

Cellulose/NMMO 용액에서의 Cellulose 결정화 거동

박성하 · 정연호 · 이화섭* · 강호종†

단국대학교 고분자공학과, 기능성 고분자 신소재 연구센터, *한국과학기술연구원 고분자부

(1998년 3월 26일 접수)

Crystallization Behavior of Cellulose in Cellulose/NMMO Solutions

Sung Ha Park, Youn-Ho Jeong, Wha-Seop Lee*, and Ho-Jong Kang†

Center for Advanced Functional Polymers

Department of Polymer Sci. and Eng., Dankook University, #8 Hannam-dong, Yongsan-ku, Seoul, Korea

*Polymer Div., Korea Institute of Science of Technology, Seoul, Korea

†e-mail: hjkang@ns.dankook.ac.kr

(Received March 26, 1998)

요약: 셀룰로오스 섬유제조용 용액으로 사용되는 셀룰로오스/*N*-methylmorpholine *N*-oxide (NMMO) 용액에 있어서 셀룰로오스의 분자량 및 농도, NMMO의 함수율, 그리고 산화방지제가 셀룰로오스 결정화거동에 미치는 영향에 대하여 살펴보았다. 셀룰로오스/NMMO 용액의 결정화는 NMMO 결정 형성에 따른 transcrystallization에 의하여 발현됨을 확인하였다. 셀룰로오스의 분자량이 크고, 농도가 높은 용액의 경우 상대적으로 NMMO의 결정형성에 제한을 받고 따라서 같은 조건에서 저분자량 및 저농도 용액에 비하여 셀룰로오스의 결정화 속도는 감소함을 알 수 있었다. 또한 NMMO에 포함하고 있는 수분의 증가는 NMMO 자체의 결정화를 방해하여 셀룰로오스의 결정화 속도를 감소시키는 요인으로 작용함을 알 수 있었다. 사용된 산화방지제는 셀룰로오스 결정화 지연제의 역할을 함을 아울러 확인할 수 있었다.

ABSTRACT: Crystallization of cellulose/NMMO (*N*-methylmorpholin *N*-oxide) solutions has been investigated to understand the effects of molecular weight, dope concentration, water content in NMMO and anti-oxidant on the crystallization kinetic of cellulose. From the dynamic crystallization kinetic results, it was verified that crystallization of cellulose in the cellulose/NMMO solution was mainly due to the transcrystallization from the crystallization of NMMO solvent. Consequently, the crystallization rate in the dopes with a higher molecular weight and a higher solution concentration was slower than the dope with a lower molecular weight and lower concentration due to the less formation of NMMO crystallite. The water in NMMO causes the difficulty in the crystallization of NMMO. As a result, the dopes with a higher water content show slow crystallization. It was also found that anti-oxidants for cellulose/NMMO dope acted as the crystallization retarder for cellulose.

Keywords: *N*-methylmorpholine *N*-oxide, cellulose, transcrystallization, isothermal crystallization, cellulose fiber.

서 론

N-methylmorpholin *N*-oxide는 셀룰로오스에 대한 우수한 용해성과 무독성이라는 장점에 의하여 상

업적인 셀룰로오스 섬유제조 용매로서 널리 사용되고 있다.¹⁻³ 셀룰로오스/NMMO dope를 이용하여 제조된 셀룰로오스 섬유는 기존 비스코스 공정에⁴ 의하여 제조된 섬유에 비하여 우수한 물성을^{5,6} 갖고 있

으나 이를 이용하여 fabric을 제조할 때 피브릴이⁶ 발현하는 문제점을 갖고 있다.

셀룰로오스/NMMO 용액에서의 결정화 거동은 hypoeutetic mixture에서와⁷⁻⁹ 같이 먼저 용매인 NMMO의 결정화가 일어나고 이로 인한 transcrystallization 현상으로 셀룰로오스의 결정화가 일어나는 것으로 해석되고 있다.^{10,11} 그 결과 용매와 용액의 결정화 과정에서 발현된 전단 응력에 의하여 생성된 구정의 중심방향으로 microfibrillar texture가 형성된다. 이는 섬유 배향도와⁶ 함께 섬유의 피브릴 현상에 직접적인 원인이 될 수도 있다. 따라서 셀룰로오스/NMMO에 의하여 제조된 섬유의 피브릴 현상을 이해하고 이를 조절하기 위해서는 이들 용액의 결정화 거동에 대한 연구가 필요하다.^{12,13} 즉, 용액의 결정화 속도에 영향을 미치는 인자들을 고찰함으로써 우수한 섬유 물성과 동시에 피브릴 현상이 최소화된 섬유를 제조할 수 있을 것으로 생각된다.

본 연구에서는 새로운 방법¹⁴에 의하여 만들어진 셀룰로오스/NMMO dope의 결정화 거동을 살펴보았다. 이를 위하여 셀룰로오스/NMMO 용액의 결정화가 transcrystallization에 의하여 발현하는 가를 확인하고자 하였으며 용매의 결정화에 영향을 미치는 NMMO의 수분함량, 셀룰로오스의 분자량 및 농도에 따른 결정화 거동의 변화와 섬유 가공 시 필연적으로 사용되는 산화방지제가 결정화 거동에 미치는 영향에 대하여 살펴보았다.

실 험

재료 및 용액의 제조. 본 연구에서는 α -셀룰로오스 함량이 93%이고 중합도가 900인 ITT Rayonier사의 RAYONEX-P와 중합도가 440인 Baker사의 파우더형 셀룰로오스를 사용하였다. NMMO는 Aldrich사의 49.6 wt% NMMO 수용액으로부터 감압 증류하여 수분의 함량이 13, 15, 17 wt%인 NMMO를 제조하여 사용하였다. 셀룰로오스/NMMO 용액은¹⁴ 셀룰로오스와 제조된 NMMO를 분말화시킨 후 이를 고속 믹서를 이용하여 granule상의 혼합 분말을 제조하고 이를 진공 교반기가 설치된 1 L 용량의 reaction kettle에 넣고 온도가 120 °C로 유지된 oil bath에서 35분간 교반하여 균일한 용액으로 제조한 후 5분 더

교반하여 탈포시켜 셀룰로오스의 분자량과 용액에 포함되어 있는 함수율이 각기 다른 용액을 제조하였다. 이때 제조된 혼합분말의 셀룰로오스 조성비는 6, 10, 18 wt%로 하였다. 이와 함께 셀룰로오스/NMMO 용액의 산화방지제가 결정화 거동에 주는 영향을 보기 위해 0.5 wt%의 propyl gallate를 첨가하여 같은 방법으로 셀룰로오스 조성비 10 wt%인 용액을 제조하였다.

비등온결정화 실험. 셀룰로오스/NMMO 용액의 비등온결정화 실험은 Mettler사의 heating stage가 장착된 Leica사의 Pol-12 편광현미경을 사용하여 수행하였다. Monohydrate NMMO (함수율 13 wt%)와 이를 이용하여 얻은 셀룰로오스/NMMO 용액을 90 °C로 가열하고 이를 slide glass 위에 얇게 도포한 후 heating stage에 장착하여 2.0 °C/min의 냉각속도로 5 °C까지 냉각하면서 결정화 과정을 고찰하였다.

등온결정화 실험. 셀룰로오스의 등온결정화 거동을 살펴보기 위하여 Mettler사의 DSC-30 시차 열분석기(differential scanning calorimeter)를 사용하여 10~25 °C의 온도 구간에서 10 mg 내외의 시료 양으로 등온결정화 실험을 수행하였다. 이때 얻어진 등온결정화 curve로부터 시간에 따른 crystalline content의 변화를 이용, Avrami식으로부터 Avrami 상수값 및 crystallization half time 등을 구하였다.

결과 및 고찰

셀룰로오스/NMMO 용액의 비등온결정화 거동. NMMO의 수화물은 용매가 포함하고 있는 수분의 함량에 따라 anhydrous NMMO, monohydrate NMMO, $\text{NMMO} \cdot (5/2)\text{H}_2\text{O}$ 등의 여러 형태를 가지며 이들은 각각 다른 형태의 결정구조를 갖는다. NMMO는 포함하고 있는 수분함량에 따라 anhydrous의 경우 172 °C에서 용융이 시작되며, monohydrate NMMO의 경우 78 °C, $\text{NMMO} \cdot (5/2)\text{H}_2\text{O}$ 의 경우 39 °C에서 용융점을 나타낸다.¹⁵ 수분함량이 13 wt%인 monohydrate NMMO를 용융온도보다 높은 90 °C에서 2 °C/min로 서서히 냉각시키면 42 °C 부근에서 막대형의 결정이 형성되며 온도를 지속적으로 내려면 막대형의 결정이 성장함을 확인할 수 있었다.



(a)



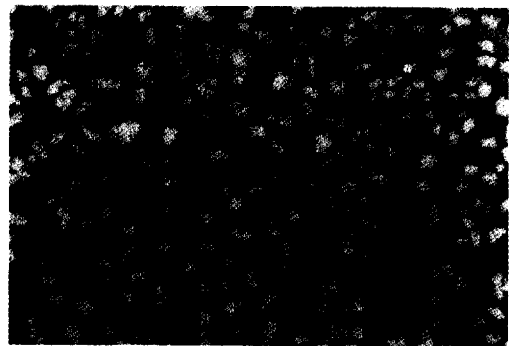
(b)



(c)

Figure 1. Photomicrographs of spherulites of monohydrate NMMO crystallization temperature: (a) 36 °C, (b) 18.9 °C, and (c) 18.2 °C.

그러나 셀룰로오스 함유소가 함유된 셀룰로오스/NMMO 용액의 등온결정화의 경우 Fig. 1에서와 같이 순수 monohydrate NMMO 용매보다 다소 낮은 온도인 36 °C에서 axialite모양의 NMMO 결정을 볼 수 있으며 온도를 서서히 낮춤에 따라 18 °C 부근에



(a)

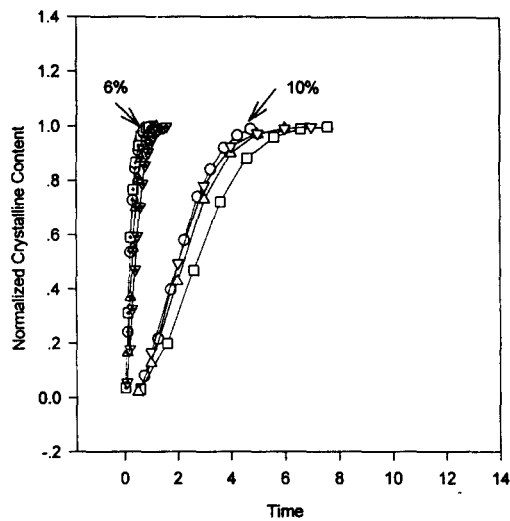


(b)

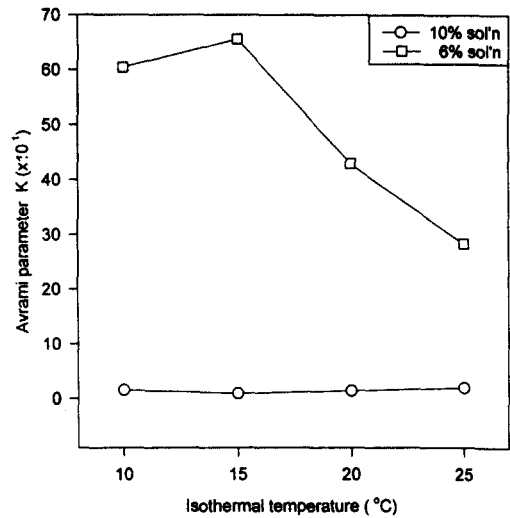
Figure 2. Photomicrographs of spherulites of cellulose/monohydrate NMMO solution. Crystallization temperature is 16 °C. The concentrations are (a) 6 wt% and (b) 10 wt%.

서 셀룰로오스의 결정에 의한 구정이 사진의 뒤배경에 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 이로 보아 셀룰로오스의 결정화는 NMMO의 결정화에 의한 transcrystallization 현상이라고 해석할 수 있다.

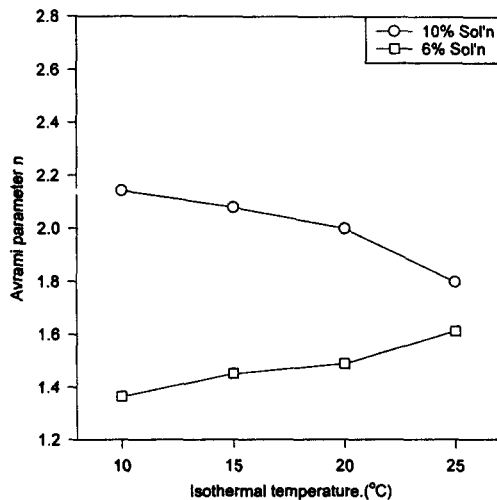
과냉각된 셀룰로오스/NMMO 용액은 셀룰로오스의 결정화에 의하여 셀룰로오스의 농도에 따라 여러 크기 및 형태를 지닌 구정모양의 결정을 형성하며 구정의 크기는 셀룰로오스의 평균 분자량에 의존하지 않고 농도에 따라 변하게 된다.¹¹ Fig. 2는 셀룰로오스/NMMO 용액을 16 °C에서 결정화시켜 셀룰로오스 농도에 따른 구정형성의 변화를 살펴보았다. 그 결과 6%의 저농도 용액이 10%의 고농도 용액에 비하여 형성된 구정의 크기가 상대적으로 크며 보다 완벽한 Malticross를 형성함을 확인할 수 있어 저농도 용액이 고농도 용액보다 결정화 속도가 빠름을 알 수



(a)



(b)



(c)

Figure 3. Effect of the cellulose/NMMO solution concentration on (a) normalized crystalline content: Isothermal temperatures are 10 °C (○), 15 °C (□), 20 °C (△) and 30 °C (▽), (b) Avrami constant K , (c) Avrami constant n .

이는 셀룰로오스 결정화에 영향을 미쳐 결정화 속도의 감소라는 결과를 갖게 된다. 이러한 현상은 농도가 18% 이상의 중합도 900인 셀룰로오스 용액을 상온에서 며칠 동안 놓아두어도 고상화되지 않음으로써 재확인할 수 있었다. 또한 농도 18 wt% 용액을 비등온결정화 실험을 수행하였을 경우 2 °C/min의 냉각 조건 하에서는 6, 10 wt% 용액과는 달리 셀룰로오스의 결정이 일어나지 않음을 확인할 수 있었으며 이로 보아 NMMO의 결정화가 셀룰로오스 결정화에 미치는 영향은 같은 냉각조건 하에서 10% 이하 저농도의 셀룰로오스를 결정화시킬 정도임을 알 수 있다.

셀룰로오스/NMMO 용액의 등온결정화 거동. 보다 정량적인 셀룰로오스/NMMO 용액의 결정화 거동을 살펴보기 위하여 셀룰로오스의 결정화 온도 부근인 10~25 °C 구간을 4개 온도로 나누어 DSC를 이용한 등온결정화 실험을 수행하였다. Fig. 3(a)는 셀룰로오스 농도에 따른 등온결정화 거동을 살펴보기 위하여 6% 저농도 용액과 10% 고농도 용액의 DSC isotherms로부터 normalized crystal content를 계산하여 나타낸 것이다. Fig. 3(b)와 3(c)에는

있다. 그리고 저농도의 경우에는 NMMO의 결정이 함께 형성되는 반면 고농도의 경우에는 이러한 결정이 현저히 줄어들음을 확인할 수 있다. 이러한 현상은 용액의 결정화를 위한 핵 형성 및 확산 그리고 용매 결정의 성장을 방해하는 요인으로 용액에 함유된 셀룰로오스가 작용하고 있음을 의미한다. 즉, 고농도 용액 및 높은 분자량의 셀룰로오스가 존재함에 따라 NMMO의 핵 형성 및 성장이 크게 방해를 받게 되고

각 등온결정화 온도에서 용액의 농도가 Avrami 상수에 미치는 영향을 나타내기 위하여 결정화 시간에 따라 얻어진 normalized crystal content를 Avrami식에 대입하여 Avrami 상수 K , n 값을 나타내었다.

Avrami 상수 K 값으로부터 비등온결정 실험에서 예측된 것과 같이 저농도가 고농도에 비하여 결정화 속도가 빠른 것을 확인할 수 있다. 하지만 고농도에서 n 값이 저농도에 비하여 크며 2.0에 근접하는 것으로 보아 고농도의 구정이 저농도 구정에 비하여 보다 2차원적 구조를 갖고 있음을 알 수 있다. 앞에서 언급한 것과 같이 셀룰로오스의 결정화가 NMMO의 결정화에 의하여 발현된다면 상대적으로 주쇄의 entanglement 정도가 심하고 점도가 높은 고농도가 저농도에 비하여 보다 많은 NMMO결정 형성을 필요로 한다. 하지만 고농도의 경우 용액에 존재하는 셀룰로오스에 의하여 NMMO의 결정형성이 제약을 받게 되고 따라서 고농도의 경우 결정화 속도가 늦어지게 되며 반면, 보다 2차원적인 구정을 형성할 수 있다.

등온 온도에 대한 영향을 살펴보면 저농도의 경우 등온결정화 온도가 낮아질수록 결정화 속도가 빨라져 15 °C 근방에서 가장 결정화가 빨리 일어나는 것을 알 수 있다. 또한 등온결정화 온도가 높을수록 n 값은 증가하는 것으로 보아 25 °C 등온 결정화에서 보다 2차원적인 구정을 형성함을 알 수 있다. 이와는 달리 10% 용액의 경우 등온 온도에 따른 결정화 속도의 변화는 찾아보기 힘든 반면 n 값은 온도가 증가함에 따라 다소 감소함을 보인다.

셀룰로오스/NMMO 용액의 셀룰로오스 분자량에 따른 등온결정화 속도를 살펴보기 위하여 셀룰로오스의 DP가 각각 440, 900인 용액의 등온결정화 거동을 살펴보았다. Fig. 4는 이들의 Avrami 상수 K 값을 나타낸 것으로 분자량이 낮은 DP=440의 용액이 DP=900인 용액에 비하여 Avrami 상수 K 값이 매우 크게 나타남을 알 수 있으며 등온결정화 온도가 10 °C인 경우 두 용액의 K 값 차는 거의 비슷하였으나 온도가 높아짐에 따라 그 차는 차츰 커짐을 확인할 수 있다. 이로 보아 셀룰로오스/NMMO 용액은 분자량이 작을수록 결정화 속도는 빠르며 등온결정화 온도에 따른 영향을 크게 받는다는 것을 확인할 수

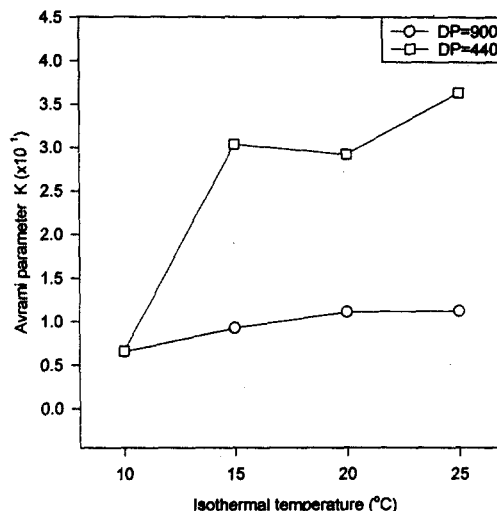


Figure 4. Effect of cellulose molecular weight on Avrami constant K

있다. 이와 같이 분자량이 작은 용액이 결정화 속도가 빠른 것은 분자량이 작아짐에 따라 셀룰로오스 주쇄의 길이가 짧아지게 되고 이에 따라 분자의 유연성이 증가하여 같은 조건 하에서 쉽게 결정화가 가능하리라 생각된다. 또한 분자량에 따른 Avrami 상수 n 값의 변화는 저분자량을 갖는 셀룰로오스가 2.0에 근접한 값을 가짐으로써 보다 2차원적인 구정을 형성함을 알 수 있으며 그 이유는 결정화 속도와 같은 관점으로 설명할 수 있다. 아울러 등온결정화 온도가 n 값에 미치는 영향은 두 경우 모두 그다지 크지 않음을 알 수 있다.

셀룰로오스/NMMO 용액 내 NMMO 용매의 수분함량은 용액의 고화 및 결정화에 큰 영향을 주며 28% 이상의 수분함량에서는 NMMO의 -N-O bond가 물의 -OH기와 작용하여 셀룰로오스의 -OH와 작용력이 없어지게 된다. 이에 따라 함수량이 높은 NMMO는 셀룰로오스의 용매로서 작용을 하지 못하게 된다. Fig. 5는 셀룰로오스/NMMO 용액 내 NMMO 용매의 수분함량에 따른 셀룰로오스의 등온결정화 속도를 살펴보기 위하여 수분함량이 각각 17%, 15%, 13%인 용액의 Avrami 결정화상수 K 를 나타내었다. NMMO 용매의 수분함량이 17%에서 13%로 낮아질수록 K 값은 더 큰 값을 나타내었고 이로 보아 용매의 수분함량이 낮을수록 즉, monohydrate NMMO를

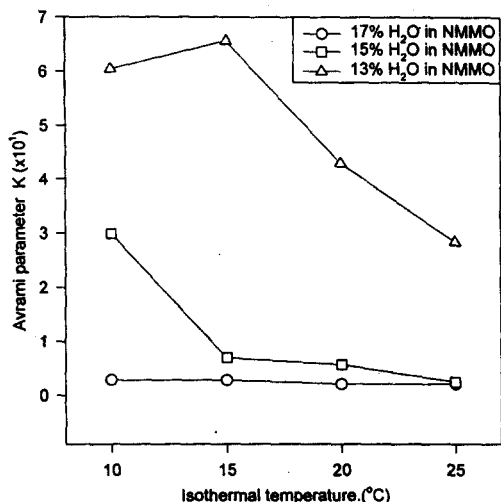
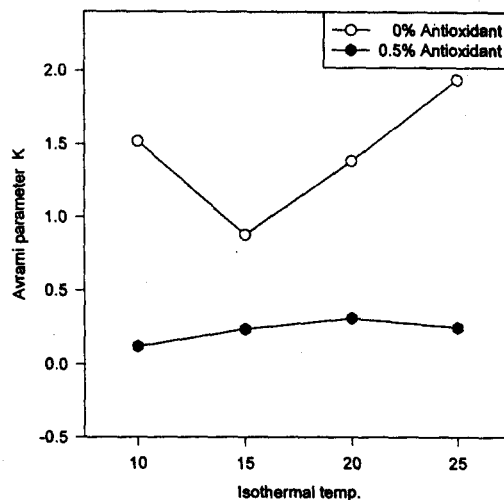


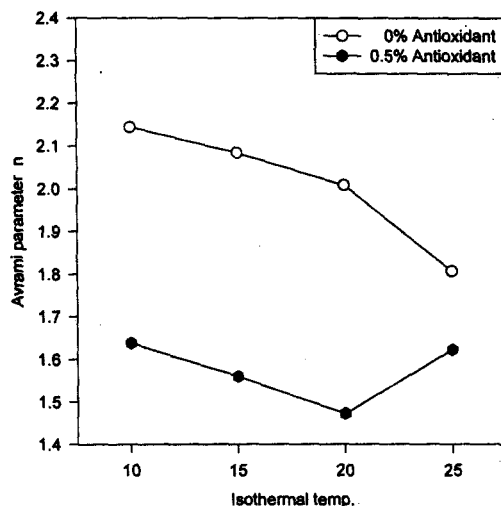
Figure 5. Effect of water content in cellulose/NMMO solution on Avrami constant K .

사용할 경우 결정화 속도는 빨라짐을 알 수 있으며 15% 이상의 수분함량에서는 함수량이 결정화 속도에 그다지 큰 영향을 주지 못함을 알 수 있었다. 또한 등온결정화 온도가 낮을수록 함수량이 결정화 속도에 미치는 영향이 증가함을 알 수 있었다. 용액 내 수분함량이 증가함에 따라 결정화 속도가 감소하는 것은 수분이 용매와 셀룰로오스간의 작용력을 약화시키고 동시에 NMMO 용매와 작용하여 용매의 결정화를 방해함에 따른 셀룰로오스 결정화에 필요한 driving force인 용매 결정화 감소에 의한 것으로 추측된다.

셀룰로오스/NMMO 용액의 제조 및 이를 이용한 섬유가공 시 높은 용융온도에 의하여 초기 셀룰로오스 DP에 비하여 제조된 용액 내 셀룰로오스의 DP는 떨어지게 되며 이러한 셀룰로오스의 분해를 방지하기 위해서 산화방지제를 첨가하게 된다. Fig. 6은 산화방지제가 셀룰로오스의 등온결정화에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 산화방지제가 0.5 wt% 첨가된 용액의 Avrami 상수 K 와 n 값을 도식하였다. 산화방지제가 첨가된 용액에 비하여 첨가되지 않은 용액의 K 값이 더 크게 나타남으로 보아 산화방지제가 첨가되지 않은 용액이 결정화 속도가 더 빠름을 확인할 수 있으며 등온결정화 온도가 높아질수록 그 차는 더 커짐을 알 수 있다. 또한 n 값 역시 산



(a)



(b)

Figure 6. Effect of anti-oxidant on the crystallization of cellulose/NMMO solution. (a) Avrami constant K and (b) Avrami constant n .

화방지제를 첨가했을 경우 감소하는 것을 알 수 있다. 이와 같은 결과는 산화방지제를 첨가하지 않은 경우 용액의 제조시 셀룰로오스의 분해에 의하여 상대적으로 분자량 감소가 결정화 속도에 미치는 영향과 아울러 산화방지제 자체가 셀룰로오스의 결정화를 저해하는 retarder의 역할을 하기 때문인 것으로 생각된다.

결론

본 연구는 셀룰로오스섬유 제조의 dope로 사용되는 셀룰로오스/NMMO 용액의 비등온결정화 거동 및 등온결정화 거동을 살펴보았으며 이를 통하여 다음의 연구 결과를 얻을 수 있었다.

1. 셀룰로오스/NMMO 용액에서 NMMO의 결정화는 순수 monohydrate NMMO 용매보다 다소 낮은 36 °C 부근에서 발생하며 지속적으로 온도를 감소시키기에 따라 18 °C 부근에서 셀룰로오스에 의한 결정화가 일어남을 확인하였고 이로부터 셀룰로오스의 결정화는 NMMO의 결정화에 따른 transcrystallization 현상에 의하여 발현됨을 확인하였다.

2. 고농도 셀룰로오스/NMMO 용액 결정화를 위해서는 보다 높은 용매의 결정화가 요구되나 용액에 존재하는 셀룰로오스에 의하여 NMMO의 결정화가 용이하지 않음에 따라 저농도 용액에 비하여 결정화 속도가 감소되며 반면 2차원적 구조를 얻을 수 있음을 알 수 있었다.

3. 셀룰로오스의 분자량의 증가는 주쇄의 유연성을 감소시켜 셀룰로오스의 결정화를 저해시키는 역할을 함을 알 수 있었다.

4. NMMO에 포함되어 있는 수분의 증가는 NMMO와 셀룰로오스의 작용력을 감소시키고 아울러 NMMO의 결정화를 방해하여 결과적으로 셀룰로오스의 결정화 속도를 감소시키는 요인으로 작용한다.

5. 셀룰로오스/NMMO 용액에 산화방지제로 propyl gallate를 첨가할 경우 분자량의 감소를 막아주어 결과적으로 결정화 속도의 감소를 초래하고 또한 산화방지제 자체가 셀룰로오스의 결정화를 저해하는

retarder로 작용될 수 있음을 유추할 수 있다.

참고 문헌

1. D. Cole and A. Jones, *Lenzinger Berichte*, **69**, 73 (1990).
2. S. Davies, *Textile Horizons*, Feb., 62 (1989).
3. S. W. Chun, W. S. Lee, S. M. Jo, and J. D. Kim, *J. Korean Fiber Soc.*, **29**(6), 44 (1992).
4. C. F. Cross, E. J. Beran, and C. Beadle, Br. Pat. 8700 (1892).
5. D. B. Kim, W. S. Lee, and H. J. Kang, submitted to *Polymer*.
6. D. B. Kim, W. S. Lee, and H. J. Kang, accepted in *Polymer(Korea)*.
7. P. Smith and A. J. Pennings, *Polymer*, **15**, 413 (1974).
8. P. Smith and A. J. Pennings, *J. Mater. Sci.*, **11**, 1450 (1976).
9. J. C. Wittmann and R. St. John Manley, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **15**, 1089 (1977).
10. H. Chanzy and A. Peguy, *J. Polym. Sci., Polym. Letter Ed.*, **17**, 219 (1979).
11. H. Chanzy, *Carbohydrate Polym.*, **2**, 229 (1984).
12. Y. Nishio, N. Hirose, and T. Takahashi, *Polym. J.*, **21**, 347(1989).
13. Y. Nishio, in "Wood Processing and Utilization", J. F. Kennedy, G. O. Phillips, and P. A. Williams eds., pt. 4, ch. 32, Ellis Horwood, Chichester, 1989.
14. W. S. Lee, S. M. Jo, H. J. Kang, D. B. Kim, and J. S. Park, U.S. Pat. 5,584,919 (1996).
15. H. Chanzy, S. Nawrot, A. Peguy, and P. Smith, *J. Polym. Sci., Polym. Letter Ed.*, **20**, 1909 (1982).