

셀룰로오스 나노피브릴 현탁액의 탈수성 평가 및 양이온성 고분자 전해질 투입의 영향

류재호¹ · 심규정 · 윤혜정[†]

접수일(2014년 12월 10일), 수정일(2014년 12월 22일), 채택일(2014년 12월 23일)

Evaluation of Dewatering of Cellulose Nanofibrils Suspension and Effect of Cationic Polyelectrolyte Addition on Dewatering

Jaeho Ryu¹, Kyujeong Sim and Hye Jung Youn[†]

Received December 10, 2014; Received in revised form December 22, 2014; Accepted December 23, 2014

ABSTRACT

Since cellulose nanofibrils (CNF) has large specific surface area and high water holding capacity, it is very difficult task to remove water from the CNF suspension. However, dewatering of CNF suspension is a prerequisite of following processes such as mat forming and drying for the application of CNF. In this study, we evaluated the drainage of cellulose fibers suspension under vacuum and pressure conditions depending on the number of grinding passes. Also, the effect of the addition of cationic polyelectrolyte on dewatering ability of CNF suspension was investigated. Regardless of dewatering condition, the total drained water amount as well as the drainage rate were decreased with an increase in the number of grinding passes. Pressure dewatering equipment enables us to prepare wet CNF mat with relatively higher grammage. The cationic polyelectrolytes improved the dewatering ability of CNF suspension by controlling the zeta potential of CNF. The fast drainage was obtained when CNF suspension had around neutral zeta potential.

Keywords: Cellulose nanofibrils, dewatering, pressure dewatering equipment, polyelectrolytes

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

¹ 한솔제지(주) 기술연구소 (R&D Center, Hansol Paper Co. Ltd., Daejeon, 306-230, Korea)

[†] 교신저자 (Corresponding Author): E-mail: page94@snu.ac.kr

1. 서론

그라인더와 고압 호모제나이저 등의 장치를 이용하여 펄프 섬유를 미분화함으로써 셀룰로오스 나노피브릴(cellulose nanofibrils, CNF)을 제조할 수 있다. 이렇게 제조된 셀룰로오스 나노섬유는 산가수분해를 통해 제조된 나노섬유에 비해 길이가 길고 중형비가 크기 때문에 인장 및 충격강도가 높아¹⁾ 복합재의 보강섬유로서 활용잠재성이 높은 것으로 알려져 있다.²⁾ 또한 투명한 필름으로 제조할 수 있으며 우수한 배리어 특성을 나타내어 전자산업 및 포장산업 분야에 활용할 수 있는 가능성이 보고되고 있다.^{3,4)}

셀룰로오스 나노피브릴 섬유 제조를 위해 현재 주로 사용하고 있는 설비는 보통 3% 미만의 농도에서 운전이 가능하다. 그 이상의 농도 조건에서 나노섬유를 제조할 경우 현탁액의 높은 점도로 인해 막힘 현상이 발생하여 기기 작동이 불가능하며 나노섬유 제조가 어려워진다. 다시 말해, 기계적 처리를 통해 얻는 셀룰로오스 나노피브릴은 제조 시 다량의 물을 포함하는 현탁액 상태(<3.0%)로 존재한다. 따라서 셀룰로오스 나노피브릴 섬유를 활용하고자 할 경우 수상 현탁액(aqueous suspension) 상태로 이용하거나 또는 물을 제거하는 탈수 및 건조 과정을 거쳐야만 한다. 점도 조절제(rheology modifier), 첨가제, 배리어 코팅용으로 활용할 경우 현탁액 상태로 사용할 수 있지만, 자동차, 전자·전자 소재용 복합재의 강화섬유로 활용할 경우 플라스틱 수지와 낮은 혼용성 때문에 수상 현탁액 상태로는 활용할 수 없어 보통 용매 치환 또는 동결건조하여 사용해야 한다. 또는 다공성 매트 형태로 얻은 후 이에 플라스틱 수지를 함침하여 복합재를 제조할 수 있다. 그 밖의 필터용으로 제작하고자 할 때도 역시 탈수와 건조 과정을 거쳐야 한다. 탈수 및 건조 과정을 적절히 제어할 경우 제조된 시트의 공극 특성을 조절할 수 있어 필터 미디어 또는 이차전지 분리막 등으로 활용할 수 있는 잠재력을 높일 수 있다. 그러나 셀룰로오스 나노섬유는 펄프 섬유에 비해 비표면적이 매우 넓기 때문에 물을 보유할 수 있는 능력이 월등하다.⁵⁾ 따라서 셀룰로오스 나노섬유 현탁액으로부터 물을 제거하는 것은 펄프 섬유에 비해 매우 어렵다. 감압 조건은 셀룰로오스 나노피브릴 현탁액의 물을 제거할 수 있으나 상당한 시간이 소요되고 다양한 조건에 따른 탈수 거동을 분석하

기에 적절하지 않다. 탈수 과정은 제품의 빠른 생산성과 건조 에너지 절감 측면에서 매우 중요한 요소이므로, 건조 공정 이전에 셀룰로오스 나노피브릴 현탁액의 탈수 시간을 단축시키는 것이 필요하다. 또한 상이한 건조 조건에서 공극성이 조절된 셀룰로오스 나노섬유 매트를 제조하기 위해서는 습윤 시트를 형성하는 것이 우선 선행되어야 한다. 이런 측면에서 넓은 범위 평량대의 나노섬유 습윤 시트를 제조할 수 있는 방안을 모색할 필요가 있다.

따라서 본 연구에서는 셀룰로오스 섬유의 나노화에 따른 탈수 양상을 감압 탈수 장치 및 자체 제작한 가압 탈수 장치를 이용하여 평가하고, 다양한 용도로 활용될 수 있는 셀룰로오스 나노피브릴 습윤 매트의 제조 가능성을 알아보려고 하였다. 또한 양이온성 고분자전해질의 종류 및 특성이 셀룰로오스 나노피브릴 현탁액의 탈수성에 미치는 영향을 평가함으로써, 셀룰로오스 나노섬유 현탁액의 탈수 성능 개선 가능성을 살펴보고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

셀룰로오스 나노피브릴 제조를 위한 공시 펄프 섬유로서 유칼립투스 표백 크라프트 펄프를 사용하였다. 공시 펄프는 셀룰로오스 79.3±0.5%, 헤미셀룰로오스 18.8±0.2%, 리그닌 1.6±0.2%, 회분 0.6±0.15%로 구성되어 있다. 셀룰로오스 나노피브릴 현탁액의 탈수성 향상을 위해 구조, 분자량 및 전하밀도가 상이한 양이온성 고분자전해질 polyethyleneimine(PEI), polydiallyldimethylammonium chloride(PDADMAC), cationic polyacrylamide(CPAM)을 사용하였다. 사용한 고분자전해질의 특성을 Table 1에 나타내었다.

2.2 실험방법

2.2.1 셀룰로오스 나노피브릴 제조

유칼립투스 표백 크라프트 펄프를 실험용 Valley beater를 이용하여 여수도 450 mL CSF가 되도록 고해한 후, 지료 농도 2.0% 조건에서 그라인더(Super Masscolloider, Masuko Sangyo Co., Ltd, Japan)로 처리하여 셀룰로오스 나노피브릴을 제조하였다. 펄프 섬유

Table 1. Characteristics of cationic polyelectrolytes

Polyelectrolytes	Mark	Molecular weight (g/mol)	Charge density* (meq/g) (at pH 6)	Supplier
PEI	LmPEI	<2,000	6.4-6.5	Sigma-aldrich
	HmPEI	<750,000		
PDADMAC	LmPD	100,000 - 200,000	5.9	
	HmPD	400,000 - 500,000		
Cationic PAM	CPAM_L	2,000,000	2.2	Songkang
	CPAM_H		3.2	

* measured by particle charge detector (PCD-03, Mitek)

유 현탁액을 그라인더 내부 스톤 사이에 반복적으로 총 20회까지 통과시켰으며, 그 과정 중 5회, 10회, 15회, 20회 처리된 시료를 채취하여 탈수 특성 평가에 사용하였다. 각 통과 횟수별 셀룰로오스 섬유 함유의 형상은 전자주사현미경을 이용하여 관찰하였다.

2.2.2 고분자전해질 투입

그라인딩을 통해 제조된 셀룰로오스 나노피브릴 현탁액에 고분자전해질을 전건 셀룰로오스 나노피브릴 무게 대비 각각 0.1%, 0.5%, 1%, 5%, 10% 투입하여 1300 rpm 조건에서 반응시켰다. 고분자전해질 투입량에 따라 셀룰로오스 나노피브릴 현탁액의 농도가 달라지기 때문에, 탈수성 측정 시에는 셀룰로오스 나노피브릴 현탁액의 최종 농도를 1.5%가 되도록 조절한 후 평가하였다. pH 조건에 따라 전하밀도가 달라지는 PEI의 경우 현탁액의 pH가 6이 되도록 조절한 후 고분자전해질을 투입하였으며, 그 밖의 다른 고분자전해질은 현탁액의 pH를 7로 조절한 후 투입하였다.

2.2.3 셀룰로오스 나노피브릴 현탁액의 탈수 특성 평가

그라인더 통과 횟수에 따른 셀룰로오스 나노피브릴 현탁액의 탈수 특성은 자체 제작한 Fig. 1의 가압 탈수 장치(pressure dewatering equipment)와 진공 여과 장치(vacuum filtration apparatus)를 이용하여 평가하였다. Fig. 1의 (a)는 제작한 가압 탈수 장치의 전체적인 도면을, Fig. 1의 (b)는 시료의 탈수가 이루어지는 밀폐 용기의 도면 및 실제 사진을 보여주고 있다. 크게 현탁액 시료를 담은 탈수 용기, 압력을 가하는 피스톤, 압력 및 시간 조절장치, 탈수된 수량을 측정하는 저울로 구성되어 있다. 상부에 위치하는 피스톤이 용기 내부로 하

강하면서 현탁액에 최대 7 bar까지 일정한 압력을 부여할 수 있도록 설계되었다. 탈수 용기는 직경 70 mm, 높이 100 mm의 크기를 가지고 있어 최대 250 mL의 시료를 충분히 평가할 수 있다. 위에서 가해지는 압력에 의해 아래로 물이 빠질 수 있도록 밀폐 용기의 아래 부분은 천공 플레이트 형태로 되어 있다. 용기로부터 빠진 물은 저울 위 플라스크에 모이게 되고, 소프트웨어를 이용하여 무게 변화를 연속적으로 측정함으로써 시간에 따른 탈수 거동을 평가할 수 있다. 밀폐 용기 하부 천공 플레이트 위에 400 mesh 와이어와 여과지(No. 5C, Advantec MFS Inc.)를 차례로 깔고 그 위에 일정량의

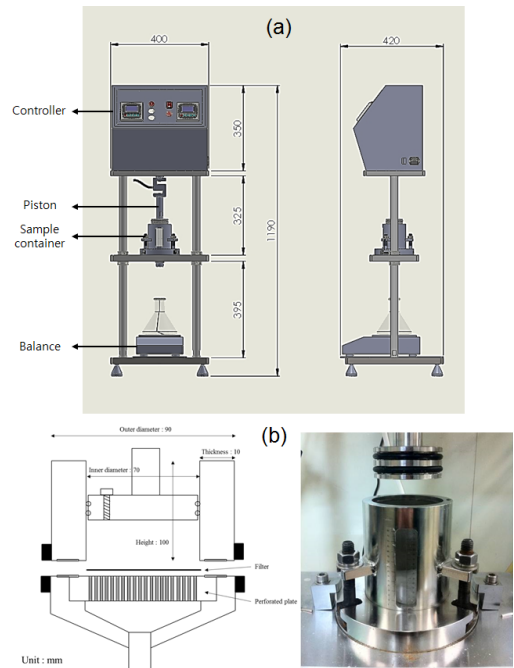


Fig. 1. Pressure dewatering equipment (a) and sample container (b).

셀룰로오스 나노피브릴 현탁액을 담아 탈수를 진행하였다. 그라인더 통과 횟수별 탈수 특성 평가 시 2.0% 농도의 셀룰로오스 나노피브릴 현탁액 45 g을, 고분자전해질이 첨가된 경우 1.5% 농도의 현탁액 60 g을 채취하여 탈수 특성을 평가하였다. 7 bar의 압력 조건에서 탈수를 실시하였고 Eq. [1]을 이용하여 탈수량(*drained water*)을 계산하였다. A는 탈수된 물의 양(g)을, B는 초기 현탁액 내 물의 양(g)을 각각 나타낸다. 즉 2.0% 현탁액의 경우 44.1 g의 물이 초기 물의 양이다.

$$Drained\ water(\%) = \frac{A}{B} \times 100 \quad [1]$$

진공 여과 장치를 이용한 감압 탈수 시 HTTP 재질의 멤브레인 필터(membrane filter, Millipore, Avg. pore diameter: 0.4 μm)를 사용하였으며 75 kPa의 감압 조건에서 탈수를 실시하였다. 가압 탈수와 달리 농도가 높은 조건에서 탈수가 거의 이루어지지 않기 때문에 현탁액을 0.02% 농도로 희석하여 총 100 mL 중 80 mL의 물이 빠지는데 걸리는 시간을 10 mL 단위로 측정하여 탈수 특성을 평가하였다.

2.2.4 셀룰로오스 나노피브릴의 보수도 및 제타 전위 평가

셀룰로오스 나노피브릴의 보수도(*water retention value, WRV*)는 TAPPI Useful Method 256에 기초하여 평가하였다. 다만, 탈수성이 불량한 점을 감안하여 셀룰로오스의 전건량을 작게 하여 평가하였다. 감압 탈수 장치를 이용하여 여과지 위에 전건 약 2g의 셀룰로오스 나노피브릴 패드를 형성시킨 후 중력가속도 900 g 조건에서 30분간 원심분리를 실시하였다. 원심분리 처리된 셀룰로오스 나노피브릴 패드를 105°C 오븐에서 건조한 후 보수도를 계산하였다.

셀룰로오스 나노피브릴의 제타전위는 Zetasizer (Nano ZS, Malvern Instruments, Ltd, UK)를 이용하여 평가하였다. 탈이온수로 희석한 농도 0.01%의 현탁액을 평가에 이용하였으며 측정 시 온도는 25°C였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 그라인더 통과 횟수에 따른 셀룰로오스 나노피브릴 현탁액의 탈수 특성

고해 활엽수 펄프를 그라인더에 통과시킴에 따라 섬유의 크기는 점점 미분화된다. 그라인딩 횟수에 따른 셀룰로오스 나노피브릴의 성상이 Fig. 2에 제시되어

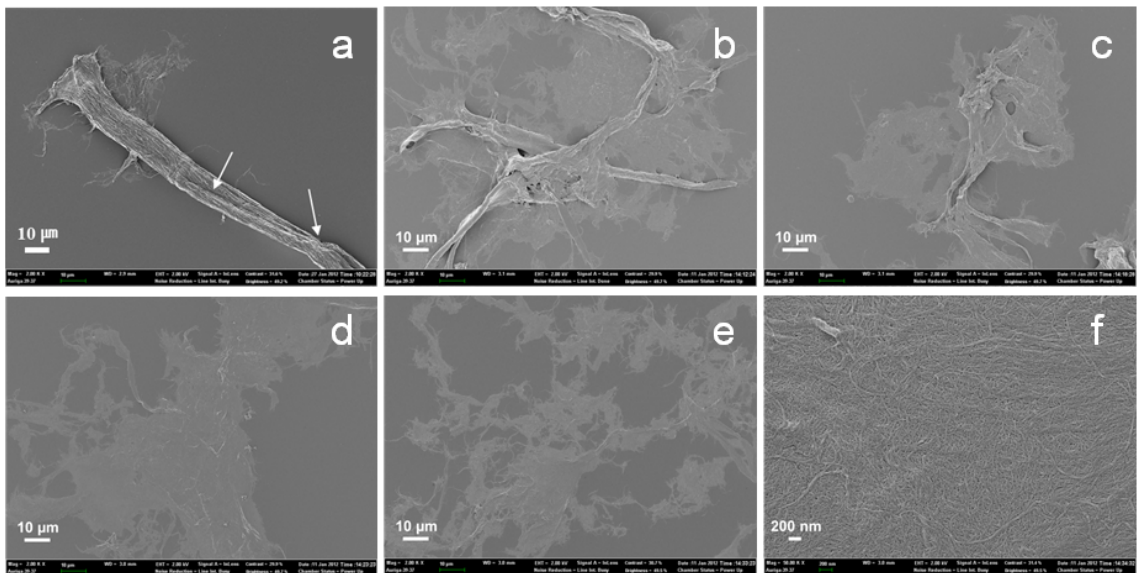


Fig. 2. FE-SEM images of cellulose fibers treated with the different number of passes though a grinder ((a): beaten fiber, (b): 5 passes, (c): 10 passes, (d): 15 passes, (e): 20 passes, and (f): magnified fibers at 20 passes).

있다. 약 10 μm 크기의 폭을 가진 고해 활엽수 펄프 섬유(0회)는 그라인딩 처리 횟수가 증가함에 따라 마이크로미터 수준의 배율에서는 형태를 구별하기 어려울 정도로 작아졌으며, 20회 통과 후에는 약 15-70 nm 범위의 폭을 가지는 나노피브릴이 되었다. 이는 이전 연구⁶⁾의 셀룰로오스 나노피브릴 흡수 매트에서 관찰한 바와 같이 15회 이상 처리한 경우는 섬유 폭이 1 μm 이하를 나타내었다.

이와 같은 그라인더 통과 횟수에 따른 섬유의 형태 변화는 결국 비표면적의 확대를 가져오며 점도 및 탈수성 등 현탁액의 성질에도 영향을 미쳤다. 본 연구에서는 탈수 특성에 초점을 맞추어 살펴보았다. 우선, 그라인더 통과 횟수에 따라 셀룰로오스 섬유 현탁액의 탈수 특성을 감압 탈수 장치를 이용하여 평가하고 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 그라인딩 처리를 통해 제조된 셀룰로오스 나노피브릴 현탁액의 농도는 2%로 고농도이기 때문에 감압 조건에서 탈수가 매우 느려 탈수성을 평가하기에 어려움이 있었다. 따라서 감압 탈수 장치를 이용하여 탈수성을 평가할 때는 셀룰로오스 나노피브릴 현탁액의 농도를 100배 희석하여 0.02% 농도에서 실시하였다. 0회 처리된 펄프 섬유 현탁액의 경우 약 20초 만에 80 mL 물이 제거된 반면, 그라인딩 처리 횟수가 증가함에 따라 탈수 시간이 증가하여 20회 처리된 현탁액의 경우 0.02%의 매우 낮은 농도의 현탁액임

에도 불구하고 80 mL 물이 제거되는 데 약 10분이 소요되었다. 반면, 가압 탈수 장치의 경우 별도의 희석 과정 없이 제조된 셀룰로오스 나노피브릴 현탁액의 탈수성을 바로 평가할 수 있었다. 즉, 감압 탈수 장치에 비해 상대적으로 고농도에서 탈수 양상을 평가하거나 매트를 형성시킬 수 있는 장점이 있다. Fig. 4(a)는 가압 시간에 따른 셀룰로오스 나노피브릴 현탁액의 탈수량을 나타

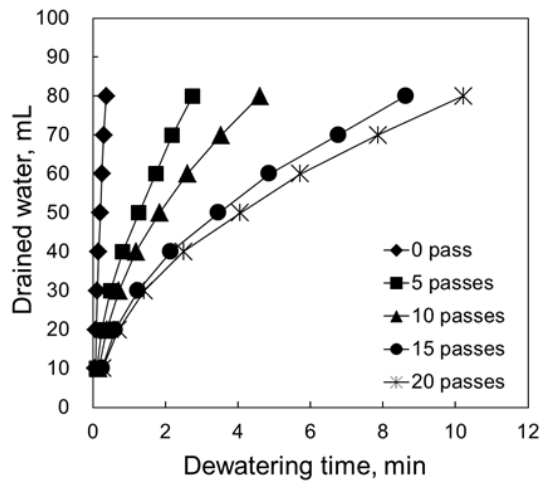


Fig. 3. Drained water volume of cellulose fibers suspension (0.02%) with time depending on the grinding pass number using a vacuum filtration apparatus.

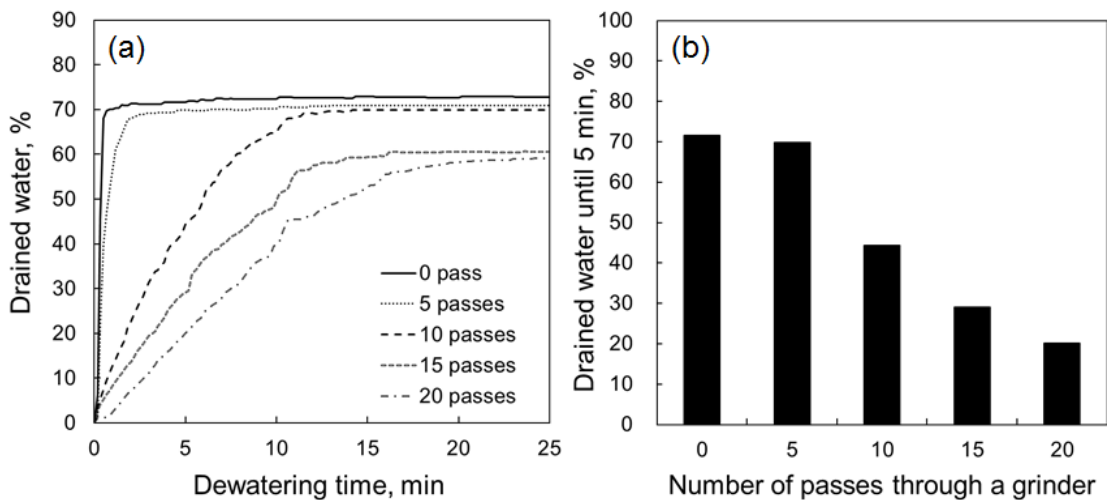


Fig. 4. Change in drained water amount (a) and drained water amount until 5 min (b) of cellulose fibers suspension (2.0%) under pressure dewatering condition depending on the grinding pass numbers.

낸 그래프이다. 고해 처리만 실시한 펄프 섬유 현탁액 (0 pass)의 경우 매우 빠른 시간 안에 탈수가 이루어졌다. 약 1분 이내에 본 연구의 가압 조건(7 bar)에서 일어날 수 있는 대부분의 탈수가 일어났으며 그 이후에는 탈수량이 거의 변하지 않았다. 25분이 지난 후 0회 처리된 현탁액의 총 탈수량은 초기 현탁액의 물의 양 대비 약 72% 정도였다. 그라인딩 처리 횟수가 증가함에 따라 셀룰로오스 나노피브릴 현탁액의 탈수 속도가 지속적으로 감소하여 가압 시간에 따른 탈수량의 기울기가 점차 완만해졌으며, 최대 20회 처리된 셀룰로오스 나노피브릴 현탁액은 약 25분이 지나서야 더 이상의 탈수가 발생하지 않았다. 동일한 시간대(5분)에서 탈수량을 비교하더라도 그라인딩 처리 횟수가 증가함에 따라 탈수량이 점점 감소하여 20회 처리된 현탁액의 경우 탈수성이 매우 좋지 않음을 알 수 있다(Fig. 4 (b)).

가압 탈수 특성 평가 시 그라인딩 처리 횟수가 증가함에 따라 탈수 속도가 감소할 뿐만 아니라 최종적으로 탈수된 양에 있어서도 차이가 발생하였다. 0회 처리된 현탁액의 총 탈수량이 약 72%였던 반면, 처리 횟수가 증가함에 따라 총 탈수량이 점차 감소하여 20회 처리된 현탁액의 총 탈수량은 약 59%였다. 그라인딩 처리 횟수가 증가함에 따라 셀룰로오스 나노피브릴 현탁액의 탈수 속도 및 최종 탈수량이 감소하는 것은 그라인딩 처리에 의해 섬유가 나노화하면서 물을 가지고 있을 수 있는 섬유의 비표면적이 증가하였기 때문으로 판단

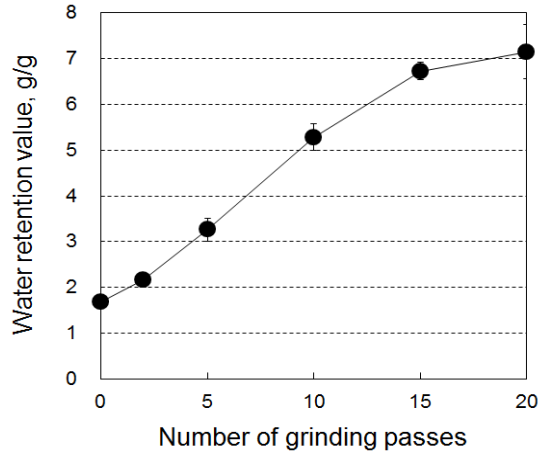


Fig. 5. Water retention value of cellulose fibers depending on the number of grinding passes.

된다. Fig. 5는 그라인딩 처리 횟수에 따른 셀룰로오스 나노피브릴 현탁액의 보수도 결과를 나타낸다. 보수도는 섬유의 세포벽에 붙어있는 결합수의 양을 나타내는 것으로서, 섬유의 표면적 증가를 평가할 수 있는 지표로 이용될 수 있다. 그라인딩 처리 횟수가 증가함에 따라 셀룰로오스 나노피브릴의 보수도가 증가하였는데, 이는 그라인딩에 의해 피브릴화가 진행되면서 섬유의 비표면적이 증가한 것을 의미한다. 15회 처리까지는 보수도가 빠르게 증가하였지만 15회 이상에서는 증가 양상이 둔화되었다. 0회 처리된 펄프 섬유와 20회 처리

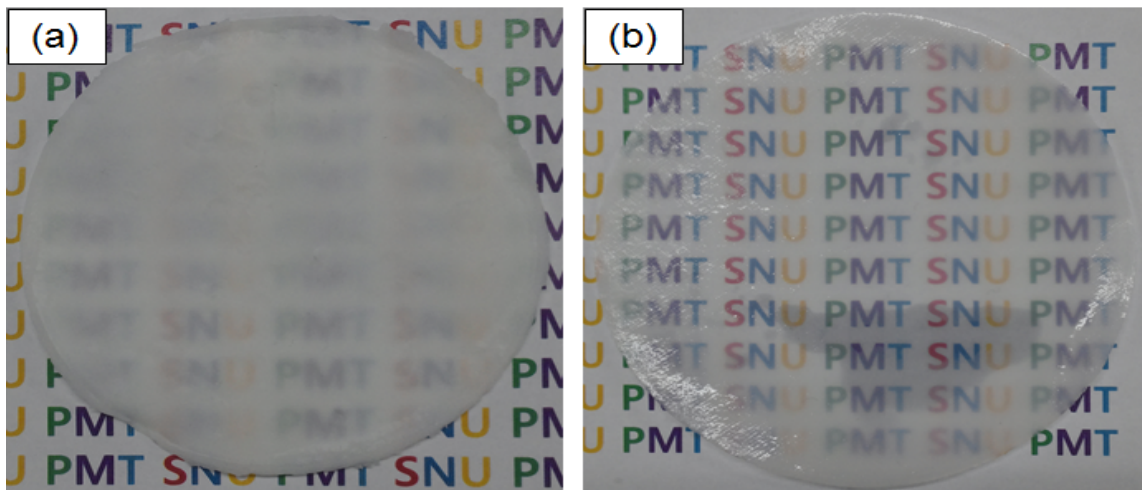


Fig. 6. Picture of wet CNF sheets prepared by a pressure dewatering equipment (a) and a vacuum filtration apparatus (b).

된 셀룰로오스 나노피브릴의 보수도는 각각 1.7 g/g, 7.2 g/g으로, 제조된 셀룰로오스 나노피브릴의 보수도는 고해 펄프 섬유에 비해 4배 이상 증가하였다.

셀룰로오스 나노피브릴 현탁액은 감압 또는 가압 탈수 과정을 거쳐 Fig. 6과 같은 젖은 상태의 습윤 시트로 만들어질 수 있다. 가압 탈수 장치를 이용할 경우 23% 정도의 농도를 갖는 습윤 시트를 제작할 수 있으며 탈수 시간 조절을 통해 습윤 시트의 농도 또한 조절할 수 있다. 이를 이용하여 최종 목적에 따라 상이한 건조 과정을 거쳐 필름 또는 다공성 시트로 제조할 수 있다. 현탁액의 탈수 관점에서는 가압 탈수 방식이 탈수 속도가 빠르고 처리할 수 있는 양이 많아 이점이 있으나, 셀룰로오스 나노피브릴의 활용 관점에서 탈수 과정을 거쳐 시트를 제조하고자 할 경우 각각의 탈수 방식이 나름대로 장점 및 단점을 가진다. 가압 탈수 방식의 경우 고평량 시트 제조에 유리하나, 저평량 시트 제조의 경우 시료 양이 매우 적어 핸들링이 어려운 단점이 있다. 반면 감압 탈수 방식의 경우 낮은 탈수 속도로 인해 고평량 시트 제조는 어렵지만 Fig. 6의 오른쪽과 같이 얇은 저평량 시트를 제조하는 데 있어서 유리하다.

3.2 고분자전해질 첨가에 따른 셀룰로오스 나노피브릴 현탁액의 탈수 특성

Fig. 7은 고분자전해질의 종류 및 투입량에 따른 셀룰로오스 나노피브릴의 제타전위 결과를 보여주고 있다. 이때 사용한 셀룰로오스 나노피브릴은 라인더를 20회 통과한 후 얻은 섬유이다. 셀룰로오스 나노피브릴은 제타전위가 약 -44 mV로서 음전하를 띠었으며, 고분자전해질 투입량이 증가함에 따라 음의 제타전위

값이 감소하여 결국 양의 값으로 역전되었다. PEI와 PDADMAC 투입의 경우 고분자전해질의 분자량에 관계없이 투입량이 0.5%-1% 사이에서 셀룰로오스 나노피브릴의 제타전위가 양의 값으로 역전되었다. CPAM의 경우 전하밀도가 낮은 CPAM_L의 경우 투입량이 5%-10% 사이에서, 전하밀도가 높은 CPAM_H의 경우 투입량이 1%-5% 사이에서 0의 제타전위 값을 지났다.

고분자전해질의 종류 및 투입량 따른 셀룰로오스 나노피브릴 현탁액의 탈수 특성을 Fig. 8에 제시하였다. 그래프의 탈수 시간은 가압 탈수를 통해 1.5% 농도의 초기 현탁액 내 물의 양 대비 68%의 물이 제거되는 데 걸린 시간을 측정된 값이다. 고분자전해질이 첨가되지 않은 무처리 현탁액의 경우 전체 물의 양 중 68%가 제거하는 데 약 19분이 소요되었다. 첨가된 고분자전해질의 종류에 관계없이 모든 조건에서 고분자전해질 투입량이 증가함에 따라 탈수 시간이 감소하다가 일정 투입량 이후에서 탈수 시간이 다시 증가하는 양상을 보였다. 즉, 셀룰로오스 나노피브릴 현탁액의 탈수성을 최대로 하는 최적 고분자전해질 투입량이 존재하였다. 분지상 고분자전해질인 PEI가 첨가된 경우 저분자량의 LmPEI는 1%, 고분자량의 HmPEI는 0.5% 투입량에서 탈수 시간이 가장 짧았다. 선형 고분자전해질인 PDADMAC의 경우 분자량에 관계없이 1% 투입량에서 탈수 시간이 가장 짧았으며, CPAM의 경우 저전하밀도의 CPAM_L은 5%, 고전하밀도의 CPAM_H는 1% 투입량에서 탈수 시간이 가장 짧게 나타났다. 펄프 섬유 현탁액의 경우 탈수 속도와 제타전위간에 상관관계가 있으며, 양이온성 고분자전해질을 첨가함으로써

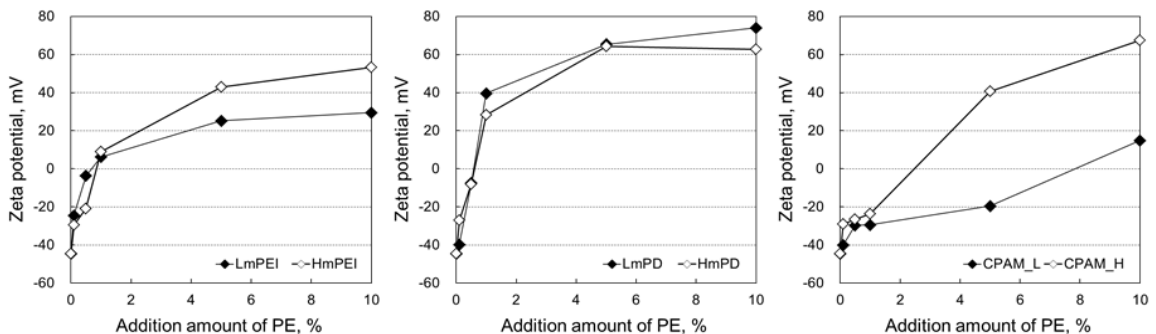


Fig. 7. Zeta potential of cellulose nanofibrils depending on the type and the addition amount of polyelectrolytes.

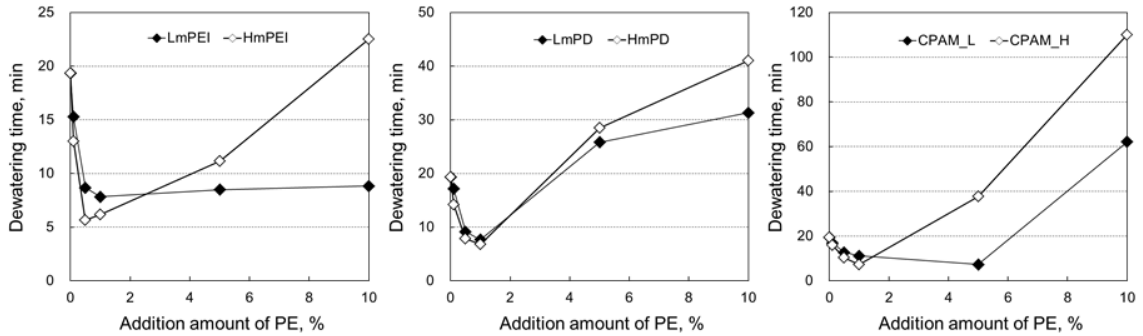


Fig. 8. Dewatering time of cellulose nanofibrils suspension depending on the type and the addition amount of polyelectrolytes.

펄프 섬유유의 제타전위가 음전하에서 0 근처로 변화하였을 때 현탁액의 탈수성이 가장 좋은 것으로 나타났다.⁷⁾ 따라서 Fig. 7과 Fig. 8의 결과를 바탕으로 셀룰로오스 나노피브릴 현탁액의 제타전위에 따른 현탁액의 탈수 시간을 Fig. 9에 도시하여 이들 간의 상관관계를 분석해 보았다. 셀룰로오스 나노피브릴 현탁액 역시 펄프 섬유유 현탁액과 마찬가지로 종류에 관계없이 양이온성 고분자전해질이 투입되어 제타전위 음의 값이 작아짐에 따라 탈수성이 향상되었고, 중성을 지나 양의 값이 점점 커짐에 따라 다시 탈수성이 악화되는 경향을 나타냈다. 이는 제타전위가 0에 가까워짐에 따라 셀룰로오스 나노피브릴간의 정전기적 반발력이 감소하여 응집됨으로써 탈수가 원활히 일어날 수 있는 통로가 형성되었기 때문에 판단된다. 이러한 제타전위 값에 따른 탈수성 변화는 고분자전해질에 의해 LbL 다층흡착 (Layer-by-Layer multilayering) 처리된 셀룰로오스 나노피브릴 현탁액의 결과⁸⁾와도 유사하다. 이로부터 셀룰로오스 나노피브릴 현탁액의 탈수는 나노섬유의 제타전위가 0 근처가 되도록 고분자전해질을 투입하거나 개질함으로써 향상시킬 수 있음을 알 수 있다. 고분자전해질 활용에 따른 셀룰로오스 나노피브릴의 응집은 현탁액의 점도를 증가시켜 농도에서의 활용을 제한하고 펄핑 공정에서 있어서 문제를 야기할 수 있지만, 이는 적절한 고분자전해질 종류 및 투입량을 선정함으로써 해결 가능할 것으로 판단된다. 또한 셀룰로오스 나노피브릴의 응집은 현탁액의 탈수성 향상에 기여할 뿐만 아니라, 건조 과정을 통해 폼 또는 시트 등 셀룰로오스 나노피브릴을 활용한 제품 제조 시 재료 내 공극성 또한 조절하여 적용 범위를 넓힐 수 있을 것으

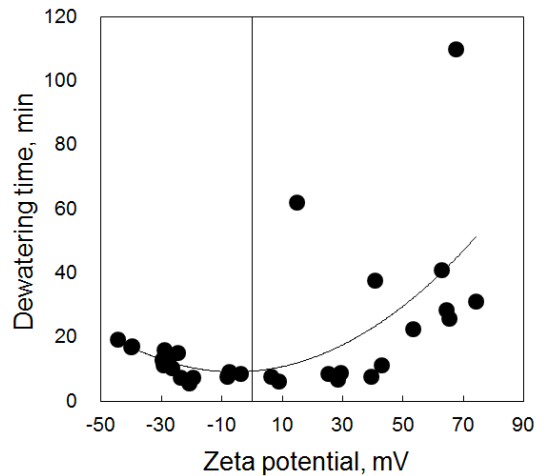


Fig. 9. Relationship between the zeta potential of cellulose nanofibrils and the dewatering time of cellulose nanofibrils suspension with polyelectrolyte addition.

로 기대한다.

4. 결론

그라인더 통과 횟수 및 고분자전해질 첨가에 따른 셀룰로오스 나노피브릴 현탁액의 탈수 특성을 감압 및 가압 탈수 장치를 이용하여 평가하였다. 본 연구에서 제작한 가압 탈수 장치를 이용하여 일정한 압력 하에서 시간에 따른 셀룰로오스 나노피브릴 현탁액의 탈수 거동을 연속적으로 평가할 수 있었다. 또한 가압 탈수 장치를 사용함으로써 셀룰로오스 나노피브릴이 제조되는 일반적인 농도 조건(1%-3%)에서도 원활하게 탈수

특성을 평가하고 고품량의 습윤 매트를 제조할 수 있었다. 그라인딩 처리 횟수가 증가함에 따라 셀룰로오스 나노피브릴의 보수도가 증가하여 현탁액의 탈수 속도 및 최종 탈수량이 감소하였다. 양이온성 고분자전해질이 투입됨에 따라 셀룰로오스 나노피브릴의 제타전위는 음의 값에서 양의 값으로 역전되었다. 고분자전해질의 특성에 따라 셀룰로오스 나노피브릴 현탁액의 탈수성이 가장 향상되는 최적의 고분자전해질 투입량이 존재하였다. 셀룰로오스 나노피브릴의 제타전위가 0에 가까울수록 나노피브릴 간 응집이 유발되어 현탁액의 탈수성이 향상된 것으로 판단되었다. 고분자전해질에 의한 셀룰로오스 나노피브릴 현탁액의 탈수성 향상은 셀룰로오스 나노피브릴을 활용하기 위한 공정에 있어서 도움이 될 것으로 기대한다.

사 사

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

Literature Cited

1. Khanari, K., Syverud, K., Chinga-Carrasco, G., Paso, K., and Stenius, P., Reduction of water wettability of nanofibrillated cellulose by adsorption of cationic surfactants, *Cellulose* 18:257-270 (2011).
2. Siró, I. and Plackett, D., Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: A review, *Cellulose* 17:459-494 (2010).
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).
4. 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, *Composite Science Technology* 69:1958-1961 (2009).
5. Hii, C., Gregersen, Ø. W., Chinga-Carrasco, G., and Eriksen, Ø., The effect of MFC on the pressability and paper properties of TMP and GCC based sheets, *Nordic Pulp and Paper Research J.* 27(2):388-396 (2012).
6. Sim, K., Ryu, J., and Youn, H. J., Effect of the number of passes through grinder on the pore characteristics of nanofibrillated cellulose mat, *Journal of Korea TAPPI* 45(1):35-41 (2013).
7. Bhardwaj, N. K., Kumar S., and Bajpai, P. K., Effect of zeta potential on retention and drainage of secondary fibres, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 260:245-250 (2005).
8. Sim, K., Youn, H. J., Ahn, J., Lee, J., Lee, H., and Jo, Y., Surface modification of nanofibrillated 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).