

CED(Cupriethylene diamine)과 NMMO (N-methylmorpholine-N-oxide)를 이용한 셀룰로오스의 중합도 측정법의 비교

이민우 · 박지순 · 박동휘 · 서영범[†]
(2010년 12월 6일 접수: 2010년 12월 21일 채택)

Comparison of cellulose DP measurements using the CED (Cupriethylene diamine) and NMMO (N-methylmorpholine-N-oxide)

Min Woo Lee, Ji Soon Park and Dong Hui Park, Yung Bum Seo[†]
(Received December 6, 2010: Accepted December 21, 2010)

ABSTRACT

Cellulosic materials were dissolved by NMMO(N-methylmorpholine-N-oxide) and CED (Cupriethylene diamine), respectively, to measure their DPs (degrees of polymerization) by using viscometer. We changed cellulose DPs by applying various amounts of low intensity electron-beam radiation to the cellulosic materials. NMMO is environmental-friendly, non-toxic, and biodegradable organic cellulose solvent and used industrially because of its high cellulose dissolving power and high solvent recovery ratio. The cellulose DP measurement results using these two different chemicals were correlated highly ($R^2 > 0.95$). It was also found that cellulose with high DP was dissolved more easily in NMMO than CED. In addition, NMMO method gave more higher resolution in the measurement.

Keywords : cellulose, viscosity, degree of polymerization, NMMO, CED

• Graduate student, Dept. of Biobased Materials, Coll. of Agri. and Life Sci., Chungnam Nat'l Univ., Daejeon, Yousung-Gu, Gung-Dong, Republic of Korea

† Corresponding author. ybseo@cnu.kr, T)82-42-821-5759, F)82-42-821-6159

1. 서론

현재 셀룰로오스의 사용은 의류, 펄프, 종이 등 1차 산업용 재료를 떠나 바이오에너지, 섬유업계의 재생 섬유 및 리오셀(Lyocell) 등 신재생에너지와 섬유소재로 새로운 도약의 시기를 맞이하고 있다. 특히 셀룰로오스의 중합도(degree of polymerization)는 제품(종이나 섬유)의 강도와 밀접한 관계를 맺고 있기 때문에 종이에 있어서는 열화의 진행정도나 보존성을 나타내는 지표로써 사용되며, 셀룰로오스를 기반으로 하는 섬유산업에서는 원료의 품질에서부터 제품의 특성에 이르기까지 전반적인 영향을 미치게 된다¹⁾. 근래에는 GPC나 MALS 등을 사용하여 셀룰로오스의 분자량을 측정하는 기술이 발전하였지만 시료의 전처리 시간이 매우 길고 측정 장비가 고가이기 때문에 산업계나 학교에서는 이를 이용하는데 어려움이 있어 여전히 CED (cupriethylene diamine) 용액을 이용한 점도측정법을 많이 사용하고 있다. 하지만 CED 점도법은 공기와 접촉에서 영향을 크게 받으며, 저점도의 경우 측정시간의 차이가 적고 고점도의 셀룰로오스를 용해시키는데 있어서 어려움이 있다는 단점이 있다²⁻³⁾.

NMMO(N-methylmorpholine-N-oxide)는 셀룰로오스를 빠르고 강력하게 용해시키는 용매로써 섬유 제조공업(라이오셀 공정)에 이용되고 있다. NMMO는 독성이 낮고 자체가 생분해성이며, 이론적으로 NMMO와 물이 100% 순환 및 재생되기 때문에 친환경적이면서도 경제적인 용제이다. 실제로 상업 생산규모에서 NMMO의 회수율은 99% 이상으로 알려져 있다^{1,4)}. 따라서 본 연구에서는 셀룰로오스를 직접 용해

시키면서 친환경적인 NMMO를 이용하여 셀룰로오스의 점도를 측정함으로써 공기 중의 산소에 매우 민감하고, 고분자량 셀룰로오스의 경우 용해가 더딘 CED 점도법의 단점을 보완하고 새로운 셀룰로오스 점도 측정법을 위한 기본 자료를 제공하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 재료

셀룰로오스의 원료로서 목재표백펄프 3종과 면표백펄프 1종, 닥펄프(한지) 1종을 사용하였다. 목재표백펄프 2종은 국내 H사에서 사용되는 수입 표백크라프트 펄프(HS 440, Santa Fe)이고, 다른 목재표백 1종(V-60)과 면표백 1종(buckeye)은 미국 Buckeye사에서 제공받아 사용하였으며, 닥펄프(한지)는 중합도가 높은 전통방식으로 제조한 섬유를 사용하였다. 용매로 사용된 NMMO는 국내 K사에서 제공받은 것으로 산화방지제가 들어있어서 셀룰로오스가 NMMO에 의해 충분히 용해가 되는 한편 산화에 의한 분해가 최소로 일어나도록 처리한 용제를 사용하였다. CED 점도 측정법은 CED를 이용하는 것으로 미국 ACROS사의 1급 시약(Mw 217.76, density 1.1)을 정제 없이 사용하였다. Table 1에서 표백목재펄프 및 면표백 시트에 대한 특징을 나타내었다.

2.2 실험방법

2.2.1 전자빔 처리

전자빔 처리에 의한 셀룰로오스의 중합도 저하는 선행연구에서 이미 밝혀진 바가 있다⁵⁻⁶⁾. 따라서 다양

Table 1. Properties of Bleached wood pulp and cotton pulp sheets

Name	Buckeye	V-60	HS 440	Santa Fe
Details	cotton pulp, cotton 100%	wood pulp, SW:HW 50:50	BSKP, Western Red Cedar and Western Hemlock	BHKP, Eucalyptus100%
Viscosity (0.5% CED, cPs)	45-50	5-7	국가 20	국가 18-20
Weight(g) (A4 size; 210×297mm)	38.6	50	55.8	81.8
Thickness(mm)	1.37	1.22	1.32	2.54
Density(g/cm ³)	0.45	0.66	0.68	0.52
M:C(%)			5-7	

Table 2. Dosage of actual irradiated electron beam

No.	Actual irradiation dosage (kGy)			
	Buckeye	V-60	HS 440	Santa Fe
0	-	-	-	-
1	1.52	1.68	1.68	1.76
2	3.04	3.36	3.36	3.52
3	4.56	5.04	5.04	5.28

한 중합도를 가진 셀룰로오스의 점도를 측정하기 위해 공시재료에 대하여 저출력에너지의 전자빔 처리를 실시하였다. 각 펄프시트를 일정크기로 재단하여 대전 소재의 E사에서 보유하고 있는 소형 전자빔 가속기를 이용하여 전자빔 처리를 실시하였으며 시료에 가해진 전자빔의 실제조사량(Actual irradiation dosage, kGy)은 해당 시료의 밀도와 두께에 영향을 받기 때문에 시료에 가해진 실제 전자빔 조사량은 Table 2와 같다.

2.2.2 셀룰로오스 용액의 제조

CED 용액에 의한 CED 점도측정법은 TAPPI T 230 및 KS M ISO 5351에 의거하여 진행하였다⁷⁾. 삼각플라스크에 펄프 0.25 g, 증류수 25 ml, CED 용액 25 ml와 유리구슬을 넣고 밀봉한 후 회전식 교반기로 용해시킨다. CED 용액은 산소와 반응하여 셀룰로오스의 분해를 유도하므로 밀봉하기 전의 모든 기작은 질소 하에서 이루어진다. 최초 20분 동안 기계적으로 용해시킨 후 꺼내어 유리저크기로 필터링하였을 때 미용해분이 없는 상태를 반응의 종점으로 보고 모세관 점도 시험법으로 셀룰로오스 용액의 점도를 측정하였다.

NMMO를 이용한 점도측정법은 CED 용액을 이용한 방법과 다소 차이가 있다. 먼저 상온에서 고체상태 덩어리로 존재하는 NMMO는 미리 잘게 부수어놓아야 펄프와의 혼합이 용이하다. 펄프 3 g과 NMMO 597 g을 믹서기를 사용하여 혼합 및 분쇄를 실시하는데 이는 펄프와 NMMO 분말의 접촉면적을 증가시켜 효과적으로 용해될 수 있도록 하기 위함이다. 펄프와 NMMO 분말의 혼합물을 밀폐가 가능한 반응조에 넣고 130℃에서 1시간 동안 100 rpm으로 교반시키면서 펄프를 용해시켰다. NMMO는 수분흡착성이 크기 때문에 분쇄 및 혼합 후 반응조에 투입하여 밀봉하는

시간은 10분 이내로 매우 신속하게 이루어져야 한다. 셀룰로오스의 용해가 완료된 에멀전 형태의 셀룰로오스 용액은 회전식 점도측정법으로 점도를 측정하였으며, 이 단계에서 NMMO는 100℃ 이하에서 다시 응고되므로 100℃가 유지되는 금속용기에 담아 상변화가 일어나기 전인 100℃에서 값을 측정하였다⁴⁾.

2.2.3 셀룰로오스 용액의 점도측정

CED 용액에 의해 용해된 셀룰로오스 용액의 점도측정은 모세관 점도법에 의해 측정하였다. 완전히 용해가 끝난 셀룰로오스 용액을 25℃의 항온수조에서 오스왈드 점도계를 사용하여 점도를 측정하였다. 용액의 유하시간을 이용하여 산출하는 CED 용액 점도식은 다음과 같다.

$$V = C * t * d$$

여기서 V는 25℃ 하에서의 셀룰로오스 용액의 점도이며, 단위는 cPs이다. C는 교정에 의해 구해진 점도계정수, t는 유하시간, d는 용액의 밀도를 나타내는데, 25℃에서의 표준점도 용액의 밀도는 0.86 g/ml이며, 교정에 의해 구해진 점도계정수는 0.0329이다.

NMMO 용액에 의해 용해된 셀룰로오스 용액의 점도측정은 회전식 점도측정법에 의해 측정하는데, 완전히 용해가 끝난 셀룰로오스 용액을 100℃의 금속용기에 담아 LV2-62 spindle을 사용하여 회전식 점도계(LVDV- II + PRO, Brookfield사)로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 셀룰로오스 용액의 점도측정결과

CED 용액과 NMMO를 이용하여 용해된 셀룰로오스의 점도측정 결과를 Table 3에 나타내었다. 전자빔 처리를 하지 않은 상태(무처리구)에서 측정한

Table 3. The viscosity of cellulose using CED and NMMO viscometry

Sample(No.)	Viscosity(cPs)		DP (CED method)	
	CED method	NMMO method	eq. [1]	eq. [2]
HS 440(0)	21.06	86.10	997.52	1065.86
HS 440(1)	17.59	69.30	848.53	921.45
HS 440(2)	14.86	60.30	729.07	803.83
HS 440(3)	13.67	55.80	676.18	751.15
Santa Fe(0)	19.93	82.50	949.61	1019.68
Santa Fe(1)	18.97	77.40	908.31	979.67
Santa Fe(2)	15.82	70.10	771.39	845.70
Santa Fe(3)	14.73	65.20	723.25	798.05
V-60(0)	5.47	48.00	296.56	357.74
V-60(1)	5.18	47.70	282.56	342.51
V-60(2)	5.11	43.20	279.16	338.80
V-60(3)	4.79	38.10	263.17	321.28
Buckeye(0)	52.63	190.20	2275.08	2238.55
Buckeye(1)	39.35	146.70	1751.14	1768.71
Buckeye(2)	29.11	113.40	1334.96	1385.46
Buckeye(3)	24.01	108.30	1122.65	1185.47
Hanji(ryuk-gae)	117.54	453.50	4688.82	4291.68

CED 용액의 점도 측정 결과 각 시료의 제원에 기재된 점도와 일치하였으며 전자빔 처리에 따라 시료의 점도가 저하되는 것을 확인하였다. 또한 NMMO 용액의 경우 CED 용액과 마찬가지로 전자빔 처리에 따라 점도가 저하되는 경향을 보이면서 처리 시료 간 점도 값의 resolution이 CED 용액에 비해 크기 때문에 훨씬 더 분석적인 결과를 볼 수 있었다. 이는 미세한 점도차이를 가진 셀룰로오스 물질에 있어서 분자량을 예측할 때, CED 점도 측정법에 비해 NMMO를 이용한 점도 측정법이 더 차별적인 결과를 낼 수도 있다는 가능성을 의미한다. 뿐만 아니라 전통방식으로 제조한 한지와 같이 중합도가 매우 큰 셀룰로오스 물질은 CED 용액에 쉽게 용해되지 않기 때문에 다른 경우에 비해 많은 용해시간이 소모되며(경우에 따라서는 48 시간), 이 과정에서 셀룰로오스의 분해가 조금씩 일어날 수 있는 개연성을 무시할 수 없다. 하지만 NMMO의 경우 높은 중합도를 가진 셀룰로오스 물질도 1시간 이내에 용해가 완료되기 때문에 점도 측정의 시간적 효율이나 변수 발생에 있어서 보다 효과적이라 할 수 있다. Table 3에 나타난 각각의 점도에 따른 중합도는 처리에 따라 CED 법으로 측정된 상대점

도를 이용하여 고유점도를 구하고 이를 다음의 Mark-Houwink식에 대입하여 산출하였다⁴⁾.

$$[\eta] = 0.98 * 10^{-2} DP^{0.9} \quad \dots\dots \quad \text{eq. [1]}$$

$$[\eta] = 3.85 * 10^{-3} DP^{0.81} \quad \dots\dots \quad \text{eq. [2]}$$

3.2 CED-NMMO 점도 측정법 비교

Fig. 1은 CED를 이용한 셀룰로오스의 점도와 NMMO를 이용한 셀룰로오스의 점도의 상관관계를 살펴보기 위해 나타난 그래프이며, 상관계수(R²)가 0.9788이다. Fig. 2.는 NMMO를 이용한 점도와 Mark-Houwink식([1]식, [2]식)으로 산출한 중합도와의 상관관계를 나타낸 것으로 상관계수가 각각 0.9601, 0.9696 이다. 상관계수가 1에 가까울수록 직선에 가까운 추세를 나타내므로 NMMO를 이용한 점도 측정법의 신뢰성이 높다고 판단된다. 특히 Table 3의 V-60 샘플에서 보듯이 저점도에서 매우 낮은 값을 가지며 큰 차이를 보이지 않는 CED 용액의 점도 측정법을 보완할 수 있을 뿐 아니라 고점도의 셀룰로오스 물질에 대해서도 높은 용해도를 보임으로써 측정한 계를 넓힐 수 있다. Fig. 1과 Fig. 2에서 보는 바와 같이 전자빔 전처리에 의해 셀룰로오스의 점도 즉 중합도

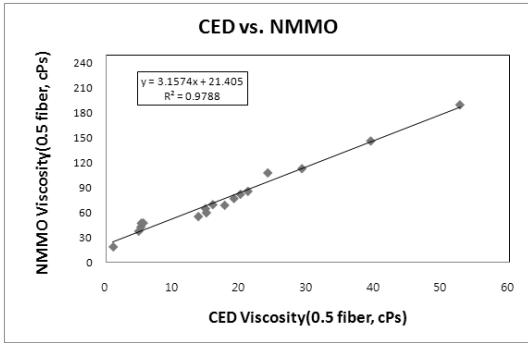


Fig. 1. The correlation of viscosity between CED and NMMO viscometry

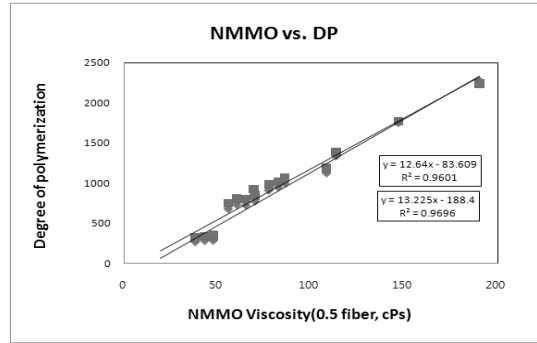
의 저하가 크게 일어났으며, CED 용액을 이용한 점도 측정법과 NMMO를 이용한 점도 측정법이 이러한 중합도 높은 상관관계를 유지하였다.

4. 결론

본 연구에서는 셀룰로오스의 중합도를 전자빔 처리를 통해 임의로 저하시키고 이들의 점도를 CED 용액과 NMMO를 이용하여 측정하였다. NMMO는 친환경 셀룰로오스용제로서 셀룰로오스를 강력히 용해시키는 특성이 있으며 이를 이용한 셀룰로오스의 점도 측정법은 CED 점도법과 비교하였을 때, 매우 높은 상관계수를 나타내었다. NMMO를 이용한 셀룰로오스의 점도 측정방법은 CED 점도법에 비해 기작이 간단하고 용제가 친환경적이며, 고점도의 셀룰로오스를 쉽게 용해시킬 수 있다는 장점이 있다. 뿐만 아니라 저점도를 가지는 셀룰로오스를 비교할 경우 CED 점도법으로 나타나는 점도 측정치의 차이보다 크기 때문에 결과의 정밀함을 더할 수 있다. 이러한 결과는 NMMO를 이용한 셀룰로오스 재생섬유 생산 등과 같은 셀룰로오스 유도체의 산업적 이용에 있어서 많은 정보를 제공할 것으로 기대된다.

사사

“본 논문은 2010년도 지식경제부의 재원으로 진행된 사업원천기술개발사업 중 「면 셀룰로오스 재



* □와 ◇은 CED 법에 의한 두 가지 중합도 예측모델을 NMMO에 적용한 것임

Fig. 2. The correlation of two DP prediction models by NMMO viscometry

생섬유 개발사업」의 일환으로 수행되었음.”

인용문헌

1. 김기수, 셀룰로오스와 라이오셀(Lyocell) 섬유, KISTI 기술동향분석보고서, 2003.
2. Huiru, Z., Mingwei, T., Rongxian L., Prediction of Molecular Weight Scale and Molecular Weight Distribution of Cellulose Using a Rheology-Based Method, Polym. Eng. and Sci. 102-106 (2008).
3. Huiru, Z., Xiaoyun, L., Dongshuang, L., Rongxian, L., Effect of Cellulose Concentration in NMMO·H₂O Solution on Prediction of MW and MWD of Cellulose Using a Rheology-Based Method, Polym. Eng. and Sci. 554-558 (2009).
4. Paek, H. S., Park, J. S., Jo, S. M., Lee, W. S., Kim, K. J., The Effects of Conditions of Cellulose/NMMO Solutions on Physical Properties of Fibers, J. Korean Fiber Society 30(8):569-577 (1993).
5. Shon, H. J., Jung, S. Y., Lee, J. S., Seo, Y. B., Utilization of Electron Beam-Radiated Cotton Waste for Agaric Mushroom Cultivation Bed, J. Korea TAPPI 41(3):71-75 (2009).
6. 서영범, 정선영, 박지순, 김영욱, 손효정, 종이의 E-beam 처리를 이용한 강제열화 시뮬레이션, 2009년 춘계학술발표논문집 143-146 (2009).
7. 한국산업규격, 펄프-큐프리에틸렌디아민(CED) 용액 내의 한계 점도수 측정, KS M ISO 5351 (2006)