

# 셀룰로오스 나노섬유의 중력침강법에 의한 치수분획 및 형태학적 성질<sup>1</sup>

박 찬 우<sup>2</sup> · 한 송 이<sup>2</sup> · 이 승 환<sup>2,†</sup>

## Size Fractionation of Cellulose Nanofibers by Settling Method and Their Morphology<sup>1</sup>

Chan-Woo Park<sup>2</sup> · Song-Yi Han<sup>2</sup> · Seung-Hwan Lee<sup>2,†</sup>

### 요 약

본 연구에서는 셀룰로오스 CNF의 치수별 분획 가능성 및 그 효율성을 평가하기 위하여, 기계적 해섬처리로 얻어진 CNF 수현탁액을 중력침강시켜 치수별 CNF를 분획하고 형태학적 성질 및 치수분포를 조사하였다. 침강속도는 해섬처리 횟수가 증가할수록 늦었으며, 침강 높이 또한 작았다. 침전층의 분획수율은 해섬처리 횟수가 증가하면서 감소하였으며, 중간층 및 상등액층은 증가하였다. 상등액 CNF의 직경 분포폭이 가장 좁았으며, 중간층 및 침전층으로 분포폭이 넓어졌다. 또한, 해섬처리 횟수가 증가할수록 직경 및 분포폭이 감소하였다. 여수시간은 상등액층, 중간층, 침전층 순서로 길게 나타났다.

### ABSTRACT

The cellulose nanofibers (CNFs) were prepared by wet disk-milling (WDM) and fractionated by settling method into supernatant, middle and sediment fractions. The diameter and its distribution of the fractionated CNFs were investigated. With increasing WDM passing number, precipitation became delayed. Weight fraction at sediment fraction was decreased, whereas those at supernatant and middle fractions were increased with increasing WDM passing number. Diameter distribution of CNFs at supernatant fraction was narrowest and became broaden at middle and sediment fraction. Filtration time was longer in order of supernatant, middle and sediment fraction.

**Keywords :** cellulose nanofiber, disk-milling, fractionation, settling method

<sup>1</sup> Date Received March 17, 2016, Date Accepted April 23, 2016

<sup>2</sup> 강원대학교 산림환경과학대학 산림바이오소재공학과. Division of Forest Materials Science & Engineering, College of Forest and Environmental Sciences, Kangwon National University, 1, Gangwondaehak-gil, Chuncheon-si, Gangwon-do, Republic of Korea

<sup>†</sup> 교신저자(Corresponding author): 이승환(e-mail: lshyhk@kangwon.ac.kr)

## 1. 서 론

셀룰로오스 나노섬유(CNF, cellulose nanofibril)는 낮은 밀도, 수축과 팽윤, 열전도성 및 높은 열안정성 등 우수한 성질을 지니고 있다(Kalia 등 2011; Klemm 등, 2011). 특히, CNF의 인장강도와 탄성률은 각각 10 GPa, 130-140 GPa로 알려져 있으며, 유리, 탄소, 아라미드 섬유에 필적한 강도적 성질을 지니고 있다(Eichhorn 등, 2010; Siró와 Plackett, 2010). 이러한 CNF의 특성에 착안하여 광범위한 응용분야에서 활발한 연구가 진행되고 있다. 특히, 나노복합재료, 펄프 제지, 코팅, 여과, 의료용, 전자기기 분야에서 고기능성 소재로의 활용이 기대되고 있다(Brodin 등, 2014; Klemm 등, 2011; Kalia 등, 2011; Lee 등, 2011).

그러나 현재까지는 CNF의 큰 잠재력에 비하여 실질적 산업화 실적은 미비한 실정이다. CNF의 산업적 활용의 큰 걸림돌 중의 하나는 제조비용이 고가인 점을 들 수 있으며, 제조효율 향상을 위한 많은 노력들이 이루어지고 있다(Siró와 Plackett, 2010; Kalia 등, 2011; Jang 등, 2015). Pääkkö 등(2007)은 나노셀룰로오스 제조를 위한 전처리 방법으로써 효소전처리를 실시하여, 고압 호모지나이저(High pressure homogenizer) 처리의 에너지 소비를 감소시켰다고 보고하고 있다. Spence 등(2011)은 미표백 펄프와 표백펄프로 제조한 나노셀룰로오스의 직경을 비교한 결과, 동일한 제조조건에서 표백펄프 나노셀룰로오스의 직경이 더 작았다고 보고하고 있다.

이러한 노력의 일환으로 저자의 연구그룹도 리그노셀룰로오스의 분해저항을 약화시키고 나노해섬 효율을 향상시키기 위한 다양한 전처리 방법들을 시도하여 왔다. Lee 등(2010)은 부분적인 리그닌 및 헤미셀룰로오스 제거는 디스크밀을 이용한 나노해섬의 효율을 증대시켰다고 보고하고 있다. Chang 등(2012)은 열수처리로 대나무의 전처리를 실시한 결과, 열수처리는 헤미셀룰로오스와 리그닌의 부분적인 제거에 효과가 있었으며, 나노해섬 효율을 향상시켰다고 보고하고 있다. Jang 등(2013)은 잣나무의 스템 및 오존전처리를 실시하여 기계적 해섬효율을 향상시켰으며, 특히 오존 처리는 짧은 해섬시간에도

직경이 작고 매우 균일한 나노셀룰로오스를 제조하는데 효율적이라고 보고하고 있다. 또한, Park 등(2015)은 탈리그닌 전처리 정도에 따른 나노해섬 효율을 조사한 결과, 탈리그닌 정도가 증가함에 따라 나노해섬 효율이 향상되었다고 보고하고 있다.

세계적인 많은 연구에도 불구하고 여전히 나노셀룰로오스 제조비용은 고가로 알려져 있다. 따라서, 본 연구에서는 기계적 해섬처리 비용의 절감을 위하여 해섬과정에서 단리되는 나노섬유를 활용용도에 적합한 치수로 분획하는 방법을 시도하였다. 예를 들면, 광학용 투명필름, 의료용, 전자기기 등 고기능성 및 고부가가치 분야에서 요구되는 나노섬유는, 마이크로피브릴의 최소직경(약 15 nm 전후) 및 균일성이 요구될 것이나, 목재-플라스틱 복합재료(WPC, wood-plastic composite) 및 바이오플라스틱 등의 강화 필러로는 이보다 큰 직경 및 분지된 나노섬유도 응용가능성이 충분하다고 고려되어 진다. 이는 나노섬유의 치수를 줄이기 위한 기계적 해섬처리의 전력 소비를 감소시킬 수 있어 제조비용 저감에 효과적이라고 기대된다. 나노셀룰로오스의 치수분획은 경제적으로 효율적인 중력침강법을 이용하였으며, 분획층별 CNF의 직경 분포 및 형태학적 특성을 관찰하였다.

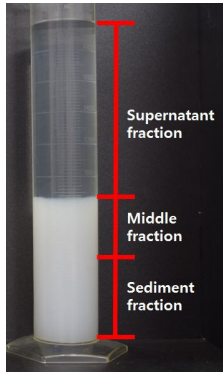
## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 공시재료

CNF 제조용 원료는 무림 P&P에서 제공받은 표백 크라프트펄프(BKP, bleached kraft pulp)를 사용하였다.

### 2.2. 셀룰로오스 나노섬유(CNF) 제조

BKP 현탁액(2.0 wt%)을 제조한 후 습식 디스크밀(WDM, wet disk-mill, MKCA6-2, Masuko Co., Ltd. Japan)에 투입하여 CNF를 제조하였다. 샘플 투입시 발생하는 디스크 간의 이격을 감소시키기 위하여, 두 개의 디스크가 맞닿는 영점으로부터 디스크간격을 80-100  $\mu\text{m}$  만큼 감소시켰다. 디스크 회전속도는 1800 rpm으로 설정하였으며, 35 pass까지 반복해섬

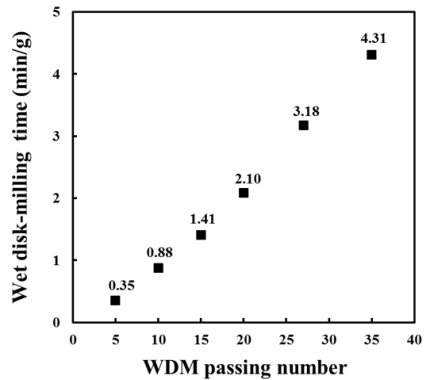


**Fig. 1.** Fractionation of CNF suspension into supernatant, middle and sediment fraction.

하였다. 반복횟수별 해섬시간을 비교하기 위하여 단위중량당 해섬시간(min/g)을 계산하였다.

### 2.3. CNF 치수분획

디스크밀 반복 해섬처리(10, 15, 20, 35 pass)별로 얻어진 CNF를 0.1 wt%의 수현탁액(2000 ml)으로 제조한 후, 초음파분산기(VCX130PB, Sonics & Materials Inc., U.S.A)로 60초간 분산시켰다. CNF 수현탁액은 투명 매스실린더에서 정치하였으며, 시간경과에 따른 침강층의 높이(Ht)를 초기높이(Ho)에 대한 비율로 나타내었다. 중력침강 48시간 경과 후 상등액층(supernatant fraction)을 분획하였으며, 침강층(settling layer)은 중간층(middle fraction)과 침전층(sediment fraction)으로 분리하였다. 중간층은 침강층의 상층으로부터 2/5, 침전층은 침강층의 바닥면으로부터 3/5 높이 만큼 분획하였다(Fig 1). 각 분획층별 분획수율은 CNF의 고형분량 비교를 통해 평가하였으며, 다음과 같은 방법으로 진행하였다. 얻어진 중간층과 상등액층의 수현탁액을 원심분리기를 통해 10분간 20,000 rpm으로 원심분리를 연속 3회 실시하였다. 원심분리 후 투명한 상등액을 제거하였으며, 얻어진 CNF 침전물의 고형분량을 조정밀 함수율 측정기를 통해 측정하였다. 침강에 사용한 수현탁액의 고형분량(2 g) 대비 중간층과 침전층의 고형분량을 비교하여 상등액층의 고형분량을 유추하였다.



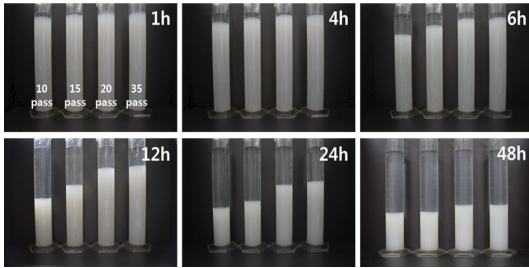
**Fig. 2.** Relationship between WDM passing number and WDM time.

### 2.4. 분획된 CNF의 형태학적 특성

분획된 CNF를 0.001 wt% 농도의 수현탁액(100 ml)으로 희석한 후, 초음파분산기로 60초간 분산시켰다. 감압여과장치(N8203FT, KNF Neuberger Ltd., Sweden)를 이용하여 분산된 수현탁액을 PTFE 멤브레인 필터(pore size: 0.2 um, Toyo Roshi Kaisha Ltd., Japan)로 여과시켰으며, 이때 각 샘플별 여수시간을 측정하였다. CNF의 응집을 방지하기 위하여 과잉의 tert-butyl alcohol에 30분간씩 3회 침지하여 수분을 치환시켰으며, 치환된 샘플을 -55℃ 온도에서 2시간 동안 동결건조기(FDB-5503, Operon Co., Ltd., Korea)에서 동결건조하였다. 건조된 샘플은 강원대학교 공동실험실습관의 카본진공증착기(JEE-400, JEOL Ltd., Japan)에서 30 mA 전류로 1초 동안 카본코팅하였으며, 전계방사형 주사전자현미경(FE-SEM, S-4800, Hitachi Co., Ltd., Japan)으로 형태학적 특징을 조사하였다. 샘플별 2장의 주사전자현미경 사진(x 60,000)을 선별 후, Image J 프로그램을 이용하여 CNF의 직경을 측정하였다. 또한, 샘플별 CNF 직경을 약 800회 측정하여 CNF의 직경분포를 조사하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 BKP의 습식 디스크밀 처리횟수와 누적 처리시간과의 관계이다. 처리횟수가 증가할수록 처



**Fig. 3.** Appearance of settling of CNF suspensions with different WDM passing number; Concentration of CNF suspensions : 0.1 wt%.

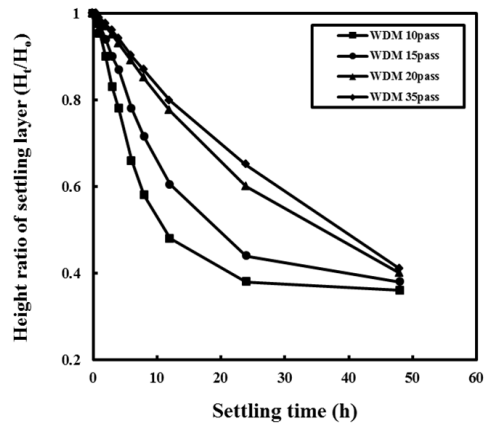
리시간이 직선상으로 증가하는 것을 보여주고 있어, 처리횟수별 처리공정의 균일성이 있다고 판단된다. 특히, 처리횟수 증가에 따른 현탁액의 점도 및 유동성 증가에도 불구하고 처리횟수별 처리시간이 일정간격으로 증가한 것을 알 수 있다.

### 3.1. CNF 수현탁액의 중력침강 및 분획수율

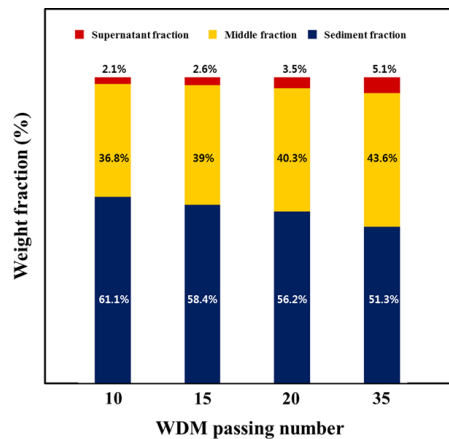
Fig. 3은 해섬처리 횟수별 CNF 수현탁액의 시간 경과에 따른 침강 현상을 보여준다. 침강 1 h 경과 후 10 및 15회 반복해섬 처리 CNF 수현탁액에서 침강현상이 나타나기 시작했으며, 15 및 20회 반복처리 CNF 수현탁액에서는 침강현상이 미미하였다. 6 h 경과 후는 침강현상이 각 처리횟수별로 뚜렷하게 나타나기 시작하였으며, 전체적으로 WDM 횟수가 증가할수록 침강현상이 더디게 나타났다. 이러한 현상은 처리횟수가 증가할수록 CNF의 치수가 감소하여 분산성이 향상되었음을 나타낸다.

Fig. 4는 시간 경과에 따른 처리횟수별 CNF 수현탁액의 침강층 높이 변화를 나타낸 결과이다. 10회 및 15회 반복해섬 처리 샘플의 침강층 높이는 24시간 경과까지 급격히 낮아졌으며, 그 후로는 매우 느린 속도로 감소하였다. 20회 및 35회 반복해섬 샘플의 침강층 높이는 시간경과에 따라 다소 일정한 속도로 낮아지는 경향을 보이고 있다. 전체적으로 침강 속도는 해섬처리 횟수가 증가할수록 늦었으며, 침강 높이는 또한 작았다.

Fig. 5는 중력침강 48시간 경과 후, 고품분 비교를



**Fig. 4.** Relationship between the height ratio of settling layer of CNF suspensions with different WDM passing numbers and settling time; Concentration of CNF suspensions: 0.1 wt%.



**Fig. 5.** Weight fraction of CNF suspensions with different WDM passing number after settling for 48 h.

통한 해섬처리 횟수별 CNF 수현탁액의 분획층별 분획수율을 나타낸다. 해섬처리 횟수가 10에서 35회로 증가함에 따라 침전층의 분획수율은 61.1%에서 51.3%로 감소하였으며, 중간층 및 상등액의 분획수율은 각각 36.8%에서 43.6%, 2.1%에서 5.1%로 증가하였다. 즉, 해섬처리 횟수의 증가에 따라 해섬도가 증가하여 CNF의 크기 감소 및 수분산성이 증가한 것을 나타낸다.

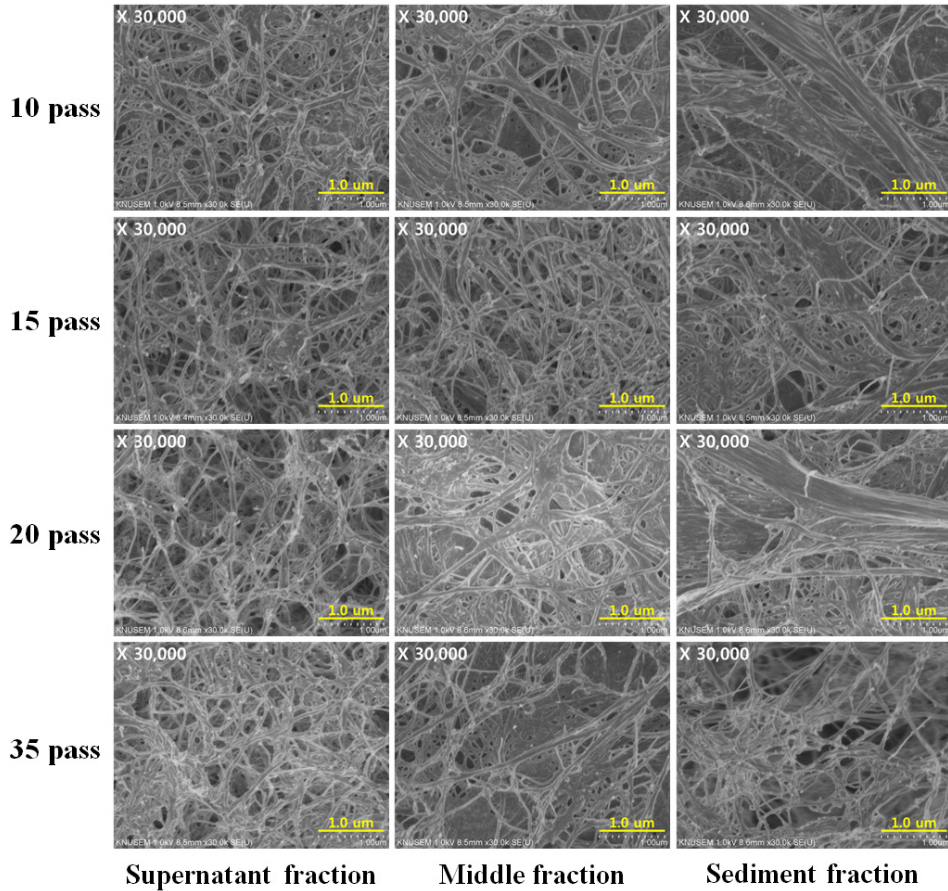


Fig. 6. Morphologies of fractionated CNFs at each fraction with different WDM passing number.

### 3.2. 분획된 CNF의 형태학적 특성 및 여수 시간

Fig. 6은 해설퍼리 횟수별로 제조된 CNF의 각층으로 분획된 CNF의 전자현미경 사진이다. 모든 샘플에서 상등액층의 CNF가 가장 직경이 작고 균일한 형태를 보이고 있으며, 중간층에서 침전층으로 갈수록 섬유 직경이 크고 불균일한 형태를 나타내었다. 특히, 상등액층의 CNF는 모든 해설퍼리 횟수에서 거의 같은 치수 분산성을 보였으며, 침전층에서의 CNF의 직경은 해설퍼리 횟수가 증가하면서 감소하는 경향을 볼 수 있다. 이러한 전자현미경 사진으로부터 치수의 직경 및 분포의 정량적 평가를 실시하

여 그 결과를 Fig. 7에 나타낸다. 모든 샘플에서 상등액층의 CNF 직경분포가 가장 작은 범위에서 나타났으며, 침전층의 CNF는 상등액층과 중간층에 비해 큰 직경을 보였으며, 분포폭 또한 넓었다. 또한, 해설퍼리 횟수가 증가할수록 각 분획층별 CNF의 직경과 분포폭이 감소하는 경향을 나타내었다.

Fig. 8은 각 분획층에서 해설퍼리 횟수가 CNF의 여수 시간에 미치는 영향을 나타낸다. 모든 샘플에 있어서, 해설퍼리 시간이 길어짐에 따라 여수시간은 증가하는 경향을 보였다. CNF 상등액층 및 중간층의 여수시간은 해설퍼리 횟수 증가에 따라 각각 98-167 s와 84-148 s였으며, 침전층의 74-127 s에 비해 긴 시간을 나타내었다. 이는 상위 분획층에서 얻어진

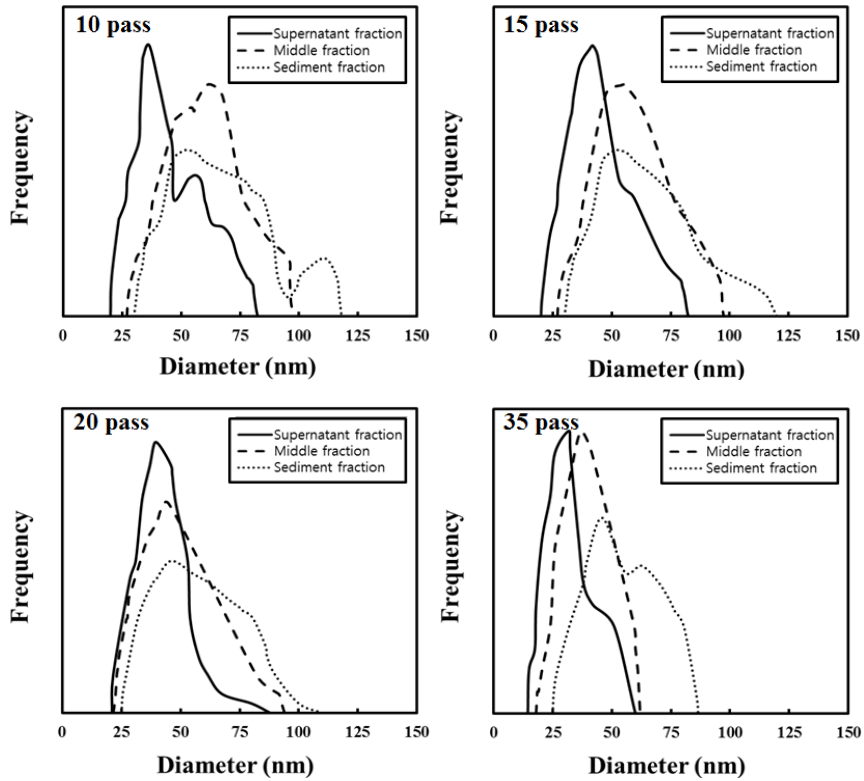


Fig. 7. Diameter distribution of fractionated CNFs with different WDM passing number.

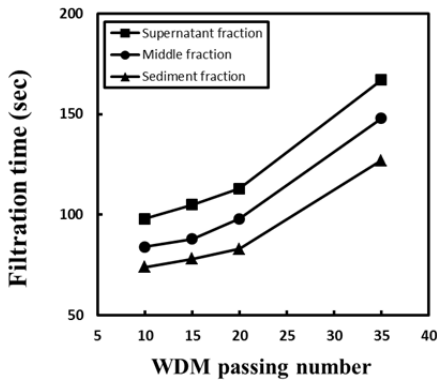


Fig. 8. Effect of WDM passing number and fractions on filtration time of CNF suspensions.

CNF일수록 치수가 작아져 표면적이 커짐으로서, 물을 보유할 수 있는 친수성 비표면적이 증가되었음을 보여준다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 기계적 해섬처리 전력소비 저감을 위하여, 중력침강법으로 CNF 수현탁액을 침강시켜 고기능성 및 고부가가치 용도로 활용가능한 작은 치수 및 균일성을 가지는 CNF의 분획 및 형태학적 성질을 조사하였다. 분획층은 상등액층, 중간층과 침전층으로 나누어 시간경과에 따른 침강 높이 및 분획 수율을 조사하여, 해섬처리 횟수가 증가하면서 침강 속도는 감소하였으며, 상등액층 및 중간층의 수율은 증가하고 침전층의 수율은 감소하였다. 각 분획 층의 CNF의 형태학적 성질 및 여수시간을 조사한 결과, 직경 및 분포와 여수시간은 상등액층, 중간층, 침전층의 순서로 각각 작고 긴 경향을 나타내었다. 결론적으로 기계적 해섬정도에 따라 간단한 침강법으로 치수별 CNF의 분획이 가능하며, 각 응용분야에 있

어서 요구되는 치수별로 CNF의 제공이 가능할 것으로 기대된다. 분획된 CNF 치수 분석에 대한 명확한 데이터를 얻기 위해서는 CNF 종류(리그노셀룰로오스 CNF, 홀로셀룰로오스 CNF, 템포산화처리 CNF 등)와 분획조건을 달리한 추가적인 연구가 필요할 것으로 생각된다.

## 사 사

본 연구는 2015년도 산림청 ‘산림과학기술개발사업 (과제번호: S211315L010130)’의 지원에 의하여 이루어진 것입니다. CNF 제조 및 분획 실험에 도움을 준 이도경, 이민욱 학생에게 감사드립니다.

## REFERENCES

- Brodin, F.W., Gregersen, Ø.W., Syverud, K. 2014. Cellulose Nanofibrils: Challenges and Possibilities As a Paper Additive or Coating Material - A Review. *Nordic Pulp & Paper Research Journal* 29(1): 156-166.
- Chang, F., Lee, S.H., Toba, K., Nagatani, A., Endo, T. 2012. Bamboo Nanofiber Preparation by HCW and Grinding Treatment and its Application for Nanocomposite. *Wood Science and Technology* 46: 393-403.
- Eichhorn, S.J., Dufresne, A., Aranguren, M., Marcovich, N.E., Capadona, J.R., Rowan, S.J., Weder, C., Thielemans, W., Roman, M., Renneckar, S., Gindl, W., Veigel, S., Keckes, J., Yano, H., Abe, K., Nogi, M., Nakagaito, N., Mangalam, A., Simonsen, J., Benight, A.S., Bismarck, A., Berglund, L.A., Peijs, T. 2010. Review: Current International Research into Cellulose Nanofibres and Nanocomposites. *Journal of Materials Science* 45(1): 1-33.
- Jang, J.H., Lee, S.H., Endo, T., Kim, N.H. 2013. Characteristics of Microfibrillated Cellulosic Fibers and Paper Sheets from Korean White Pine. *Wood Science and Technology* 47(5): 925-937.
- Jang, J.H., Lee, S.H., Kim, N.H. 2015. Delignification Effect on Properties of Lignocellulose Nanofibers from Korean White Pine and Their Nanopapers. *Journal of Korean Wood Science and Technology*. 43(1): 9-16.
- Kalia, S., Dufresne, A., Cherian, B.M., Kaith, B.S., Avérous, L., Njuguna, J., Nassiopoulos, E. 2011. Cellulose-Based Bio-and Nanocomposites: A Review. *International Journal of Polymer Science* 2011. doi:10.1155/2011/837875.
- Klemm, D., Kramer, F., Morits, S., Lindström, T., Ankerförs, M., Gray, D., Dorris, A. 2011. Nanocelluloses: A New Family of Nature-Based Materials. *Angew. Chem. Int. Ed.* 50: 5438-5466.
- Lee, S.H., Chang, F., Inoue, S., Endo, T. 2010. Increase in Enzyme Accessibility by Generation of Nanospace in Cell Wall Supramolecular Structure. *Bioresource Technology* 101(19): 7218-7223.
- Lee, S.Y., Chun, S.J., Doh, G.H., Lee, S., Kim, B.H., Min, K.S., Kim, S.C., Huh, Y.S. 2011. Preparation of Cellulose Nanofibrils and Their Applications: High Strength Nanopapers and Polymer Composite Films. *Mokchae Konghak* 39(3): 197-205.
- Pääkkö, M., Ankerförs, M., Kosonen, H., Nykanen, A., Ahola, S., Osterberg, M., Ruokolainen, J., Laine, J., Larsson, P.T., Ikkala, O., Lindström, T. 2007. Enzymatic Hydrolysis Combined with Mechanical Shearing and High-Pressure Homogenization for Nanoscale Cellulose Fibrils and Strong Gels. *Biomacromolecules* 8: 1934-1941.
- Park, C.W., Lee, S.H., Han, S.Y., Kim, B.Y., Jang, J.H., Kim, N.H., Lee, S.H. 2015. Effect of Different Delignification Degrees of Korean

- White Pine Wood on Fibrillation Efficiency and Tensile Properties of Nanopaper. *Journal Korean Wood Science & Technology* 43(1): 17-24.
- Siró, I. and Plackett, D. 2010. Microfibrillated Cellulose and New Nanocomposite Materials: A Review. *Cellulose* 17: 459-494.
- Spence, K.L., Venditti, R.A., Habibi, Y., Rojas, O.J., Pawlak, J.J. 2010. The Effect of Chemical Composition on Microfibrillar Cellulose Films from Wood Pulps: Mechanical Processing and Physical Properties. *Bioresource Technology* 101: 5961-5968.