

셀룰로오스/N-methylmorpholine-N-oxide(NMMO)/H₂O계로부터 제조된 필름의 구조 및 성질에 관한 연구

이주연, 신은주, 정원영, 이경우, 이양헌
동아대학교 의상섬유학부 섬유산업시스템 전공

Study on The Structure and Properties of The Films Prepared from Cellulose/N-methylmorpholine-N-oxide(NMMO)/H₂O System

Ju Yoen Lee, Eun Ju Shin, Won Young Jung, Kyung Woo Lee, Yang Hun Lee
Division of Fashion and Textiles, Textile Industry Systems, Dong-A University, Pusan, Korea

1. 서론

셀룰로오스는 천연고분자로서 그 제조공정은 많은 화학약품, 특히 이황화탄소(CS₂), 강산, 강알칼리 등을 사용하여 인체에 유해 할 뿐 아니라 공해를 유발시킴으로써 국외는 물론이고 국내에서도 1996년부터 재생셀룰로오스를 생산해 오다가 1993년에 완전 폐쇄된 상태이다.

이러한 셀룰로오스 기존 공정의 문제점을 해결하기 위해 셀룰로오스와 착체를 형성하면서도 화학구조를 변화시키지 않고 용해시키는 직접적인 용매계에 관한 연구가 이어져왔는데, 그 중 NMMO(N-methylmorpholine N-oxide)를 이용한 용매공정이 기술적으로 완성되어 공업화에 성공하였다.

NMMO는 원래 백색 결정체 분말로서 172℃에서 용융과 동시에 분해되며 물과의 상호작용이 매우 강해서 흡습률이 매우 높다. 일반적으로 NMMO는 일수화물을 사용하는데, 그 이유는 일수화물에서 소량의 물은 셀룰로오스의 용해 거동에 중요한 역할을 하는 것으로 알려지고 있는데 이는 NMMO 분자가 셀룰로오스 섬유소내부로 원활히 침투할 수 있도록 섬유소를 팽윤시키는 역할을 하기 때문이다.

따라서 본 실험에서는 제지용 펄프를 이용하여 필름 및 섬유의 제조에 적합한 농도 및 온도의 NMMO/셀룰로오스 수용액을 만들고, 이를 필름상으로 제조하여 응고욕에 따른 구조의 변화를 살펴보고자 한다. 그리고 지금까지의 선행연구들에 의하며 NMMO가 수용성이므로 섬유의 응고액으로 주로 물을 사용하였으나 NMMO의 분자량이 물에 비해 매우 크고 제조되는 섬유의 미세구조는 물의 섬유내부로의 확산속도 또는 NMMO의 섬유 외부로의 확산속도에 큰 영향을 받는다. 따라서 응고욕에 약 30% 이하의 NMMO를 가해줌으로써 보다 균일하고 치밀한 섬유를 얻고자 하는 연구들이 진행된 바 있다. 본 연구는 이러한 문제에 초점을 맞추고자 한 것으로, 물보다 분자량이 큰 알콜계 용제 메탄올, 에탄올, 프로판올을 응고욕으로 사용함으로써 얻어진 필름의 성형성, 구조의 치밀성 및 결정성에 관하여 검토하고자 하였다.

2. 실험

2-1. 셀룰로오스 필름의 제조

셀룰로오스는 시트상의 제지용 펄프를 사용하였으며, 이 시트상의 펄프는 충분히 파쇄하여 1% NaOH 수용액에서 2시간 이상 끓여 정련한 후 실험에 사용하였다.

용매는 NMMO(N-methyl morpholine N-oxide, Aldrich) 50wt% 수용액을 사용하였으며, 용매 및 셀

를로오스의 산화방지를 위하여 황산화제 n-propylgallate(Aldrich)를 사용하였으며 용고육으로 물, 메탄올, 에탄올, 프로판올 시약을 사용하였으며 셀룰로오스 용액은 시판 50wt% NMMO 수용액, 수용액에 대한 2.5wt%의 펄프, 2wt%의 황산화제를 약 105℃에서 교반하여 제조하였다. 이때 교반은 셀룰로오스가 완전히 용해 되어 균일한 용액이 될 때까지 하였다. 또한, 필름은 셀룰로오스 용액을 약 85℃ 유지하여 유리판에 부어 얇게 편 후, 약 10분 이내 각각의 용고육에 침지하였으며, 용고육 내에서 24시간 침지 시켜 거의 NMMO를 제거하였으며 수세한 필름은 실온에서 24시간 이상 건조한 후 실험에 사용하였다.

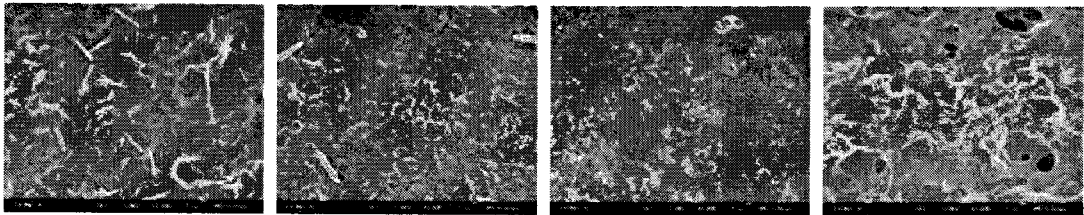
2-2. 실험 분석

필름표면의 형태 관찰은 주사전자현미경(FE-SEM : FE-Scanning Eletron Microscope , JSM 6700F Jeol , Japan)을 사용하여 필름내부의 NMMO가 용매에 따라 빠지는 속도로 인하여 필름내부의 공극발생여부를 알아보기 위해 절단된 필름의 표면과 단면을 진공으로 백금증착을 한 후 배율을 10,000 및 30,000으로 관찰 하였다.

3. 결과 및 고찰

FE-SEM 촬영을 하여 필름 내부의 표면과 단면을 관찰한 결과는 아래와 같이 나타났다. 셀룰로오스 필름 내부의 NMMO가 빠지는 속도는 용매에 따라 다르게 나타났으며, 물>메탄올>에탄올>프로판올 순서로 빠졌으며 이렇게 용매에 따라 빠지는 속도가 다를 뿐만 아니라 NMMO가 빨리 빠질수록 필름 내부에 공극이 많이 생긴다는 걸 발견했으며 공극이 적을수록 내부 결정이 치밀하다는 것을 알 수 있다.

3-1. 필름의 표면



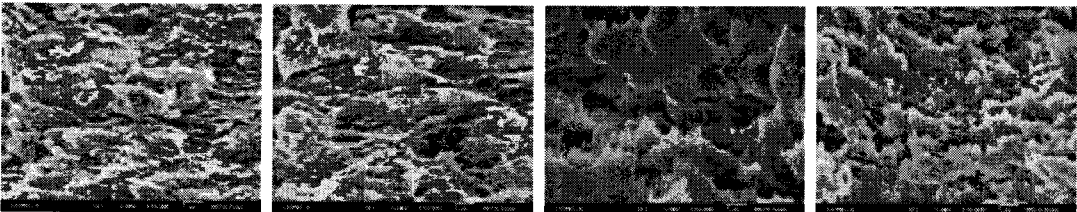
<Propanol>

<Ethanol>

<Methanol>

<Water>

3-2. 필름의 단면



<Propanol>

<Ethanol>

<Methanol>

<Water>

4. 참고 문헌

- [1] N. E. Franks and J. K. Varga, US patent, 4196282 (1980)
- [2] M. Dube, J. Polym. Sci.: Polym. Letter, 22, 163 (1984)
- [3] B. H. Moon, S. K. Lim, T. W. Son, Y. M. Jeon, C. J. Yoon, Y. S. Oh, J. Kor. Fiber Soc., 34(8), 477 (1997)