

## 셀룰로오스 나노섬유의 제조 및 응용: 고강도 나노종이와 고분자복합필름\*1

이 선 영\*2† · 전 상 진\*2 · 도 금 현\*2 · 이 수\*3 · 김 병 훈\*4 · 민 경 선\*4 ·  
김 승 찬\*4 · 허 윤 석\*4

## Preparation of Cellulose Nanofibrils and Their Applications: High Strength Nanopapers and Polymer Composite Films\*1

Sun-Young Lee\*2† · Sang-Jin Chun\*2 · Geum-Hyun Doh\*2 · Soo Lee\*3 ·  
Byung-Hoon Kim\*4 · Kyung-Seon Min\*4 · Seung-Chan Kim\*4 ·  
Yoon-Seok Huh\*4

### 요 약

본 연구에서는 마이크로 입자의 셀룰로오스를 1,400 bar의 압력에서 고압 호모지나이저(high-pressure homogenizer)를 이용하여 직경이 약 50~100 nm의 셀룰로오스 나노섬유를 제조하였다. 나노섬유 현탁액을 감압 여과하여 고강도 나노종이를 제조하였다. 용매 및 필름캐스팅법을 이용하여 나노섬유를 hydroxypropyl cellulose (HPC)와 polyvinyl alcohol (PVA) 수지에 보강 및 분산시켜 복합필름을 제조하였다. 고압 호모지나이저 통과 횟수를 2, 4, 6, 8까지 점점 증가시켰을 때, 나노종이의 인장강도가 매우 높았으며 통과횟수가 증가할수록 직선적으로 크게 향상되었다. 1H, 1H, 2H, 2H-perfluorodecyl-triethoxysilane (PFDTES)로 나노종이를 화학적 개질한 결과, 나노종이의 기계적 강도와 내수성이 크게 향상되었다. 셀룰로오스 나노섬유를 HPC와 PVA 수지에 중량대비 1, 3 및 5%로 보강시켰을 때, HPC와 PVA 복합필름의 기계적 강도가 크게 향상되었다.

\*1 접수 2011년 1월 4일, 채택 2011년 3월 9일

\*2 국립산림과학원 녹색자원이용부 환경소재공학과, Division of Wood Processing, Department of Forest Resources Utilization, Korea Forest Research Institute, Seoul 130-712, Korea

\*3 창원대학교 화공시스템공학과, Dept. of Chemical Engineering, Changwon National University, Changwon 641-773, Korea

\*4 서울과학고등학교, Seoul Science High School, Seoul 110-530, Korea

† 교신저자(corresponding author) : 이선영(e-mail: nararawood@forest.go.kr)

## ABSTRACT

Cellulose nanofibrils (CNF) with 50~100 nm diameter were manufactured from micro-size cellulose by an application of a high-pressure homogenizer at 1,400 bar. High strength nanopapers were prepared over a filter paper by a vacuum filtration from CNF suspension. After reinforcing and dispersing CNF suspension, hydroxypropyl cellulose (HPC) and polyvinyl alcohol (PVA)-based composites were tailored by solvent- and film-casting methods, respectively. After 2, 4, 6 and 8 passes through high-pressure homogenizer, the tensile strength of the nanopapers were extremely high and increased linearly depending upon the pass number. Chemical modification of 1H, 1H, 2H, 2H-perfluorodecyl-triethoxysilane (PFDTES) on the nanopapers significantly increased the mechanical strength and water repellency. The reinforcement of 1, 3, and 5 wt% CNF to HPC and PVA resins also improved the mechanical properties of the both composites.

**Keywords:** Cellulose nanofibrils, HPC, PVA, nanopaper, composites, strength

## 1. 서 론

셀룰로오스(cellulose)는 바이오매스로부터 얻을 수 있는 재생가능하고 가장 풍부한 고분자 물질 중의 하나이며 거의 모든 식물의 화학조성분 가운데 40~50% 정도를 차지하고 있다. 또한 우수한 기계적 성질, 낮은 밀도 및 생분해성 등의 장점들 때문에 많은 관심들이 집중되고 있다. 셀룰로오스는 단위 중량당 높은 강도와 탄성을 가지는 섬유상의 물질이다.  $\beta$ -1-4 glucopyranose 구조를 가지고 있으며, 피라노스 환에 있는 수산기(-OH)는 셀룰로오스의 반응과 물성에 큰 역할을 한다(Klemm *et al.*, 2006; Henriksson와 Berglund, 2007; Iwamoto *et al.*, 2007).

최근, 식물로부터 셀룰로오스 미세소섬유(micro-fibrils)를 분리하기 위한 연구가 활발하게 진행되고 있는데, 이는 나노복합재료의 보강재로 미세소섬유를 이용하기 위함이다. 직경 100 nm 이하의 미세소섬유는 리파이닝(refining)이나 호모지나이징(homogenizing)과 같은 기계적 방법을 이용하여 식물세포 벽으로부터 분리될 수 있다(Zimmermann *et al.*, 2004; Nakagaito와 Yano, 2005; 조와 박, 2010). 특히 고압 호모지나이저(high-pressure homogenizer)를 이용하여 물 속에 분산된 저농도의 셀룰로오스를

높은 압력에서 고속으로 미세 노즐의 분쇄부를 통과시킬 때 발생하는 높은 전단력과 충격에 의해 셀룰로오스 나노섬유를 제조할 수 있다(Lee *et al.*, 2009a; 조와 박, 2010). 기계적 처리방법에 따라서 셀룰로오스 나노섬유의 중합도와 구조형태가 달라질 수 있다. 셀룰로오스섬유의 섬유화(fibrillation)의 정도를 높이기 위하여 고압 호모지나이저의 미세한 노즐의 통과 횟수를 증가시킬 수 있다.

다양한 셀룰로오스 나노섬유의 미세 구조적 특성은 투과전자현미경(TEM), 주사전자현미경(SEM), 전계방출주사전자현미경(FE-SEM) 및 원자력간현미경(AFM) 등을 이용하여 관찰될 수 있다. 그러나 각각의 나노섬유의 말단부를 찾아내는데 어려운 점과 섬유간의 엉킴으로 인해서 나노섬유의 길이를 측정하는데 있어서 어려움이 발생하기도 한다. 현미경 분석 기술 외에, 섬유화의 정도는 셀룰로오스의 중합도를 측정함에 의해서 간접적으로 추정될 수 있다(Siro와 Plackett, 2010). 셀룰로오스의 중합도는 나노섬유의 중횡비(aspect ratio, L/D)와 밀접한 관계를 가지고 있으며, 섬유가 길면 길수록 셀룰로오스의 중합도는 높게 마련이다. 아황산펄프의 중합도는 약 1,200~1,400 정도이지만, 기계적 방법으로 나노섬유를 제조 후에 중합도는 약 30~50% 정도 감소하였다

(Zimmermann *et al.*, 2004).

단일 고분자 매트릭스에 여러 종류의 다른 보강재를 혼합하여 제조한 소재를 복합재료라 일컫는다. 현재 셀룰로오스 나노섬유를 보강시킨 고분자 복합재료에 관한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 특히 수용성 고분자인 polyvinyl alcohol (PVA)과 hydroxypropyl cellulose (HPC)가 셀룰로오스 나노복합재료의 연구에 많이 이용되고 있다(Lee *et al.*, 2009a; 2009b). PVA와 HPC의 화학구조에 존재하는 수산기(-OH)들은 친수성의 셀룰로오스 나노섬유의 표면과 화학적 친화성 때문에 강한 분자간의 결합을 형성하게 되어 기계적 강도의 증가를 유도할 수 있을 것이다. 또한 나노섬유들 사이의 강한 수소결합과 3차원 웹(web)을 형성함으로써 고강도의 나노종이를 제조할 수 있다. 이렇게 만든 나노종이는 기계적 제조방법의 정도에 따라서 금, 아연, 알루미늄 및 주석과 같은 비철금속보다 높은 인장강도를 가진다(Lee *et al.*, 2011).

또한 나노종이를 실란을 이용한 화학적 개질 방법으로 기계적 강도를 향상시킬 수 있다. 분자사슬이 규소와 산소로 되어있는 실리콘 구조에 규소(Si)를 한 개 보유하는 실리콘 화합물이 실란이다. 실란화반응을 거쳐 자기조립 단분자막(self-assembled monolayers, SAM)으로 종이의 표면에 규칙적으로 잘 정렬된 유기분자막으로 입혀진 구조를 형성할 수 있다(Oh *et al.*, 2011). 이렇게 되면 탄소와 규소간의 결합은 매우 안정되고 비극성이기 때문에 낮은 표면에너지와 소수성 효과를 얻을 수 있다. 모든 재료의 표면에서 물방울의 접촉각(contact angle,  $\theta$ )을 측정하면 표면의 젖음성(wettability)을 알 수 있다. 접촉각에 의존하여 모든 소재의 표면특성은 소수성( $\theta > 90^\circ$ ) 또는 친수성( $\theta < 90^\circ$ )으로 구분된다(Lu와 Wu, 2006).

본 연구의 주된 목적은 1) 고압 호모지나이저 통과 횟수에 따른 셀룰로오스 나노섬유의 기본적인 특성을 구명, 2) 나노섬유를 이용하여 제조한 나노종이의 화학개질에 따른 물성의 변화와 접촉각을 측정함으로써 표면의 젖음성으로부터 표면특성을 분석, 3) 나노섬유를 수용성 고분자의 보강제로 이용하여 복합

필름의 기계적 특성을 구명하는 데 있다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 공시재료

셀룰로오스 분말(W-200)은 (주)일본제지화학으로부터 구입하였는데, 입자의 크기는 평균  $32 \mu\text{m}$ 이다. 셀룰로오스 나노섬유의 중합도(DP)를 측정하기 위하여 cupriethylenediamine (Sigma Aldrich, U.S.A)을 용매로 이용하였다. 복합재료를 제조하기 위하여 hydroxypropyl cellulose (HPC, 분자량 100,000, Sigma Aldrich, U.S.A.)와 polyvinyl alcohol (PVA 1,500, Junsei, Japan)을 수용성 고분자 매트릭스로 사용하였다. 나노종이의 화학적 개질을 위해서 무수 툴루엔(J.T.Baker, U.S.A)과 1H, 1H, 2H, 2H-perfluorodecyltriethoxysilane (PFDTES, Sigma-Aldrich, U.S.A)을 사용하였다.

### 2.2. 셀룰로오스 나노종이 제조

셀룰로오스 나노종이를 제조하기 위하여 셀룰로오스 분말(W-200) 2.5 g을 증류수 500 ml에 혼합하여 고압 호모지나이저(high-pressure homogenizer) (M-110EH-30 Microfluidizer<sup>®</sup>, U.S.A.)를 이용하여 1,400 bar의 압력으로 87과  $120 \mu\text{m}$ 의 분쇄 노즐을 2, 4, 6 및 8회 통과시켜 MFC 현탁액을 셀룰로오스 나노섬유 현탁액으로 만들었다. 그 후, 감압여과장치를 이용하여 필터페이퍼 위에 셀룰로오스 나노섬유(종이 평량  $80 \text{ g/m}^2$ )를 여과하여 10 kg의 무게로 압력을 가하면서  $80^\circ\text{C}$ 로 24시간 건조시켜 셀룰로오스 나노종이를 얻었다(Fig. 1). 셀룰로오스 나노종이의 기계적 강도를 측정하기 위해 샘플 사이즈  $10 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$ 의 크기로 제작하였다.

### 2.3. 나노섬유의 중합도 및 분자량

셀룰로오스 나노섬유의 중합도(degree of polymerization, DP)는 cupriethylenediamine (CED)용

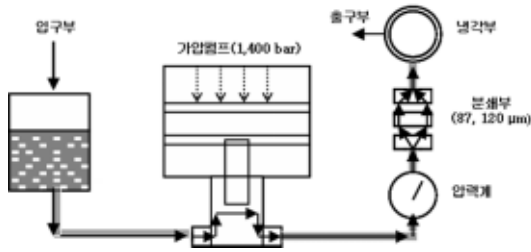


Fig. 1. Diagram of high-pressure homogenizer.

액에 나노 섬유를 용해시킨 후 점도계를 이용하여 측정하였다. 용액의 점도는 다음의 공식을 이용하여 측정하였다.

$$[\eta] = \frac{\sqrt{2(\eta_{sp} - \ln\eta_r)}}{C}$$

이 공식에서  $\eta$ 는 용액의 점도,  $\eta_r$ 는 나노섬유가 용해된 용액과 CED 용액이 t시간 후에 통과된 상대 점도,  $\eta_{sp}$ 는 비점도, C는 나노섬유의 농도이다. 얻어진 용액의 점도는 다음의 공식에 의해서 각각의 중합도로 전환되었다.

$$[DP] = 118.33 \times [\eta]^{1.105}$$

그리고 셀룰로오스 나노섬유의 분자량(molecular weight,  $M_w$ )은 위의 중합도에 셀룰로오스의 단위분자량 162를 곱하여 얻었다.

## 2.4. 나노섬유 보강된 복합필름

셀룰로오스 나노섬유가 보강된 복합필름을 제작하기 위하여 수용성 고분자인 HPC와 PVA를 사용하였다. HPC 복합필름은 HPC 중량 대비 1, 3, 5 wt%의 셀룰로오스 나노섬유를 첨가하여 제작하였다. 나노섬유 현탁액(0.5%) 12, 36, 60 ml에 증류수 88, 64, 40 ml를 부어 100 ml로 용매를 맞추어 HPC 6 g을 넣어 45°C로 가열하여 용융시킨 후 용매 캐스팅법으로 용액을 붓고 상온에서 7일간 건조하여 복합필름을 제작하였다.

PVA 복합필름 역시 PVA 중량 대비 1, 3, 5 wt%의 셀룰로오스 나노섬유를 첨가하여 제작하였다. 나노섬유 현탁액(0.5 wt%) 20, 60, 100 ml에 증류수 80, 40, 0 ml를 부어 100 ml로 용매를 맞추어 PVA 10 g을 넣어 80°C로 가열하여 녹인 후 필름 캐스팅법으로 평평한 유리판에 부어 건조 오븐에서 80°C로 건조하여 복합필름을 제작하였다.

## 2.5. 실란 화학개질

셀룰로오스 나노종이의 실란 화학개질 방법으로 나노 박막 제조 기술의 하나인 자기조립 단분자막(SAM)을 이용하였다. SAM 형성 과정에서 수분조건이 민감하여 나노종이를 103°C의 온도로 2시간 동안 건조하였다. 무수톨루엔 40 ml를 페트리 디시에 담고, PFDTES (Sigma-Aldrich, USA)를 각 50, 100  $\mu$ l 혼합하여 30분, 60분 간 나노종이를 침지시켜 반응시키고, 130°C로 90분간 열처리 하였다. 샘플의 기계적 강도와 접착각 측정을 위해 시편제작은 각각 10 mm  $\times$  100 mm, 20 mm  $\times$  40 mm의 크기로 제작하였다.

## 2.6. 현미경 분석

셀룰로오스 나노섬유의 형상은 전계방출주사전자현미경(FE-SEM, SUPRA 55VP, Carl Zeiss, Germany)을 이용하여 분석하였다.

## 2.7. 접착각 측정

셀룰로오스 나노종이의 접착각은 접착각 측정 장비(SEO 300 A, Korea)를 이용하여 25°C, 상대습도 50%의 환경에서 측정하였다. 10  $\mu$ l의 증류수 물방울을 측정하고자 하는 시편위에 자동으로 떨어뜨린 후, 카메라를 이용하여 매 0, 30, 60초에서 3번 반복실험 후에 평균치를 얻었다. 측정시편은 무처리, 실란 50  $\mu$ l에서 30분 함침, 실란 100  $\mu$ l에서 100분 침지시킨 시편을 이용하였다.

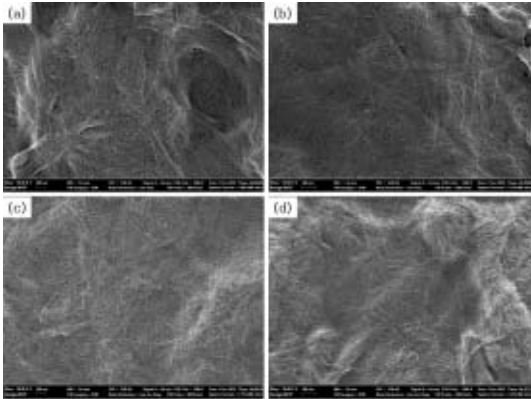


Fig. 2. SEM micrographs of nanofibrils after passing through high-pressure homogenizer. (a) 2 Pass, (b) 4 pass, (c) 6 pass, (d) 8 pass.

### 2.8. 기계적 특성

인장강도 및 인장탄성계수는 ASTM D882 측정방법을 사용하여 측정하였으며, 사용된 기기는 TINIUS OLSEN (United Kingdom)사의 만능재료시험기를 사용하였다. 인장강도는 25°C, 상대습도 50%의 환경에서 10번 반복하여 분당 10 mm의 속도로 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 셀룰로오스 나노섬유의 현미경 분석 및 중합도

고압 호모지나이저를 2, 4, 6, 8회 통과 후 섬유화(fibrillation)된 셀룰로오스 나노섬유를 전계방출 주사전자현미경(FE-SEM)으로 관찰하였다(Fig. 2). 통과 횟수가 증가할수록 나노섬유의 직경이 약 100 nm에서 50 nm의 크기로 감소하는 경향을 발견할 수 있었다. 통과 횟수의 증가는 셀룰로오스 나노섬유의 표면적의 증가와 밀접한 관계가 있다.

셀룰로오스 나노섬유의 중합도(DP)는 통과 횟수에 직선적으로 감소하였다(Table 1). 원물질인 셀룰

Table 1. DP and  $M_w$  of nanofibrils after passing through high-pressure homogenizer

	0 Pass	2 Pass	4 Pass	6 Pass	8 Pass
중합도(DP)	291	273	248	211	168
분자량	49,802	46,806	42,457	36,106	28,744

로오스 분말의 중합도는 291이었다. 셀룰로오스 원물질을 고압 호모지나이저에 2회와 4회 통과시켰을 때, 셀룰로오스 나노섬유의 중합도는 각각 273과 248의 수치를 보였다. 그리고 6회와 8회 통과시켰을 때, 셀룰로오스 나노섬유의 중합도는 211과 168의 수치를 나타내었다. 8회 통과 후에 나노섬유의 중합도는 약 73% 정도 수준으로 감소하였다. 셀룰로오스의 중합도는 나노섬유의 종횡비(aspect ratio, L/D)와 밀접한 관계를 가지고 있는데, 섬유가 길면 길수록 셀룰로오스의 중합도는 높다. 따라서 고압 호모지나이저 통과 후에 셀룰로오스 나노섬유의 직경뿐만 아니라 길이 또한 감소하는 것으로 사료된다(Siro and Plackett, 2010). 원물질인 셀룰로오스 분말의 분자량은 47,125 g/mol이었으나, 2회와 4회 통과 후에 셀룰로오스 나노섬유의 분자량은 각각 44,291과 40,176 g/mol이었다. 6회와 8회 통과 후에 나노섬유의 분자량은 34,165와 27,200 g/mol로 감소하였다(Table 1).

### 3.2. 나노종이의 기계적 특성

고압 호모지나이저를 2, 4, 6, 8회 통과 후 섬유화(fibrillation)된 셀룰로오스 나노섬유현탁액을 감압장치를 이용하여 나노종이를 제조한 후 인장강도 특성을 조사하였다. 고압 호모지나이저를 2회 통과 후 나노종이의 인장강도는 36.8 MPa이었다. 통과 횟수를 4, 6, 8까지 증가시켰을 때, 나노종이의 인장강도 각각 114, 178 그리고 205%까지 직선적으로 증가하였다(Fig. 3). 이러한 인장강도의 증가는 셀룰로오스 나노섬유의 입자크기가 작아짐에 따라 표면적의 증가에 따른 나노섬유 사이의 접촉면적의 증가와 삼차원 네트워크의 형성이 더 견고해짐에 따른 결과로 판단된다(Chun *et al.*, 2011). 또한 나노섬유 사이의

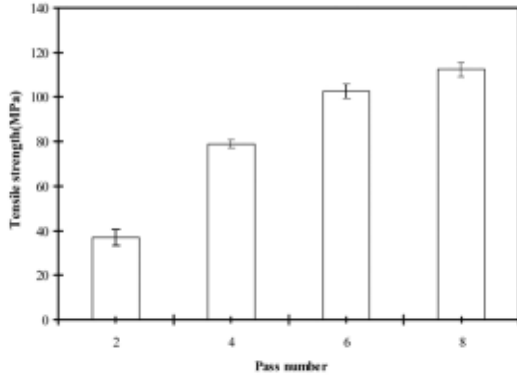


Fig. 3. Tensile strength of nanopapers after passing through high-pressure homogenizer.

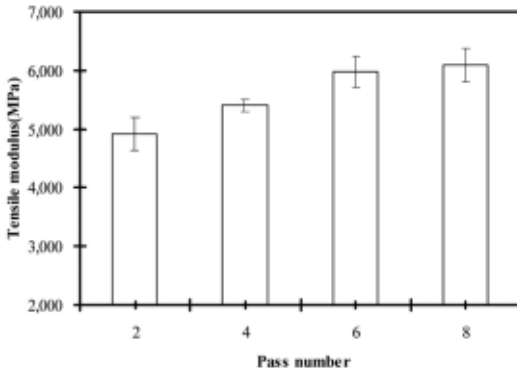


Fig. 4. Tensile modulus of nanopapers after passing through high-pressure homogenizer.

통과 회수를 8회 보다 더 증가한다면 더 크게 향상된 인장강도를 얻을 수 있을 것으로 생각된다.

인장강도에서 보는 결과와 같이, 고압 호모지나이저를 2회 통과 후 나노종이의 인장탄성계수는 4,911 MPa이다. 고압 호모지나이저 통과 횟수를 4, 6, 8까지 증가시켰을 때, 나노종이의 인장탄성계수는 각각 10, 22 그리고 24%까지 크게 향상되었다(Fig. 4). 이러한 인장탄성계수의 증가는 입자가 작은 셀룰로오스 나노섬유를 이용하여 나노종이를 제조했을 때, 나노종이의 밀도의 증가, 내부 섬유결합의 증가, 강직한 정도가 증가되기 때문으로 사료된다. 위의 결과로

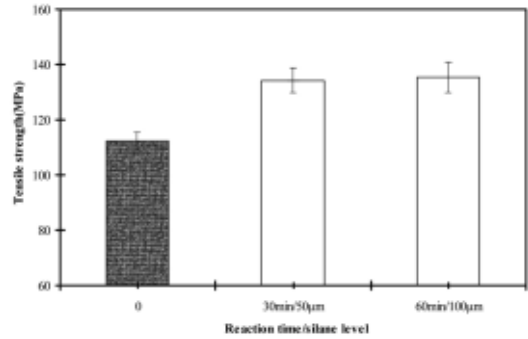


Fig. 5. Tensile strength of chemically-modified nanopaper filled HPC composite films.

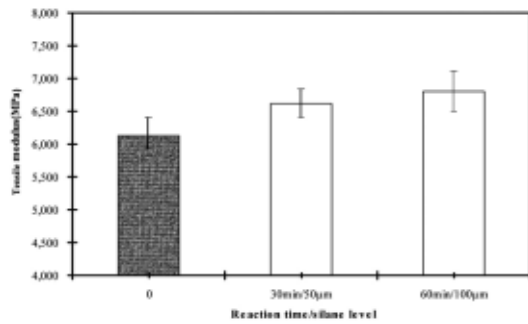


Fig. 6. Tensile modulus of chemically-modified nanopaper filled HPC composite films.

나노섬유의 입자가 작을수록 종이의 인장강도 특성은 크게 향상되는 것으로 생각된다.

### 3.3. 화학적 개질 후 나노종이의 기계적 특성 및 접촉각

Figs. 5와 6은 고압 호모지나이저를 8회 통과시킨 나노섬유로 만든 나노종이를 PFDTES로 화학적 개질 후 변화된 나노종이의 인장강도 특성을 보여준다. 나노종이를 PFDTES 용액 50 µl에 30분간 침지시킨 후 제조된 나노종이의 인장강도는 무처리 나노종이에 비해 약 20% 증가하였다. 그리고 같은 나노종이를 PFDTES 용액 100 µl에 60분간 침지시킨 후 제조된 나노종이의 인장강도는 무처리 나노종이에 비해 약 21% 증가하였다(Fig. 5). 똑같이 화학개질된 나

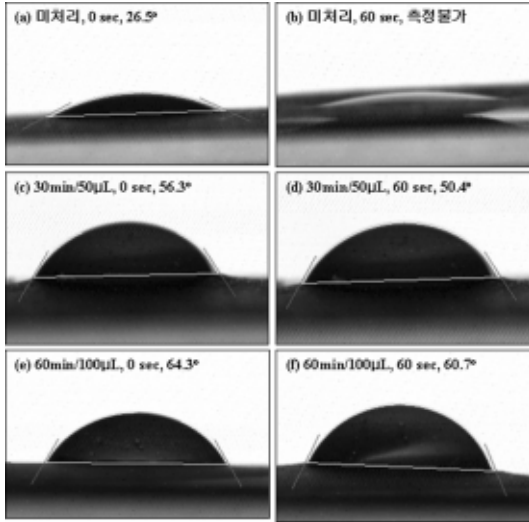


Fig. 7. Water contact angles depending on elapsed time after chemical modification. (a)(b) without treatment, (c)(d) 30 min/50  $\mu\text{L}$ , (e)(f) 60 min/100  $\mu\text{L}$ .

Table 2. Contact angles of chemically-modified nanopapers

	0초 후 접촉각(°)	30초 후 접촉각(°)	60초 후 접촉각(°)
미처리	26.5	55	측정불가
30 min/50 $\mu\text{L}$	56.3	56.0	50.4
60 min/100 $\mu\text{L}$	64.3	63.9	60.7

노종이의 인장탄성계수 역시 미처리 나노종이에 비해서 약 8%와 11% 증가하였다(Fig. 6). 위의 결과는 실란화반응(silanization)에서 먼저 실란의 가수분해에 의해서 실라놀(silanol)이 형성되고, 나노종이 표면에 존재하는 수산기(-OH)가 치환반응에 의해서 물분자가 빠져나가 실록산(siloxane)이 형성되어 나노종이의 인장강도 및 인장탄성계수가 크게 향상되기 때문으로 보인다(Chun *et al.*, 2011).

PFDTES를 이용하여 나노종이를 화학적 개질 후 접촉각을 측정한 결과, 미처리된 나노종이의 접촉각은 0초 후에 26.5°, 30초 후에 5.5° 그리고 60초 후에는 측정할 수 없도록 낮게 나타났다(Figs. 7a-f와

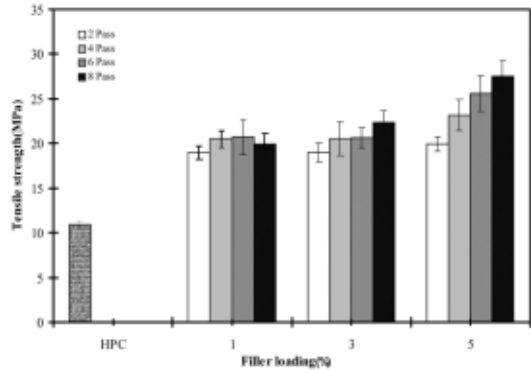


Fig. 8. Tensile strength of cellulose nanofibril filled HPC composite films.

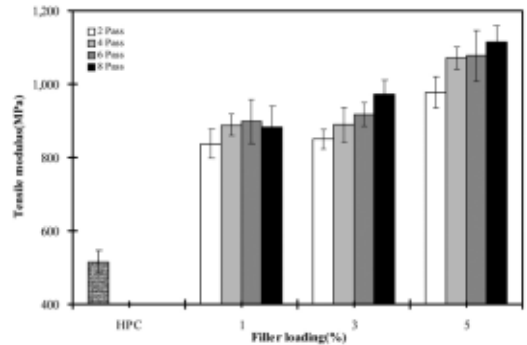


Fig. 9. Tensile modulus of cellulose nanofibril filled HPC composite films.

Table 2). 한편 PFDTES 50  $\mu\text{L}$ 에 30분 동안 침지시킨 나노종이의 접촉각은 0초 후에 56.3° 30초 후에 56.0° 그리고 60초 후에 50.4°였다. 또한 PFDTES 100  $\mu\text{L}$ 에 60분 동안 침지시킨 나노종이의 접촉각은 0초 후에 64.3°, 30초 후에 63.9° 그리고 60초 후에 60.7°였다. 이 결과는 용액의 농도가 높을수록 그리고 침지시간이 길수록 PFDTES의 비극성 메틸 말단기의 노출을 통해서 내수성이 크게 증가된 결과로 예상된다(Oh *et al.*, 2011).

### 3.4. 나노섬유 보강된 HPC와 PVA 복합 필름

Figs. 8과 9는 고압 호모지나이저를 2, 4, 6, 8회 통

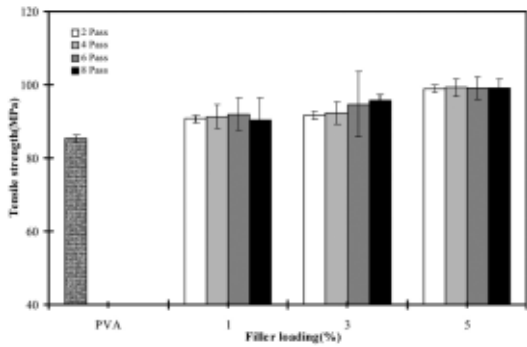


Fig. 10. Tensile strength of cellulose nanofibril filled PVA composite films.

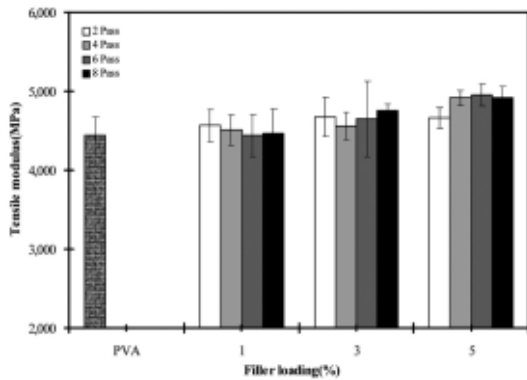


Fig. 11. Tensile modulus of cellulose nanofibril filled PVA composite films.

과 후 미처리된 나노섬유를 HPC 수지에 중량대비 1, 3, 5 wt%로 보강시켜 용매캐스팅법으로 제조한 HPC 복합필름의 기계적 특성을 보여준다. 고압 호모지나이의 통과회수를 증가시킬수록, 그리고 보강재의 함량을 증가시킬수록 HPC 복합필름의 인장강도는 크게 증가하는 경향을 보였다. 대표적인 결과로 고압 호모지나이를 8회 통과 그리고 5 wt%의 보강재 수준에서 복합필름의 인장강도는 순수한 HPC 필름에 비해서 최대 152% 증가하였다. 인장탄성계수 수치 또한 고압 호모지나이의 통과회수와 보강재의 함량을 증가시킬수록 HPC 복합필름은 크게 증가하였다. 고압 호모지나이를 8회 통과 그리고 5 wt%의 보강재 수준에서 복합필름의 인장탄성계수는 순수한 HPC 필름에 비해서 최대 116% 증가

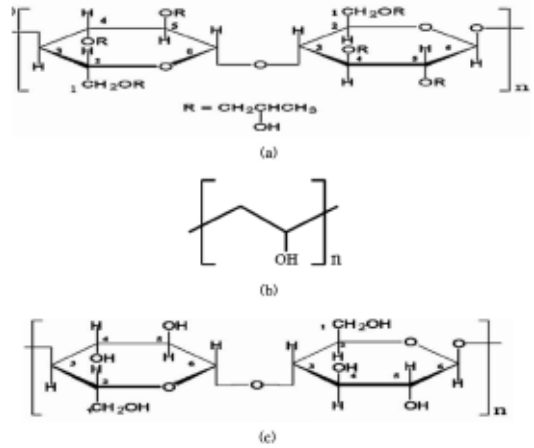


Fig. 12. Chemical structures of (a) HPC, (b) PVA and (c) cellulose.

하였다. Figs. 10과 11은 나노섬유를 PVA 수지에 중량대비 1, 3, 5 wt%로 보강시켜 필름 캐스팅법으로 제조한 PVA 복합필름의 기계적 특성을 나타낸다. HPC 수지와 마찬가지로 고압 호모지나이의 통과회수와 보강재의 함량을 증가시킬수록 인장강도와 인장탄성계수 모두 증가하였으나, 증가율이 HPC 복합필름에 비해서 낮게 나타났다. 이 결과는 원물질인 PVA가 원물질인 HPC에 비해서 인장강도와 인장탄성계수에 비해 크게 높으므로 셀룰로오스 나노섬유의 보강효과가 적기 때문으로 생각된다. 또한 HPC의 hydroxypropyl기는 주요 체인에서 멀리 자유롭게 떨어져 있어서 셀룰로오스의 hydroxy기와 쉽게 수소결합을 형성되므로 나노섬유의 첨가량이 증가할수록 인장강도가 증가한다고 사료된다. 그러나 PVA의 hydroxy기는 주요 체인과 근접하여 PVA의 hydroxypropyl기에 비해 비교적 셀룰로오스의 hydroxy기와 접근성이 떨어지기 때문으로 생각된다(Figs. 12a-c). 셀룰로오스 첨가량의 증가에 따른 복합필름의 인장탄성계수의 증가는 복합필름의 뻗뻗함과 탄성이 증가되기 때문으로 보인다.

## 4. 결론

본 연구에서는 마이크로 크기의 셀룰로오스를 고



압 호모지나이저에 2, 4, 6 및 8회 통과 후 셀룰로오스 나노섬유를 제조하였다. 통과 횟수가 증가할수록 나노섬유의 직경이 약 100 nm에서 50 nm의 크기로 감소하였고 중합도 역시 감소했다. 셀룰로오스 나노섬유 현탁액을 감압여과장치에서 고강도의 나노종이를 만들었고, 용매 및 필름캐스팅법을 이용하여 나노섬유를 HPC와 PVA 수지에 보강시켜 복합필름을 제조하였다. 통과 횟수를 2, 4, 6 및 8까지 점점 증가시켰을 때, 나노종이의 인장강도와 인장탄성계수는 매우 높았으며 직선적으로 크게 향상되었다. PFDTES로 나노종이를 화학적 개질 후 나노종이의 기계적 강도와 내수성이 크게 향상되었다. 나노섬유를 HPC와 PVA 수지에 중량대비 1, 3, 5 wt%로 보강시켰을 때, 두 복합필름들의 기계적 강도가 크게 향상 증가하였다. 이 연구의 결과로써 향후 셀룰로오스 나노섬유는 그 자체만으로도 우수한 기계적 성질을 가지는 나노종이를 제조할 수 있으며, 고분자 수지의 기계적 특성을 향상시킬 수 있는 보강제로 사용될 수 있을 것으로 생각된다.

## 참 고 문 헌

1. 조미정, 박병대. 2010. Nanocellulose를 이용한 나노복합재의 최근 연구 동향. 목재공학 38(6): 587~601.
2. Chun, S. J., S. Y. Lee, G. H. Doh, S. Lee, and J. H. Kim. 2011. Preparation of ultra-strength nanopaper using cellulose nanofibrils. *Journal of Industrial Engineering & Chemistry* (In-Press).
3. Henriksson, M. and L. A. Berglund. 2007. Structure and properties of cellulose nanocomposite films containing melamine formaldehyde. *Journal of Applied Polymer Science* 106: 2817~2824.
4. Iwamoto, S., A. N. Nakagaito, and H. Yano. 2007. Nano-fibrillation of pulp fibers for the processing of transparent nanocomposites. *Appl. Phys A-Mater. Sci. Process* 89: 461~466.
5. Klemm, D., D. Schumann, F. Kramer, N. Hessler, M. Hornung, H. P. Schumauer, and S. Marsch. 2006. Nanocellulose as innovative polymers in research and application. *Polysaccharides* 205: 49~96.
6. Lee, S. Y., S. J. Chun, I. A. Kang, and J. Y. Park. 2009a. Preparation of cellulose nanofibrils by high-pressure homogenizer and cellulose-based composite films. *Journal of Industrial Engineering & Chemistry* 15: 50~55.
7. Lee, S. Y., D. J. Mohan, I. A. Kang, G. H. Doh, S. Lee, and S. O. Han. 2009b. Nanocellulose reinforced PVA composite films: effect of acid treatment and filler loading. *Fibers and Polymers* 10: 77~82.
8. Lu, Z. J. and Q. Wu. 2006. Surface characterization of chemically modified wood: dynamic wettability. *Wood Fiber Sci.* 38: 497~511.
9. Oh, M. J., S. Y. Lee, and K. H. Paik. 2011. Formation of hydrophobic self-assembled manolayers on paper surface with silanes. *Journal of Industrial Engineering & Chemistry* (In-Press).
10. Nakagaito, A. N. and H. Yano. 2005. Novel high-strength biocomposites based on the mechanical properties of high-strength plant fiber based composites. *Appl. Phys A-Mater. Sci. Process* 78: 547~552.
11. Siro, I. and D. Plackett. 2010. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review. *Cellulose* 17: 459~454.
12. Zimmermann, T., E. Pohler, and T. Geiger. 2004. Cellulose fibrils for polymer reinforcement. *Adv. Eng. Mater* 107: 636~641.