

<연구논문>

## NMMO수화량이 셀룰로오스/NMMO용액의 유변학적 특성에 미치는 영향

이화섭 · 조성무 · 김동복\* · 이영무\* · 김병철\*

한국과학기술연구원 고분자하이브리드 센터, \*한양대학교 응용화학공학부  
(1998년 2월 23일)

### Effect of Hydrate Level of NMMO on the Rheological Properties of Cellulose/NMMO Solutions

Wha Seop Lee, Seong Mu Jo, Dong Bok Kim\*, Young Moo Lee\*, and Byoung Chul Kim\*

Polymer Hybrid Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul, Korea

\*Division of Chemical Engineering, Hanyang University, Haengdang, Seongdong, Seoul, Korea

(Received February 23, 1998)

#### 요 약

셀룰로오스/N-methyl morpholine N-oxide(NMMO) 용액에 있어서 셀룰로오스의 분자량 및 농도, 그리고 NMMO의 수화도가 유변학적 특성에 미치는 영향을 고찰하였다. 12 wt.%의 경우 NMMO의 수화도가 감소할수록 더 높은 온도에서 lower Newtonian 흐름영역이 사라졌다. 15 wt.%에서는 측정된 전단영역에서 lower Newtonian 유동영역이 관찰되지 않았다. 동일한 농도에서 NMMO의 수화도가 감소할수록 점도가 증가하였으나 중량평균중합도가 940인 셀룰로오스/NMMO 용액의 경우 90°C에서 점도가 오히려 낮아졌다. 뿐만아니라 이 온도에서 power-law의 급작스런 감소도 나타났다. NMMO의 수화도가 클수록 제 1법선응력차나 연신점도에 대한 온도의 영향이 증가하였다.

**Abstract**—The rheological properties of cellulose solutions in NMMO were investigated in terms of level of hydrated water in NMMO, polymer concentration, molecular weight, and temperature. In the case of 12 wt.% cellulose solutions, the lower Newtonian flow region disappeared at higher temperature as the hydrated water level was decreased. With 15 wt.% cellulose solutions, the lower Newtonian flow region was not observed over the examined range of shear rates and temperatures. At the identical concentration, viscosity was generally increased with decreasing the hydrated water level. However, the cellulose solution of Rayonex-P with high weight-average degree of polymerization 940 showed lower viscosity at lower hydrated water level at 90°C. In addition, an abrupt decrease of power-law index was observed at this temperature. With increasing the hydrated water level the effect of temperature on first normal stress difference and elongational viscosity was more notable.

**Keywords:** N-methyl morpholine N-oxide, cellulose, hydrated water level, rheology

#### 1. 서 론

셀룰로오스의 가공은 셀룰로오스 acetate나 셀룰로오스 xanthate 등과 같은 유도체 상태에서 용융 또는 용해시켜 성형시킨 후 다시 화학 약품을 사용하여 셀룰로오스로 재생시키는 viscose rayon 공정에 의해 이루어져 왔다[1]. 그러나 이러한 공정은 복잡하여 생산원가가 높으며 사용용매가 유독성이 크고 환경오염을 유발할 수 있으므로 이를 해소하기 위하여 셀룰로오스를 직접 용매에 용해시켜 가공하려는 연구가 시도되어 왔다[2]. 셀룰로오스섬유를 제조하기 위한 가장 효율적인 용매로는 Graenacher에 의해 최초로 보고된 N-methylmorpholine N-oxide(NMMO)를 들 수 있다[3,4].

무수 NMMO는 우수한 셀룰로오스 용매이나 용융온도가 172°C 이상 이어서 셀룰로오스 용액 제조시 심각한 수지의 열

분해를 유발하므로 실제공정의 경우 NMMO의 용융온도를 낮추기 위하여 NMMO수화물을 사용한다. 수화NMMO의 경우 NMMO와 물이 동비로 결합된 NMMO(1)H<sub>2</sub>O(monohydrate)와 2분자의 NMMO에 5분자의 물이 결합된 NMMO(5/2)H<sub>2</sub>O 2가지의 결정구조가 있는데 각각의 용융온도는 72°C 및 39°C이다 [5]. NMMO의 N-O기는 2개의 수소결합이 가능하여 셀룰로오스를 용해시킬 수 있다. 그러나 NMMO에 1.5분자 이상의 물이 수화되면 셀룰로오스에 대한 용해력이 급격히 감소하고 2분자 이상의 물이 수화되면 NMMO가 물과 우선적으로 결합하기 때문에 셀룰로오스를 용해시킬 수 없다[6]. 또한 1분자의 NMMO에 1분자 내지 1.5분자의 물이 수화된 NMMO는 등방상(isotropic phase) 셀룰로오스 용액을 형성하며 1분자 미만의 물이 수화된 경우에만 이방상 셀룰로오스 용액을 형성하는 것으로 알려져 있다[7-9].

1980년대부터 이 용매계를 이용한 공정이 활발히 진행되어 현재 viscose rayon의 대체 공정으로 평가받고 있으며, 이 공정으로 얻어진 셀룰로오스 섬유는 Iyocell이라 통칭되며 기존의 rayon 섬유보다 물성이 우수하여 의복용뿐만 아니라 산업용 섬유로서도 이용될 수 있을 것으로 보고되고 있다[4]. 이러한 NMMO 용매에 셀룰로오스를 용해시킨 후 섬유제조를 위한 가공에 있어서 셀룰로오스와 같은 고분자 물질은 반경직쇄 특성과 수산기에 의한 수소결합으로 강한 분자간력이 형성되어 분자 엉킴(molecular entanglement)이나 기하학적 속박(topological constraint)효과가 매우 크게 나타날 것으로 사료된다. 이러한 집단성 특성은 용매의 용해력의 영향력을 크게 받게 된다. 무수 NMMO를 사용할 경우, 이 용매를 이용한 셀룰로오스의 용해에 있어서 용매의 용융온도가 높기 때문에 열분해가 유발되며 또한 용매의 제조시 많은 시간이 소요되므로 공정상 부적합하다. 통상 NMMO에 수화된 물함량이 증가할수록 용매의 제조시간이 단축되나 수화된 물함량이 monohydrate NMMO를 기준으로 이때보다 많으면 용해력이 감소한다. 그러므로 셀룰로오스가공에 있어서 이러한 장단점의 평형점을 아 적절한 수화량을 결정하는 것은 매우 중요하다. 이러한 관점에서 여러가지 셀룰로오스가공시에 요구되는 용매계에 대한 기본적인 자료를 제공하기 위하여 본연구에서는 NMMO의 용해력을 결정하는 수화수(hydrate number)가 셀룰로오스/NMMO용액의 유변학적 특성에 미치는 영향을 온도, 고분자 농도 및 분자량에 대하여 고찰하였다.

2. 실험

본연구에서 사용한 셀룰로오스 시료는 ITT Rayonier사에 의하여 공급된 중량평균 중합도가 940인 Rayonex-P와 670인 Cellunia-F를 80°C에서 24시간 이상 건조하여 사용하였으며 셀룰로오스의 용매인 NMMO는 Aldrich사의 49.6 wt% NMMO 수용액으로부터 감압증류하여 과량의 수분을 제거하여 실험에 필요한 물함량인 85.5%, 86.7%, 89.4%, 90.4%로 조절하여 만든 후 이를 분말화시켜 사용하였다. 셀룰로오스와 분말화된 NMMO를 셀룰로오스의 무게 비로 12% 및 15%가 되게끔 분쇄기에 정량하여 넣고 용해시 산화성 분해로 인하여 분자량 저하가 일어나므로 산화방지제로서 n-propyl gallate를 셀룰로오스에 대하여 0.5 wt% 첨가한 후 실험실에서 제작한 static rotary mixer를 이용하여 10분 동안 혼합하여 granules을 제조하였다. 제조한 granules을 120°C에서 40분간 진공 하에 교반시켜 셀룰로오스의 용액을 제조하였다. 셀룰로오스 섬유소의 용해정도는 편광장치가 부착된 Nikon polarizing microscope(Type 104)을 이용하여 셀룰로오스 섬유소의 소멸정도로부터 추정하였으며 본 실험에서 사용한 셀룰로오스 섬유소는 상기한 용해조건에서 완전히 용해됨을 확인하였다.

용액의 유변학적 특성은 Instron사 Capillary rheometer(model 3211)를 사용하여 측정하였으며 이때에 사용된 capillary die는

L/D가 30이고 직경이 1.275 mm였다. 또한 Rosand사 Capillary rheometer(Type RH7-7)를 이용하여 신장점도 및 제1법선 응력차(first normal stress difference: N1)를 구하였다. N1은 식 (1)과 (2)를 이용하여 계산하였다[10,11]. 이때 사용된 capillary die는 직경이 1 mm, 길이 대 직경의 비(L/D)가 16이었으며 금형팽창(die swell: BL)은 출구로부터 나오는 용액의 직경을 적외선-beam을 조사하여 측정하였다.

$$B_L^2 = 2/3 \gamma_R [(1 + 1/\gamma_R)^{3/2} - 1/\gamma_R] \tag{1}$$

$$\gamma_R = N_1/\tau_R \tag{2}$$

$\gamma_R$ : Recoverable shear

$\tau_R$ : Shear stress

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 NMMO에 물이 13.3 wt.% 수화된 NMMO monohydrate(86.7% NMMO)와 이보다 적은 양의 물(9.6 wt.%)이 수화

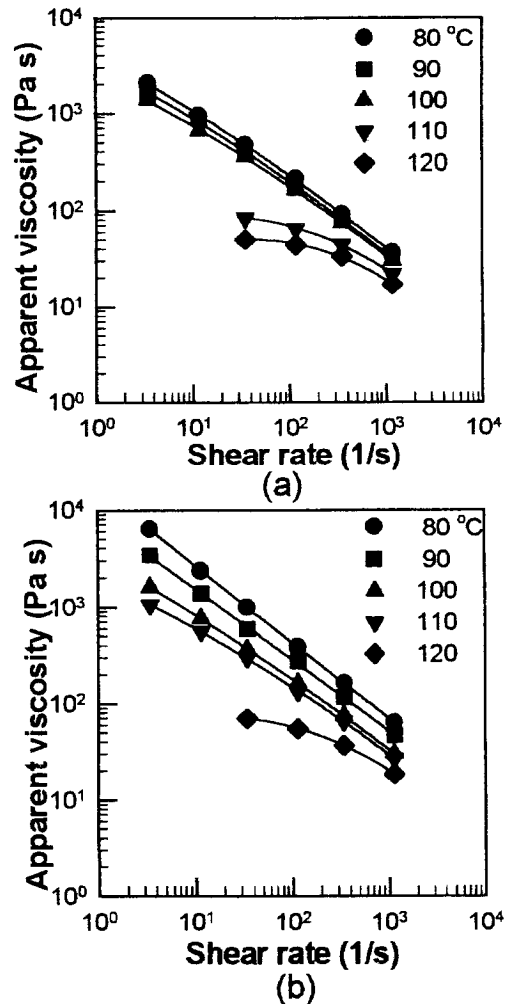


Fig. 1. Viscosity curve of 12 wt.% Cellunia-F Solutions in (a) 86.7% NMMO and (b) 90.4% NMMO at various temperatures.

된 90.4% NMMO에 Cellunia-F를 12 wt.% 용해시킨 셀룰로오스/NMMO용액의 점도곡선을 나타낸 것이다. 측정된 전단속도 범위내에서 110°C를 기준으로 온도가 낮은 경우 lower Newtonian 흐름영역이 사라짐을 볼 수 있다. 또한, 지수법칙(power-law)을 나타내는 점도곡선의 경우 온도가 낮아질 수록 기울기가 증가함을 알 수 있다. 이러한 변화는 물함량이 적은 90.4% NMMO(Fig. 1b)에서 더욱 뚜렷이 관찰된다. 86.7% NMMO를 사용한 Fig. 1a의 경우 110°C 및 120°C에서 lower Newtonian 흐름영역을 보이지만 물함량이 적은 90.4% NMMO를 사용한 Fig. 1b에서는 120°C에서만 lower Newtonian 흐름영역을 관찰할 수 있다. Lower Newtonian 흐름영역이 사라진다는 것은 용액내에서 heterogeneous phase가 존재함을 의미하는데 셀룰로오스 용액의 경우에는 mesophase의 형성으로 판단된다. 따라서 Fig. 1은 NMMO에 수화된 물함량이 적은 수목용액의 mesophase 특성이 강하게 발현됨을 보여주며 이것으로부터 NMMO의 수화도가 낮을 수록 액정형성이 촉진된다는 기존의 실험결과와 일치함을 알 수 있다. 또한, NMMO의 수화량이 감소할 수록 점도가 증가하는 것은 셀룰로오스에 대한

용매의 용해력이 증가하였기 때문이다.

일반적으로 고분자 용액에서 고분자의 농도가 증가하면 점도도 증가한다. 이것은 고분자 사슬의 공간배열에 있어서 고분자 사슬간의 상호작용(interactions)이 증가하기 때문이다. Fig. 2는 중량평균중합도가 670인 Cellunia-F 15 wt.% 용액의 물함량에 따른 점도의 결과이다. Fig. 1의 Cellunia-F 12 wt.% 용액과 비교하여 볼 때 농도가 높아짐에 따라 점도가 증가하고 shearthinning 정도도 증가함을 알 수 있다. 특히 15 wt.% 용액에서는 측정된 전단속도구간내의 모든 측정온도에서 lower Newtonian 유동 영역이 사라짐을 알 수 있다. 이것은 15 wt.% 셀룰로오스 용액의 경우 모두 주어진 전단하에서 mesophase를 형성한 것으로 생각할 수 있다. 또한 농도가 높아짐에 따라 점도변화에 대한 온도효과가 감소하며, 특히 수화된 물함량이 적은 Fig. 2b의 경우는 Fig. 1b의 12 wt.% 용액과 비교하여 볼 때 온도차에 의한 점도차가 크게 감소하는데 이것은 용액내에 이미 mesophase가 형성되어서 이온도 범위에서는 상의 변화가 뚜렷이 없어서 온도효과가 크지 않은 결과로 해

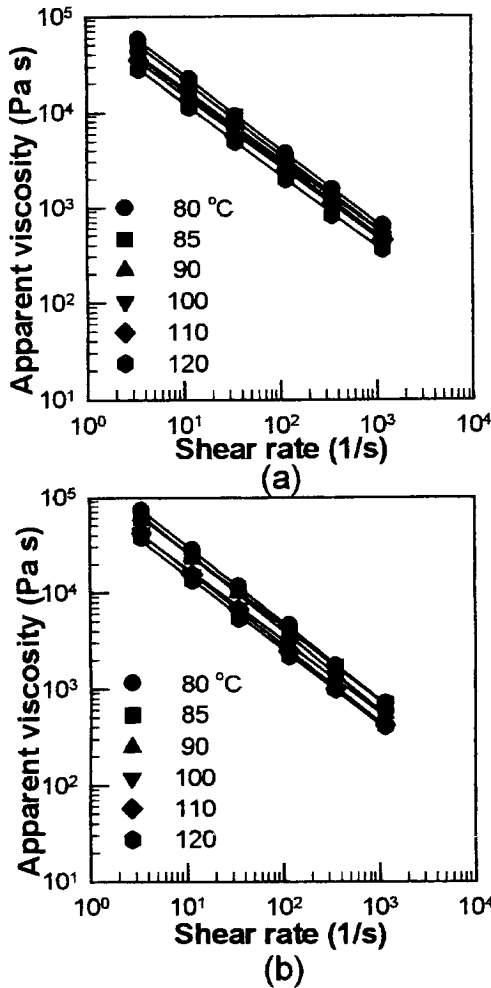


Fig. 2. Viscosity curve of 15 wt.% Cellunia-F Solutions in (a) 86.7% NMMO and (b) 90.4% NMMO at various temperatures.

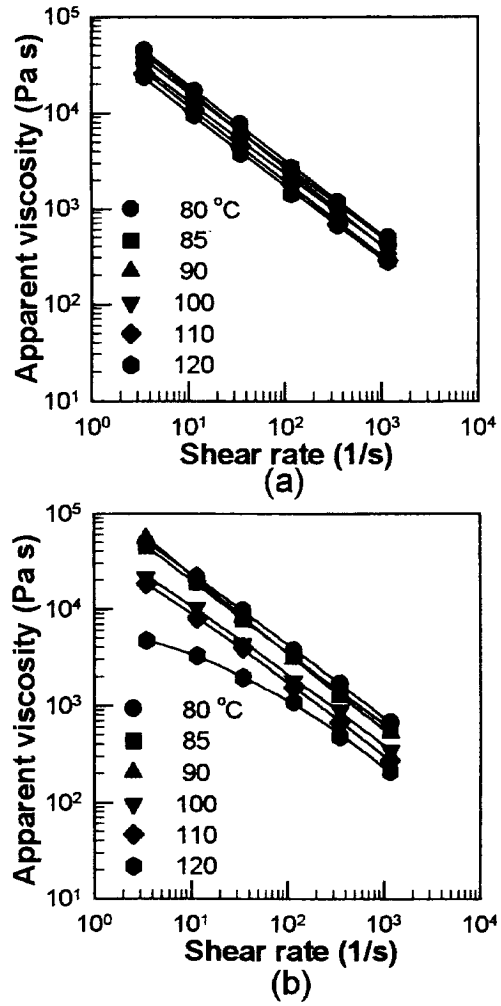


Fig. 3. Viscosity curve of 12 wt.% Rayonex-P Solutions in (a) 86.7% NMMO and (b) 90.4% NMMO at various temperatures.

석될 수 있다.

동일한 분자량을 갖는 고분자 용액에서 농도증가에 따른 고분자사슬의 꼬임(molecular entanglement) 효과는 일반적으로 분자량이 클수록 더욱 심화된다. Fig. 3은 중량평균중합도가 940인 Rayonex-P 12 wt.% 용액의 점도곡선을 나타낸 것이다. 중량평균중합도가 670인 Cellunia-F(Fig. 1) 12 wt.% 용액과 비교하여 보면 lower Newtonian 유동 영역이 거의 나타나지 않고 낮은 전단영역에서 shear thinning이 시작됨을 알 수 있다. 실험에서 상술한 바와 같이 이 셀룰로오스 용액들이 광학적 투명성으로 확인한 완전용해된 고분자 용액임을 고려하면 이것은 분자량이 클수록 mesophase 형성이 가속화된다는 기존의 액정형성이론과 일치하는 결과이다. 86.7% NMMO 용액의 경우(Fig. 3a) 점도변화에 대한 온도효과가 거의 보이지 않는 반면, 90.4% NMMO 용액의 경우(Fig. 3b) 점도에 대한 온도효과가 더 뚜렷이 관찰된다. Fig. 4는 중량평균중합도가 940인 Rayonex-P 15 wt% 용액의 점도곡선을 나타낸 것인데 모두 낮은 전단영역부터 shear-thinning 현상이 뚜렷이 관찰된다. 이것은 고농도에서 mesophase 형성이 더욱 가속화됨

을 나타낸다.

Navard 등[12]에 의하면 셀룰로오스/NMMO/물 용액계에서 중량평균중합도가 600인 30 wt.% 용액과 중량평균중합도가 900인 25 wt.% 용액의 경우 90°C에서 등방(isotropic)상에서 이방(anisotropic)상으로 전이한다고 보고하였다. Fig. 5의 점도곡선을 보면 90°C 근처에서 몰함량이 적은 90.4% NMMO 용액이 86.7% NMMO 용액보다 점도가 낮음을 알 수 있다. Fig. 6은 여러가지 셀룰로오스/NMMO 용액의 온도에 따른 power-law index를 나타낸 것으로 농도 및 분자량이 커짐에 따라 90°C 근처에서 그 값이 작아짐을 알 수 있다. 이것은 전술한 Navard의 결과와 일치한다. Fig. 6a에서 분자량이 작은 셀룰로오스 용액인 A와 B를 보면, 수화된 몰함량과 관계없이 power-law index값이 동상의 유연쇄 고분자 용액과 비슷한 수준이다. 그러나 C, D와 같이 분자량이 큰 셀룰로오스 용액의 power-law index값은 매우 작다. 이것은 농도가 증가하고 분자량이 커지고 수화몰량이 적을 수록 mesophase 형성이 촉진되어 shear-thinning이 심하게 일어남을 뜻한다.

Fig. 7은 12 wt.% Rayonex-P/NMMO 용액의 전단속도에 따

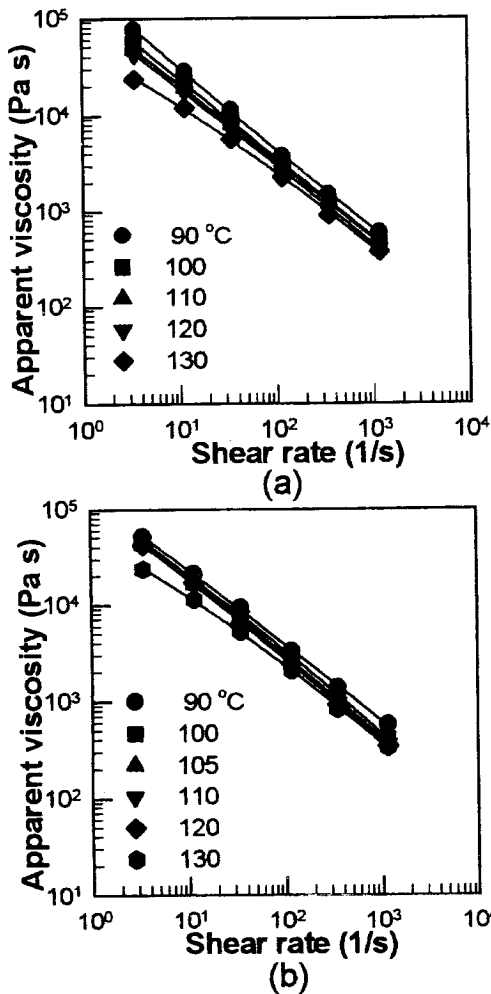


Fig. 4. Viscosity curve of 15 wt.% Rayonex-P Solutions in (a) 86.7% NMMO and (b) 90.4% NMMO at various temperatures.

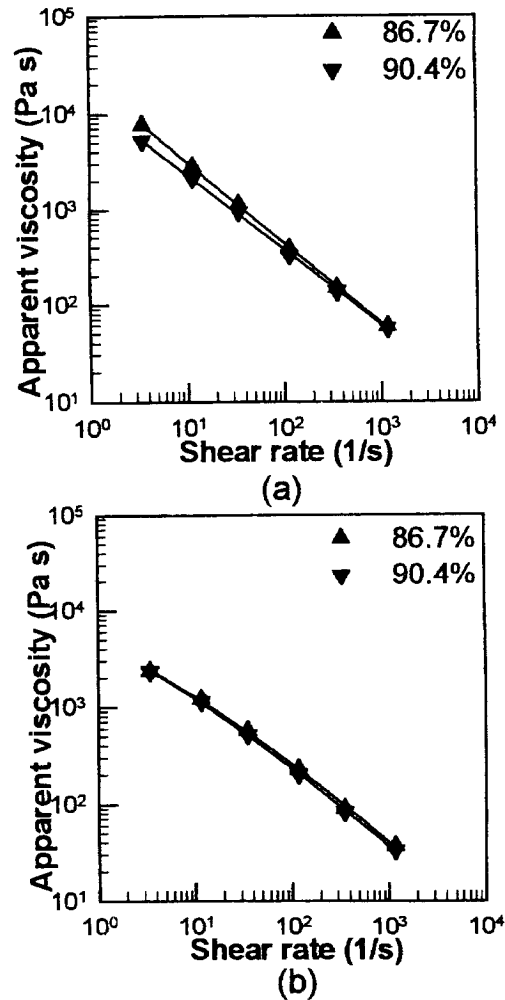


Fig. 5. Viscosity curve of 15 wt.% Rayonex-P Solutions in NMMO hydrates at (a) 90°C and (b) 130°C.

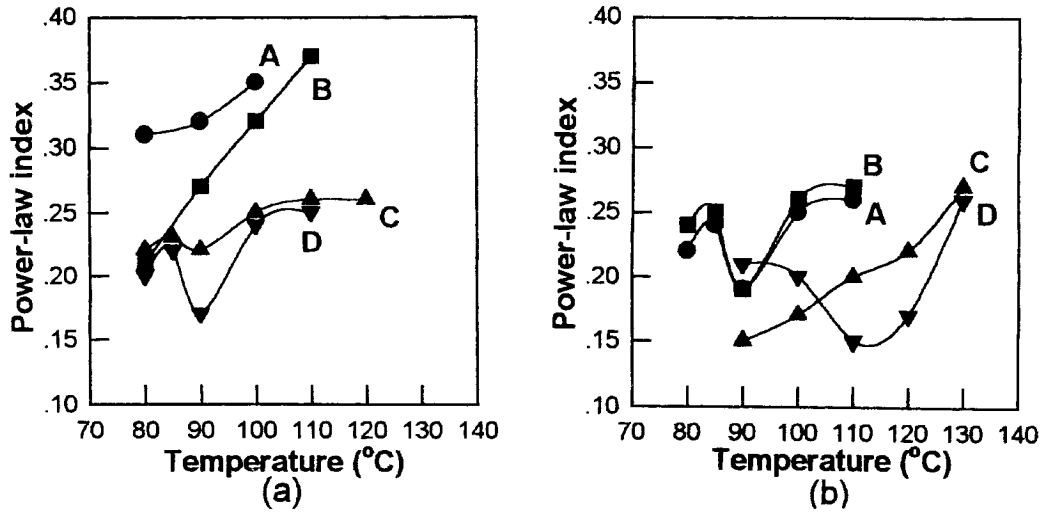


Fig. 6. Variation of power-law index with temperature for (a) 12 wt.% and (b) 15 wt.% Cellulose Solutions in 86.7% NMMO (A, C) and 90.4% NMMO (B, D) [A, B : Cellunia-F solution, C, D : Rayonex-P solution].

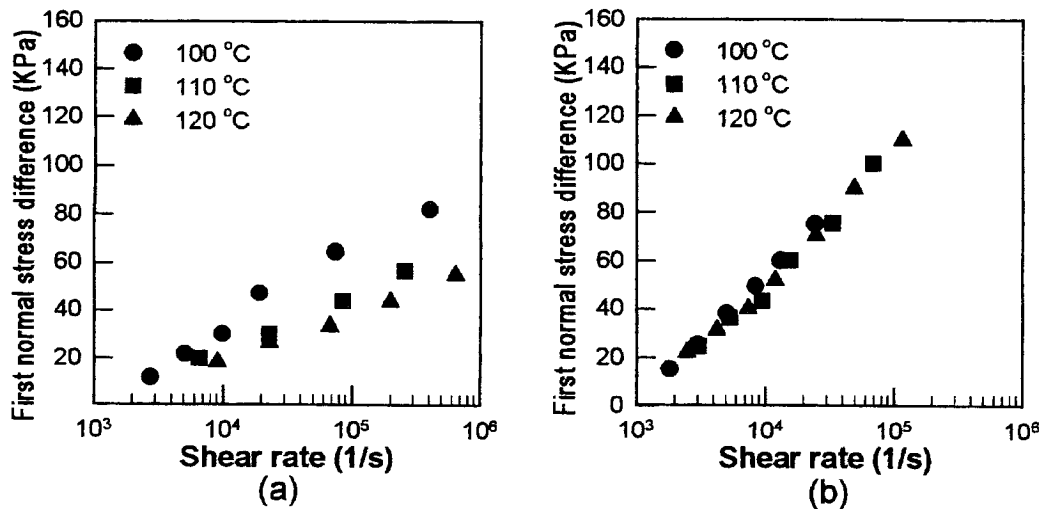


Fig. 7. First normal stress difference vs. shear rate for 12 wt.% Rayonex-P Solutions in (a) 85.5% NMMO and (b) 89.6% NMMO at several different temperatures.

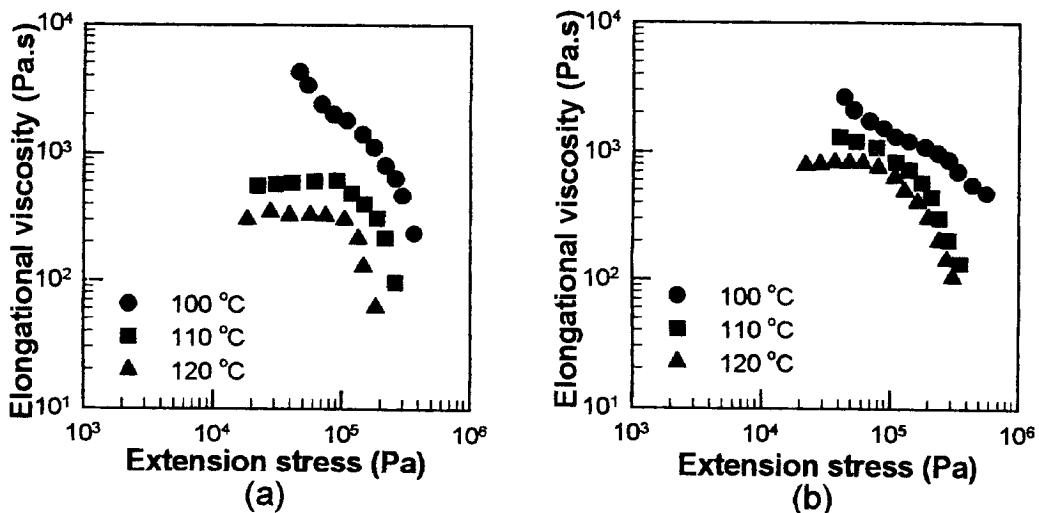


Fig. 8. Elongational viscosity vs. extension stress for 12 wt.% Rayonex-P Solutions in (a) 85.5% NMMO and (b) 89.6% NMMO at several different temperatures.

큰 제1법선응력차를 나타낸 것이다. 측정된 전단속도하에서 전단속도의 증가와 더불어 탄성의 척도인 제1법선응력차가 증가하였으며 온도가 높을수록 감소하였다. 물함량이 많은 85.5% NMMO 용액을 나타낸 Fig. 7a에서는 제1법선응력차에 대한 온도의 영향이 뚜렷이 관찰되었으나 물함량이 적은 89.6% NMMO(Fig. 7b)의 경우에는 100°C~120°C 사이에서 제1법선응력차가 온도의 영향을 거의 받지 않았다. Fig. 8은 이 용액의 신장점도곡선을 나타낸 것이다. 일반적으로 온도가 높아짐에 따라 신장점도는 낮아졌으며 셀룰로오스의 경직성과 직선성으로 인하여 신장응력에 따라 신장점도가 감소하는 tension-thinning 현상을 나타냈다. 또한, 물의 함량이 적은 85.5% NMMO 용액이 89.6% NMMO 용액보다 신장점도에 대한 온도효과가 더 뚜렷이 관찰되었다.

#### 4. 결 론

셀룰로오스 가공에 있어서 중요한 요인인 가공온도, 셀룰로오스의 농도, 분자량 및 NMMO에 수화된 물함량에 따른 유변학적 특성을 고찰하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

12 wt.% 셀룰로오스/NMMO용액의 경우 NMMO의 수화도가 감소할수록 더 높은 온도에서 lower Newtonian 흐름영역이 사라졌다. 15 wt.% 셀룰로오스/NMMO용액에서는 측정된 전단영역과 온도범위에서 lower Newtonian 유동영역이 관찰되지 않았다. 동일한 농도에서 NMMO의 수화도가 감소할수록 용매의 용해력증가에 의하여 점도가 증가하였으나 중량평균중

합도가 940인 Rayoncx-P/NMMO 용액의 경우 90°C에서 수화도가 높은 경우에 점도가 오히려 낮아졌다. 뿐만 아니라 이 온도에서 power-law index의 급작스런 감소도 나타났다. 또한, NMMO의 수화도가 클수록 제1법선응력차나 연신점도에 대한 온도의 영향이 더 뚜렷하였다. 모든 셀룰로오스/NMMO 용액은 임계 신장응력 이상에서 신장점도가 감소하는 tension thinning 현상을 나타냈다.

#### 참고문헌

1. C.F. Cross, E.J. Bevan, and C. Beadle, Br. Pat., 8,700 (1892).
2. A.S. Chegolya, D.D. Grinshpan, and E.Z. Burd, *Textile Research J.*, **59**(9), 501 (1989).
3. G. Graenecher and R. Sallmann, U. S. Pat., 2,179,181 (1939).
4. C.C. McCorsley, U. S. Pat., 4,246,221 (1981).
5. H. Chanzy, S. Nawrot, A. Peguy, and P. Smith, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **20**, 1909 (1982).
6. E. Maid and S. Perez, *Acta Crystallogr.*, **B38**, 849 (1982).
7. H. Chanzy, A. Peguy, S. Chaunis, and P. Monzie, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **18**, 1137 (1980).
8. B.C. Kim, W.S. Lee, S.M. Jo, C.S. Park, D.B. Kim, and Y.M. Lee, *ACS-Las Vegas, PMSE Prepr.*, **77**, 475 (1997).
9. D.L. Patel and R.D. Gilbert, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **19**, 1231 (1981).
10. F.N. Cogswell, *Plastics and Polymers*, **38**(6), 391 (1970).
11. A.S. Lodge, *Elastic Liquids*, Academic Press, 1964
12. P. Navard and J.M. Haudin, *The Brit. Polym. J.*, 174 (1980).