

카르복시메틸화 및 TEMPO 촉매 산화 처리에 의한 셀룰로오스 나노피브릴의 표면 개질

심규정 · 윤혜정[†] · 조연희

접수일(2015년 4월 6일), 수정일(2015년 4월 20일), 채택일(2015년 4월 23일)

Surface Modification of Cellulose Nanofibrils by Carboxymethylation and TEMPO-Mediated Oxidation

Kyujeong Sim, Hye Jung Youn[†] and Yeonhee Jo

Received April 6, 2015; Received in revised form April 20, 2015; Accepted April 23, 2015

ABSTRACT

In this study, cellulose nanofibrils (CNF) were modified through carboxymethylation or TEMPO-mediated oxidation and their effects on ionicity and characteristics of sheet, film, and foam were investigated. Carboxymethylation was carried out on pulp fibers as a pre-treatment before preparation of CNF. The gel-like and translucent CNF hydrogel was obtained by grinding of carboxymethylated cellulose fibers. Carboxymethylated CNF film and freeze dried sheet showed higher transparency than that of untreated CNF. The CNF sheet with high strength and the CNF foam without large ice crystals were obtained by using the carboxymethylated CNF. TEMPO-mediated oxidation was carried out as a post-treatment of CNF. The zeta potential and charge demand of TEMPO-oxidized CNF were increased with an increase in oxidation time and addition amount of NaClO. The density of sheet made of TEMPO oxidized CNF was increased with the amount of oxidizing agent. The TEMPO oxidized cellulose nanofiber (TOCN) which was obtained from supernatant after centrifugation could be converted to transparent film.

Keywords: Cellulose nanofibrils, Carboxymethylation, TEMPO-mediated oxidation, Charge property, Film, sheet

1. 서론

셀룰로오스 나노피브릴(Cellulose nanofibrils, CNF)은 강도적 성질이 우수할 뿐만 아니라 생분해가 가능한

• 서울대학교 농업생명과학대학 산림과학부 (Dept. of Forest Sciences, Seoul National University, Seoul, 151-921, Korea)

† 교신저자 (Corresponding Author): page94@snu.ac.kr

친환경적 천연 고분자 물질로서,^{1,2)} 이를 활용하기 위해 여러 분야에서 연구가 진행되고 있다.³⁻⁵⁾ 셀룰로오스 나노피브릴은 헤미셀룰로오스로부터 유래되거나 펄핑 및 표백 과정을 통해 도입되는 작용기들로 인해 수계에서 음이온성을 나타낸다.⁶⁾ 이러한 셀룰로오스 나노피브릴 표면의 전기화학적 성질은 표면 개질을 통해 조절할 수 있다. 표면 개질을 통해 이온성을 조절할 경우 셀룰로오스 나노피브릴의 응집과 분산, 유연성 및 탈수성이 영향을 받고 이로 인해 최종 제품의 특성이 달라질 것으로 판단된다. 표면 개질 방법 중의 하나인 LbL (Layer-by-Layer) multilayering 방법을 이용하여 셀룰로오스 나노피브릴 표면의 이온성을 조절한 결과, 다층흡착 조건에 따라 셀룰로오스 나노피브릴의 이온성이 달라지고 이로 인해 현탁액의 탈수성이 영향을 받았다.⁷⁾ 셀룰로오스 표면에는 다수의 수산기 (-OH)가 존재하기 때문에 정전기적 인력에 의한 흡착 방법 뿐 아니라 화학적 처리에 의해서도 표면의 이온성을 조절할 수 있다. 펄프 섬유 표면의 음이온성을 높이기 위한 수단으로 오래 전부터 카르복시메틸화 (carboxymethylation) 반응이 사용되어 왔으며, 이를 통해 섬유의 수산기 위치에 카르복시메틸기(-CH₂COOH)를 도입할 수 있다.⁸⁾ 클로로아세트산(chloroacetic acid)과의 반응을 통해 치환된 카르복시메틸기는 수계에서 이온화하여 -CH₂COO⁻ 형태로 존재하기 때문에 셀룰로오스 섬유 표면에 음이온성을 부여하게 된다. 카르복시메틸기가 치환된 정도에 따라 물에 대한 용해성과 점도 특성이 달라진다.⁹⁾ 또한, 이러한 음이온성의 증가는 전처리로 활용될 경우 기계적 처리에 의한 셀룰로오스 나노피브릴 제조 시 소모되는 에너지를 줄일 수 있다고 알려져 있다.¹⁰⁾ 셀룰로오스 섬유의 음이온성을 더욱 부여할 수 있는 또 다른 화학적 처리 방법으로는 촉매인 2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl radical (TEMPO)을 이용한 산화 반응 처리가 있다. TEMPO는 촉매의 한 종류로서, 상업적으로 쉽게 구할 수 있고 수용성이며 안전한 특성을 가진다. TEMPO는 일정 조건에서 nitrosonium ion으로 산화되어 6번 탄소의 수산기 (-OH)와 반응하며, 이 수산기를 카르복실기(-COOH)로 치환한다. 따라서 TEMPO 촉매를 이용하여 셀룰로오스 섬유를 처리할 경우 셀룰로오스 표면에 카르복실기 이온이 다수 존재하여 음이온성을 더욱 크게 할 수 있다.¹¹⁾ 일반적으로 상온 및 pH 10 조건에서 TEMPO/

NaBr/NaClO를 사용하는 반응 조건이 널리 이용된다.¹²⁾

본 연구에서는 셀룰로오스 나노피브릴의 전처리 및 후처리로서 카르복시메틸화 및 TEMPO 촉매 산화 반응을 실시하고 이에 따른 표면 개질 특성과 건조 후 최종 제품의 성질에 대해 알아보고자 하였다. 카르복시메틸화 반응은 펄프 섬유의 전처리로서 반응시킨 후 그라인딩을 통해 셀룰로오스 나노피브릴을 제조하였으며, 표면의 전기화학적 특성 및 현탁액의 탈수성을 평가하고 필름 및 시트 성상을 관찰하였다. TEMPO 촉매 산화 반응은 그라인딩을 통해 제조된 셀룰로오스 나노피브릴에 후처리로서 반응을 실시하였다. TEMPO 산화 처리된 셀룰로오스 나노피브릴의 표면 전하 특성 및 제조된 필름과 시트의 특성을 평가하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

셀룰로오스 나노피브릴 제조를 위한 공시 펄프 섬유로서 유칼립투스 표백 크라프트 펄프를 사용하였다. 펄프 섬유의 카르복시메틸화 반응 시 클로로아세트산 (ClCH₂COOH, 99.0%, Sigma-aldrich), 아세트산 (CH₃COOH, 99.5%, Samchun Chemicals), 에탄올 (CH₃CH₂OH, 99.9%, Duksan Reagents), 아이소프로판올 (CH₃CHOHCH₃, 99.5%, Duksan Reagents), 메탄올 (CH₃OH, 99.8%, Duksan Reagents), 탄산수소나트륨 (NaHCO₃, 99.0%, Junsei Chemical)을 사용하였다. 셀룰로오스 나노피브릴의 TEMPO 촉매 산화 반응을 위해 2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl radical (TEMPO, 98.0%, Sigma-aldrich), 브로민화나트륨 (NaBr, 99.0%, Samchun Chemicals), 하이포아염소산 나트륨 (NaClO, 12.0%, Duksan Reagents), 수산화나트륨 (1 M NaOH, Duksan Reagents), 염산 (1 M HCl, Duksan Reagents)을 사용하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 펄프 섬유의 카르복시메틸화 전처리

실험용 Valley beater를 이용하여 펄프 섬유를 여수 도 450 mL CSF로 고해하여 현탁액을 준비한 후, 셀룰로오스 나노피브릴 제조에 앞서 펄프 섬유에 대해 두

가지 방법으로 카르복시메틸화를 실시하였다. 카르복시메틸기의 치환도에 따라 고치환 셀룰로오스(High carboxymethylated cellulose, 이후 'High CMC'로 표기) 및 저치환 셀룰로오스(Low carboxymethylated cellulose, 이후 'Low CMC'로 표기) 두 가지를 제조하였다. High CMC 제조의 경우, 먼저 전건 30 g이 되도록 섬유 현탁액을 채취한 후 감압 조건에서 탈수시켜 펄프 패드를 제조하였다. 펄프 패드를 아이소프로판올에 넣어 30분간 교반시켜 용매치환을 실시한 후 다시 탈수시켜 펄프 패드로 제조하였다. 용매치환이 끝나면 다시 2 L 비커에 아이소프로판올 1400 mL 및 용매치환된 펄프 패드를 투입하고 교반하였다. 용매에 펄프 섬유가 분산되면 이에 30% NaOH 용액 100 mL를 투입하여 30분간 교반하였다. 아이소프로판올 300 mL에 클로로아세트산 30 g을 녹여 펄프와 수산화나트륨 혼합액에 투입하였다. 65°C 조건의 항온 수조에서 1시간 동안 반응시킨 후 아세트산을 이용하여 계의 pH를 7로 중화시켜 반응을 종료하였다. 감압 조건에서 아이소프로판올 (1000 mL, 1회), 메탄올 (500 mL, 1회), 에탄올 (1000 mL, 1회), 메탄올 (1000 mL, 1회) 순으로 세척을 실시하였다. 5%의 탄산수소나트륨 용액에 침지시켜 펄프 섬유를 나트륨염(-COONa) 형태로 만들었다.

Low CMC 제조의 경우, 위에서 준비된 펄프 섬유를 전건 100 g이 되도록 취한 후 에탄올 2000 mL를 이용하여 감압 여과 방식으로 총 3회 용매치환을 실시하였다. 아이소프로판올 2000 mL와 메탄올 500 mL가 혼합된 용매에 클로로아세트산 10 g을 녹인 후 용매치환된 펄프를 투입하여 30분 동안 교반하였다. 아이소프로판올 300 mL에 NaOH 16 g을 녹인 후 펄프에 투입하고 65°C에서 1시간 동안 반응하였다. 반응 종료 후 20 L의 증류수를 이용하여 세척을 실시하였다. 아세트산을 이용하여 중화시킨 후 다시 10 L의 증류수를 이용하여 세척을 실시하였다. 4%의 탄산수소나트륨 용액에 침지시켜 펄프 섬유를 나트륨염 형태로 만든 후 15 L의 증류수로 세척을 실시하였다.

2.2.2 셀룰로오스 나노피브릴의 제조

농도 2.0% 상태의 카르복시메틸화 처리 또는 무처리 펄프 섬유 현탁액을 그라인더(Super Masscolloider, Masuko Sangyo Co., Ltd, Japan)에 통과시켜 셀룰로오스 나노피브릴을 제조하였다. 카르복시메틸화 처리

된 펄프 섬유는 전처리 효과로 인해 총 18회만에 하이드로젤이 제조되었으며, 무처리 펄프 섬유의 경우 총 60회 그라인딩 처리하였다. 그라인딩은 섬유의 나노화가 충분히 발생될 때까지 진행하였다. 충분한 나노화 수준은 SEM (Scanning Electron Microscope) 또는 AFM (Atomic Force Microscope)으로 확인하였는데, 대부분 섬유의 폭이 5 nm - 50 nm 범위에 있을 때 셀룰로오스 나노피브릴이 제조되었다고 판단하였다. 또한 나노화가 충분히 일어난 경우 셀룰로오스 나노피브릴 현탁액의 색상 및 점도가 급격히 변화되기 때문에 이를 통해서도 적절한 그라인딩 횟수를 결정할 수 있었다. 그라인딩 시스템 간격은 -80 μm , 회전 속도는 1500 rpm이었다. 카르복시메틸화 처리된 펄프 섬유 즉, Low CMC로부터 제조된 셀룰로오스 나노피브릴을 이후 CM-CNF로 칭하였다.

2.2.3 치환된 작용기 분석

카르복시메틸기(-CH₂COOH)가 셀룰로오스 나노피브릴에 치환된 정도를 FT-IR spectrophotometer (Nicolet 6700, Thermo Scientific, USA)를 이용하여 분석하였다. 펄프 섬유 및 셀룰로오스 나노피브릴 현탁액을 동결건조한 후 볼 밀링(ball milling) 처리하여 파우더 형태로 제조하여 평가하였다. Scan number 32, resolution 8, wave number range 650 cm⁻¹ - 4000 cm⁻¹ 조건에서 FT-IR 분석을 실시하였다. 또한 전도도 적정법 (conductometric titration) 방법을 이용하여 카르복실기(-COOH) 함량을 평가하였다.

2.2.4 현탁액의 가압 탈수성 평가

가압 탈수기¹³⁾를 이용하여 무처리 및 카르복시메틸 처리된 셀룰로오스 나노피브릴 현탁액의 탈수성을 평가, 비교하였다. 전건 0.9 g이 되도록 현탁액을 채취한 후 7 bar의 압력 조건에서 가압 탈수성을 평가하였다.

2.2.5 셀룰로오스 나노피브릴의 TEMPO 촉매 산화 반응

TEMPO, NaBr, NaClO를 이용하여 Table 1의 조건에 따른 산화 반응을 통해 셀룰로오스 나노피브릴에 카르복실기를 도입하였다. 산화 반응 시간에 따른 영향을 평가하기 위해 Exp. 1과 같이 산화제인 NaClO의 양을 전건 셀룰로오스 나노피브릴 전건무게 대비 5 mmol

Table 1. Conditions for TEMPO-mediated oxidation of cellulose nanofibrils

	Exp. 1	Exp. 2
TEMPO, mmol/g CNF		0.1
NaBr, mmol/g CNF		1
NaClO, mmol/g CNF	5	5, 10, 15, 20, 25
Reaction time, hr	0.5, 1, 2, 3, 4	4
pH		10
Temperature	Room temperature	

로 고정하고 반응 시간을 30분에서 4시간까지 달리 하였다. Exp. 2에서는 산화제 양에 따른 영향을 평가하기 위해 반응 시간을 4시간으로 고정하고 산화제인 NaClO 투입량을 전건 셀룰로오스 나노피브릴 전건무게 대비 5 mmol에서 25 mmol까지 달리하였다. 먼저 증류수를 이용하여 셀룰로오스 나노피브릴 현탁액의 농도를 1%로 희석하였다. TEMPO와 NaBr을 첨가한 후 교반하여 완전히 녹였다. 0.5 M 농도의 NaOH 용액으로 계의 pH를 10으로 조절하였으며, 미리 pH 10으로 조절된 NaClO를 투입하여 산화 반응을 실시하였다. 0.5 M NaOH 용액을 이용하여 반응 종료 시까지 현탁액의 pH를 10으로 유지시켰다. 정해진 반응 시간이 끝나면 HCl을 이용하여 계의 pH를 7로 조절하여 반응을 종료시켰으며, 증류수를 이용하여 세척하였다. 셀룰로오스 나노피브릴의 분산을 위해 블렌더로 20분간 처리한 후 5분간 초음파 처리를 실시하였다. 또한 TEMPO 촉매 산화 반응 시 첨가된 여러 가지 이온성 물질들을 제거하기 위해 중력가속도 5500 G 조건에서 15분간 원심분리하여 세척을 실시하였다. 처음 3회 동안의 맑은 상등액은 제거하였으며, 이후 4회부터 8회까지는 상등액에 존재하는 셀룰로오스 나노섬유(TEMPO oxidized cellulose nanofiber, TOCN)를 채취하였다. 원심분리 후 아래에 침전된 셀룰로오스 나노피브릴은 증류수를 첨가하여 농도를 1%로 조절하였으며 5분간 초음파 처리하여 분산시킨 후 사용하였다.

2.2.6 제타전위 및 전하밀도 평가

Zetasizer (Nano ZS, Malvern Instruments, Ltd, UK)를 이용하여 상온에서 카르복시메틸화 또는 TEMPO 산화 처리된 셀룰로오스 나노피브릴의 제타전위를 평가하였다. 또한, PCD-03 (Mütek Co.)을 이용하여 TEMPO 산화 처리된 셀룰로오스 나노피브릴의 전하요구량을

측정하였다.

2.2.7 시트와 필름의 제조 및 특성 평가

카르복시메틸화 또는 TMEPO 산화 처리된 셀룰로오스 나노피브릴을 이용하여 필름 및 시트를 제조하였다. 필름 제조의 경우 셀룰로오스 나노피브릴 현탁액을 0.25%로 희석한 후 현탁액 50 g에 대해 감압 조건 (-0.1 MPa)에서 기포를 제거하고 페트리디쉬에 캐스팅하고 상압 50℃ 조건에서 건조하였다. TEMPO 촉매 산화 처리된 경우에는 원심분리 후 상등액을 통해 얻어진 TOCN에 대해서 50℃ 조건에서 건조시켜 필름을 제조하였다. 시트의 경우 셀룰로오스 나노피브릴 현탁액을 전건 0.2 g이 되도록 채취한 후 증류수를 첨가하여 0.1%로 희석시켰다. 초음파 처리(1분)를 통해 분산시킨 후 감압탈수하여 동결건조 하였다. 동결건조를 실시하지 않고 상온 또는 열기 건조를 수행할 경우 나노화된 섬유 크기로 인해 공극이 있는 시트보다는 필름이 형성된다. 따라서 본 연구에서는 공극이 있는 얇은 물질을 시트라 정의하고 동결건조를 통해 제조하였다. 전건 평량 40 g/m²에 해당하는 시트를 제조하였다. 제조된 필름과 시트에 대해 Elrepho (L&W Co., Sweden)를 이용하여 각각 광투과도와 불투명도를 평가하였다. 또한 선행 연구 방법¹⁴⁾에 따라 제조된 시트의 밀도 및 공극률을 계산하였으며, 계산식은 아래와 같다. W는 제조된 시트의 전건 무게이며, V는 시트의 부피이다. ρ는 Eq [1]에서 계산된 시트의 밀도이며, ρ_{cellulose}는 셀룰로오스의 밀도(1.5 g/cm³)이다.

$$Density(g/cm^3) = \frac{W}{V} \dots\dots\dots Eq [1]$$

$$Porosity(\%) = (1 - \frac{\rho}{\rho_{cellulose}}) \times 100 \dots\dots Eq [2]$$

3. 결과 및 고찰

3.1 카르복시메틸화에 의한 표면 개질 특성

셀룰로오스 나노피브릴을 제조하기 전에 전처리 개념으로 펄프 섬유에 대해 카르복시메틸화를 실시하였다. Fig. 1의 (a)는 무처리 셀룰로오스 나노피브릴 현탁액, (b)와 (c)는 각각 투입된 클로로아세트산의 양에

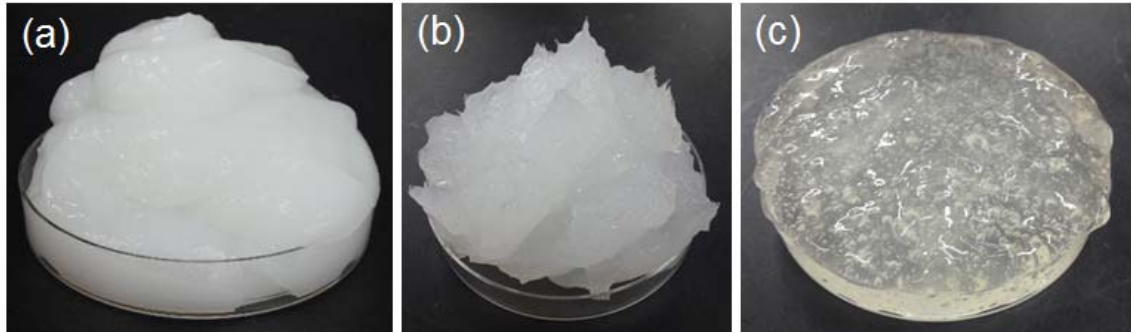


Fig. 1. Photographs of (a) untreated CNF, (b) Low CMC nanofibrils (CM-CNF) and (c) High CMC.

따라 치환도가 상이한 셀룰로오스 나노피브릴 및 카르복시메틸셀룰로오스의 모습을 보여주고 있다. 무처리 셀룰로오스 나노피브릴 현탁액이 하얀 색상에 크림과 같은 성상을 나타낸 반면(Fig. 1 (a)), Low CMC를 이용하여 제조된 셀룰로오스 나노피브릴의 경우 좀 더 투명한 하이드로젤로 제조되었다. 치환도가 낮은 Low CMC의 경우 카르복시메틸화에 의한 전처리 영향으로 인해 그라인딩 처리 횟수를 기존의 60회(무처리 펄프 섬유)에서 18회까지 단축시킬 수 있었으며, 이는 에너지 소비 측면에서도 이점이 될 것으로 판단된다. 반면, 클로로아세트산을 전건 펄프 섬유 대비 1 g 투입하여 제조한 High CMC의 경우 상대적으로 높은 치환도로 인해 Fig. 1 (c)와 같이 이미 물 속에서 완전히 용해되어 옅은 노란색의 높은 점도를 가지는 젤의 성상을 나타내었다. 즉, 고농도 카르복시메틸셀룰로오스 용액의 상태로 펄프가 변하였다. 따라서 치환도가 높은 High CMC의 경우 그라인딩에 의한 나노화 과정이 의미가 없기 때문에 본 연구에서는 별도의 그라인딩 처리를 실시하지 않았다.

카르복시메틸화 처리에 의해 펄프 섬유 또는 셀룰로오스 나노피브릴에 카르복실기가 도입된 정도를 FT-IR 분광기를 이용하여 분석하였다(Fig. 2). CMC Commercial은 Sigma-aldrich에서 구입한 상용 카르복시메틸셀룰로오스이다. 카르복실기의 C=O 결합은 일반적으로 1700 cm^{-1} - 1730 cm^{-1} 범위에서 피크가 나타나는 것으로 알려져 있으며,¹⁵⁾ 경우에 따라 1600 cm^{-1} 근처로 피크가 이동(shift)하여 나타나기도 한다. 무처리 펄프 섬유의 경우 약 1650 cm^{-1} 에서 매우 낮은 피크가 검출되었으며 이것은 펄프 자체에 포함되어 있는 헤미셀룰로오스로부터 기인한 카르복실기인 것으

로 판단되었다.⁶⁾ 상용 카르복시메틸셀룰로오스의 경우 약 1590 cm^{-1} 에서, High CMC의 경우 약 1596 cm^{-1} 에서 매우 높은 카르복실기 피크가 검출되었다. Sigma-aldrich에서 구입한 상용 카르복시메틸셀룰로오스의 명시된 카르복실기 치환도는 0.7이었다. 따라서 상용 제품보다 다소 더 높은 흡광도(absorbance)를 나타내는 High CMC는 0.7 이상의 치환도를 나타내는 것으로 판단되었다. Low CMC로 제조된 셀룰로오스 나노피브릴은 약 1642 cm^{-1} 에서 카르복실기 피크를 나타냈으며, 무처리 펄프보다는 흡광도가 좀 더 높고 상용 카르복시메틸셀룰로오스 및 High CMC에 비해서는 현저히 낮은 흡광도를 나타냈다. 전도도 측정법에 의해 평가한 무처리 셀룰로오스 나노피브릴의 카르복실기 함량은 0.05 mmol/g , Low CMC로 제조된 셀룰로오스 나노피브릴은 0.24 mmol/g 을 나타냈다. 1400 cm^{-1} - 1450 cm^{-1} 범위에서 나타나는 피크는 메틸기에 의한

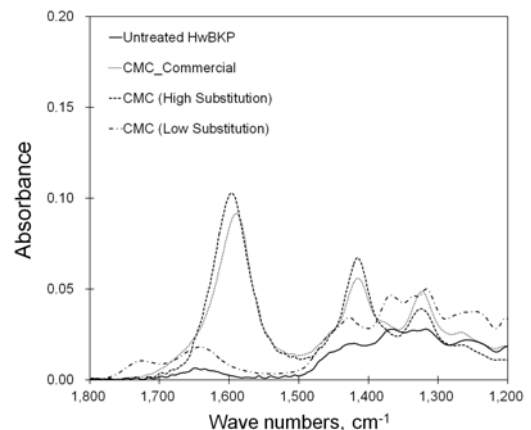


Fig. 2. FT-IR spectra of untreated and carboxymethylated cellulose specimens.

것으로 판단되었다.¹⁶⁾ 셀룰로오스 섬유에 카르복시메틸화 반응 시 치환도는 클로로아세트산의 첨가량, 반응 온도 및 반응 시간에 의해 영향을 받는다. 본 실험의 경우 반응 온도 및 반응 시간은 각각 65°C 및 한 시간으로 동일하였지만 첨가되는 클로로아세트산의 양이 전건 펄프 섬유 대비 각각 1g과 0.1g으로 상이하였다. 따라서 클로로아세트산 투입량 차이에 의해 치환도가 달라지고 이것이 FT-IR 스펙트럼에서 흡광도 차이로 나타난 것으로 판단되었다.

Low CMC로 제조된 셀룰로오스 나노피브릴 현탁액의 가압탈수 특성을 Fig. 3에 제시하였다. 2%의 동일한 농도 조건에서 무처리 셀룰로오스 나노피브릴 현탁액과 카르복시메틸화 처리된 셀룰로오스 나노피브릴 현탁액의 탈수 특성을 5, 10, 15, 20분에서 비교하였다. 무처리 셀룰로오스 나노피브릴 현탁액은 5분 경과 시 약 20%의 물이 제거된 반면 카르복시메틸화 처리된 경우 약 2% 밖에 탈수되지 않았다. 무처리 현탁액은 시간이 경과됨에 따라 지속적으로 탈수량이 증가하여 20분 경과 시 이미 최대 탈수량(약 59%)에 근접한 58%의 탈수량을 나타냈다. 반면 카르복시메틸화 처리된 현탁액은 시간에 따른 탈수 속도가 매우 느려 20분 경과 시 여전히 10% 미만의 탈수량을 나타냈다. 105분 동안 탈수량은 약 45% 정도였으며 그 이상 시간이 주어져도 더 이상의 탈수가 일어나지 않았다. 카르복시메틸화 처리에 의해 물을 가질 수 있는 능력이 커짐에 따라 탈수성은 오히려 악화되었다. 표면 개질에 의해 악화된 현탁

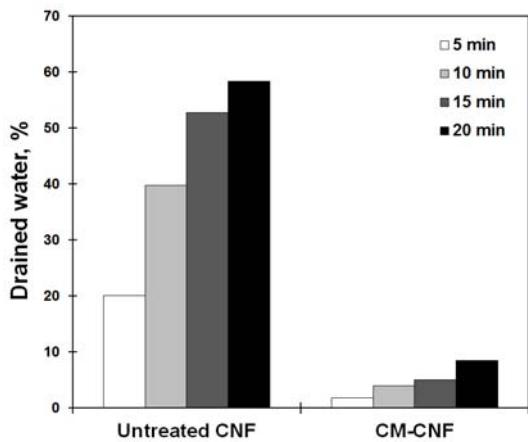


Fig. 3. Dewatering ability of untreated and carboxymethylated cellulose nanofibrils.

액의 탈수성은 고분자전해질 또는 염 등을 활용함으로써 개선시킬 수 있을 것으로 판단되었다.⁷⁾

Fig. 4의 (a)와 (b)는 무처리 및 Low CMC로 제조된 0.25% 농도의 셀룰로오스 나노피브릴 현탁액을 50°C에서 건조하여 제조한 필름이다. 글자의 뒤비침 현상을 통해 카르복시메틸화된 셀룰로오스 나노피브릴 필름이 광학적으로 매우 투명한 성질을 가지고 있음을 알 수 있었다. 광투과도 평가 결과, 무처리 셀룰로오스 나노피브릴 필름의 광투과도는 78.4%, 카르복시메틸화 처리된 셀룰로오스 나노피브릴 필름은 87.9% 이었다.

Fig. 5의 (a)와 (b)는 각각 무처리 및 카르복시메틸화 처리된 셀룰로오스 나노피브릴을 감압탈수하고 동결 건조하여 제조한 시트의 이미지이다. 동일한 전건량으로 시트를 제조했음에도 불구하고 무처리 셀룰로오스 나노피브릴은 불투명한 시트로 제조되었고, 카르복시메틸화된 셀룰로오스 나노피브릴은 수소결합이 더욱 많이 발생함에 따라 고밀화되어 상대적으로 더 투명한 시트로 제조되었다. 무처리 셀룰로오스 나노피브릴 시트의 두께는 약 160 μm, 카르복시메틸화된 셀룰로오스 나노피브릴 시트의 두께는 약 60 μm로서, 밀도로 계산 시 각각 0.25 g/cm³과 0.66 g/cm³이었다. 무처리 및 카르복시메틸화된 셀룰로오스 나노피브릴 시트의 불투명도는 각각 88.89%와 28.30%로, 고밀화된 카르복시메틸 시트의 불투명도는 무처리 CNF 시트의 1/3

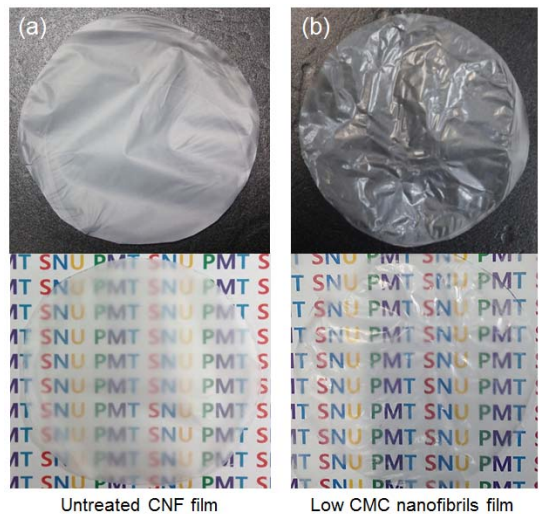


Fig. 4. (a) Untreated and (b) carboxymethylated cellulose nanofibrils film.

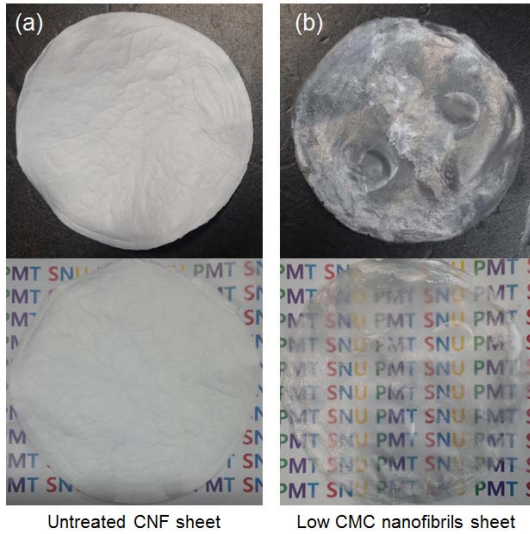


Fig. 5. Vacuum filtered and freeze dried sheets made of (a) untreated cellulose nanofibrils and (b) Low CMC nanofibrils.

수준이었다.

Fig. 6은 만능인자강도시험기를 이용하여 평가한 셀룰로오스 나노피브릴 시트의 강도 특성 결과이다. 무처리 및 카르복시메틸화된 셀룰로오스 나노피브릴 시트의 탄성계수는 각각 1.04 GPa과 1.54 GPa로, 밀도가 높고 투명하게 제조된 카르복시메틸화 시트가 더 높은 값을 가졌다. 파괴 시 인장 응력 또한 더 높게 나타났다. 그러나 신장률에 있어서는 밀도가 더 낮았던 무처

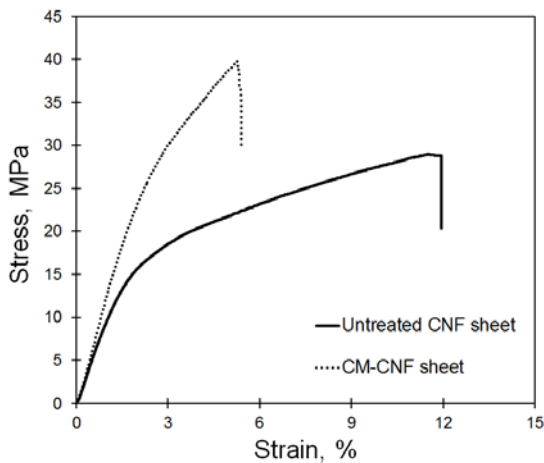


Fig. 6. Stress-strain curve of cellulose nanofibrils sheets.

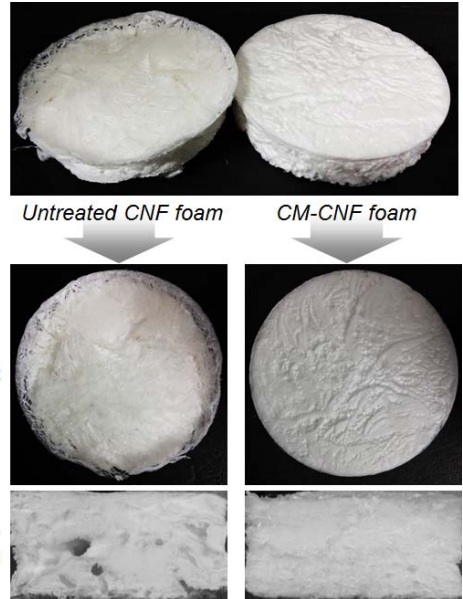


Fig. 7. Photographs of untreated CNF foam and carboxymethylated CNF foam.

리 셀룰로오스 나노피브릴 시트가 카르복시메틸화 시트에 비해 약 2배 가량 더 높게 나타났다. 카르복시메틸화 처리를 통해 시트의 밀도가 증가하기 때문에 강도 특성이 향상된 셀룰로오스 나노피브릴 시트를 제조할 수 있었다.

Fig. 7은 무처리 및 카르복시메틸화된 셀룰로오스 나노피브릴 현탁액을 동결건조하여 제조한 폼의 성상이다. 무처리 폼의 경우 표면 이미지에서 가장자리부터 중앙에 이르기까지 사선 모양의 얇은 시트 형태를 띠는 것들이 분포함으로써 매끈하게 제조되지 못하였고, 단면 이미지에서도 어는 동안 발생한 큰 얼음 결정들로 인해 건조 후에도 여전히 흔적들이 남아있는 것을 볼 수 있다. 반면에 카르복시메틸화 처리된 폼의 경우 표면과 단면 이미지 모두 얼음 결정에 의한 결점이 생기지 않았고, 비교적 반듯한 형태로 폼을 제조할 수 있었다.

3.2 TEMPO 촉매 산화에 의한 표면 개질 특성

그라인딩을 통해 제조된 셀룰로오스 나노피브릴에 대해 후처리로서 TEMPO 촉매 산화 반응을 실시하여 표면의 음이온성을 증가시키고자 하였다. TEMPO 촉매 산화 반응 후 원심분리를 통한 세척과정 중 상등액

에 존재하는 TOCN과 원심분리에 의해 가라앉은 셀룰로오스 나노피브릴, 이 두 가지 형태의 시료를 얻었다. TOCN은 산화 반응 처리에 의해 음이온성이 극대화되면서 정전기적 반발력에 의해 셀룰로오스 나노피브릴이 최대 분화된 형태이기 때문에 원심분리에 의해 가라앉지 않고 상등액에 분산된 상태로 존재한다. 원심분리에 의해 침전된 셀룰로오스 나노피브릴은 TOCN과 같이 최대 분화된 형태는 아니지만 무처리 셀룰로오스 나노피브릴에 비해 음이온성이 추가적으로 부여되었을 것으로 판단되어, 이에 대해 제타전위 및 전하밀도 측정을 통해 표면화학적 성질을 평가하였다. Fig. 8에 TEMPO 촉매 산화 반응 시 NaClO의 투입량을 전건 섬유 무게 대비 5 mmol로 동일하게 고정하고 반응 시간을 30분부터 4시간까지 달리했을 때의 제타전위와 전하요구량 결과를 나타내었다. TEMPO 촉매 산화 반응을 하지 않은 무처리 셀룰로오스 나노피브릴의 제타전위는 약 -36.1 mV이었으나, 반응 시간이 증가함에 따라 음이온성의 제타전위가 증가하는 경향을 나타냈다. TEMPO 촉매 산화 반응을 30분 간 처리한 경우 셀룰로오스 나노피브릴의 전하요구량은 약 -0.082 meq/g로, 무처리 셀룰로오스 나노피브릴의 전하요구량(-0.080 meq/g)과 유사한 수준을 나타냈다. 반응 시간이 1시간인 경우 셀룰로오스 나노피브릴의 전하요구량이 크게 증가하여 약 -0.132 meq/g 이었고, 이후 반응 시간이 증가함에 따라 다소 증가하는 경향을 나타냈으나 증가폭이 크지는 않았다. Fig. 9는 산화 반응 시간이 4시간으로 동일할 때 산화제인 NaClO 투입량을 전건 섬유 대비 5 mmol에서 25 mmol까지 달리했을 때의 제타전위 및 전하요구량 결과이다. NaClO 투입량이 증가함에 따라 셀룰로오스 나노피브릴의 음이온성의 제타전위가 지속적으로 증가하였으며, NaClO의 투입량이 최대인 25 mmol/g CNF 조건에서의 제타전위는 약 -41.7 mV를 나타내었다. 원심 분리 시 상등액을 통해 얻어진 TOCN의 제타전위는 약 -46.8 mV로, 침전된 셀룰로오스 나노피브릴에 비해 더욱 큰 음이온성을 띠었다. 산화제인 NaClO 투입량이 증가함에 따라 셀룰로오스 나노피브릴의 전하요구량도 마찬가지로 지속적으로 증가하였고, 최대 -0.222 meq/g의 전하요구량을 나타냈다.

이상의 제타전위 및 전하밀도 평가를 통해 TEMPO 촉매 산화 반응 시 산화 반응 시간 및 산화제 투입량을

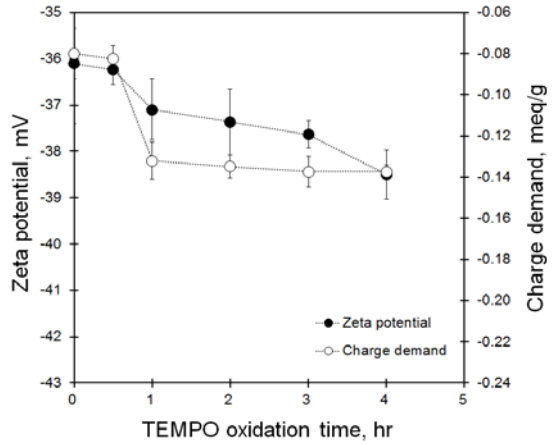


Fig. 8. Zeta potential and charge demand of TEMPO oxidized cellulose nanofibrils depending on the oxidation time.

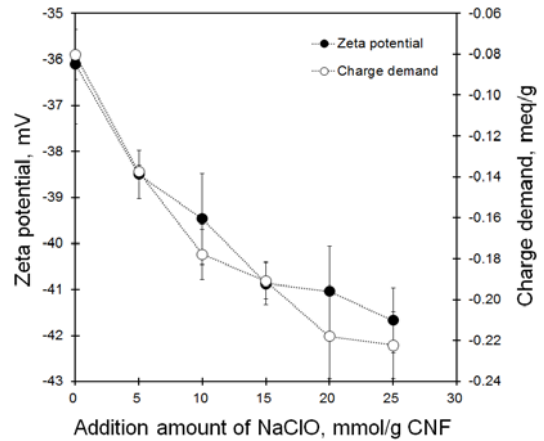


Fig. 9. Zeta potential and charge demand of TEMPO oxidized cellulose nanofibrils depending on the addition amount of NaClO.

통해 셀룰로오스 나노피브릴의 표면 제타전위를 조절할 수 있었으며, 특히 산화제 투입량이 반응 시간 증가에 비해 더 높은 음이온성을 부여하는 데에 효과적인 것으로 판단되었다.

원심 분리 시 상등액을 통해 얻어진 TOCN 용액과 무처리 셀룰로오스 나노피브릴 현탁액을 동일한 농도로 희석한 후 50°C 조건에서 건조하여 제조한 필름을 Fig. 10에 제시하였다. TOCN은 용액 상태에서도 투명성을 나타내는 반면 무처리 셀룰로오스 나노피브릴은 저농도임에도 불구하고 여전히 불투명하였다. TOCN

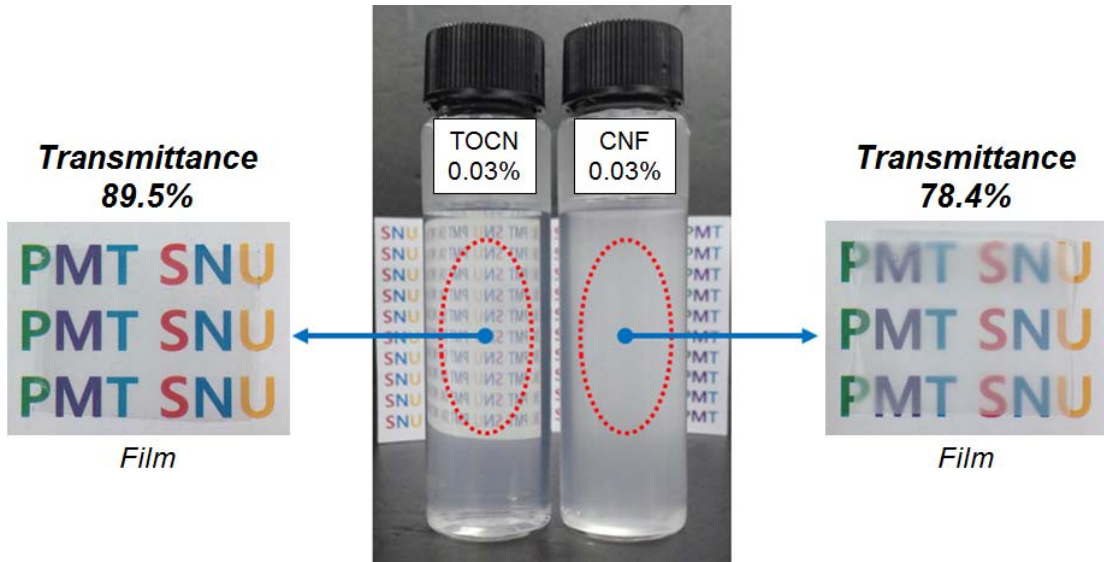


Fig. 10. Light transmittance of film made of (a) TOCN and (b) untreated cellulose nanofibrils.

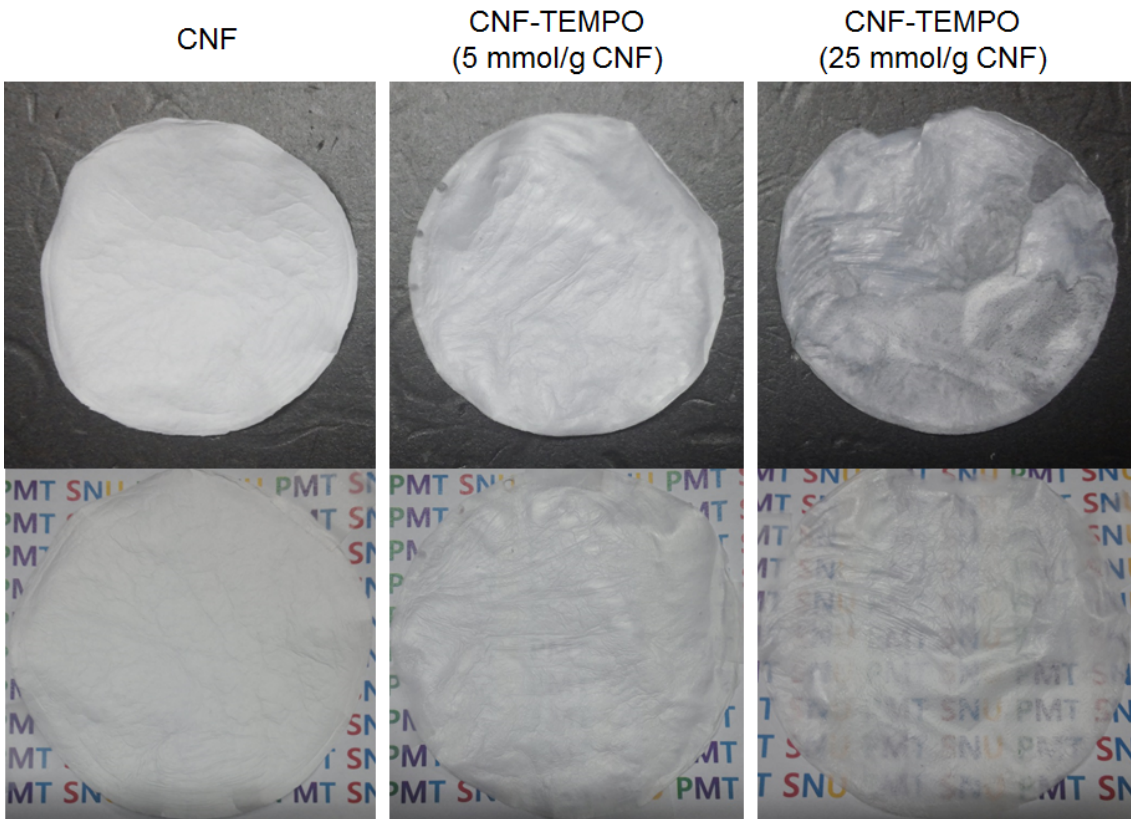


Fig. 11. Photographs of TEMPO oxidized cellulose nanofibrils sheets (freeze drying) depending on the addition amount of NaClO.

은 무처리 셀룰로오스 나노피브릴에 비해 음이온성이 더 크기 때문에 정전기적 반발력에 의해 더 잘 분산되어 있을 뿐만 아니라 섬유 크기가 더 미분화되었기 때문에 투명한 필름을 만드는데 유리한 것으로 판단되었다. 필름의 투명도 평가 결과, TOCN 필름은 약 90%에 달하는 매우 높은 투명도를 나타냈다. TEMPO 산화 반응 처리는 공극이 없는 필름을 제조하는데 유용하며, 이는 산소 등 대기 물질의 통과를 억제하는 배리어제로 활용될 수 있을 것으로 판단되었다.¹⁷⁾

Fig. 11은 무처리 및 TEMPO 촉매 산화 반응 처리된 셀룰로오스 나노피브릴을 감압탈수 및 동결건조하여 제조한 시트의 이미지이다. TEMPO 촉매 산화 반응 시 산화제 투입량에 따른 시트의 형태를 보여주고 있다. 동일한 양의 셀룰로오스 나노피브릴을 이용하여 시트를 제조하였음도 불구하고 무처리 셀룰로오스 나노피브릴은 불투명한 시트로 제조된 반면, 산화제 양이 많은 25 mmol/g CNF 조건에서는 비교적 투명한 시트가 얻어졌다. 시트의 뒤비침을 평가한 결과, 무처리 셀룰로오스 나노피브릴 시트는 불투명도가 매우 높아 뒤비침이 발생하지 않았지만, 산화제 양이 증가하여 25 mmol/g CNF 조건에서는 상대적으로 더 많은 뒤비침 현상이 발생하였다. 각각의 시트에 대해서 밀도와 공극률을 계산하여 Fig. 12에 제시하였다. 무처리 셀룰로오스 나노피브릴의 밀도는 약 0.23 g/cm³이었고, 공극률은 약 85%였다. 산화제 투입량이 5 mmol/g CNF인 조건의 시트는 밀도가 다소 증가하여 0.28 g/cm³이었

고, 밀도가 증가함에 따라 공극률은 감소하여 81%를 나타냈다. 산화제 투입량이 가장 많은 25 mmol/g CNF 조건에서는 시트의 밀도가 급격히 증가하였고, 이에 따라 공극률은 크게 감소하여 약 56%를 나타냈다. TEMPO 촉매 산화 반응 처리된 셀룰로오스 나노피브릴을 통해 산화제 투입량에 따라 밀도가 높고 투명성이 높은 시트를 제조할 수 있었다.

4. 결론

카르복시메틸화 및 TEMPO 촉매 산화 반응을 이용한 화학적 처리가 셀룰로오스 나노피브릴 표면의 전하 특성에 미치는 영향과 이로 제조된 필름, 시트 및 폼의 특성을 평가하였다. 셀룰로오스 나노피브릴 제조 이전에 펄프 섬유를 카르복시메틸화 처리하거나 셀룰로오스 나노피브릴에 TEMPO 촉매 산화 반응시킴으로써 표면의 음이온성을 증가시킬 수 있었다. 카르복시메틸화 처리를 통해 무처리 셀룰로오스 나노피브릴에 비해 투명성이 증가된 하이드로젤을 제조할 수 있었으나, 보수 능력이 커짐에 따라 탈수성이 현저히 감소하였다. 카르복시메틸화된 셀룰로오스 나노피브릴을 이용하여 광학적으로 투명한 필름, 고강도 시트 및 얼음 결정이 없는 폼을 제조할 수 있었다. TEMPO 촉매 산화 반응 시간 및 산화제 투입량이 셀룰로오스 나노피브릴의 표면 전하 특성에 영향을 미쳤다. 침전된 셀룰로오스 나노피브릴의 표면 음이온성이 커짐에 따라 시트의 밀도가 증가하여 투명성이 증가하였으며, 원심분리 상등액을 통해 얻어진 TOCN 용액으로 투명한 필름을 제조할 수 있었다.

사 사

이 논문은 2014년도 정부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임 (NRF-2012R1A2A2A01011091).

Literature Cited

1. Iwamoto, S., Nakagaito, A. N., and Yano, H., Nano-fibrillation of pulp fibers for the processing of transparent nanocomposites, Applied Physics A 89:461-

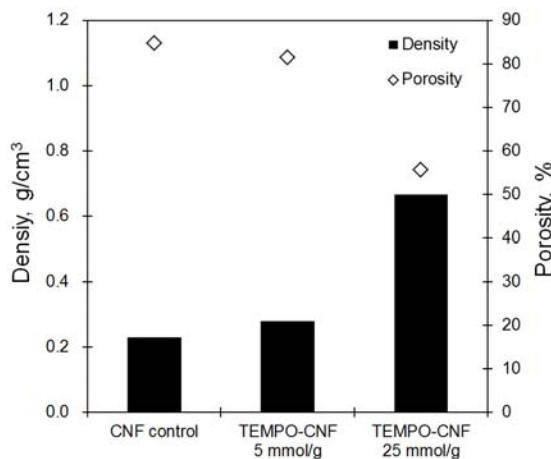


Fig. 12. Apparent density and porosity of TEMPO oxidized CNF sheets.

- 466 (2007).
2. Rodionova, G., Lenes, M., Eriksen, Ø., and Gregersen, Ø., Surface chemical modification of microfibrillated cellulose: Improvement of barrier properties for packaging applications, *Cellulose* 18:127-134 (2011).
 3. Siró, I., and Plackett, D., Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: A review, *Cellulose* 17:459-494 (2010).
 4. Cai, H., Sharma, S., Liu, W., Mu, W., Liu, W., Zhang, X., and Deng, Y., Aerogel microspheres from natural cellulose nanofibrils and their application as cell culture scaffold, *Biomacromolecules* 15:2540-2547 (2014).
 5. Plackett, D. V., Letchford, K., Jackson, J. K., and Burt, H. M., A review of nanocellulose as a novel vehicle for drug delivery, *Nordic Pulp & Paper Research Journal* 29:105-118 (2014).
 6. Sood, Y. V., Tyagi, R., Tyagi, S., Pande, P. C., and Tondon, R., Surface charge of different paper making raw materials and its influence on paper properties, *J. Scientific & Industrial Research* 69:300-304 (2010).
 7. Sim, K., Youn, H. J., Ahn, J., Lee, J., Lee, H., and Jo, Y., Surface modification of microfibrillated cellulose by LbL (Layer-by-Layer) multilayering and its effect on the dewatering ability of suspension, *Journal of Korea TAPPI* 46(1):46-55 (2014).
 8. Yoon, M. J., Doh, S. J., and Im, J. N., Preparation and characterization of carboxymethyl cellulose non-wovens by a wet-laid process, *Fibers and Polymers* 12(2):247-251 (2011).
 9. Ambjörnsson, H. A., Schenzel, K., and Germgård, U., Carboxymethyl cellulose produced at different mercerization conditions and characterized by NIR FT raman spectroscopy in combined with multivariate analytical methods, *Bioresources* 8(2):1918-1932 (2013).
 10. Ankerfors, M., Microfibrillated cellulose: energy-efficient preparation techniques and key properties, Licentiate thesis, Innventia AB and KTH, Sweden (2012).
 11. Isogai, A., Saito, T., and Fuluzumi, H., TEMPO-oxidized cellulose nanofibers, *Nanoscale* 3:71-85 (2011).
 12. Saito, T., Kimura, S., Nishiyama, Y., and Isogai, A., Cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation of native cellulose, *Biomacromolecules* 8:2485-2491 (2007).
 13. Ryu, J., Sim, K., and Youn, H. J., Evaluation of dewatering of cellulose nanofibrils suspension and effect of cationic polyelectrolyte addition on dewatering, *Journal of Korea TAPPI* 46(6):78-86 (2014).
 14. Sim, K., Ryu, J., and Youn, H. J., Structural characteristics of microfibrillated cellulose mats: effect of preparation conditions, *Fibers and Polymers* 16(2):294-301 (2015).
 15. Pavia, D. L., Lampman, G. M., and Kriz, G. S., *Introduction to spectroscopy: a guide for students of organic chemistry*, 2nd (ed), Saunders College Publishing, (1996).
 16. Saputra, A. H., Qadhayna, L., and Pitaloka, A. B., Synthesis and characterization of carboxymethyl cellulose (CMC) from water hyacinth using ethanol-isobutyl alcohol mixture as the solvents, *International Journal of Chemical Engineering and Applications* 5(1):36-40 (2014).
 17. 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).