

NMMO 수화물을 용매로 한 Cellulose/PVA 용액 블렌드계의 성질

성윤정, 김병철

한양대학교 응용화학공학부 섬유고분자공학과

A Study on the Crystallization Properties of Cellulose/PVA solution blend systems in NMMO hydrates.

Yun-Jeong Seong and Byoung-Chul 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 재생셀룰로오스 섬유인 리오셀은 촉감이 뛰어나고, 습윤상태에서의 기계적 강도가 우수한 장점을 가지고 있다. 그러나 수화도가 1인 NMMO 수화물에 20wt% 이상의 셀룰로오스를 용해시키는 것은 불가능하다. 또한 셀룰로오스의 농도가 높은 경우, 높은 탄성 때문에 방사 공정 중 용융과열과 같은 현상이 나타날 우려가 있다.

이러한 문제는 리오셀 섬유 제조시 PVA를 블렌딩하는 방법을 이용하여 해결할 수 있을 것으로 예상된다. 지금까지 DMAc/LiCl, DMSO/PF, NMP/LiCl 등의 용매를 이용한 cellulose/PVA 용액 블렌드계의 성질에 대한 연구는 계속 진행되어져 왔다.¹⁻⁴ 이전의 연구에서 PVA와의 용액 블렌딩은 cellulose 제품에서 요구되는 cellulose 고유의 특성을 유지하도록 하면서도 용액의 가공성을 높이는데 유용한 방법으로 보고되었다. 그러나 NMMO 수화물을 용액을 이용한 cellulose/PVA 용액 블렌드에 대한 연구

는 부족한 실정이다. 본 연구에서는 NMMO 수화물을 용매로 한 cellulose/PVA 용액의 PVA 함량에 따른 물성 변화를 알아보고자 한다.

2. 실험

2.1 시 료

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

2.2 Cellulose/PVA 용액 블렌딩

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.%)
6(100/0) 6(80/20) 6(60/40)	6	100 / 0 80 / 20 60 / 40
10(100/0) 10(80/20) 10(60/20)	10	100 / 0 80 / 20 60 / 20

2.3 Measurement

용액의 열적 성질은 시차주사열량기(TA instrument 2010)을 이용하여 질소 기류 하의 0 °C에서 120 °C의 범위에서 1 과 5 °C/min의 승온 속도로 측정하였다. cellulose와 PVA가 NMMO 수화물의 결정에 미치는 영향을 알아보기 위하여 X-ray 회절 분석을 이용하였다. 강도분포곡선은 40 kV, 100 mA에서 Ni 필터를 이용, 단색화 한 CuK α 선을 광원으로 하여 얻었다. 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.

3. 결과 및 고찰

Figure 1은 cellulose와 cellulose/PVA 용액의 용융거동을 나타낸 것이다. 수화도가 0.9인 NMMO 수화물의 녹는점은 약 78 °C인 것으로 알려져 있다.⁹ cellulose와

cellulose/PVA 용액의 T_m 은 순수한 NMMO 수화물의 그것보다 낮은 온도에서 나타나는 것을 Figure 1에서 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 측정할 경우 cellulose 용액에서 다중용융거동이 나타나고 있다. 그러나 PVA를 블렌딩한 경우 이러한 거동이 나타나지 않는다. 이는 cellulose 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.

Figure 2는 10(100/0)과 10(60/40) 용액을 고체화한 필름과 용매를 제거한 후 필름의 결정구조를 비교한 것이다. cellulose/PVA 블렌드 용액의 결정구조가 cellulose 용액의 결정구조와 같음을 관찰할 수 있다. 따라서 PVA는 용액의 결정구조에는 영향을 미치지 않음을 알 수 있다. NMMO 수화물을 제거한 경우에는 결정 피크가 나타나지 않는다. 용액을 고체화 한 경우에서 나타나는 결정 피크는 NMMO 수화물의 결정임이 회절 그래프로부터 알 수 있으며, cellulose와 PVA는 NMMO 수화물의 결정에 영향을 미치지 않는 것으로 보인다.

Figure 3은 120 °C에서의 점도 곡선이다. PVA를 블렌딩한 경우 점도가 낮아지는 것을 확인 할 수 있다. 이는 용융거동에서도 나타나듯이 PVA 분자가 cellulose 분자보다 유연하기 때문인 것으로 보인다. 따라서 같은 polymer 농도에서 PVA를 소량 블렌딩하는 경우에도 가공성의 향상 효과를 얻을 수 있다. 한편 10(100/0)와 10(80/20)는 뉴턴 흐름 거동을 보이지 않는다. 이러한 결과는 용액계 내에 가구조가 존재함을 의미한다. 이것은 고분자와 용매사이의 강한 분자간 상호작용 때문으로 보인다. 10(60/40) 용액의 점도 그래프에서는 그러나 PVA의 유연화 효과로 인한 낮은 전단 속도에서의 뉴턴 흐름 거동을 관찰할 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.

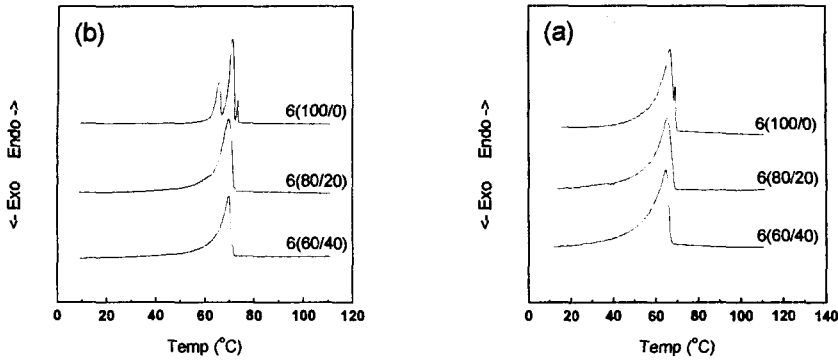


Figure 1. DSC thermograms of cellulose and cellulose/PVA solutions in NMMO hydrate at the heating scan of (a) 10°C/min (b) 0.5°C/min. Figure 1.

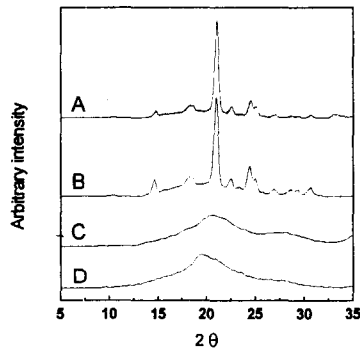


Figure 2. WAXD patterns of solutions and their films: A; solidified cellulose solution in NMMO hydrate, B; solidified cellulose/PVA solution with 40wt% PVA in NMMO hydrate, C; cellulose film after removal of NMMO hydrate, D; cellulose/PVA film after removal of NMMO hydrate.

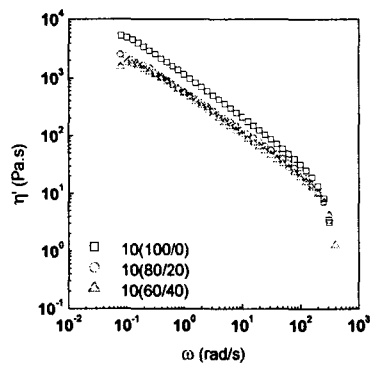


Figure 3. Viscosity curves of cellulose and cellulose/PVA solutions in NMMO hydrate.