

NMMO 수화물을 용매로 한 Cellulose/PVA 용액 블렌드계의 성질

심윤정, 김병철
한양대학교 응용화학공학부 섬유고분자공학과

The properties of cellulose / PVA solution blends in NMMO hydrate

Yunjeong Seong and Byoungchul Kim
Division of Chemical Engineering, Hanyang University
#17 Haingdang, Seongdong, Seoul 133-791, Korea

1. 서론

셀룰로오스는 가장 범용적으로 쓰이는 천연고분자이지만, 합성고분자에 비하여 가공이 어렵다는 단점을 가지고 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 셀룰로오스와 합성 고분자를 블렌딩하는 방법이 고안되었다. 합성고분자가 셀룰로오스와 상용성을 갖기 위해서는 그것이 셀룰로오스와 분자간 상호작용을 이룰 수 있어야 한다. 폴리아미드, 폴리에스터, 그리고 비닐계 고분자는 이러한 조건을 만족할 수 있을 것으로 예상되어 이들 고분자와 셀룰로오스의 블렌드계에 대한 연구가 진행되고 있다.¹⁻⁴ 이들 합성고분자 중 폴리비닐알코올은 많은 수산화기를 함유하고 있어 셀룰로오스와 분자간 수소결합을 통해 상용성을 가질 것으로 예상된다.

한편 N-메틸폴리피롤리돈-N-옥사이드(NMMO) 수화물은 셀룰로오스의 새로운 용매로서 현재 주목받고 있다.⁵⁻⁸ 1몰의 NMMO에 1.5몰 이하의 물이 흡착된 경우 이 수화물은 셀룰로오스의 분자간 수소결합을 끊고 셀룰로오스 분자사이로 침투하여 셀룰로오스를 직접 용해시킬 수 있다.⁸ NMMO 수화물을 이용하여 제조된 재생 셀룰로오스 섬유인 리오셀은 촉감이 뛰어나고, 습윤상태에서의 기계적 강도가 우수한 장점을 가지고 있다. 그러나 리오셀 섬유는 습윤상태에서 외부 마찰을 받을 경우 섬유표면의 피브릴이 벗겨져 나오는 것으로 알려져 있다. 이러한 표면의 피브릴은 촉감과 외관상의 변화를 일으킬 뿐 아니라 강도 저하를 초래하는 등 품질관리에 어려움을 일으킨다.

이러한 문제를 해결하기 위하여 리오셀 섬유 제조시 PVA를 블렌딩하는 방법을 고안하였다. 본 논문에서는 방사를 하여 피브릴 특성을 파악하기 전 먼저 NMMO 수화물을 용매로한 셀룰로오스/PVA 용액 블렌드계의 특성을 알아보았다. 지금까지 DMAc/LiCl, DMSO/PF, NMP/LiCl 등의 용매를 이용한 셀룰로오스/PVA 용액 블렌드계의 성질에 대한 연구는 계속 진행되어져 왔다.¹⁴ 이전의 연구에서 PVA와의 용액 블렌딩은 셀룰로오스 제품에서 요구되는 셀룰로오스 고유의 특성을 유지하도록 하면서도 용액의 가공성을 높이는데 유용한 방법으로 보고되었다. 그러나 NMMO 수화물을 용액을 이용한 셀룰로오스/PVA 용액 블렌드에 대한 연구는 부족한 실정이다. 본 연구의 목적은 PVA를 블렌딩 할 때 PVA의 함량 그리고 고분자의 농도에 따른 용액계의 특성 변화를 알아보고 PVA를 리오셀 방사 도프에 첨가하여 방사후의 피브릴 특성을 간략하게나마 알아보는 것이다.

2. 실험

SIGMA Co.(USA)에서 공급된 중합도 800의 α -cellulose와 효성에서 공급된 중

합도 1700의 PVA를 24 시간 건조하여 사용하였으며, NMMO/H₂O (49.6wt%/50.4wt%)는 감압증류하여 수화도 0.9가 되도록 조절하였다. Aldrich Co.(USA)에서 공급된 *n*-propyl gallate를 산화방지제로 사용하였다.

셀룰로오스 및 PVA를 NMMO 수화물에 대하여 무게 비로 6, 10wt.% 정량하여 분쇄기에 넣고 용해시 산화에 의한 분해를 방지하기 위하여 *n*-propyl gallate를 셀룰로오스 및 PVA에 대하여 0.5wt% 첨가하였다. 분쇄기로 약 20분 동안 혼합하여 granules을 제조한 후 이것을 120 °C에서 1시간 30분 동안 교반하면서 셀룰로오스 용액을 제조하였다. 사용된 용액은 다음과 같이 코드화하였다.

	Code	Cellulose+PVA concentration in solution (wt.%)	Cellulose / PVA (wt.%)
용액 특	6(100/0)	6	100 / 0
	6(80/20)		80 / 20
	6(60/40)		60 / 40
성분 석	10(100/0)	10	100 / 0
	10(80/20)		80 / 20
	10(60/20)		60 / 20
방사	12(100/0)	12	100 / 0
	12(96/4)		96 / 4

용액의 열적 성질은 시차주사열량기(TA instrument 2010)을 이용하여 질소 기류하의 0 °C에서 120 °C의 범위에서 1 과 5 °C/min의 승온 속도로 측정하였다. 용액의 유변학적 거동은 Advanced Rheometric Expansion System(ARES, Rheometric Co.)를 이용하여 관찰하였다. Parallel plate를 사용하였으며 이때 plate 사이의 간격은 1 mm로 하였고, 모든 실험에서 5%의 변형을 주었다. 방사는 그림 1과 같이 기격습식방사법을 이용하였으며, 방사후 피브릴화의 정도를 알아보기 위하여 그림 2와 같은 초음파 테스트법을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 3은 셀룰로오스와 셀룰로오스/PVA 용액의 용융거동을 나타낸 것이다. 수화도가 0.9인 NMMO 수화물의 녹는점은 약 78 °C인 것으로 알려져 있다.⁹ 셀룰로오스와 셀룰로오스/PVA 용액의 T_m은 순수한 NMMO 수화물의 그것보다 낮은 온도에서 나타나는 것을 그림 3에서 알 수 있다. 이것은 고분자의 분자 사슬 내에 포함되어 있는 수산화기와 NMMO 수화물사이의 수소결합을 통한 상호작용 때문인 것으로 추측된다. 한편 0.5 °C/min의 속도로 열적 성질을 측정한 경우 셀룰로오스 용액에서 다중용융거동이 나타나고 있다. 그러나 PVA를 블렌딩한 경우 이러한 거동이 나타나지 않는다. 이는 셀룰로오스 분자에 비하여 유연한 PVA 분자가 NMMO 분자 사이로 더 균일하게 침투되어 있기 때문인 것으로 추측된다. 즉 PVA를 블렌딩한 경우 고분자 사슬과 NMMO 분자 사이의 상호작용이 균일해지는 것이다.

그림 4는 용액계의 점도와 탄성을 나타낸 그래프이다. 셀룰로오스/PVA 블렌드 용액계의 점도와 탄성이 셀룰로오스 용액계보다 낮으며, 블렌딩한 PVA의 함량이 클수록 점도와 탄성이 낮은 것을 알 수 있다. 이것은 유연한 PVA의 분자쇄가 용액내에서 가소재의 역할을 하기 때문인 것으로 보인다. 이러한 효과는 그림 5과 같이 손실탄젠트의 결과에서도 확인할 수 있다. 손실탄젠트의 값은 용액내 분자의 운동성의 척도가 된다. PVA의 함량이 증가할수록 초기 진동수 영역에서 손실탄젠드 값이 감소하는 정도가 커짐을 확인할 수 있다. 이는 PVA 분자가 작

은 전단에 의해서도 전단방향으로 배열하여 운동성이 쉽게 떨어지기 때문이다.

그림 6는 순수 셀룰로오스 용액과 PVA를 4% 첨가한 셀룰로오스/PVA 용액을 방사 도프로 하여 방사한 후 피브릴 특성을 알아본 것이다. PVA의 첨가가 피브릴을 감소시키는 효과가 있다는 것을 확인할 수 있다.

4. 참고 문헌

1. Nishio, Y.; Roy, S. K.; Manley, R. St. J. *Polymer* **1987**, *25*, 1385.
2. Nishio, Y.; Haratani, T.; Takahashi, T.; Maley, R. St. J. *Macromolecules* **1989**, *22*, 2547.
3. Nishio, Y.; Manley, R. St. J. *Macromolecules* **1998**, *21*, 1270.
4. Masson, J F.; Manley, R. St. J. *Macromolecules* **1991**, *24*, 6670.
5. Lenz, J.; Schurz, J.; Wrentschur, E. *Colloid Polym. Sci.* **1993**, *271*, 460.
6. Chanzy, H.; Nawrot, S.; Peguy, A.; Smith, P. J. *Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1982**, *20*, 1909.
7. Krassing, H. *Appl. Polym. Symp.* **1976**, *28*, 777.
8. Hudson S. M.; Cucuo J. A.; *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. C.* **1980**, *18*, 1.
9. Kim, D. B.; Lee, W. S.; Jo, S. M.; Lee, Y. M.; Kim, B. C. *Polym. J.* **2001**, *33*, 139.

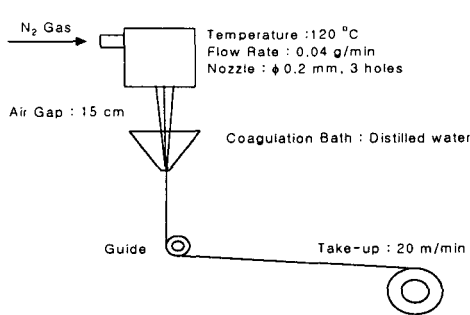


Figure 1. Scheme of spinning method

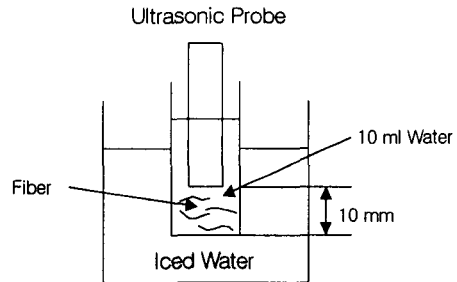


Figure 2. The scheme of ultrasonic system for fibrillation test

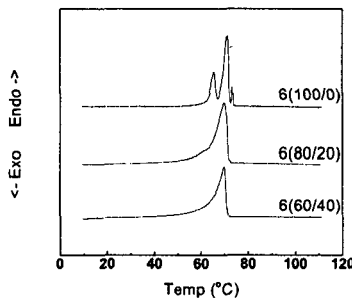


Figure 3. DSC thermograms of cellulose and cellulose/PVA solutions in NMMO hydrate at the heating scan of 0.5oC/min

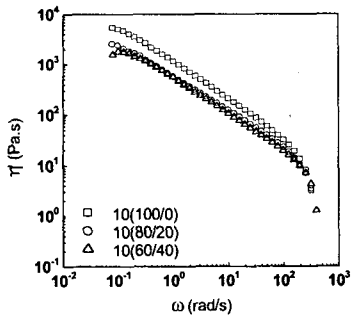


Figure 3. Viscosity curves of cellulose and cellulose/PVA solutions in NMMO hydrate.

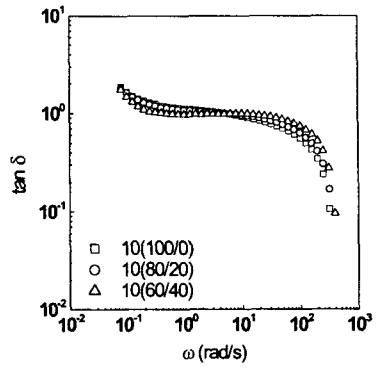


Figure 8. Variation of loss tangent of 10wt% solution at 120 °C

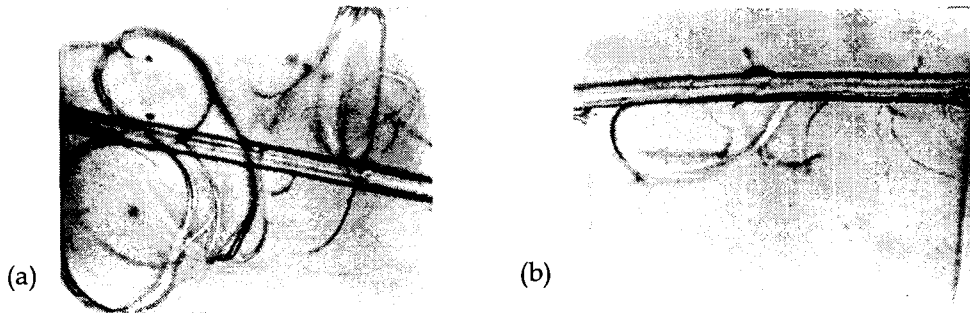


Figure 13. Optical polarizing microscope images of Lyocell fiber after fibrillation