

LbL 다층흡착에 의한 나노피브릴화 셀룰로오스의 표면 개질과 현탁액의 탈수성에 미치는 영향

심규정 · 윤혜정[†] · 안정언 · 이제곤 · 이혜윤 · 조연희

접수일(2014년 2월 7일), 수정일(2014년 2월 14일), 채택일(2014년 2월 18일)

Surface Modification of Nanofibrillated Cellulose by LbL (Layer-by-Layer) Multilayering and its Effect on the Dewatering Ability of Suspension

Kyujeong Sim, Hye Jung Youn[†], Jungeon Ahn, Jegon Lee, Hyeyoon Lee and Yeonhee Jo

Received February 7, 2014; Received in revised form February 14, 2014; Accepted February 18, 2014

ABSTRACT

In this study, we modified the surface of nanofibrillated cellulose (NFC) through LbL (Layer-by-Layer) multilayering process with polyelectrolytes and investigated the effects of the NFC modification on the charge of NFC surface and the dewatering ability of NFC suspension. The multilayering process was done onto NFC fibers using polydiallyldimethylammonium chloride (PDADMAC) and poly-sodium 4-styrene sulfonate (PSS) under different dosage and washing conditions. When the washing was carried out in every adsorption stage, the modified NFC had strong cationic or anionic charge depending on the type of polyelectrolyte in the outermost layer and the dewatering ability was not affected. In the case of no washing treatment or washing in the final adsorption stage, however, the zeta potential of NFC was close to an isoelectric point so that the dewatering ability increased remarkably. Low addition level of polyelectrolytes also showed the similar results. The mixing of NFC suspensions with opposite charge resulted in higher network strength and improved dewatering ability due to the flocculation.

Keywords: *Nanofibrillated cellulose, LbL multilayering, polyelectrolytes, zeta potential, dewatering, flocculation*

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

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

1. 서론

나노피브릴화 셀룰로오스 (Nanofibrillated cellulose, NFC)는 일반적으로 100 nm 미만의 폭과 수 μm 에 달하는 길이를 가지는 나노 섬유로서 고압 호모게나이징 (high pressure homogenizing),^{1,2)} 마이크로플루다이징 (microfluidizing),^{3,4)} 그라인딩 (grinding)⁵⁻⁷⁾ 등의 기계적 처리를 통해 제조할 수 있다. 셀룰로오스를 기반으로 제조되기 때문에 자원이 풍부하고 생분해된다는 이점을 가진다. 또한 종횡비 및 비표면적이 크고 가벼우며 강도적 성질이 매우 우수하기 때문에 특히 바이오복합재의 충전제로서 활용하기 위한 연구가 많이 진행되고 있다.⁸⁻¹⁰⁾ 식품 및 도료 분야에서는 증점제로서,²⁾ 포장용지 분야에서는 높은 배리어 특성¹¹⁻¹³⁾을 부여하는 필름으로서 활용될 수 있는 가능성을 가지고 있으며, 광학적으로 투명한 필름 제조 가능성을 바탕으로 디스플레이 기질로서 전자산업 분야에서도 활용될 수 있을 것으로 기대하고 있다.¹⁴⁾

나노피브릴화 셀룰로오스는 그 자체로 여러 분야에서 활용 가치가 매우 높은 물질이지만, 다른 기능성 재료와의 혼용 또는 표면 개질을 통해 용도를 더욱 확장시킬 수 있다. Zheng 등¹⁵⁾은 그래핀 (graphene), 탄소 나노튜브 (carbon nanotube)와 같은 전도성 물질을 나노피브릴화 셀룰로오스와 혼용함으로써 전도성 나노 종이 (nanopaper)를 제조하였다. 표면 개질로는 주로 수산기 (-OH)로 인해 강한 친수성을 띠는 나노피브릴화 셀룰로오스 표면을 소수화시킴으로써 바이오복합재 제조 시 고분자 매트릭스와의 혼용성을 증가시키기 위한 연구가 많이 진행되었다.¹⁶⁻¹⁹⁾ 그 밖에도 목적에 따라 TEMPO 촉매 산화 반응에 의한 음이온성 표면 전위의 극대화,²⁰⁾ 그래프팅 (grafting)에 의한 양이온화²¹⁾ 등의 표면 개질 연구도 보고되고 있다.

기질의 표면 개질 방법 중 하나인 LbL 다층흡착 (Layer-by-Layer multilayering) 기술은 Decher²²⁾에

의해 처음 개발되었으며, 펄프 섬유에 대한 LbL 다층흡착 기술 적용은 강도 향상 또는 기능성 부여 등의 목적으로 이미 많은 연구가 진행되어 왔다.²³⁻²⁵⁾ 반대전하를 띠는 고분자전해질을 교호로 흡착시켜 나노피브릴화 셀룰로오스 표면을 직접적으로 개질시킨 사례는 아직 보고된 바 없다. LbL 다층흡착 처리에 의한 나노피브릴화 셀룰로오스 표면 개질이 펄프 섬유와 마찬가지로 잘 이루어진다면, 손쉽게 기질의 표면 전위를 바꾸거나 여러 가지 기능성을 부여할 수 있을 것으로 기대한다.

따라서 본 연구에서는 고분자전해질 중 PDADMAC (polydiallyldimethylammonium chloride)과 PSS (poly-sodium 4-styrene sulfonate)를 이용하여 LbL 다층흡착 기법에 의한 나노피브릴화 셀룰로오스의 표면을 개질하고자 하였다. 비표면적이 크고 보수도가 높은 나노피브릴화 셀룰로오스 현탁액의 탈수성은 나노피브릴화 셀룰로오스 가공에 있어 매우 중요하기 때문에 LbL 다층흡착에 따른 표면 개질이 현탁액의 탈수성에 미치는 영향을 구명하고자 하였다. LbL 다층흡착 처리 시 세척 조건, 고분자전해질의 분자량 및 투입량에 따른 나노피브릴화 셀룰로오스의 표면 제타전위와 현탁액의 가압 탈수성을 측정하였다. 또한 최외곽이 음전하 및 양전하로 개질된 나노피브릴화 셀룰로오스 현탁액의 혼합에 따른 탈수성 및 유변성을 측정하여 응집 특성을 평가하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

나노피브릴화 셀룰로오스 제조를 위한 공시 펄프로서 유칼립투스 표백 크라프트 펄프 (Hw-BKP, Eucalyptus)를 사용하였다. LbL 다층흡착용 고분자전해질로는 양이온성의 PDADMAC과 음이온성의 PSS를 사용하였

Table 1. Characteristics of polyelectrolytes

Polyelectrolytes		Molecular weight (g/mol)	Charge density* (meq/g)	Supplier
Cationic	PDADMAC(L)	100,000 ~ 200,000	5.9±0.1	Sigma-aldrich
	PDADMAC(H)	400,000 ~ 500,000		
Anionic	PSS	200,000	-4.3±0.1	

* measured by PCD-03

다. 사용된 고분자전해질의 특성을 Table 1에 나타내었다.

2.2 실험방법

2.2.1 나노피브릴화 셀룰로오스의 제조

실험용 Valley beater를 이용하여 유칼립투스 표백 크라프트 펄프를 여수도 450 mL CSF가 되도록 고해한 후, 지료 농도 2.0% 조건에서 그라인더 (Super Masscolloider, Masuko Sangyo Co., Ltd, Japan)로 처리하여 나노피브릴화 셀룰로오스를 제조하였다. 그라인더의 운전 속도는 1,500 rpm, 그라인더 내 스톤 간격은 -60 μm 이었다. 그라인더 상부로 처음 주입된 지료가 스톤을 통과한 후 배출되면 1회 처리된 나노피브릴화 셀룰로오스라고 칭하였으며, 20회까지 그라인딩 처리한 후 사용하였다. 제조된 나노피브릴화 셀룰로오스의 특성은 이전 연구⁶⁾를 통해 제시한 바 있다.

2.2.2 나노피브릴화 셀룰로오스의 LbL 다층흡착 처리

Table 2의 네 가지 방법으로 고분자전해질을 이용하여 나노피브릴화 셀룰로오스에 LbL 다층흡착 처리를 실시하였다. Exp. 1 - Exp. 3에서는 LbL 다층흡착 과정에서 세척 방법에 따른 영향을, Exp. 4에서는 고분자전해질 투입량을 줄이고 세척 여부에 따라 나노피브릴화 셀룰로오스의 개질 특성을 평가하고자 하였다.

Exp. 1 - Exp. 3에서는 PDADMAC과 PSS를 전건 나노피브릴화 셀룰로오스 무게 대비 각각 5%와 6% 투입하였다. 고분자전해질의 투입량은 예비 실험을 통해 제타전위가 반대 전하로 충분히 역전되는 양으로 선정하였다. Exp. 1에서는 각 흡착 단계마다 고분자전해질의 흡착 반응이 완료된 후 원심분리 (5,500 g, 15분)를

통해 미흡착된 고분자전해질을 제거하였다. Exp. 2에서는 세척 없이 다층흡착을 진행하였으며, Exp. 3에서는 마지막 고분자전해질 흡착 처리 직후에만 원심분리 (5,500 g, 15분)로 세척을 실시하였다. Exp. 4에서는 PDADMAC(H)와 PSS의 투입량을 각각 1%와 2%로 줄였으며, 세척을 하지 않거나 또는 Exp. 3과 마찬가지로 마지막 고분자전해질 흡착 처리 직후에만 세척을 실시하였다.

Exp. 1 - Exp. 4 조건 모두 2%의 나노피브릴화 셀룰로오스 현탁액에 고분자전해질을 넣은 후 30분간 흡착 반응시켰으며, LbL 다층흡착 처리 후 최종 현탁액의 농도는 탈이온수를 이용하여 모두 1%로 동일하게 조절하였다. 이상과 같은 방법으로 1 - 5 layer까지 각 layer별 샘플을 제조하였다.

2.2.3 LbL 개질된 나노피브릴화 셀룰로오스의 전하 특성

LbL 다층흡착 처리된 나노피브릴화 셀룰로오스의 제타전위를 Zetasizer (Nano ZS, Malvern Instruments, Ltd, UK)를 이용하여 평가하였다. 제타전위 측정 시 온도는 25°C였다.

2.2.4 LbL 개질된 나노피브릴화 셀룰로오스 현탁액의 탈수성 평가

가압탈수장치 (Pressurized dewatering equipment, Quro, Korea)를 이용하여 LbL 다층흡착 처리된 나노피브릴화 셀룰로오스 현탁액의 탈수성을 평가하였다. 탈수 용기 안에 1% 농도의 나노피브릴화 셀룰로오스 현탁액 90 g을 넣고 7 bar의 압력 조건에서 가압 탈수를 실시하였다. 용기로부터 탈수되어 빠져나온 양을 저울을 이용하여 실시간으로 측정하였으며, 초기 현탁액

Table 2. LbL multilayering conditions for nanofibrillated cellulose

	Exp. 1	Exp. 2	Exp. 3	Exp. 4
PDADMAC		(L) or (H)		(H)
PSS		Mw 200,000		
PDADMAC dosage, %		5		1
PSS dosage, %		6		2
Washing process	In every adsorption stage (every washing)	No	Only in the final adsorption stage (final washing)	No or in the final adsorption stage (final washing)

내 물의 양 대비 탈수된 양을 백분율로 계산하여 탈수량을 나타내었다.

2.2.5 이온성이 상이한 나노피브릴화 셀룰로오스 현탁액의 혼합 특성 평가

Exp. 1에서 최종적으로 최외곽이 음이온성으로 개질된 4 layer와 양이온성으로 개질된 5 layer의 나노피브릴화 셀룰로오스 현탁액을 혼합하고 교반하여 이들의 네트워크 특성을 평가하였다. 혼합된 현탁액의 탈수 특성을 가압탈수장치를 이용하여 평가하였고, ARES (Advanced rheometric expansion system, TA Instruments, USA)를 이용하여 현탁액의 유변 특성을 dynamic strain sweep 모드로 평가하였다. 주파수 (frequency)는 1 Hz로 고정된 채 신장률 (strain)을 0.1% - 100%까지 변화시켰다. 직경 25 mm의 parallel plate를 사용하였으며 gap size는 1 mm로 하였다. 측정 시 현탁액의 농도는 1%, 온도는 $26.0^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 이었다. ARES 평가를 통해 얻어진 저장탄성률 (storage modulus)과 응력 (stress) 곡선을 통해 임계 신장률 (critical strain)을 도출하였다. 임계 신장률에서의 저장탄성률과 임계 신장률간의 곱을 통해 항복 응력 (yield stress)을 계산하였다. Rheolaser master (Formulaction Inc., France) 장비를 이용한 광산란법으로 나노피브릴화 셀룰로오스 현탁액의 microrheology 특성을 평가하였다. 시료에 조사된 빛이 시료 내 입자의 브라운 운동 (brownian motion)에 의해 각기 다르게 산란되면 이를 통해 간섭 이미지를 형성하게 된다. 시간에 따라 이미지간 각 픽셀 내 빛의 강도 변화가 발생하고, 이로 인한 입자의 운동 범위 (MSD, Mean square displacement) 정보를 통해 현탁액 내 나노피브릴 네트워크의 탄성 지수 (elasticity index)를 도출하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 LbL 다층흡착에 의한 나노피브릴화 셀룰로오스의 개질

양이온성 및 음이온성을 띠는 고분자전해질을 이용한 LbL 다층흡착에 따라 나노피브릴화 셀룰로오스의 개질이 잘 이루어졌는지를 판단하기 위해 각 단계별로 나노피브릴화 셀룰로오스의 제타전위를 평가하였다.

Fig. 1의 제타전위는 Exp. 1에서 개질된 나노피브릴화 셀룰로오스를 통해 얻어진 결과이다. 무처리 나노피브릴화 셀룰로오스 (0 layer)의 경우 약 -43 mV 의 음전하를 띠었으며, PDADMAC 처리를 통해 반대 전하인 양전하 (약 57 mV)로 개질되었다. 이후 음이온성의 고분자전해질인 PSS 처리를 통해 무처리 나노피브릴화 셀룰로오스와 유사한 수준으로 다시 전하가 역전되었으며, 이러한 전하 역전 양상은 5 layer까지 지속적으로 나타났다. Exp. 1의 경우 매 흡착 반응이 끝난 직후 원심분리를 통해 미흡착된 고분자전해질을 제거하였기 때문에 이후 투입되는 반대 전하의 고분자전해질은 정전기적 인력에 의해 대부분 나노피브릴화 셀룰로오스 표면에만 흡착되며, 계 내에서 고분자전해질 복합체 (polyelectrolyte complex)를 형성하지 않는다. PDADMAC 분자량에 따라서는 현저한 차이를 발생시키지는 않았으나, 고분자량의 PDADMAC을 사용하는 경우 1 layer 이후 각 layer 별로 약간 더 큰 절대값의 제타전위를 나타내었다.

Exp. 2와 Exp. 3을 통해 LbL 다층흡착 처리된 나노피브릴화 셀룰로오스의 제타전위 결과를 Fig. 2에 제시하였다. PDADMAC(L)/PSS 조합과 PDADMAC(H)/PSS 조합으로 개질 후 각각 세척과정 유무에 따른 제타전위 값이 제시되었다. 저분자량 및 고분자량의 PDADMAC을 사용한 경우 모두 Exp. 1에 비해 layer 횟수가 증가함에 따라 제타전위의 절대값이 등전점을 향해 점점 감소하는 경향을 나타냈다. 세척 없이 LbL 다층흡착을 진행한 경우 이전 layer 흡착 처리 시 나노피브릴화 셀룰

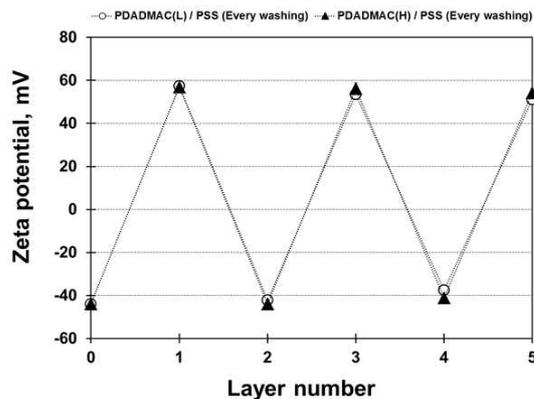


Fig. 1. Zeta potential of nanofibrillated cellulose depending on the layer number and molecular weight of PDADMAC (Exp. 1 case).

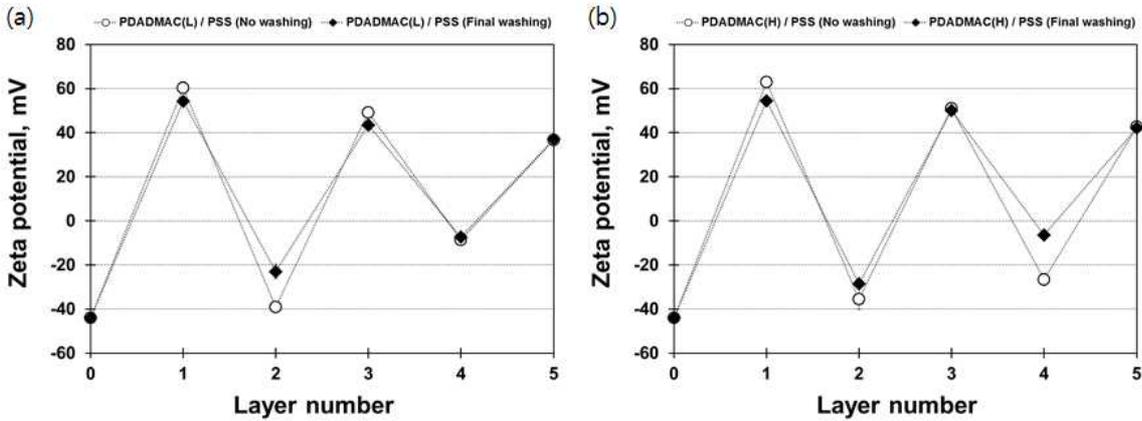


Fig. 2. Zeta potential of nanofibrillated cellulose depending on the layer number, molecular weight of PDADMAC, and washing process (Exp. 2 and Exp. 3 cases).

로오스 표면에 흡착하지 못하고 계 내에 존재하는 미흡착 고분자전해질이 다음 layer 흡착 처리를 위해 투입되는 고분자전해질 일부와 반응하게 된다. 따라서 고분자전해질 복합체 형성에 반대 전하의 고분자전해질이 소모되기 때문에 나노피브릴화 셀룰로오스의 제타전위는 감소하는 것으로 판단된다. 최종 다층흡착 처리 후 세척 유무에 따른 제타전위 결과를 서로 비교해보면, 세척을 실시한 경우가 세척하지 않은 경우에 비해 각 layer 횟수에서 더 작은 제타전위 값을 나타냈다. 이는 마지막에 실시된 세척을 통해 다층흡착 처리가 진행되면서 계 내에 축적되어 온 고분자전해질 복합체뿐만 아니라 가장 마지막에 투입된 고분자전해질 또한 제거되었기 때문에 제타전위 측정 시 영향을 미치지 못하고 더 낮은 값을 나타낸 것으로 판단된다. 양이온성 고분자전해질 PDADMAC의 분자량에 따라서는 Exp. 1과 마찬가지로 제타전위 결과에 아주 큰 차이를 유발하지는 않았으나, 세척 여부 및 일부 layer 횟수에 따라 PDADMAC(H)/PSS 조합이 좀 더 큰 제타전위 절대값을 나타냈다. 저분자량의 PDADMAC에 비해 고분자량의 PDADMAC이 외부로 돌출된 루프(loop)의 크기가 상대적으로 더 크기 때문인 것으로 판단된다.

Fig. 3은 Exp. 4를 통해 개발된 나노피브릴화 셀룰로오스의 제타전위 결과를 나타낸다. Exp. 2와 Exp. 3에 비해 고분자량의 PDADMAC의 투입량을 줄여 LbL 다층흡착을 실시한 결과를 세척 여부에 따라 나타내었다. 1 layer 처리에 의해 제타전위가 (-)에서 (+)로 역전되었지만 고분자전해질 투입량이 감소하였기 때문에

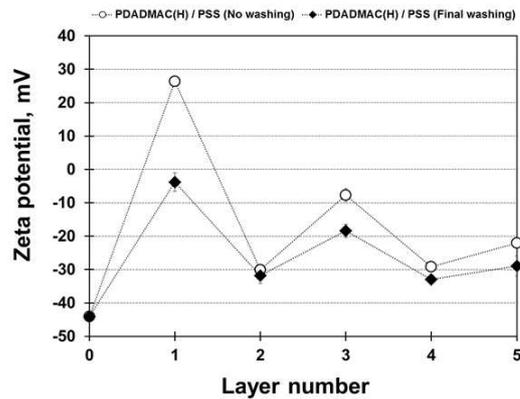


Fig. 3. Zeta potential of nanofibrillated cellulose depending on the layer number and washing process (Exp. 4 case).

이전 결과에 비해 제타전위가 약 26 mV 수준으로 낮은 값을 띠었다. 양이온성 고분자전해질이 최외곽에 처리된 흡수 layer의 경우 이러한 제타전위 감소 현상이 심화되어 3 layer 및 5 layer에서는 전하 역전이 이루어지지 않았다. 마지막 layer 흡착 처리 후 세척을 실시한 경우 1 layer부터 전하 역전이 이루어지지 않고 제타전위가 등전점 근처에 머물렀으며 이후 다층흡착 처리가 진행됨에 따라 모든 layer에서 (-)전하를 나타냈다.

3.2 LbL 처리된 나노피브릴화 셀룰로오스 현탁액의 탈수성

LbL 다층흡착을 통해 개발된 나노피브릴화 셀룰로

오스 현탁액의 가압 탈수성을 평가하였다. 먼저 Exp. 1의 조건으로 LbL 개질된 나노피브릴화 셀룰로오스 현탁액을 이용하여 시간에 따른 탈수량을 측정 후 각 조건별로 동일한 시간 (10분)까지의 탈수량을 도시하여 Fig. 4에 나타냈다. 무처리 나노피브릴화 셀룰로오스 현탁액 (0 layer)의 경우 10분 경과 때까지 약 29%에 해당하는 물이 현탁액으로부터 제거되었다. 각각의 고분자전해질 조합별로 layer 횟수에 따라 나노피브릴화 셀룰로오스 현탁액의 탈수성이 다소 상이한 차이를 나타냈으나, 전체적으로는 무처리 현탁액 기준으로 탈수성이 크게 개선되거나 나빠지는 경향을 나타내지 않았다. 이는 Fig. 1에서 알 수 있듯이 제타전위의 절대값이 각 layer별로 높은 값을 지녀 수 계에서 나노피브릴화 셀룰로오스가 잘 분산된 상태로 존재하고 있기 때문으로 생각된다. 나노피브릴화 셀룰로오스가 고분자전해질 처리에 의해 응집되지 않고 서로 간에 정전기적 반발력에 의해 분산되어 물리적인 얽힘에 의해서만 네트워크 구조를 형성하고 있다면, 물은 이들 사이의 미세한 통로(channel)를 통과해서만 빠져나가는 것이 가능하므로 탈수성이 크게 개선되지 않는 것으로 판단된다.

Fig. 5는 나노피브릴화 셀룰로오스를 다층흡착 처리한 후 최종 단계에서만 세척을 실시했을 때 현탁액의 탈수성 결과이다 (Exp. 3). 탈수 초반부터 각 조건별로 뚜렷한 탈수 속도 차이가 발생하였기 때문에 비교 시간대를 5분 경과 후로 선정하였다. 무처리 나노피브릴화 셀룰로오스 현탁액 (0 layer)의 경우 5분 경과 시 탈수량이 약 18% 수준이었다. 1 layer에서 0 layer에 비해 탈수성이 향상되었고, 이후 짝수 및 홀수 layer별로 layer 횟수가 증가하면서 탈수성이 증가하는 경향을 나타냈다. 짝수 layer가 홀수 layer에 비해 더 높은 탈수성을 나타냈고 특히 4 layer에서 최대 탈수량을 보였는데, 이는 제타전위가 등전점에 가장 가깝기 때문인 것으로 판단된다. Fig. 6은 개질된 나노피브릴화 셀룰로오스의 표면 제타전위에 따라 현탁액의 탈수성을 도시한 그래프이다. 제타전위가 강한 음 또는 양의 값에서 점점 등전점에 가까워짐에 따라 탈수성도 크게 향상되는 결과를 나타냈다. 제타전위 절대값이 점점 작아져 등전점에 가까워지는 것은 나노피브릴화 셀룰로오스가 정전기적 반발력이 감소하여 잘 분산되지 못하고 응집되어 있음을 의미한다. 나노피브릴화 셀룰로오스가 응집됨에

따라 이들 사이에 존재하였던 미세한 통로의 양은 감소하고 상대적으로 큰 통로가 형성되기 때문에 탈수성이 향상된 것으로 판단된다. 양이온성 고분자전해질의 분자량에 따라서는 저분자량의 고분자전해질을 사용할 경우 좀 더 높은 탈수성을 나타냈다. 이는 4 layer를 제외하고 대체적으로 약간 더 작은 절대값을 나타냈던 제타전위 결과의 영향인 것으로 판단된다.

Fig. 7은 PDADMAC(H)/PSS 조합으로 LbL 처리 시 투입량을 낮추고 최종 흡착 단계에서만 세척을 실시한 나노피브릴화 셀룰로오스 현탁액의 탈수성 결과이다 (Exp. 4). 1 - 5 layer 모두 0 layer에 비해 탈수성이 향상되었다. 제타전위가 약 -4 mV로 등전점 근처인 1 layer에서 탈수성이 가장 좋았으며, 0 layer보다 2배 이상 높은 탈수성을 나타냈다. 홀수 layer에서는 제타전위가 음전하 쪽으로 증가하여 등전점에서 멀어짐에 따라 3 layer 및 5 layer 탈수성이 감소하는 경향을 나타냈

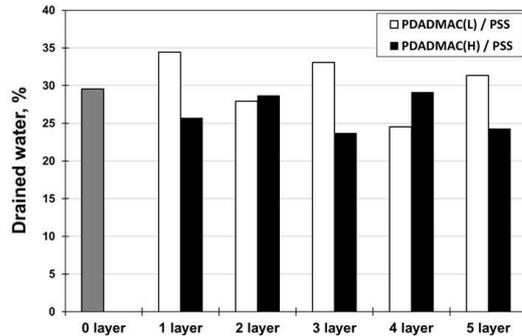


Fig. 4. Drained water from nanofibrillated cellulose suspension depending on the molecular weight of PDADMAC and layer number (Exp. 1 case).

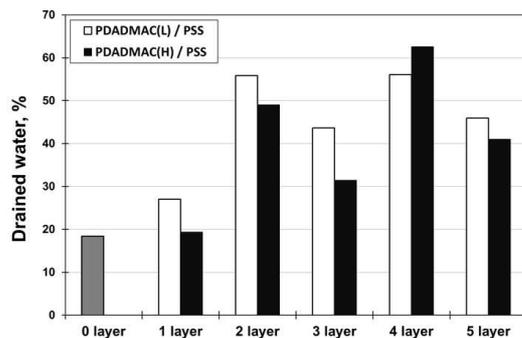


Fig. 5. Drained water from LbL modified nanofibrillated cellulose suspension. Washing was done after final adsorption treatment (Exp. 3 case).

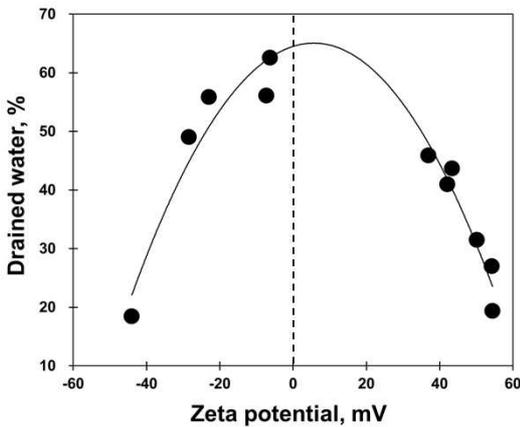


Fig. 6. Relationship between the zeta potential of nanofibrillated cellulose and the drained water content from the suspension.

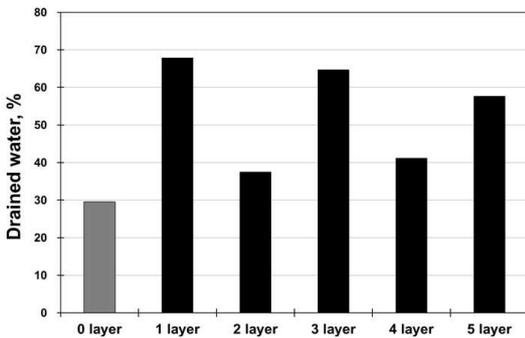


Fig. 7. Drained water from nanofibrillated cellulose suspension with the layer number. PDADMAC (H) was used and washing was done after final adsorption treatment (Exp. 4 case).

다. 짝수 layer는 홀수 layer에 비해 제타전위가 더 큰 음 전하를 띠기 때문에 탈수성이 상대적으로 더 낮은 것으로 판단된다.

3.3 LbL 처리된 나노피브릴화셀룰로오스 현탁액의 혼합 특성

Exp. 1은 모든 고분자전해질 흡착 단계에서 세척을 실시하였기 때문에 나노피브릴화 셀룰로오스 현탁액 내에는 미흡착된 고분자전해질이 존재하지 않을 뿐만 아니라, 나노피브릴화 셀룰로오스 표면에 고분자전해질이 최대 흡착된 상태이다. 각 layer마다 나노피브릴이 정전기적 반발력에 의해 잘 분산된 상태로 존재한다. 나노피브릴화 셀룰로오스 현탁액의 응집성을 변화

시키기 위해 최외곽에 음이온성 고분자전해질이 존재하여 음이온성을 띠는 4 layer와 양이온성을 띠는 5 layer를 서로 혼합하여 정전기적 인력에 의한 응집을 유도하고자 하였다. 혼합 나노피브릴화 셀룰로오스 현탁액의 응집 특성을 탈수성과 유변 특성 관점에서 평가하였다. Fig. 8은 10분 경과 시 무처리 나노피브릴화 셀룰로오스 현탁액 (NFC control)과 layer별 혼합 현탁액의 탈수성을 나타낸 그래프이다. Fig. 4에서 Exp. 1에 의해 개질된 나노피브릴화 셀룰로오스 현탁액은 고분자전해질 조합 및 layer 횟수별로 탈수성이 control과 크게 차이가 없었고, 10분 경과 시 탈수성이 모두 35% 미만이었다. 그러나 서로 반대 전하를 띠는 현탁액을 혼합함에 따라 이들간 응집이 발생하여 탈수성이 급격히 향상되었다. 탈수성 향상의 원인은 앞서 언급한 응집에 의한 탈수 통로 확보로 판단된다. 고분자전해질 조합에 있어서는 고분자량의 PDADMAC을 사용한 경우 좀 더 높은 탈수성을 나타냈다. Fig. 1의 제타전위 결과에서 PDADMAC(H)/PSS 조합이 4 layer와 5 layer에서 약간 더 높은 값을 나타냈으므로 이들이 혼합되었을 때 좀 더 강한 응집이 형성된 것으로 판단된다.

응집에 따른 나노피브릴화 셀룰로오스 현탁액의 네트워크 강도 변화를 유변 특성 관점에서 평가하여 Fig. 9에 제시하였다. Fig. 9 (a)는 ARES를 이용한 strain sweep 모드에서 나노피브릴화 셀룰로오스 현탁액의 저장탄성률과 항복응력을 평가한 결과이다. 동일한 신장률 조건에서 저장탄성률과 항복응력이 크다는 것은 응집에 의해 나노피브릴화 셀룰로오스 네트워크의 강도가 높다는 것을 의미한다. Fig. 9 (a)에서 반대 전하를 띠는 나노피브릴화 셀룰로오스의 혼합에 의해 저장탄성률과 항복응력이 control 조건 대비 각각 약 50% - 80%, 30% - 50% 증가하였으며, 고분자량의 고분자전해질을 사용한 PDADMAC(H)/PSS 조합에서 더 큰 값을 나타냈다. 이러한 고분자전해질 분자량에 따른 응집 특성 차이는 Fig. 8의 탈수성 결과와도 상호 연관성이 있는 것으로 판단된다. Fig. 9 (b)는 광산란법에 의해 평가한 현탁액의 탄성 지수 (elasticity index) 결과이다. Rheolaser master를 이용한 microrheology 측정 시 시료 내 입자의 운동 범위 (nm²)를 통해 구조의 고형화 정도를 평가할 수 있다. 즉, 고체와 같이 시료의 구조가 단단하여 입자가 잘 움직이지 못하면 운동 범위 (nm²)

가 작아지므로 이것의 역수로 표현되는 탄성 지수 ($1/\text{nm}^2$)는 더 높은 값을 가지게 된다. 이는 ARES 평가 시 얻게 되는 저장탄성률과 서로 같은 의미를 갖는 것으로 이해할 수 있다. 시간에 따른 현탁액의 탄성 지수 변화 값을 보면 무처리 나노피브릴화 셀룰로오스 현탁액은 최대 약 $0.006 (1/\text{nm}^2)$ 의 값을 나타낸 반면, 4 layer와 5 layer 혼합 현탁액에서는 탄성 지수 값이 급격히 증가하여 최대 약 $0.064 - 0.066 (1/\text{nm}^2)$ 가량의 값을 나타냈다. ARES를 이용하여 평가한 네트워크 강도 특성과 마찬가지로 광산란법에서도 고분자량의 PDADMAC 사용 시 응집에 의한 현탁액의 네트워크 강도가 더 강한 것으로 나타났다. 이상의 유변 특성 결과를 바탕으로, 나노피브릴화 셀룰로오스의 응집에 의한 네트워크 구조 변화가 현탁액의 탈수성 향상에 영향을 미치는 것으로 판단된다.

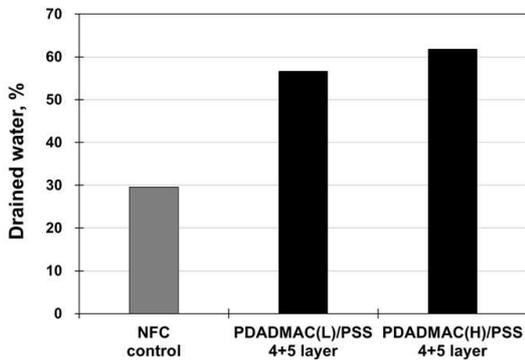


Fig. 8. Drained water content of mixed nanofibrillated cellulose suspension.

4. 결론

고분자전해질 PDADMAC과 PSS를 이용한 LbL 다층흡착 처리 방법으로 나노피브릴화 셀룰로오스를 개질한 후 표면의 전하 특성과 현탁액의 탈수성을 평가하였다. LbL 처리 시 세척 조건, 고분자전해질의 분자량 및 투입량에 따라 나노피브릴화 셀룰로오스의 표면 제타전위가 상이한 결과를 나타냈으며, 제타전위 값에 따라 현탁액의 탈수성이 달라졌다. 각 단계별 세척과정에 의해 미흡착 고분자전해질이 제거된 경우 제타전위가 강한 양 또는 음전하를 띠었으며 현탁액의 탈수성은 크게 변하지 않았다. 무세척 및 최종 단계 세척의 경우 또는 고분자전해질 투입량이 감소한 경우 각 layer별 제타전위가 등전점에 가까워졌으며 이는 나노피브릴화 셀룰로오스간 응집을 유발하여 탈수성을 크게 향상시켰다. 강한 음전하 또는 양전하로 개질된 나노피브릴화 셀룰로오스 현탁액을 서로 혼합하여 유변 특성을 평가한 결과 탄성률 및 항복응력 값이 증가하였다. 정전기적 인력에 의한 응집 현상으로 인해 나노피브릴간 강한 네트워크가 형성되었으며, 이에 따라 탈수 통로 확보로 현탁액의 탈수성이 크게 향상되었다. 본 연구를 바탕으로 다른 종류의 고분자전해질을 활용한 LbL 다층흡착 처리를 통해서 나노피브릴화 셀룰로오스에 다양한 기능성을 부여할 수 있을 것으로 기대하며, LbL 개질에 의한 현탁액의 탈수성 개선은 나노피브릴화 셀룰로오스의 활용 시 생산성 향상에 도움을 줄 수 있을 것으로 기대한다.

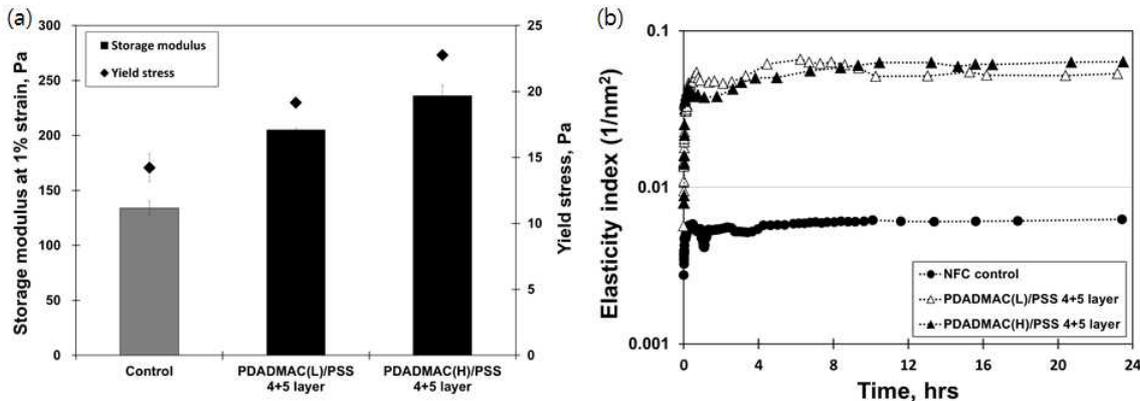


Fig. 9. Rheological properties of nanofibrillated cellulose suspension: (a) storage modulus and yield stress measured by ARES; (b) elasticity index measured by microrheology.

사 사

이 논문은 2013년도 정부의 재원으로 ‘한국연구재단의 지원을’ 받아 수행된 연구임 (NRF-2012R1A2A2A01011091).

Literature Cited

- Herrick F.W., Casebier, R.L., Hamilton, J.K., and Sandberg, K.R., Microfibrillated cellulose: morphology and accessibility, *J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp.*, 37:797-813 (1983).
- Turbak, A.F., Snyder, F.W., and Sandberg, K.R., Microfibrillated cellulose, a new cellulose product: properties, uses, and commercial potential, *J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp.*, 37:815-827 (1983).
- Aulin, C., Netrval, J., Wågberg, L., and Lindström, T., Aerogels from microfibrillated cellulose with tunable oleophobicity, *Soft Matter*, 6(14):3298-3305 (2010).
- Zimmermann, T., Pöhler, E., and Geiger, T., Cellulose fibrils for polymer reinforcement, *Adv. Eng. Mater.* 6:754-761 (2004).
- Abe, K., Iwamoto, S., and Yano, H., Obtaining cellulose nanofibers with a uniform width of 15 nm from wood, *Biomacromolecules* 8:3276-3278 (2007).
- Sim, K., Ryu, J., and Youn, H.J., Effect of the number of passes through grinder on the pore characteristics of microfibrillated cellulose mat, *Journal of Korea TAPPI* 45(1): 35-41 (2013).
- Taniguchi, T., and Okamura, K., New films produced from microfibrillated natural fibres, *Polym. Int.* 47:291-294 (1998).
- Hubbe, M.A., Rojas, O.J., Lucia, L.A., and Sain, M., Cellulosic nanocomposites: a review, *Bioresources* 3:929-980 (2008).
- Siqueira, G., Bras, J., and Dufresne, A., Cellulosic bionanocomposites: a review of preparation, properties, and applications, *Polymers* 2:728-765 (2010).
- Siró, I., and Plackett, D., Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review, *Cellulose* 17:459-494 (2010).
- Aulin, C., Gällstedt, M., and Lindström, T., Oxygen and oil barrier properties of microfibrillated cellulose films and coatings, *Cellulose* 17:559-574 (2010).
- Syverud, K., and Stenius, P., Strength and barrier properties of MFC films, *Cellulose* 16:75-85 (2009).
- 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).
- Okahisa, Y., Yoshida, A., Miyaguchi, S., and Yano, H., Optically transparent wood-cellulose nanocomposite as a base substrate for flexible organic light-emitting diode displays, *Compos. Sci. Technol.* 69:1958-1961 (2009).
- Zheng, G.Y., Cui, Y., Karabulut, E., Wågberg, L., Zhu, H., and Hu, L., Nanostructured paper for flexible energy and electronic devices, *Mrs Bulletin* 38(4): 320-325 (2013).
- Iwatake, A., Nogi, M., and Yano, H., Cellulose nanofiber-reinforced polylactic acid, *Compos. Sci. Technol.* 68:2103-2106 (2008).
- Tingaut, P., Zimmermann, T., and Lopez-Suevos, F., Synthesis and characterization of bionanocomposites with tunable properties from poly(lactic acid) and acetylated microfibrillated cellulose, *Biomacromolecules* 11:454-464 (2010).
- Bulota, M., Kreitsmann, K., Hughes, M., and Paltakari, J., Acetylated microfibrillated cellulose as a toughening agent in poly(lactic acid), *J. Appl. Polym. Sci.* 126:E448-E457 (2012).
- Goussé, C., Chanzy, H., Cerrada, M.L., and Fleury, E., Surface silylation of cellulose microfibrils: preparation and rheological properties, *Polymer* 45:1569-1575 (2004).
- Isogai, A., Saito, T., and Fukuzumi, H., TEMPO-oxidized cellulose nanofibers, *Nanoscale* 3:71-85 (2011).
- Olszewska, A., Eronen, P., Johansson, L.-S., Malho, J.-M., Ankerfors, M., Lindström, T., Ruokolainen, J., Laine, J., and Österberg, M., The behaviour of cationic nanofibrillar cellulose in aqueous media, *Cellulose* 18:1213-1226 (2011).
- Decher, G., Hong, J.D., and Schmitt, J., Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process. III : Consecutively alternating adsorption of anionic and cationic polyelectrolytes on charged surfaces, *Thin solid film* 210(1-2):831-835 (1992).

23. Eriksson, M., Notley, S.M., and Wågberg, L., The influence on paper strength properties when building multilayers of weak polyelectrolytes onto wood fibres, *J. Colloid. Interf. Sci.* 292:38-45 (2005).
24. Lee, S., Ryu, J., Chin, S.M., and Youn, H.J., Effect of polyelectrolyte types in Layer-by-Layer multilayering treatment on physical properties of paper, *Journal of Korea TAPPI* 41(4):65-72 (2009).
25. Lee, J., Ryu, J., and Youn, H.J., Conductive paper through LbL multilayering with conductive polymer: dominant factors to increase electrical conductivity, *Cellulose* 19(6):2153-2164 (2012).