

## 닥나무 인피섬유의 활용을 위한 CNF 제조에 대한 기초연구

이지영 · 조해민<sup>1</sup> · 김경민<sup>1</sup> · 김수호<sup>1</sup> · 김철환<sup>†</sup>

접수일(2019년 5월 15일), 수정일(2019년 6월 9일), 채택일(2019년 6월 12일)

### Fundamental Study on the Cellulose Nanofibril Manufacture from Paper Mulberry Fiber

Ji Young Lee, Hae Min Jo<sup>1</sup>, Kyung Min Kim<sup>1</sup>, Su Ho Kim<sup>1</sup> and Chul Hwan Kim<sup>†</sup>

Received May 15, 2019; Received in revised form June 9, 2019; Accepted June 12, 2019

#### ABSTRACT

Bast fibers, such as mulberry, flax, and hemp, are more durable and stronger than ligno-cellulosic fibers because of their high cellulose content and high crystallinity. Although studies on pulping and fiberization of bast fibers have been undertaken, research on bast fiber industrialization is lacking. A novel grade of the product made using bast fibers should be explored to extend their application in the industry. In this study, a cellulose nanofibril (CNF) was produced using paper mulberry fibers via refining and micro-grinding processes. After micro-grinding, the fiber width, viscosity, particle size, and zeta potential of the CNF samples were measured to evaluate the CNF properties depending on the pass number of fibrillations. Both external and internal fibrillations were observed during the refining process. The fiber width and particle size of the CNFs decreased and the CNF viscosity increased as the pass number of fibrillations in the micro-grinding process increased. The fiber widths of all the CNFs were smaller than 100 nm when the pass number was 8, indicating that paper mulberry fibers could be used as a raw material for the CNF manufacture. However, compared with the CNFs made from lignocellulosic fibers, only mechanical pretreatment was not effective, and a longer fibrillation time was required for the paper mulberry CNF manufacture. Therefore, we conclude that chemical or enzymatic pretreatment is needed prior to CNF refining and micro-grinding to improve the efficiency of paper mulberry CNF manufacture.

**Keywords:** Paper mulberry fiber, bast fiber, cellulose nanofibril, mechanical treatment, grinding

• 경상대학교 환경재료과학과/농업생명과학연구원(Department of Environmental Materials Science/IALS, Gyeongsang National University, Jinju, 52828, Republic of Korea)

1 경상대학교 임산공학과(Department of Forest Products, Gyeongsang National University, Jinju, 52828, Republic of Korea)

† 교신저자(Corresponding Author): E-mail: jameskim@gnu.ac.kr

## 1. 서론

제지산업에서 주원료로 사용하는 셀룰로오스 섬유는 자연환경에서 풍부하게 존재하는 목재 자원에서 얻을 수 있는 천연 바이오매스이다. 최근 세계적으로 환경 문제가 대두되고 석유 기반의 합성 고분자 물질을 천연자원으로 대체 이용하고자 하는 움직임이 커지면서 셀룰로오스와 같이 자연에서 얻을 수 있는 생분해성 바이오매스 활용에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다.<sup>1,2)</sup> 이에 따라 침엽수 및 활엽수와 같은 목질계 셀룰로오스뿐만 아니라 면과 같은 중자 섬유, 인피섬유, 농업부산물 등을 다양한 분야에 이용하기 위해 적용 가능성이 평가되고 있다.<sup>3)</sup> 이들 중 대마, 아마, 저마, 닥나무 등의 인피섬유는 생장 속도가 빠르기 때문에 목재 원료의 부족 현상을 해결하기 위한 대체 원료로 제시되기도 한다.<sup>4,5)</sup>

인피섬유는 식물의 줄기에서 유래하는 섬유로<sup>6)</sup> 표피, 또는 껍질 표면과 안쪽의 목질부 사이에 위치한 섬유 다발 영역을 일컫는다.<sup>7)</sup> 대표적인 인피섬유로는 아마, 황마, 대마 등이 있으며 세포의 길이가 3-50 mm, 폭이 10-80 μm로, 한지의 원료로 사용되는 닥나무, 삼지닥나무 등의 인피섬유도 이에 해당된다.<sup>8)</sup> 닥나무 인피섬유는 목재 섬유보다 셀룰로오스 함량이 높고 결정화도가 높아<sup>9)</sup> 질기고 부식에 저항력이 강한 것으로 알려져 있어 여러 산업에 이용 가능성이 높으나 현재 국내에서는 한지, 닥섬유를 이용한 의복 및 공예품 정도로 분야가 한정되어 그 활용이 다소 부족한 실정이다. 이에 따라 제지분야에서도 닥섬유의 활용 범위를 확대시키기 위한 기초연구가 먼저 진행되어 왔고 인피 분리 공정상의 효율성 증대 방안,<sup>10)</sup> 인피섬유의 펄프화 특성에 대한 연구<sup>11)</sup> 등이 이루어진 바 있다.

본 연구에서는 닥나무 인피섬유를 이용하여 셀룰로오스 나노피브릴(cellulose nanofibril; CNF)을 제조하고 기계적 처리에 따른 닥섬유의 특성 변화를 관찰하였다. 인피섬유의 우수한 섬유 특성과 나노 섬유가 가지는 잠재력이 결합된다면 닥섬유의 활용 가능성이 더욱 광범위해질 것으로 생각된다. 따라서 펄핑이 완료된 닥나무 인피섬유에 기계적 전처리를 가하여 나노화 가능성을 평가하고자 하였고 제조된 CNF의 기본 물성을 측정하여 닥섬유를 이용한 나노셀룰로오스 제조에 대한 기초자료를 마련하고자 하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 공시재료

본 연구에서는 산림바이오소재연구소에서 분양받은 수입산 닥나무 인피섬유를 사용하였다. 알칼리 펄핑 및 표백이 완료된 상태였으며 습식 상태로 냉장 보관하여 사용하였다. 섬유 분석 시 인피섬유와 대조군으로 비교하기 위한 목재 펄프로는 M사에서 분양받은 침엽수 표백 크라프트펄프(SwBKP)와 활엽수 표백크라프트펄프(HwBKP)를 사용하였다. CNF를 제조한 후 SEM 이미지 촬영을 위해 용매치환을 실시하였으며 이때 에틸알콜(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, 95.0%, DAEJUNG, Korea), 아세톤(CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>, 99.9%, Fisher, USA), n-헥산(CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>, 86.18%, Mallinckrodt, UK)을 사용하였다.

### 2.2 실험방법

#### 2.2.1 닥나무 인피섬유의 고해 및 섬유 특성 분석

닥나무 인피섬유의 섬유 특성을 관찰하기 위해 길이 방향 1.5-2.0 cm 수준으로 절단하여 고속 해리기로 사전 해리를 실시하였고 섬유장 측정기(FQA-360, OpTest Equipment Inc., Canada)를 이용하여 섬유장, 섬유폭, 미세분 함량을 측정하였는데 본 측정기는 최대 15 mm 수준까지의 천연섬유와 합성섬유를 분석할 수 있다. 실험실용 벨리비터(Valley beater)를 이용하여 0.8% 농도로 80분간 해리를 진행하였고 이어서 여수도 120 mL CSF 수준까지 고해를 실시하여 그라인딩 시 영김 현상을 방지하고자 하였다. 또한 닥나무 인피섬유의 고해특성을 관찰하기 위해 고해 정도에 따라 채취한 시료를 광학현미경(BX51, OLYMPUS, Japan)을 이용하여 섬유의 이미지 분석을 실시하였다.

#### 2.2.2 셀룰로오스 나노섬유 제조 및 이미지 분석

닥섬유는 목재섬유에 비해 섬유장이 길어 그라인딩 등의 물리적 처리 시 서로 엉기어 1% 이상의 농도로 그라인딩 할 경우 섬유가 뭉치는 현상이 발생하여 그라인더의 가동이 불가능했기 때문에 120 mL CSF로 고해한 지료를 0.7%의 저농도로 희석하여 사용하였다. 그라인딩은 마이크로 그라인더(Super Masscolloider, Masuko Sangyo Co., Ltd., Japan)를 이용하였고 운전조건은 1,500 rpm, 스톤간격 -150 μm에서 최대 10회 통과시켜 CNF를 제조하였다. 제조된 CNF의 나노화 여부를 확인

하기 위하여 이미지 촬영을 통해 섬유폭을 측정하였는데 이때 FE-SEM(JSM-7610F, JEOL, Japan)을 이용하였고 시료 제작 시 안정적으로 섬유를 관찰하기 위하여 에틸알콜, 아세톤, n-헥산 순서로 용매치환을 실시하였다.

### 2.2.3 셀룰로오스 나노섬유의 주요 특성 평가

고해 후 마이크로 그라인딩 처리횟수별 닥섬유의 나노화 수준을 알아보기 위해 그라인더를 6, 8, 10회 통과한 셀룰로오스 나노섬유를 채취하여 주요 특성을 평가하였다. 저전단점도계(DV-IP, Brookfield Engineering Laboratories, USA)를 이용하여 23℃, 60 rpm 조건에서 점도를 측정하였고 입도(average particle size)는 입도분석기(1090LD, Cilas, France)를 이용하였으며 제타전위(zeta-potential)는 제타전위 분석기(Nano ZS, Malvern, UK)를 이용하여 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 닥나무 인피섬유 펄프의 특성 평가

먼저 닥나무 인피섬유의 자체 섬유 특성을 분석하기 위해 고속 헤리기로 헤리한 닥섬유의 미세분 함량과 섬유장 및 섬유폭을 측정하였고 그 결과를 Figs. 1-3에 나타내었다. 목질계 섬유와 비교하기 위해 SwBKP와 HwBKP의 실험 결과와 함께 나타낸 결과, 닥나무 인피섬유의 섬유장은 침엽수보다 길게, 섬유폭은 활엽수와 유사한 것으로 나타났으며 이러한 결과로 보아 닥나무 섬유는 목재 섬유에 비해 길고 좁은 형태를 띠고 있는 것

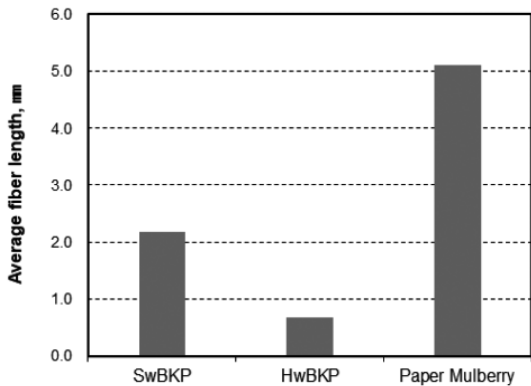


Fig. 1. Average fiber length of wood pulps and paper mulberry fiber.

으로 판단된다. 미세분 함량을 측정된 결과 활엽수보다는 낮고 침엽수보다는 약간 높은 수준을 나타냈다. 닥나무의 경우 섬유 이외의 도관 요소 및 유세포를 포함하는 활엽수와는 달리 대부분이 인피섬유로 구성되어 있기 때문에 이와 같은 결과를 나타낸 것으로 판단된다.

닥나무 인피섬유의 고해 특성을 알아보기 위하여 고해 수준에 따른 샘플을 채취하였고 이 때 여수도는 390, 280, 120 mL CSF 수준으로 하였다. 광학현미경으로 닥섬유를 관찰한 결과를 Figs. 4-7에 나타냈으며 전체적인 형태로는 목재 펄프에 비하여 좁고 긴 섬유형태를 지니면서 매끈한 모양을 나타냈다. 또한 목재 섬유와는 다른 닥나무 인피섬유의 형태적 특징을 나타냈는데 그림에 표시한 화살표 부분과 같이 섬유에 마디가 존재하는 것을 확인할 수 있고 섬유를 둘러싸는 투명한 막이 관찰되었다. 이 투명한 막은 팽윤한 일차벽으로<sup>12)</sup> 고해가 진행됨에

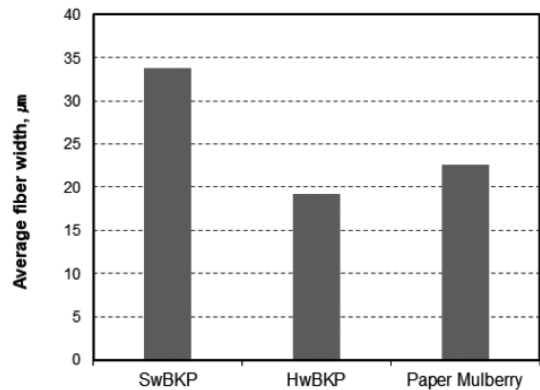


Fig. 2. Average fiber width of wood pulps and paper mulberry fiber.

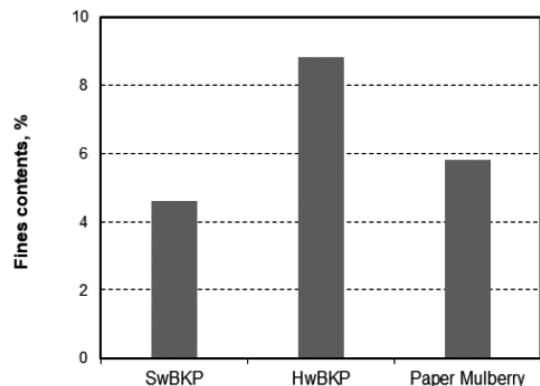


Fig. 3. Fines contents of wood pulps and paper mulberry fiber.

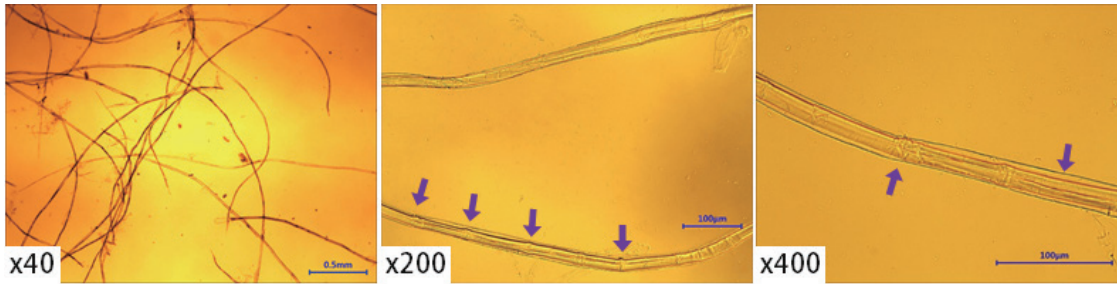


Fig. 4. Microscopic images of paper mulberry fibers disintergrated by a laboratory disintegrator and valley beater.

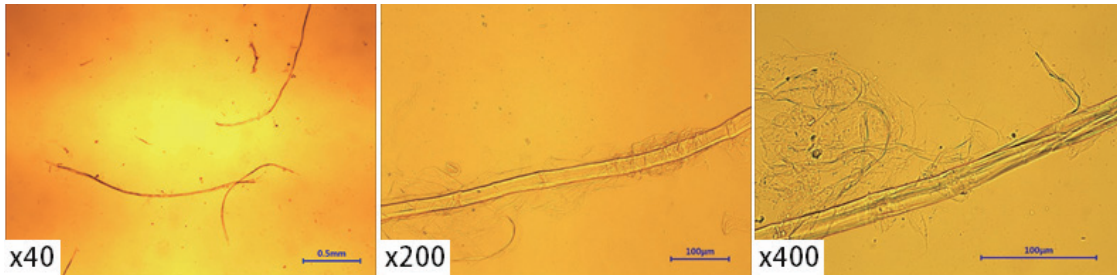


Fig. 5. Microscopic images of paper mulberry fibers refined by a valley beater (390 mL CSF).

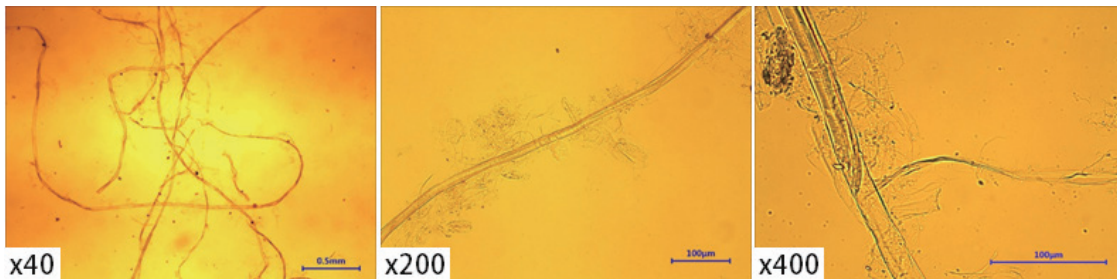


Fig. 6. Microscopic images of paper mulberry fibers refined by a valley beater (280 mL CSF).

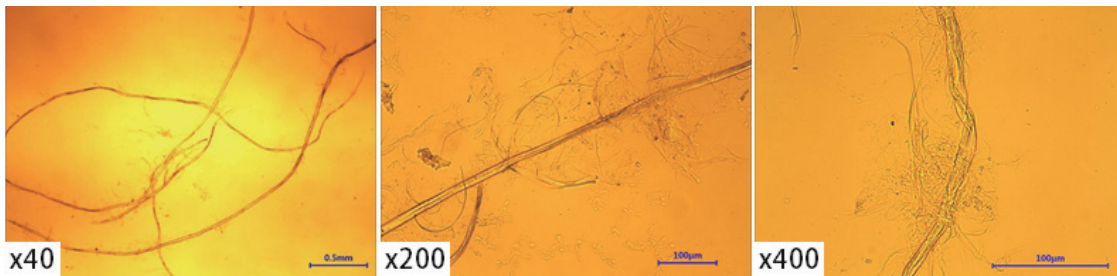


Fig. 7. Microscopic images of paper mulberry fibers refined by a valley beater (120 mL CSF).



따라 길게 벗겨져 쉽게 절단되지 않고 가지처럼 뻗어 있는 모양을 나타냈으며 섬유를 휘감는 형태도 나타났다. 이러한 특성은 섬유 간 결합을 용이하게 하여 고해로 인한 강도 향상에는 유리하다고 판단되나 충분한 분산을 유도하지 않으면 엉키는 성질에 의해 지함이 나빠지는 부정적인 요인으로 작용할 것으로 사료된다.

### 3.2 닥나무 인피섬유로 제조한 CNF의 특성 평가

닥나무 인피섬유 펄프로 제조한 CNF의 나노화 여부를 확인하기 위하여 SEM 이미지를 촬영하고 섬유폭을 측정 한 결과를 Figs. 8-9에 나타냈다. 패스횟수가 8 이상에서 나노 사이즈의 섬유폭을 나타냈고 패스횟수가 증가하면서 점차 섬유폭이 균일해지는 경향을 확인할 수 있었다. CNF로 제조된 슬러리의 특성 평가를 위해 저전단점도, 입도, 제타포텐셜을 측정하였고 그 결과를 Figs. 10-12에

도시하였다. 저전단점도와 입도의 경우 닥섬유 펄프의 엉김 현상을 방지하기 위해 농도 0.7%의 저농도로 물계 분산시켜 그라인딩을 진행하였기 때문에 1% 농도의 목재 펄프로 제조한 CNF와 절대적 수치로 비교하기에는 다소 어렵다고 판단하였으며 섬유의 나노화로 인하여 변화하는 특성 중 하나로서 평가하고자 하였다. 그라인더 처리횟수가 증가함에 따라 점도는 상승하였는데 이는 섬유의 절단과 피브릴화가 발생하고 외부로 드러나는 피브릴의 수가 증가하면서 비표면적이 커져 점도가 향상되는 것으로 판단된다. 입도를 측정 한 결과 그라인더 처리횟수에 따라 입도가 감소하였고 섬유폭 측정 결과와 같이 감소폭이 줄어들어 점차 균일한 크기의 CNF가 제조되는 것을 확인하였다. 닥나무 CNF의 제타포텐셜을 측정 한 결과 패스횟수가 증가함에 따라 음의 값으로 소폭 증가하였으나 일반적으로 목질계 펄프로 제조한 CNF의 제타 전위가 -20 mV 이하인 것과 비교하면<sup>13-15)</sup> 다소 높은 제타 전위를

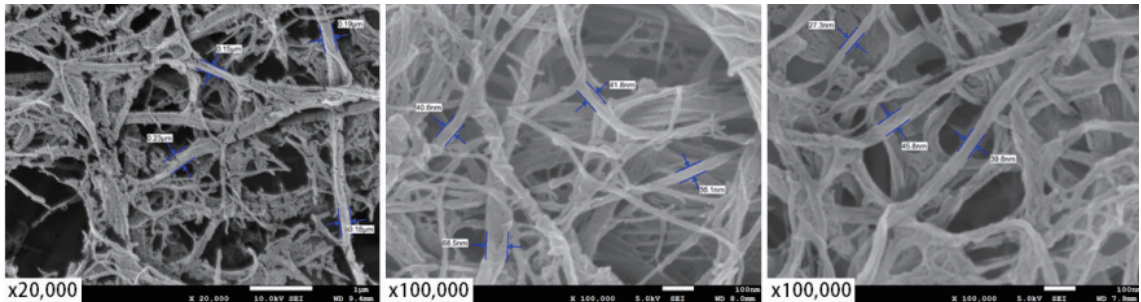


Fig. 8. SEM images of cellulose nanofibrils made from paper mulberry fiber at 120 mL CSF (left: pass number 6, mid: pass number 8, right: pass number 10).

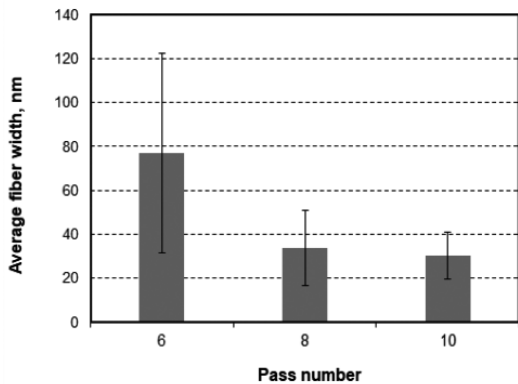


Fig. 9. Average fiber width of cellulose nanofibrils made from paper mulberry fiber as a function of pass number.

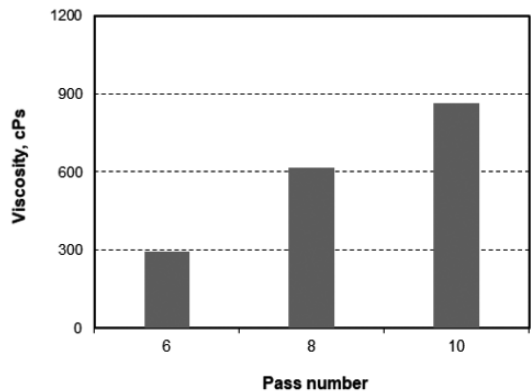


Fig. 10. Viscosity of cellulose nanofibrils made from paper mulberry fiber as a function of pass number.

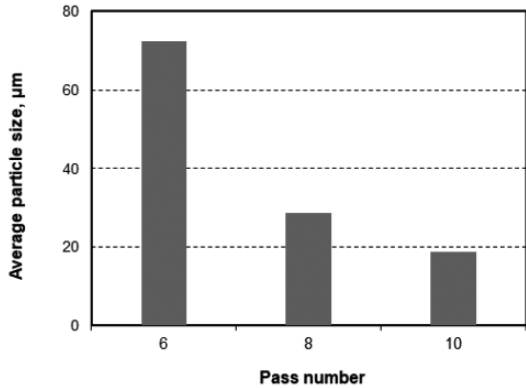


Fig. 11. Average particle size of cellulose nanofibrils made from paper mulberry fiber as a function of pass number.

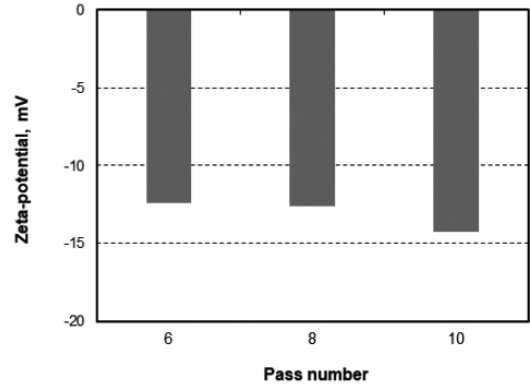


Fig. 12. Zeta potential of cellulose nanofibrils made from paper mulberry fiber as a function of pass number.

나타냈다. 이는 목질계 섬유와는 다른 화학 조성에서 기인한 것으로 펄프에 음전하를 부여하는 glucuronoxylan을<sup>16)</sup> 포함한 헤미셀룰로오스의 함량이 낮기<sup>17)</sup> 때문인 것으로 사료된다.

추가 연구가 필요할 것으로 사료되며 효소 또는 화학적 전처리를 복합적으로 적용한다면 효율적인 닥나무 인피 섬유의 CNF 제조가 가능할 것으로 판단된다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 닥나무 인피섬유의 활용 방안 탐색을 위한 기초연구로 닥나무 인피섬유에 기계적 처리를 가하여 나노화를 유도하였고 이에 따른 섬유 특성을 분석하였다. 닥나무 인피섬유를 일정 길이로 절단하여 사전 해리 및 고해한 다음 여수도 수준에 따른 섬유를 수집하여 그 특성을 분석하였다. 이어서 마이크로 그래인더를 이용하여 최대 10 패스까지 통과시켜 CNF를 제조하였고 기본 물성을 측정하였다.

닥나무 인피섬유는 고해가 진행됨에 따라 두꺼운 일차벽이 길게 벗겨져 섬유 간 높은 결합을 이루어 영기는 양상을 나타냈다. 이에 따라서 그래인더 이용 시 0.7% 이하의 저농도 수준으로 희석하여야 가동이 가능하였으나 패스횟수가 증가함에 따라 점도가 상승하고 입도가 감소하여 피브릴화의 진행을 확인할 수 있었고 패스횟수 8 이후에서 나노 사이즈의 섬유폭을 나타내어 기계적 방법으로 CNF의 제조가 가능한 것을 확인하였다. 다만 마이크로 그래인더를 이용하기 위해서 장시간의 사전 해리 및 고해 전처리가 필요하고 저농도에서 나노화가 이루어져야 한다는 한계점이 존재하므로 이를 극복하기 위한

#### 사사

이 논문은 농림축산식품부의 재원으로 농림식품기술기획평가원의 농생명산업기술개발사업의 지원을 받아 수행된 연구임(118040-3).

#### Literature Cited

1. Neda, N., Redelf, K., Alireza, K., and Markus, E., Comparative properties of bagasse, canola and hemp particle boards, *European Journal of Wood and Wood Products* 68(3):323-327 (2010).
2. Mihai, B., Valentina-O, R., Roxana, H. and Gabriel, P., Wheat nutrition bioeconomic approach, using substituting models of synthetic with natural nitrogen, *Agriculture and Agricultural Science Procedia* 10(1):519-524 (2016).
3. Zengyi, W., Xiuying, Q. and Kang, Sun., Rice straw cellulose nanofibrils reinforced poly (vinyl alcohol) composite films, *Carbohydrate Polymers* 197(1):442-450 (2018).

4. Farhad, Z., Jalal, S., and Najme, Z., Multi stage peroxide and activated peroxide bleaching of kenaf bast pulp, *Carbohydrate Polymers* 92(2):976–981 (2013).
5. Alireza, A., Pulp and paper from kenaf bast fibers, *Fibers and Polymers* 7(1):26–29 (2006).
6. Ansell, M. P. and Mwaikambo, L. Y., *Handbook of Textile Fibre Structure*, Eichhorn, S. J., Hearle, J. W. S., Jaffe, M. and Kikutani, T. (eds.), Vol. 2, Woodhead Publishing, Cambridge, UK, pp. 62–94 (2009).
7. Desai, A. N. and Kant, R., *Geotextiles from Design to Applications*, Koerner, R. M. (ed.), Woodhead Publishing, Cambridge, UK, pp. 61–87 (2016).
8. Hwang, B. H., Yoon, B. H., Jo, N. S., and Lee, J. Y., *Wood Chemistry*, Ch. 2, Sunjin Press, Goyang, Korea, pp. 30–31 (2005).
9. Madsen, B. and Gamstedt, E. K., Wood versus plant fibers: Similarities and differences in composite applications, *Advances in Materials Science and Engineering*, 2013(2):1–14 (2013).
10. Choi, S. H., Kwon, O. H., and Kim, H. C., Study on process conditions for automatic debarking and xylem separator for paper mulberry, *Journal of Korea TAPPI* 45(3):36–44 (2013).
11. Park, J. J., Choi, K. H., and Cho, B. U., Evaluation of low-temperature cooking of paper mulberry bast fiber with potassium based cooking chemicals, *Journal of Korea TAPPI* 49(3):35–40 (2017).
12. Marja, S. and Ilvessalo, P., *Fiber Atlas: Identification of Papermaking Fibers*, Springer, Germany, p. 338 (1995).
13. Rim, B., Ayman, B. M., Albert, M., and Sami, B., CNFs from twin screw extrusion and high pressure homogenization, *Carbohydrate Polymers* 195:321–328 (2018).
14. Langming, B., Yatao, L., An, D., Nanqi, R., Guibai, L., and Heng L., Surface coating of UF membranes to improve antifouling properties: A comparison study between cellulose nanocrystals (CNCs) and cellulose nanofibrils (CNFs), *Chemosphere* 217:76–84 (2019).
15. Sim, K. J., Youn, H. J., and Jo, Y. H., Surface modification of cellulose nanofibrils by carboxymethylation and TEMPO-mediated oxidation, *Journal of Korea TAPPI* 47(2):42–52 (2015).
16. Lee, H. L., Lee, B. J., Shin, D. S., Seo, Y. B., Lim, K. P., Won, J. M., and Sohn, C. M., Wood fiber and pulp properties, In *Papermaking Science*, Ch. 2, Gwangil Press, Suwon, Korea, pp. 20–24 (1996).
17. Seo, J. H. and Kim, H. J., Component analysis of paper mulberry bark for the automation of bark peeling process, *Journal of Korea TAPPI* 43(1):74–82 (2011).