

# 나노피브릴화 셀룰로오스 현탁액의 유변 특성

윤혜정, 류재호, 서동준<sup>1)</sup>, 양정연<sup>1)</sup>, 류재복<sup>1)</sup>

서울대학교 농업생명과학대학 산림과학부, <sup>1)</sup>한솔제지 (주) 제지기술연구소

## Rheological properties of nanofibrillated cellulose suspension depending on preparation condition

Hye Jung Youn, Jaeho Ryu, Dong jun Seo<sup>1)</sup>, Jung yeon Yang<sup>1)</sup> and Jae bok Ryu<sup>1)</sup>

Dept. of Forest Sciences, CALS, Seoul National University,

<sup>1)</sup>Research Center, Hansol Paper Co.

### 1. 서 론

셀룰로오스는 자연계에서 가장 많이 존재하는 유기화합물로 그 풍부함과 더불어 타고난 물성 및 친환경성 덕분에 다양한 분야에서 잠재력 있는 재료로 인정받고 있다.<sup>1)</sup> 이와 더불어 셀룰로오스의 장점을 그대로 이어받으면서, 비표면적 등 일부의 물리적 성질에서는 보다 우수한 나노셀룰로오스에 대한 관심이 증가하고 있다.

나노셀룰로오스는 화학적 처리나 기계적 처리, 혹은 생물학적 처리를 통해 만들어진다. 이중 기계적 처리를 통해 제조된 나노셀룰로오스를 나노피브릴화 셀룰로오스라 칭한다. 기계적 처리 방법을 통한 나노피브릴화 셀룰로오스의 제조는 그 생산성이 상대적으로 높은 것으로 알려져 있다. 또한 길이는 수 마이크로미터, 폭은 수 나노에서 수십 나노미터 수준으로 aspect ratio가 매우 큰 형태를 가진다. 따라서 복합재의 첨가제로 사용될 때 뛰어난 물성 향상 효과를 보이기도 한다.

본 연구팀에서는 그라인더를 이용하여 나노피브릴화 셀룰로오스를 제조한 바 있다.<sup>2)</sup> 그라인더를 통해 제조된 나노피브릴화 셀룰로오스는 직경이 5~50 nm에 이르고 aspect ratio가 매우 크기 때문에 필름 형성이 용이하고 필름의 강도가 우수한 경향을 가진다. 이러한 특성을 지닌 나노피브릴화 셀룰로오스를 이용해 배리어 특성 부여 등의

연구가 수행되고 있다.<sup>3)</sup> 나노피브릴화 셀룰로오스의 우수한 필름 형성능력은 종이의 배리어 특성 부여에도 유리할 것으로 기대된다. 그러나 나노피브릴화 셀룰로오스를 공장에서 연속적인 공정으로 이용하거나 필름 형성을 위한 코팅 시 유변 특성이 적절해야 한다. 적합한 유변 특성을 가지지 못할 경우 표면 커버리지의 불균형, 이송 에너지 증가 등 다양한 문제가 야기될 수 있다. 즉 나노피브릴화 셀룰로오스의 유변 특성을 이해하는 것은 나노피브릴화 셀룰로오스의 활용성을 높이기 위해 반드시 필요하다. Pääkkö 등은 나노피브릴화 셀룰로오스의 농도에 따른 저장탄성률의 변화를 발표하기도 하였다.<sup>1)</sup> 본 연구에서는 그라인더를 이용하여 나노피브릴화 셀룰로오스를 제조하여 처리 횟수 및 농도에 따른 유변학적 특성을 평가하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 공시재료

공시 필프로 활엽수 크라프트 펄프 (Hw-BKP)를 사용하였다.

### 2.2 실험방법

#### 2.2.1 나노피브릴화 셀룰로오스의 제조

나노피브릴화 셀룰로오스의 제조를 위해 고해를 통해 전처리된 지료를 이용하였다. 실험용 고해기 (Valley-Beater)를 이용하여 CSF 100 mL 수준으로 고해한 펄프 섬유를 준비하였다. 이후 그라인더 (Super Masscolloider, Masuko Sanguo)를 이용한 기계적 처리를 통해 나노피브릴화 셀룰로오스를 제조하였다. NFC는 0, 1, 5, 10, 30, 50 회 그라인딩 처리한 샘플과 50회 처리한 샘플을 0.1, 0.3, 0.5, 1, 1.5, 2%로 준비하여 측정하였다.

#### 2.2.2 유변 특성 평가

제조된 NFC의 점도는 Brookfield 점도계와 Bohlin rheometer (CVO, Malvern Ins.)를 이용하여 평가하였다. 저전단 점도는 Brookfield 점도계를 이용하여 측정하였고, 전단 속도의 변화에 따른 점도 변화는 Bohlin rheometer를 이용하여 측정하였다. Brookfield 점도의 평가는 no. 4 spindle을 사용하여 100 rpm에서 실시하였다. 점도 값은 25℃에서

spindle의 30 초 동안의 회전 후 얻어지는 값으로 평가하였다.

Oscillatory rheology는 Bohlin rheometer를 이용하여 평가하였다. 샘플은 전단력을 균일하게 줄 수 있는 cone and plate 타입을 사용하여 로딩하였고, 이 때 cone의 각은 4° 였다.

### 3. 결과 및 고찰

Figs. 1 및 2는 NFC의 농도에 따른 점도를 나타낸 것이다. Fig. 1은 Bohlin을 이용하여 콘과 플레이트 사이에 NFC를 로딩하고 점도를 평가한 것으로 전단 속도의 증가에 따른 점도 변화 양상을 보여준다. 모든 실험 조건에서 전단 속도의 증가에 따라 점도는 감소하는 shear thinning 현상을 나타내었다. 또한 농도가 높아질수록 점도의 초기 값은 높게 나타났다. 그러나 전단 속도의 증가에 따라 점도는 비슷한 값으로 수렴하였고 전단 속도가 약 10 이상이 되었을 때 농도에 따른 점도는 거의 같은 수준으로 나타났다.

Fig. 2는 Brookfield 점도계를 이용해 측정된 점도 값으로, 일정한 속도 (100 rpm)에서 한 방향으로 회전하는 스피들에 의해 측정되었다. NFC의 점도는 농도가 높아질수록 더 증가하여, 2% 농도의 경우 2500 cPs 정도의 높은 점도 값을 보였다.

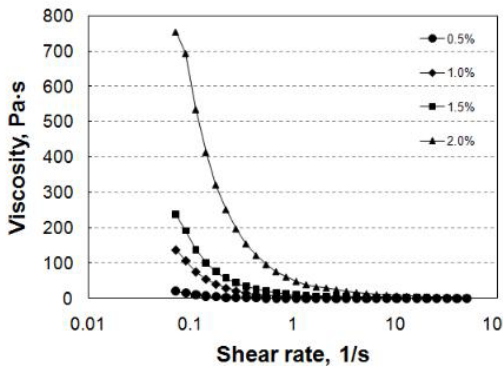


Fig. 1. Viscosity of NFC with consistency by oscillatory viscometer.

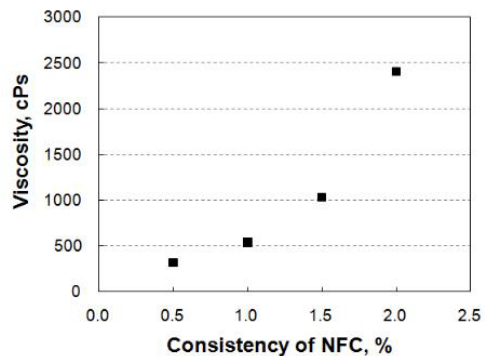


Fig. 2. Low shear viscosity of NFC with consistency.

Figs. 3과 4는 NFC의 그라인딩 처리 횟수에 따른 점도를 나타낸 것이다. Fig. 3의 콘

과 플레이트 타입으로 측정된 점도는 처리 횟수의 증가에 따라 점도의 초기값이 감소하는 것으로 나타났다. 이는 Brookfield 점도계로 측정된 점도와는 차이가 있었다. Fig. 4의 Brookfield 점도는 처리 횟수의 증가에 따라 점도도 증가하는 것으로 나타났다. NFC의 농도에 따른 결과는 두 가지 점도 측정 방법 모두 유사한 경향을 나타내었으나, 처리 횟수에 따른 결과가 측정 방식에 따라 다르게 나타난 것은 주목할만하다. 형태적 특성이 변화됨에 따라 각 피브릴들이 형성하는 네트워크의 형태나 힘이 달라지는 것으로 판단된다.

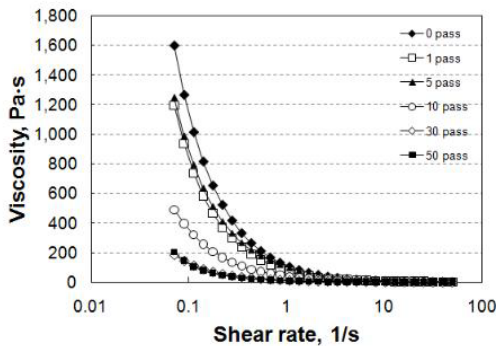


Fig. 3. Viscosity of NFC with pass number by cone and plate type.

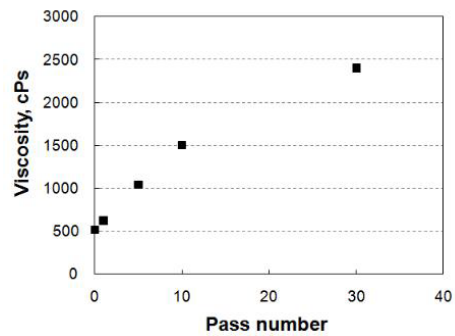


Fig. 4. Low shear viscosity of NFC with pass number.

Fig. 5는 50회 처리한 NFC를 농도별로 준비하여 oscillatory rheology를 측정한 결과이다. 농도에 따른 전단 응력에 대한 저장탄성률의 결과로서, 0.3%까지는 유체와 같은 양상으로 뚜렷한 임계점 없이 전단 응력의 증가에 따라 저장탄성률은 감소하는 양상을 보였다. 그러나 0.5% 이후 특정 전단 응력을 전후로 저장탄성률이 일정한 수준으로 유지되다가 감소하는 경향을 보였다. 이는 NFC의 함량 증가로 인해 나노피브릴간의 결합이 진행되어 네트워크가 형성되기 때문으로 판단된다. 이후 0.5% 이상의 농도에서 네트워크화는 더욱 진행되어 임계 응력이 증가하는 양상을 나타내었다 (Fig. 6).

## 나노피브릴화 셀룰로오스 현탁액의 유변 특성

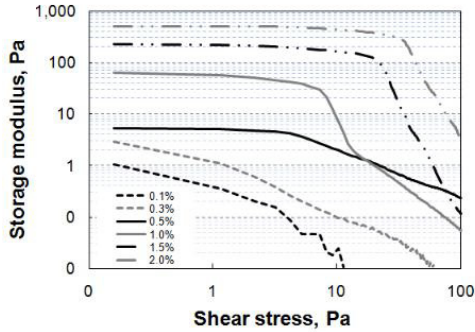


Fig. 5. Storage modulus of NFC with consistency.

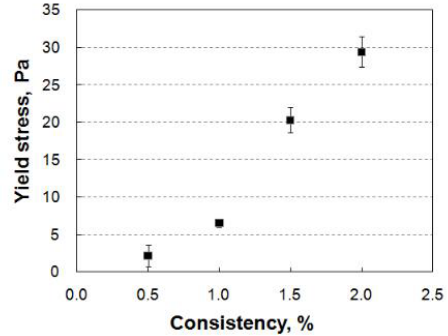


Fig. 6. Yield stress of NFC with consistency.

## 4. 결 론

본 연구에서는 그라인더를 이용하여 나노피브릴화 셀룰로오스를 제조하였고, 제조된 나노피브릴화 셀룰로오스의 유변특성을 살펴보았다. NFC의 농도 증가, 즉 함량의 증가는 점도 및 네트워크를 구성하는 힘의 증가로 이어졌다. 처리 횟수가 증가함에 따라 저전단 점도는 급격히 증가하였으나 진동점도계로 측정된 점도는 오히려 반대의 경향을 나타내었다. 향후 섬유질의 나노피브릴화에 따른 점도 변화를 제어할 수 있는 연구가 필요하다.

## 사 사

본 연구는 한솔제지의 지원을 받아 수행된 연구임.

## 인용문헌

1. Pääkkö, M., Ankerfors, M., Kosonen, H., Nykänen, A., Ahola, S., Osterberg, M., Ruokolainen, J., Lainem, J., Larsson, P. T., Ikkala, O. and Lindström, T., Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels, *Biomacromolecules*,

8(6):1934 - 1941 (2007).

2. Ryu, J., Youn, H. J., Seo, D., Yang, J. Y. and Ryu, J., Production of nanofibrillated cellulose using grinder and its characterization, Proceeding of spring conference of the KTAPPI, 201 (2011).
3. Fukuzumi, H., Saito, T., Iwata, T., Kumamoto, Y. and Isogai, A, Transparent and high gas barrier films of cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation, Biomacromolecules 10:162-165 (2009).