

# 형광 셀룰로오스 나노피브릴의 내침 적용에 따른 종이에서의 분포도 평가

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

접수일(2019년 5월 17일), 수정일(2019년 6월 10일), 채택일(2019년 6월 12일)

## Evaluation of the Distribution of Fluorescent Cellulose Nanofibrils in Paper

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

Received May 17, 2019; Received in revised form June 10, 2019; Accepted June 12, 2019

### ABSTRACT

Many researchers have reported that cellulose nanofibrils (CNFs) are an effective paper strength enhancer. However, due to their high viscosity, the dispersibility of CNFs in pulp stock is low unless appropriate measures are taken. Such low dispersibility results in a decreased paper strength due to the uneven distribution of the fibers in the sheet. Therefore, the first step for the effective use of CNFs as strength enhancer is the development of an analytical method to evaluate the distribution of CNFs in paper products. In this study, we prepared fluorescent CNFs (F-CNFs) using a di-sulfonic fluorescent whitening agent (D-FWA). The CNFs were produced from bleached hardwood kraft pulp via refining and micro-grinding processes. Then, F-CNFs were obtained by D-FWA adsorption. The D-FWA dosage was determined by measuring the unadsorbed D-FWA in the supernatant of a CNF slurry. After the adsorption process, handsheets were made by adding the F-CNFs to stock made from both softwood and hardwood bleached kraft pulps. The CIE whiteness, ISO brightness, and fluorescence index of the sheets were measured, and the distribution of the F-CNFs in the sheets was observed using a confocal laser microscope (CLSM). According to the D-FWA adsorption curve, its dosage for manufacturing the F-CNFs was 0.5% using oven-dried CNFs. Then, as the F-CNF dosage increased, the CIE whiteness and ISO brightness of the sheets increased, indicating that the amount of retained F-CNFs in the sheets also increased. Additionally, the distribution of F-CNFs in the sheets was observed using CLSM images obtained under a UV irradiation. Based on the results, we concluded that F-CNFs can be effectively used to analyze the distribution

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

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

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

of CNFs in paper products.

**Keywords:** *Fluorescent cellulose nanofibril, fluorescent whitening agent, paper strength enhancer, analytical method, distribution*

## 1. 서론

셀룰로오스는 목질계와 비목질계 바이오매스 자원의 주요 구성성분으로 재생 가능하고 생분해성과 친환경성을 가지는 천연물질이다.<sup>1,2)</sup> 이러한 셀룰로오스 섬유를 이용하여 물리적, 화학적, 생물학적 전처리와 기계적 분쇄 과정을 통해 나노 수준으로 제조되는 소재를 셀룰로오스 나노피브릴(cellulose nanofibril, CNF)이라 한다. 이 나노소재는 섬유폭이 100 nm 이하로 제조되며 큰 종횡비와 비표면적을 가지고 높은 강도적 특성과 열적 안정성을 가지고 있으므로 다양한 복합재 제조에 사용될 수 있다.<sup>3-5)</sup> 특히 CNF는 셀룰로오스 섬유를 기반으로 제조되기 때문에 셀룰로오스와 같이 지구상에 자원이 풍부하고 재생 가능하며 생분해성을 가지므로 많은 분야에서 활발하게 사용될 수 있는 차세대 소재로 각광을 받고 있다.<sup>6)</sup>

복합재 분야, 펄프제지 분야, 의료 분야, 포장재 분야 등<sup>7,8)</sup>을 포함하는 다양한 산업분야에서 CNF를 활용하기 위한 연구들이 진행되고 있다. 특히 펄프제지 분야에서 CNF의 장점들을 활용하기 위해 다양한 연구들이 진행되고 있는데 그중에서도 강도향상 효과가 탁월하기 때문에 고강도, 고내구성이 요구되는 특수지의 지력증강제로서 활용하고자 하는 연구가 이루어진 바 있다.<sup>3,9)</sup> 또한 낮은 산소 및 수분 투과성이 요구되는 포장용지의 배리어 코팅제로 활용에 대한 연구결과들이 활발하게 보고되고 있다.<sup>10,11)</sup> 그런데 CNF가 지력증강제로 활용되기 위해서는 CNF의 고점도에 따른 지료의 탈수성 저하 및 지료 내 분산성 악화에 따른 CNF의 불균일한 분포를 개선해야 할 것으로 판단된다. CNF 적용에 따른 탈수성에 대한 연구 결과는 다수 발표되었으나<sup>12,13)</sup> 종이 내에 CNF의 분포에 대한 연구는 거의 보고되지 않았는데 이는 CNF의 분포를 분석할 수 있는 기법이 부재하기 때문이다.

Ding 등<sup>14)</sup>은 CNF의 분포를 분석하기 위해 CNF에 형광 관능기 도입을 시도하였고 형광현미경을 통해 그 분포를 분석할 수 있었다. 그러나 형광 관능기의 도입을 위해서는

유해한 약품을 사용하여야 하고 반응시간이 많이 소비되는 단점이 있다.

이러한 문제점을 해결하기 위해 본 연구에서는 제지용 형광증백제 중 내침용으로 사용되는 다이타입 형광증백제를 이용하여 형광방사가 가능한 CNF를 제조하고자 하였다. 다이타입 형광증백제를 CNF에 흡착시킨 후 원심 분리하여 형광증백제가 흡착된 CNF를 채취한 뒤 지료에 투입하여 형광 CNF가 투입된 종이를 제조하였다. 조습 처리 이후 분광광도계를 이용하여 백감도, 백색도, 형광 지수를 측정하였으며 공초점현미경을 이용하여 CNF가 종이에 분포하고 있는 모습을 내침된 형광 CNF를 통해 육안으로 확인하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 공시재료

본 연구에서는 셀룰로오스 나노피브릴(CNF) 제조 및 내침 수조지 제작을 위하여 M사에서 제공받은 활엽수 표백 크라프트 펄프(HwBKP)와 침엽수 표백 크라프트 펄프(SwBKP)를 사용하였다. 형광증백제가 흡착된 F-CNF(fluorescent Cellulose nanofibril) 제조를 위해 M사에서 액상으로 분양받은 농도 35%의 내침용 다이타입 형광증백제(D-FWA)를 사용하였다.

### 2.2 실험방법

#### 2.2.1 CNF 제조

본 실험에서는 HwBKP를 이용하여 CNF를 제조하였다.<sup>12)</sup> HwBKP 자체는 섬유장이 길어 바로 그라인딩 하기에 적합하지 않으므로 실험실용 벨리비터(Valley beater)를 이용하여 450 mL CSF 수준으로 고해를 실시하였다. 고해한 펄프를 1% 농도로 희석한 후 마이크로 그라인더(Super Masscolloider, Masuko Sangyo Co., Ltd., Japan)를 이용하여 운전속도 1,500 rpm, 스톤간격

-150 μm 조건에서 패스횟수가 5회와 9회인 두 조건의 CNF를 제조하였다.

### 2.2.2 CNF의 기본 물성 평가 측정 방법

CNF의 기본 물성을 측정하기 위해 저전단점도계 (DV-IP, Brookfield Engineering Laboratories, USA)를 이용하여 농도 1%, 23℃, 60 rpm 조건에서 점도를 측정하였고, 입도 분석기(1090LD, CILAS, France)를 이용하여 평균입도를 측정하였으며, FE-SEM (JSM-7610F, JEOL, Japan)으로 섬유 이미지를 촬영하여 섬유폭을 측정하였다. FE-SEM 측정에서 앞서 에틸알코올과 n-헥산 순서로 용매치환을 하였으며, 건조 시 측정용 시트에 섬유가 고르게 분포될 수 있도록 진공여과장치를 이용하여 제조하였다.

### 2.2.3 형광 CNF(F-CNF) 제조 방법 및 형광증백제 흡착 평가

F-CNF를 제조하기 위하여 미처리 CNF를 0.5% 농도로 희석하였다. 형광 투입량에 따른 형광흡착 양상을 알아보기 위하여 희석한 CNF 슬러리에 D-FWA를 0.1%로 희석하여 전건 CNF 대비 0.01%, 0.50%, 0.70%, 1.00% 조건으로 투입 후 600 rpm 조건에서 30분 동안 교반시켰다. 이후 원심분리기(LaboGene 1248, Gyrozen Co., Ltd., Korea)를 이용하여 3,000 G 조건에서 60분 동안 작동시킨 후 침전된 CNF를 F-CNF로 수집하였고 상등액을 채취하여 미흡착된 D-FWA를 분석하였다. 침전된 CNF는 증류수를 이용하여 1%로 희석시킨 F-CNF를 제조하였고 형광광도계(FP-8200, Jasco, Japan)를 사용하여 상등액의 형광방사를 측정하였으며 미흡착된 D-FWA를 정성적으로 분석하였다. 이때 형광방사는 excitation 파장은 370 nm, emission 파장은 440 nm에서 측정하였다.

### 2.2.4 F-CNF를 함유하는 수초지의 제조 방법

실험실용 벨리비터를 이용하여 HwBKP와 SwBKP를 여수도 450 mL CSF 수준으로 고해를 실시하였다. 고해가

완료된 HwBKP와 SwBKP를 8:2의 비율로 혼합한 후 최종 농도를 0.7%로 조절하여 지료를 준비하였다. F-CNF는 전건 펄프 대비 1%, 3%, 5% 조건으로 투입하여 600 rpm 조건에서 5분간 교반한 뒤 평량 90±5 g/m<sup>2</sup>의 수초지를 제작하였다.

### 2.2.5 수초지의 광학 특성 및 F-CNF의 분포 분석 방법

수초지에 잔류하는 F-CNF를 정성적으로 분석하기 위해 분광광도계(Elrepho spectrophotometer, L&W, Sweden)를 사용하여 광학적 특성을 평가하였다. 측정 항목으로는 백감도(CIE whiteness), 백색도(ISO-brightness), 형광지수(fluorescence index)를 측정하였는데 형광지수는 D65 광원에서 자외선 유무에 따른 백감도 차를 통해 측정된 수치를 사용하였다. 각 항목의 측정 조건을 Table 1에 표시하였다.

이후 수초지 내 F-CNF의 분포를 육안으로 확인하기 위해서 형광방사를 촬영할 수 있는 공초점현미경(Confocal Laser Scanning Microscope(CLSM), FV1000, Olympus, USA)을 사용하였으며 관찰 배율은 100배, 광원으로는 DAPI의 405 nm 라인을 사용한 조건에서 촬영하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 CNF의 주요 물성 측정 결과

본 연구에서는 HwBKP를 원료로 그라인더 처리횟수에 따라 달리 제조된 CNF의 주요 물성 변화를 분석하였다. Fig. 1에는 저전단점도를 나타냈는데 그라인더 처리횟수가

Table 2. Average fiber width of CNFs depending on the pass number of micro-grinding

Width (nm)	Pass number 5	Pass number 9
Average	71.1	59.8
Standard deviation	13.6	12.1

Table 1. Measurement conditions for optical properties and fluorescence index

Optical properties	CIE whiteness	ISO brightness	Fluorescence index
Light source	D65	C	CIE whiteness under D65

높을수록 점도가 향상되는 결과를 나타냈고, Fig. 2에는 평균입도를 나타냈으며 그래인더 처리횟수가 증가할수록 평균입도는 감소하였다. 섬유폭을 측정하기 위해 FE-SEM 이미지를 촬영하여 Fig. 3에 도시하였고 이들 이미지를 이용하여 화상 분석을 통해 Table 2와 같이 그래인더 처리횟수에 따른 CNF의 섬유폭 변화를 측정하였으며 CNF가 100 nm 이하의 섬유 폭의 크기를 지니는 것을 확인하여 나노화가 되었다는 것을 확인하였다.

### 3.2 형광광도계를 이용한 형광 투입조건 분석

형광증백제(D-FWA)를 CNF에 투입한 뒤 30분간 교반하고 원심분리기를 작동시킨 후 채취한 상등액의 형광광

도계로 분석한 결과를 Fig. 4에 나타냈다. 초기투입 수준에서는 상등액의 형광방사가 크게 나타나지 않았고 이는 투입된 D-FWA가 모두 CNF에 흡착되었기 때문이라고 판단된다. 그러나 D-FWA의 투입량이 증가함에 따라 상등액의 형광방사가 급격히 증가하는 경향을 나타냈다. D-FWA의 투입량과 상등액의 형광방사 간 상관관계를 분석해 보면 지수함수로 높은 상관관계를 보여주었다. 지수함수를 근거로 판단해 보면 약 0.5-0.6% 투입 수준에서 CNF에 미흡착된 D-FWA의 함량이 급격히 증가하는 경향을 나타냈기 때문에 본 연구에서는 F-CNF를 제조할 때 D-FWA의 투입량을 전건 CNF 대비 0.5%로 선정하였다.

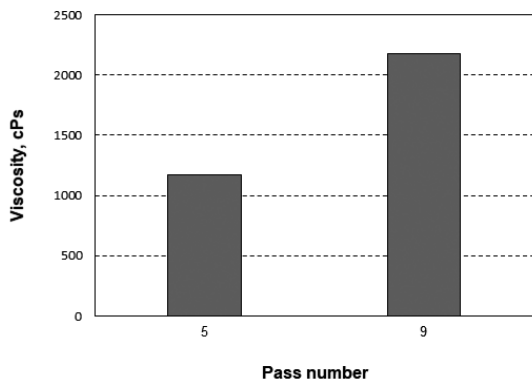


Fig. 1. Viscosity of CNFs made from HwBKP depending on the pass number of micro-grinding.

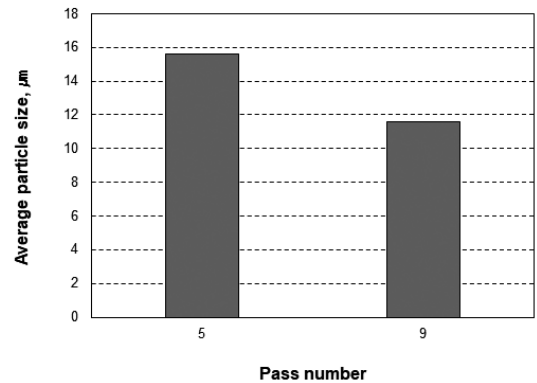


Fig. 2. Average particle size of CNFs made from HwBKP depending on the pass number of micro-grinding.

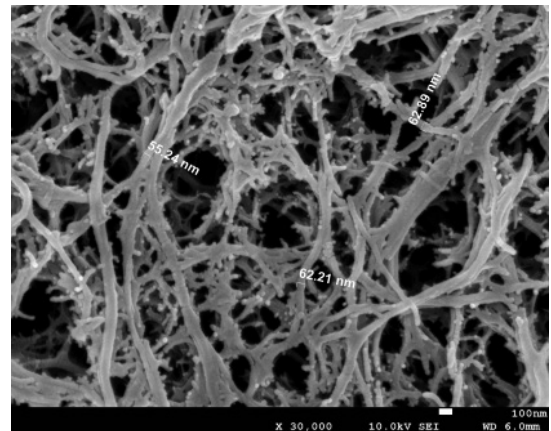
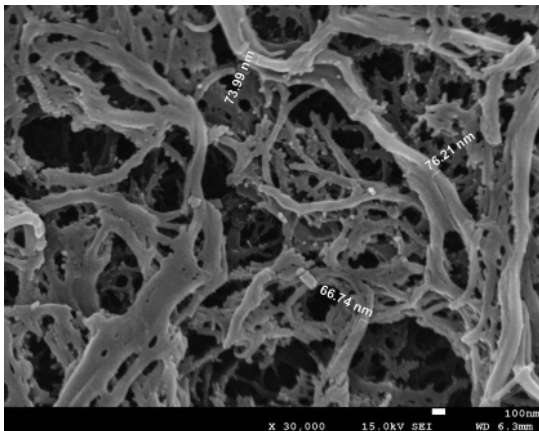


Fig. 3. FE-SEM images of CNFs depending on the pass number of micro-grinding (left: pass number 5, right: pass number 9).

### 3.3 F-CNF를 내침한 수초지의 광학적 특성

내침용 형광증백제인 D-FWA가 흡착된 F-CNF의 농도를 1%로 조절한 후 지료의 전건 무게 대비 1%, 3%, 5%로 투입하여 수초한 종이의 백감도와 백색도를 Figs. 5-6에 나타냈다. F-CNF의 투입량이 증가함에 따라 백감도와 백색도가 증가함을 확인하였고 형광지수 또한 Fig. 7에 나타낸 바와 같이 증가하지만 패스횟수 5회인 F-CNF를 내침한 종이에 비해 패스횟수 9회인 F-CNF를 내침한 종이의 광학적 특성이 다소 낮은 것으로 나타났는데 이는 수초과정에서 패스횟수 5회인 F-CNF 보다 패스횟수 9회인 F-CNF가 보류가 잘되지 않은 것으로 사료된다. 이러한 광학적 특성을 보아 제조된 F-CNF를 수초지에 내침처리하였을 때 CNF의 형광방사에 의해 수초지의 광학적 특성이 향상되는 장점을 확

인하였고 형광지수 분석을 통해 내침처리되는 CNF의 보류도를 간접적으로 평가할 수 있는 것으로 판단된다. 따라서 F-CNF는 CNF의 내침처리에 효과적인 방안 중에 하나인 것으로 사료된다.

### 3.4 F-CNF를 내침을 통한 종이 내부의 CNF 분포 평가

수초지 내부에 F-CNF의 분포를 육안으로 분석하기 위해 비파괴적 형광 분석법인 공초점현미경을 이용하여 F-CNF를 각각 1%, 3%, 5% 투입한 종이의 형광 분포를 촬영하였고 이를 Fig. 8에 도시하였다. CLSM 촬영 결과 내침한 F-CNF의 비율이 증가할수록 형광의 분포가 확연히 나타났으며 이를 통해 종이 내부에서 CNF가 분포하고 있는 모습을 육안으로 확인할 수 있었다. F-CNF가

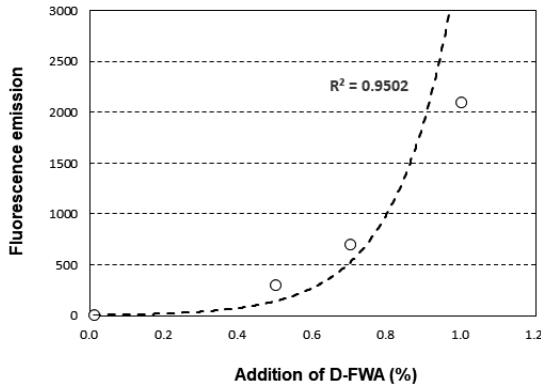


Fig. 4. Fluorescence emission of supernatants after the adsorption of D-FWA on CNFs.

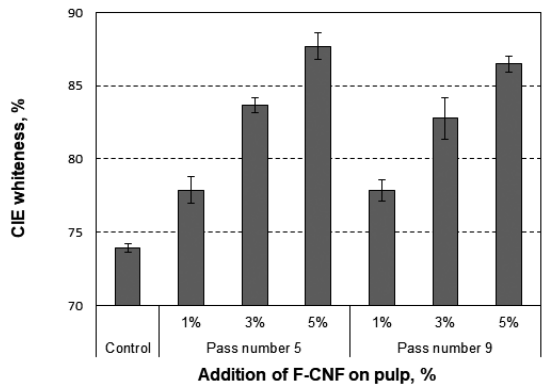


Fig. 5. Effect of F-CNFs on the CIE whiteness of the sheets.

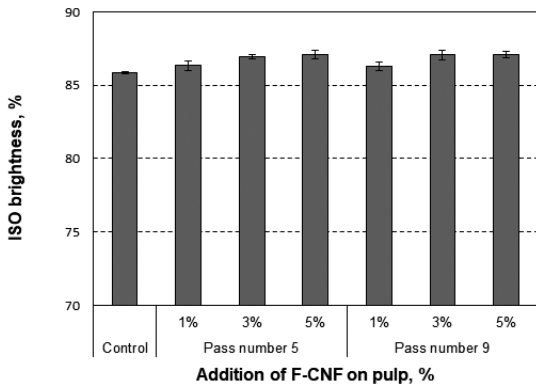


Fig. 6. Effect of F-CNFs on the ISO brightness of the sheets.

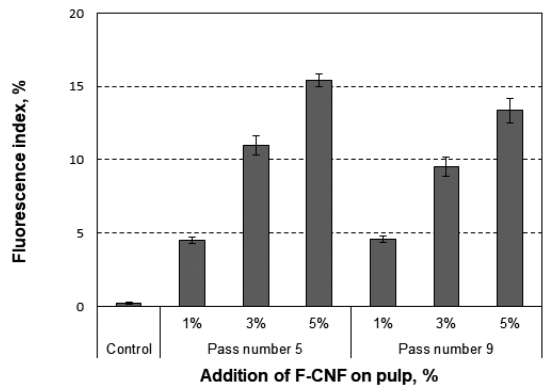


Fig. 7. Effect of F-CNFs on the fluorescence index of the sheets.

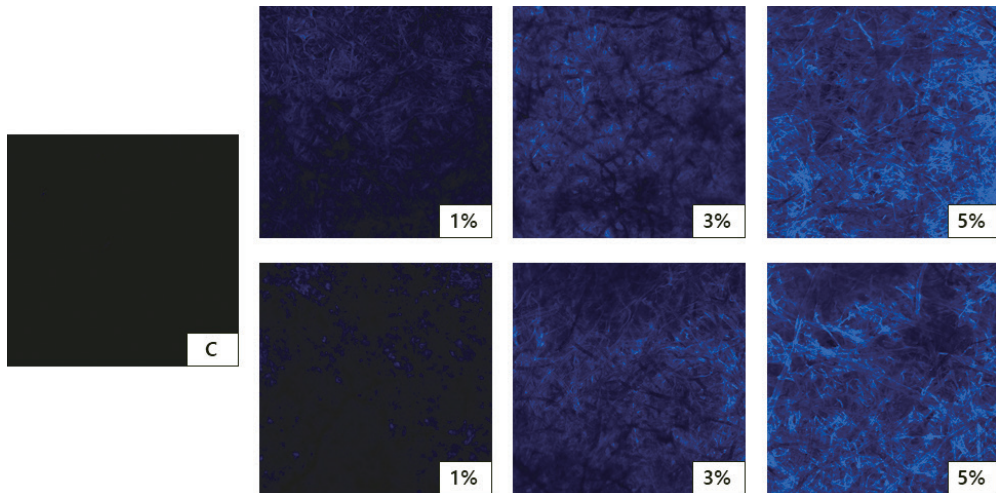


Fig. 8. CLSM images of handsheets containing no CNF (control), F-CNFs at the pass number 5 (top) and 9 (bottom).

투입되지 않은 종이는 형광방사가 관찰되지 않았고 투입량이 1%에서 5%로 증가함에 따라 형광방사의 분포가 명확하게 확인되었다. 또한 앞선 형광지수 분석과 동일하게 패스횟수 5회 F-CNF의 경우 9회에 비해 형광방사가 더 명확하게 확인되었다. 따라서 형광증백제로 처리된 F-CNF를 활용한다면 내첨처리에 따른 CNF의 분포를 효율적으로 분석할 수 있을 것으로 판단된다.

수를 분석해 보면 F-CNF의 보류경향을 간접적으로 분석할 수 있었다. 수초지의 CLSM 이미지를 촬영한 후 이를 분석해 보면 형광방사 효과에 따라 CNF의 분포를 육안으로 확인할 수 있었다.

이러한 결과들로 볼 때 제지용 형광증백제를 이용하여 제조된 형광 CNF를 이용한 분석법은 내첨된 CNF의 분포를 육안으로 분석할 수 있는 효율적인 비파괴 분석법인 것으로 판단된다.

## 4. 결론

본 연구에서는 CNF와 D-FWA를 이용하여 형광방사 CNF(F-CNF)를 제조한 뒤 CNF의 내첨적용 시 종이 내 CNF의 분포를 분석할 수 있는 분석방법을 개발하고자 하였다. 이를 위해 HwBKP로 제조된 CNF에 D-FWA를 흡착시켜 F-CNF를 제조하였고 이를 투입하여 실험실적으로 수초지를 제조하여 백감도, 백색도, 형광지수를 측정하였으며 공초점현미경(CLSM)을 이용하여 F-CNF의 형광방사에 따른 종이 내 CNF의 분포를 분석하였다.

D-FWA 투입에 따른 CNF의 상등액에 존재하는 미흡착된 D-FWA의 형광방사를 측정된 결과 0.5% 투입 수준으로 D-FWA를 투입하여 F-CNF를 제조하는 것이 가장 효과적이었다. 제조된 F-CNF를 투입하여 제조된 수초지의 백감도와 백색도를 측정된 결과 F-CNF의 함량이 증가함에 따라 광학적 특성을 향상되었다. 또한 형광지

## 사 사

이 논문은 2016년도 산업통상자원부 및 산업기술평가관리원(KEIT) 산업기술혁신산업(글로벌전문기술개발사업(섬유생활스트림))의 지원에 의한 연구임(과제번호 10067241).

## Literature Cited

1. Nechyporchuk, O., Belgacem, M. N., and Bras, J., Production of cellulose nanofibrils: A review of recent advances, *Industrial Crops and Products* 93:2-25 (2016).
2. Abdul Khalil, H. P. S., Davoudpour, Y., Nazrul

- Islam, Md., Mustapha, A., Sudesh, K., Dungan, R., and Jawaid, M., Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical process: A review, *Carbohydrate Polymers* 99(1):649–665 (2014).
3. Lee, J. Y., Kim, C. H., Park, T. U., Jo, H. M., and Kim, K. M., Evaluation of the drainage and the strength of specialty paper made with cellulose nanofibrills originated from cotton fibers, *Journal of Korea TAPPI* 50(2):68–76 (2018).
  4. Sehaqui, H., Mautner, A., Perez de Larraya, U., Pfenninger, N., Tingaut, P., and Zimmermann, T., Cationic cellulose nanofibers from waste pulp residues and their nitrate, fluoride, sulphate and phosphate adsorption properties, *Carbohydrate Polymers* 135:334–340 (2016).
  5. Park, H. J., Lee, J. G., Park, H. T., Lee, S. H., and Youn, H. J., Preliminary study on effect of addition of cellulose nanofibrils on impregnation of polyvinyl alcohol into paper, *Journal of Korea TAPPI* 49(4):97–103 (2017).
  6. Missom, K., Belgacem, M. N., and Bras, J., Nanofibrillated cellulose surface modification: A review, *Materials* 6(5):1745–1766 (2013).
  7. Amita, S., Manisha, T., Munna, B., Tamal, M., and Saswata, G., Commercial application of cellulose nano composites – A review, *Biotechnology Reports* 21:e00316 (2019).
  8. Li, F., Erica, M., and Luciano, P., The potential of nanocellulose in the packaging field: A review, *Packaging Technology and Science* 28(6):475–508 (2015).
  9. Kim, K. M., Lee, J. Y., Kim, C. H., Park, T. U., and Jo, H. M., Effect of the wet-end addition of cationic cellulose nanofibril on paper strength, *Journal of Korea TAPPI* 50(2):29–35 (2018).
  10. Aulin, C., Gällstedt, M., and Lindström, T., Oxygen and oil barrier properties of micro-fibrillated cellulose films and coatings, *Cellulose* 17(3):559–574 (2010).
  11. Lee, J. Y., Jo, H. M., Park, T. U., Kim, K. M., and Kim, C. H., Fundamental study on barrier coating of paper with nano-cellulose, *Journal of Korea TAPPI* 50(4):82–91 (2018).
  12. Lee, J. Y., Park, T. U., Kim, E. H., Jo, H. M., Kim, C. H., Kim, T. Y., Heo, Y. D., Lee, J. H., and Kim, J. K., Effect of production conditions on the characteristics and the drainage of cellulose nano-fibrils, *Journal of Korea TAPPI* 49(3):126–135 (2017).
  13. Ryu, J. H., Sim, K. J., and Youn, H. J., Evaluation of dewater of cellulose nanofibrils suspension and effect of cationic polyelectrolyte addition on dewatering, *Journal of Korea TAPPI* 46(6):78–86 (2014).
  14. Ding, Q., Zeng, J. S., Wang, B., Gao, W. H., Chen, K. F., Yuan, Z., Xu, J., and Tang, D. R., Effect of retention rate of fluorescent cellulose nanofibrils on paper properties and structure, *Carbohydrate Polymers* 186(1):73–81 (2018).