

셀룰로오스/PVA/NMMO 수화물 계의 유변학적 특성

성윤정, 채동욱, 김동복[#], 임경율, 김병철
한양대학교 응용화학공학부 섬유고분자공학과
[#]한국과학기술연구원 고분자하이브리드센터

A Study on the Rheological Properties of Cellulose/PVA/NMMO hydrate Systems

Y. J. Seong, D. W. Chae, D. B. Kim[#], K. Y. Lim, and B. C. Kim
Division of Chemical Engineering, Hanyang University
#17 Haingdang, Seongdong, Seoul 133-791, Korea
[#]KIST Polymer Hybrid Center

1. 서론

아민옥사이드 수화물 용액로부터 제조된 재생셀룰로오스 섬유인 Lyocell은 습윤 상태에서의 기계적 성질이 우수하고 부드러운 촉감과 같은 고유한 물성을 나타낼 수 있을 뿐만 아니라 기존의 viscose rayon 공정과는 달리 환경 친화적인 제조 공정으로 제조됨에 따라 최근 크게 주목을 받고 있다[1,2]. 그러나 고배향된 분자쇄와 피브릴간의 약한 결합력으로 인해 외부 마찰을 받을 경우 섬유 표면에서 많은 피브릴이 형성되고 이러한 피브릴은 제직 및 염색 과정에 많은 문제를 야기할 수 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 피브릴을 효소 분해시키거나 섬유 표면을 코팅하는 물리적인 방법과 저분자 물질을 첨가하여 셀룰로오스 피브릴을 가교 시키는 방법이 보고된 바 있다[3,4]. 그러나 이러한 방법은 별도의 후가공 공정을 필요로 하여 생산 단가를 증가시키는 등의 문제점을 지니고 있어 피브릴을 억제하는 근본적인 해결책으로 보기엔 미흡하다.

따라서 보다 근본적인 해결 방법으로 PVA를 첨가하는 방법을 고안하였다. PVA는 다량의 알코올 기를 포함하고 있어 셀룰로오스 피브릴간 수소 결합을 통하여 물리적 가교를 형성 할 수 있을 것으로 추정된다. 따라서 셀룰로오스와 PVA를 블렌드함으로써 기존 Lyocell 섬유의 고유한 특성에는 영향을 미치지 않으면서 피브릴 형성의 단점을 개선할 수 있을 것으로 예상된다.

본 연구에서는 Lyocell 방사 도프에 PVA가 첨가될 경우의 유변학적 특성을 조사하였다. PVA가 첨가제로서 소량 첨가되었을 때 그것이 유변 물성을 변화시킨다면 기존의 Lyocell과는 방사 조건이 달라질 수밖에 없기 때문이다. 따라서 금번 연구에서는 셀룰로오스/PVA/NMMO 수화물 계의 유변물성을 셀룰로오스 및 PVA의 농도, PVA의 첨가량, 온도에 대하여 고찰하였다.

성윤정, 채동욱, 김동복, 임경율, 김병철

2. 실험

2.1 시료

Sigma Co.에서 공급된 중합도 800의 α -cellulose와 효성에서 공급된 분자량 1700의 PVA를 24시간 건조하여 사용하였다. 용매인 NMMO는 Aldrich사의 46.9 wt.% NMMO 수용액을 NMMO와 H₂O가 같은 몰비로 수화되도록 감압증류하여 사용하였다.

2.2 Cellulose/PVA/NMMO monohydrate 용액의 제조

셀룰로오스 및 PVA를 NMMO monohydrate에 대하여 무게 비로 9, 12, 15 wt.% 정량하여 분쇄기에 넣고 용해시 산화에 의한 분해를 방지하기 위하여 n-propyl gallate를 셀룰로오스 및 PVA에 대하여 0.5 wt.% 첨가하였다. 분쇄기로 약 20분 동안 혼합하여 granules을 제조한 후 이것을 120 °C에서 1시간 30분동안 교반하면서 셀룰로오스 용액을 제조하였다. 사용된 용액은 다음과 같이 코드화하였다.

Table 1. Solution condition

Code	Cellulose+PVA concentration in solution (wt.%)	Cellulose / PVA (wt.%)
S9(100/0)	9	100 / 0
S9 (96/4)		96 / 4
S9 (92/8)		92 / 8
S12(100/0)	12	100 / 0
S12 (96/4)		96 / 4
S12 (92/8)		92 / 8
S15(100/0)	15	100 / 0
S15 (96/4)		96 / 4
S15 (92/8)		92 / 8

2.3 ARES

유변물성을 측정하기 위해 Advanced Rheometric Expansion System(ARES, Rheometric Co.)를 사용하였다. 먼저 120 °C에서 시료를 30 분 동안 녹인 후 열 이력을 제거하기 위해 측정 온도에서 1분 동안 처리하였다. 직경이 50 mm인 parallel plate를 사용하여 0.1~300 s⁻¹의 dynamic frequency sweep으로 1 mm의 gap, 5 %의 strain하에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 점도

Fig. 1은 PVA를 첨가하지 않은 9 wt.%의 셀룰로오스/NMMO monohydrate 용액의 온도 변화에 따른 점도 곡선이다. 온도에 따라 점도는 점점 감소하며 120 °C에서 나타나는 lower Newtonian 유동 영역이 100, 110 °C에서는 나타나지 않음을 관찰 할 수 있다. Lower Newtonian 영역이 사라진다는 것은 용액 내에

heterogeneous 영역이 존재함을 나타낸다. 셀룰로오스 용액의 경우에는 mesophase의 형성에 기인한 것으로 판단할 수 있다. Fig. 2는 PVA를 셀룰로오스에 대하여 8 wt.% 첨가한 셀룰로오스/PVA/NMMO monohydrate 용액의 점도 곡선이다. PVA를 첨가하지 않았을 때와 마찬가지로 100, 110 °C에서 lower Newtonian 영역이 나타나지 않음을 관찰할 수 있다. 따라서 PVA를 8 wt.% 첨가하였을 때 PVA가 셀룰로오스의 mesophase 형성에는 영향을 미치지 않는 것으로 판단된다. 주목할 사항은 120 °C로 유변물성을 측정했을 경우 낮은 진동수에서 shear thickening 현상이 나타나다가 진동수가 증가하면서 shear thinning 현상이 나타난다는 것이다. 이 같은 현상은 loss modulus(G'')에 대한 점도 변화를 나타낸 Fig. 3에서도 확인할 수 있다. PVA의 첨가가 점도에 미치는 영향을 더 자세하게 파악하고자 PVA를 4, 8 wt.% 첨가하였을 때와 첨가하지 않았을 때의 점도 변화를 Figure 5에 나타내었다. PVA를 첨가할 경우 점도가 다소 증가하는 것을 볼 수 있다. 이는 PVA의 알코올 기에 의한 셀룰로오스 분자쇄간 물리적 가교 현상에서 기인하는 것으로 추정된다.

3.2 탄성 거동

Fig. 6에서는 PVA의 첨가여부에 따른 영향을 알아보기 위하여 셀룰로오스 및 PVA를 NMMO monohydrate에 대하여 9 wt.% 용해시킨 용액의 탄성 거동을 나타내었다. 모든 온도 영역에서 탄성 값이 진동수에 따라 증가함을 알 수 있다. 그러나 120 °C에서는 110, 100 °C와는 달리 낮은 진동수에서는 낮은 탄성값을 보이다가 진동수가 증가함에 따라 일정하게 증가한다. 이는 어느 정도 온도 이상에서는 고분자의 분자쇄가 불규칙한 상태로 존재하기 때문에 storage modulus가 매우 낮다가 전단 속도가 증가하면서 분자쇄가 일정하게 재배열하기 때문인 것으로 보인다. 이와 같은 분자의 재배열에 의한 현상은 Fig. 7에서와 같이 PVA를 첨가했을 경우 더욱 뚜렷하게 나타난다. 낮은 전단 속도에서는 PVA의 분자쇄가 매우 유연한 상태로 존재하여 알코올 기에 의한 물리적 가교현상이 일어나지 않아 G' 이 매우 낮게 나타난다. 하지만 전단 속도가 증가하면서 분자쇄가 재배열하고 이로 인해 다량의 알코올기가 셀룰로오스와 물리적 가교를 이루어 G' 의 증가 폭이 PVA를 첨가하지 않았을 때 보다 더욱 커짐을 확인할 수 있다.

4. 참고문헌

1. C. F. Cross, E. J. Bevan, and C. Beadle, *Br. Pat.*, 8700(1892).
2. C. C. McCorsley, *U. S. Pat.*, 2179181(1939).
3. G. Buschle-Diller, S. H. Zeronian, N. Pan, and M. Y. Yoon, *Text. Res. J.*, **64**, 270(1994).
4. Courtaulds, *Jap. Pat.*, 6-146168(1992).

성운정, 채동욱, 김동복, 임경울, 김병철

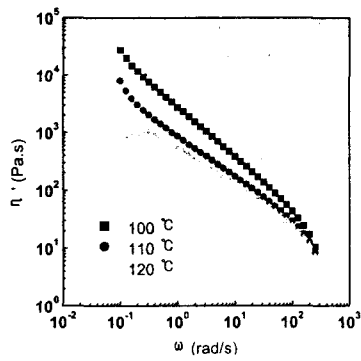


Fig. 1 Viscosity curve of S9(100/0) at 100, 110, and 120 °C.

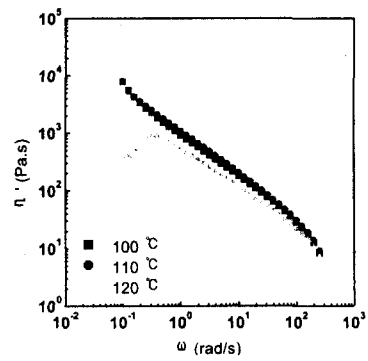


Fig. 2 Viscosity curve of S9(92/8) at 100, 110, and 120 °C

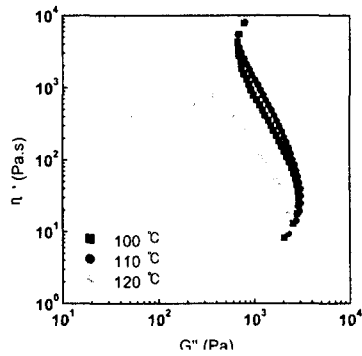


Fig. 3 Plot of viscosity vs loss modulus for S9(92/8).

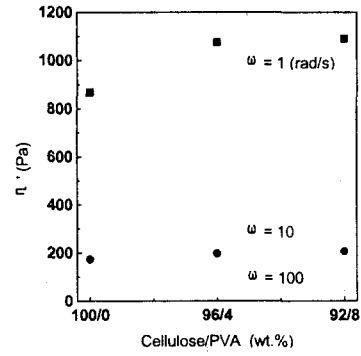


Fig. 5 Plot of viscosity vs cellulose/PVA composition with different frequency

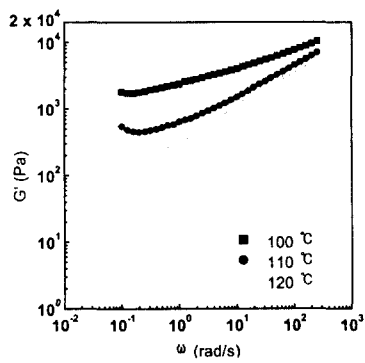


Fig. 5 Plot of storage modulus vs frequency for S9(100/0) at 100, 110, and 120 °C

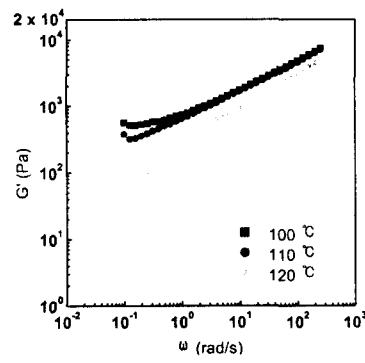


Fig. 6 Plot of storage modulus vs frequency for S9(92/8) at 100, 110, and 120 °C