고균질 셀룰로오스 용액제조 및 공정의 개선에 큰 영향이 있음을 알 수 있었다.