

로진사이즈제 종류에 따른 양이온성 셀룰로오스 나노섬유의 소수화 평가

김도훈¹ · 조해민¹ · 이수현¹ · 이지영^{2†}

접수일(2022년 4월 13일), 수정일(2022년 4월 20일), 채택일(2022년 4월 23일)

Evaluation of Hydrophobicization of Cationic Cellulose Nanofibers Depending on the Type of Rosin Sizing Agents

Do Hoon Kim¹, Hae Min Jo¹, Soo Hyun Lee¹, Ji Young Lee^{2†}

Received April 13, 2022; Received in revised form April 20, 2022; Accepted April 23, 2022

ABSTRACT

In this study, we evaluated the hydrophobicization of cationic cellulose nanofibers (CNFs) for different types of rosin sizing agents. Bleached hardwood kraft pulp was treated with microgrinding to prepare anionic CNF, and then cationic CNF was made from anionic CNF via a quaternization reaction. Thereafter, the particle size, fiber width, and zeta-potential of anionic and cationic CNFs were measured. The CNF films were prepared by adding rosin sizing agents to anionic and cationic CNF slurries. The contact angles of the CNF films for different rosin sizing agents and heat treatment were measured to evaluate the hydrophobicity of CNFs. The anionic and cationic CNFs were considerably nanosized showing no considerable difference in size, but the electrostatic properties were opposite to each other. Both the rosin sizing agents had a negative zeta-potential, and the fortified rosin sizing agent had a stronger anionic zeta-potential than gum rosin sizing agent. As the anionic and cationic CNF films containing rosin sizing agents were thermally cured, the contact angle of the CNF films increased and the cationic CNF film showed a higher contact angle than the anionic CNF film. Moreover, the fortified rosin sizing agent exhibited a higher contact angle of the cationic CNF film than the gum rosin sizing agent. In conclusion, the fortified rosin sizing agent was more effective in improving the hydrophobicity of the cationic CNF film than the gum rosin sizing agent.

¹ 경상국립대학교 임산공학과(Department of Forest Products, Gyeongsang National University), 학생

² 경상국립대학교 환경재료과학과/농업생명과학연구원(Department of Environmental Materials Science/IALS, Gyeongsang National University), 교수

† 교신저자(Corresponding Author): E-mail: paperyjy@gnu.ac.kr (Address: Department of Environmental Materials Science, Gyeongsang National University, Jinju, 52828, Republic of Korea)

Keywords: Cationic cellulose nanofiber, quaternization, gum rosin sizing agent, fortified rosin sizing agent, contact angle, curing

1. 서론

자연으로부터 얻을 수 있는 셀룰로오스는 반영구적으로 사용이 가능하고 생분해성을 지니고 있어 산업적 규모에서 친환경 재료의 핵심 공급원으로 이용되고 있다.¹⁾ 이러한 셀룰로오스에 기계적 처리를 통해 섬유폭을 100 nm 이하의 수준까지 나노화시킨 것을 셀룰로오스 나노섬유(cellulose nanofiber; CNF)라고 한다.²⁾ CNF는 우수한 강도와 더불어 지속가능한 친환경 소재³⁾라는 장점으로 인해 광범위한 분야에서 CNF를 활용할 수 있을 것으로 예상되는데 특히 CNF를 복합재의 보강재로 적용하기 위한 다양한 연구가 진행되고 있다.^{4,5)} CNF는 기계적 처리를 진행하는 과정에서 셀룰로오스 섬유의 피브릴화가 발생하여⁶⁾ 비표면적이 증가하고 이에 따라 강도적 특성이 향상된다는 특징이 있지만⁷⁾ 동시에 친수성 작용기인 수산기를 지니고 있어 다른 소수성 고분자 물질과의 상용성이 떨어진다는 단점이 있다.⁸⁾ 따라서 CNF를 소수화하기 위한 기술 개발이 필요할 것으로 판단된다.

제지공정에서 종이의 내수성을 부여하기 위하여 기술 중 하나로, 로진사이즈제를 내침하는 방법이 있다.⁹⁾ 로진사이즈제는 CNF와 마찬가지로 정전기적으로 음이온성을 띠고 있기 때문에 로진을 셀룰로오스 섬유 표면에 정착시키기 위해 양이온성인 알람을 첨가제로 사용한다.¹⁰⁾ 하지만 알람은 pH에 민감하며 산성 조건에서만 적용이 가능하다는 단점이 있어¹¹⁾ 이를 보완할 수 있는 방안이 필요하다. 최근 본 연구팀에서는 CNF에 고분자 전해질인 poly-DADMAC을 투입하거나 셀룰로오스에 양이온성 작용기인 4차 아민기를 도입하여 CNF를 양이온화하는 기술을 보고하였다.^{12,13)} 이를 통해 양이온성 CNF를 제조한다면 정전기적 인력으로 인하여 로진을 CNF에 정착시키기 위한 별도의 첨가제 없이 소수화가 가능할 것으로 예상된다.

선행연구¹⁴⁾에서는 알람을 사용하지 않고 분산로진 사이즈제를 4차 아민화 양이온성 CNF에 첨가하여 CNF 필름을 제조하였고 필름에 경화를 위한 열처리를 실시한 후 접촉각을 평가하였다. 그 결과 분산로진의 투입에 따라

필름의 접촉각이 크게 증가하였다. 이에 따라 알람을 사용하지 않고 정전기적 인력을 통하여 로진사이즈제를 섬유에 흡착시켰으며 필름의 소수화 효과가 발현된 것을 확인할 수 있었다. 로진사이즈제의 경우 처음 개발된 이래로 사이징 효과를 증가시키기 위해 분산로진 이외에도 검화로진, 강화로진 등의 다양한 로진사이즈제가 개발되었다.¹⁵⁾ 특히 강화로진의 경우 일반 로진과 비교했을 때 입자가 작아 섬유에 균일하게 분포하고¹⁶⁾ 카복실기 개수의 증가로 인해¹⁷⁾ 정전기적 인력을 통한 고착이 강하게 발생할 것으로 예상되기 때문에 로진사이즈제의 종류에 따른 소수화 효과도 추가적인 연구를 통해 효율적인 조건을 탐색하는 것이 필요할 것으로 사료된다.

본 연구에서는 기계적 처리를 통해 제조된 음이온성 CNF로부터 4차 아민화 반응을 통해 제조한 양이온성 CNF에 검화로진과 강화로진을 각각 투입한 후 CNF 필름을 제조하였으며 필름의 소수화 효과를 평가하기 위해 접촉각을 측정하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

본 연구에서는 CNF 제조를 위해 활엽수 표백 크라프트 펄프(hardwood bleached kraft pulp, Hw-BKP)를 M사에서 공급받아 사용하였다. CNF의 양이온화를 위해 DMAC(dimethylacetamide, GC grade, Sigma-aldrich, USA), GMA(glycidyltrimethylammonium chloride, ≥90%, Sigma-aldrich, USA) 및 KOH(93%, DAEJUNG, Korea)를 사용하였으며 소수화 실험을 위한 로진사이즈제는 N사에서 제공받은 검화로진과 강화로진을 사용하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 기계적 처리를 통한 음이온성 CNF 제조

음이온성 CNF는 450 mL CSF 수준까지 고해 전처리를 진행한 활엽수 표백 크라프트펄프(Hw-BKP)를 마이

크로 그라인더(Super Masscolloider, Masuko Sangyo Co., Ltd, Japan)에 투입 후 기계적 처리하여 제조하였다. 고해 전처리를 하지 않을 경우, 장섬유로 인해 섬유간 응집현상이 발생할 가능성이 있기 때문에 적절한 수준까지 고해를 진행한 후 마이크로 그라인더에 투입하였다. 이때 Hw-BKP 슬러리의 농도를 1%로 희석한 후 운전속도 1,500 rpm, 스톤간격 -150 μm의 작동 조건으로 지료를 총 9회 통과시켜 음이온성 CNF를 제조하였다.

2.2.2 4차 아민화를 통한 양이온성 CNF 제조

양이온성 CNF는 2.2.1에서 제조한 음이온성 CNF의 4차 아민화를 통하여 제조하였다. 먼저 원심분리기(LaboGene 1248, Gyrozen Co., Ltd., Korea)를 이용하여 음이온성 CNF의 물을 제거하였고 DMAC로 2회 용매치환하였다. CNF를 상온에서 20시간 동안 방치한 후 전건섬유 대비 100%의 GMA를 투입하였으며 촉매로 1M KOH 용액 15 g을 사용하였다. 이후 70℃의 항온수조에서 6시간 반응하였다. CNF에 잔류하는 DMAC를 제거하기 위하여 원심분리를 통해 증류수로 5회 세척하여 양이온성 CNF를 제조하였다.

2.2.3 CNF 및 로진사이즈제의 물성 평가

2.2.1과 2.2.2에서 제조한 음이온성 및 양이온성 CNF의 물성을 평가하였다. CNF의 나노화 수준을 간접적으로 파악하기 위해 입도분석기(1090LD, CILAS, France)를 이용하여 CNF의 평균 입도를 측정하였다. 또한 FE-SEM(JSM-7610F, JEOL, Japan)을 이용하여 촬영한 SEM 이미지를 통해 섬유폭을 측정하였다. 이때 이미지 분석프로그램을 통해 SEM 이미지로부터 100개의 나노섬유를 선택하여 섬유폭의 평균값과 표준편차를 계산하였다. 마지막으로 CNF와 로진사이즈제의 종류에 따른 정전기적 특성을 분석하기 위해 농도 0.5% 이하의 저농도로 희석한 후 제타전위 측정기(Zetasizer Nano ZS, Malvern, UK)를 이용하여 제타전위를 측정하였다.

2.2.4 로진사이즈제를 투입한 CNF 필름 제조

로진사이즈제를 투입한 음이온성 및 양이온성 CNF를 이용하여 평량 45±2 g/m²의 CNF 필름을 제조하였다.

음이온성 및 양이온성 CNF 슬러리의 농도를 0.5%로 희석한 후 검화로진과 강화로진을 각각 전건섬유 대비 1, 3, 5% 투입하여 500 rpm에서 30분간 교반하였다. CNF 필름을 제조하기 위해 감압 탈수 장치를 이용하여 필터 페이퍼 위에 음이온성 혹은 양이온성 CNF 패드를 각각 형성하였으며 실험실용 프레스기에서 410±10 kPa 조건으로 30분간 압착하여 수분을 제거하고 실린더 드라이어에서 100℃ 조건으로 2회 통과시켜 건조하였다. 제조한 필름은 23℃, 50% RH 조건에서 조습 처리한 후 물성 측정에 사용하였다.

2.2.5 로진사이즈제 투입에 따른 CNF 필름의 소수성 평가

로진사이즈제의 종류와 투입량에 따른 소수성 발현 효과를 평가하기 위해 TAPPI Standard method에 의거하여 2.2.4에서 제조한 CNF 필름의 접촉각(TAPPI T458)을 측정하였으며 140±4℃ 조건에서 1, 2, 3, 4시간 처리한 후 접촉각을 측정하여 경화(curing) 처리에 따른 소수화 효과를 확인하고자 하였다. 접촉각 측정을 위해 염화제2철 용액을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 CNF 및 로진사이즈제의 물성 분석

Fig. 1에서는 음이온성 CNF와 양이온성 CNF의 평균 입도를 나타냈다. 음이온성 CNF의 평균 입도는 8.29 μm, 양이온성 CNF의 평균 입도는 7.51 μm로 양이온성 CNF가 음이온성 CNF에 비해 상대적으로 작게 측정되었다.

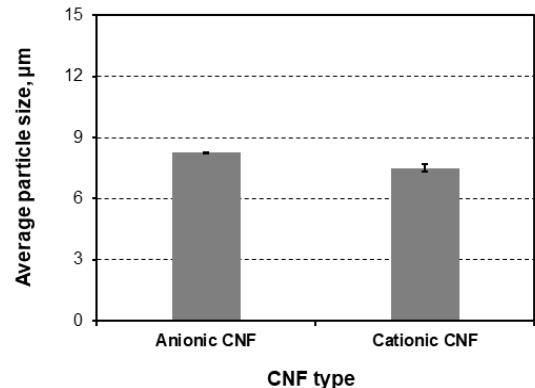


Fig. 1. Average particle size of CNFs.

Fig. 2에는 음이온성 CNF와 양이온성 CNF의 섬유폭 측정 결과를 도시하였는데, 양이온성 CNF의 섬유폭은 52.26 nm, 음이온성 CNF의 섬유폭은 48.84 nm로 양이온성 CNF이 음이온성 CNF에 비해 섬유폭이 작은 수준으로 평균 입도와 유사한 경향을 나타냈다. 그러나 섬유폭의 표준편차를 고려하면 음이온성 CNF와 양이온성 CNF의 크기는 큰 차이를 보이지 않는 것으로 판단된다. CNF와 로진사이즈제의 종류에 따른 제타전위 측정 결과를 Figs. 3과 4에 나타냈다. 음이온성 CNF의 제타전위는 -14.9 mV, 양이온성 CNF의 제타전위는 +31.2 mV로 나타났다. 일반적으로 기계적 처리만을 통하여 제조된 CNF는 카르복실기의 영향으로 정전기적으로 음이온성을 띠는데¹⁸⁾ 본 연구에 사용된 양이온성 CNF의 경우 4차 아민화 반응을 통해 양이온성 작용기인 4차 아민기가 도입되었기 때문에 정전기적으로 양이온성을 나타냈다. 로진사이즈제의 경우 검화로진은 -86.2 mV, 강화로

진은 -91.35 mV로 나타났다. 두 종류 모두 강한 음이온성을 나타냈는데 검화로진에 비하여 강화로진의 제타전위가 음의 방향으로 더 높은 것을 확인하였다.

따라서 음이온성 CNF와 양이온성 CNF를 제조하는 과정에서 섬유가 충분히 나노화되었으며, 두 CNF의 크기는 큰 차이를 보이지 않는 것으로 나타났다. 또한 강한 음이온성을 가지는 로진사이즈제는 정전기적 인력을 통해 양이온성 CNF에 효율적으로 흡착할 수 있을 것으로 예상되었고 검화로진에 비해 강한 음전하를 가지는 강화로진의 흡착 성능이 더 우수할 것으로 예상된다.

3.2 로진사이즈제의 종류별 투입에 따른 CNF 필름의 소수성 평가

로진사이즈제의 투입량과 종류에 따른 CNF 필름의 소수성을 평가하기 위해 접촉각을 측정하였고 Figs. 5와 6에 도시하였다. 로진사이즈제를 투입하지 않은 음이온성 CNF와 양이온성 CNF의 접촉각은 각각 31°, 32°로 낮은 초기 접촉각을 나타냈고 종류에 따른 차이는 크지 않았다. 또한 로진사이즈제의 투입에 따라 접촉각이 소폭 증가하였으며 음이온성 CNF에 비해 양이온성 CNF의 접촉각 증가폭이 큰 것을 확인할 수 있었다. 열처리에 따라 CNF 필름의 접촉각이 증가하였으며, 검화로진을 투입한 CNF 필름의 경우 음이온성 CNF 필름은 최대 61°, 양이온성 CNF 필름은 최대 88°의 접촉각을 나타냈고 강화로진을 투입한 CNF 필름의 접촉각은 음이온성 CNF 필름이 최대 58°, 양이온성 CNF 필름은 최대 97°를 나타냈다. 따라서 음이온성 CNF보다 양이온성 CNF로 제조한 필름에서 로진사이즈제의 소수화 효과가 크게 나타났

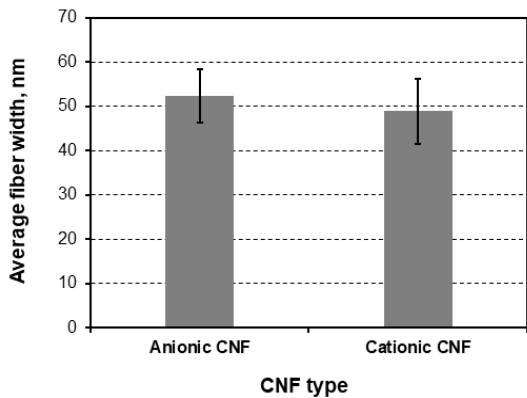


Fig. 2. Average fiber width of CNFs.

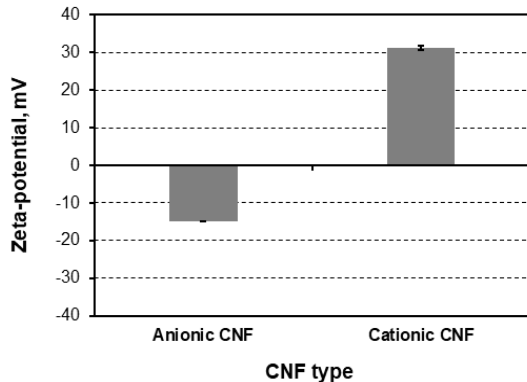


Fig. 3. Zeta-potential of CNFs.

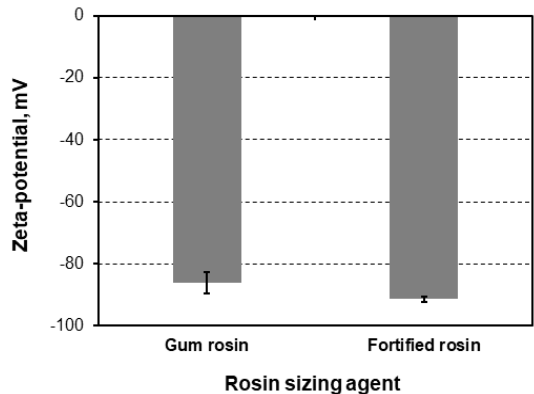


Fig. 4. Zeta-potential of rosin sizing agents.

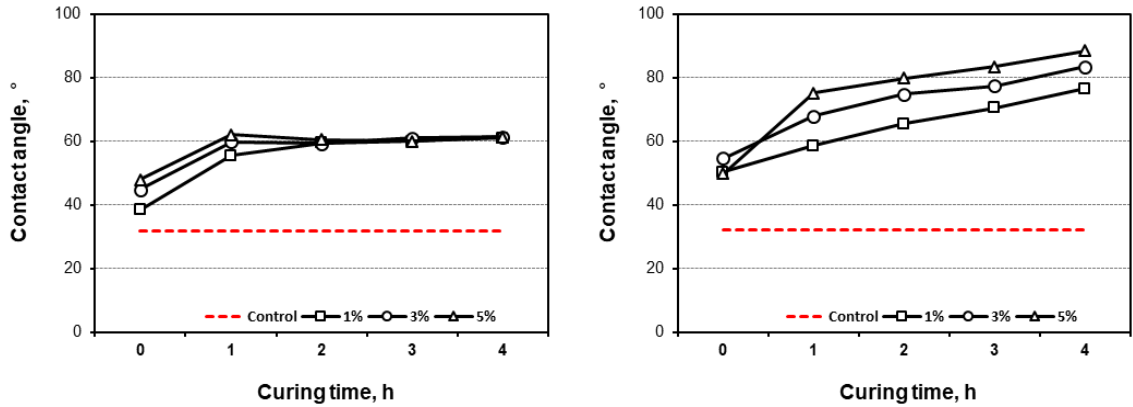


Fig. 5. Contact angle of CNF films depending on the addition of gum rosin addition and curing time (left: anionic CNF, right: cationic CNF, curing temperature: $140 \pm 4^\circ\text{C}$).

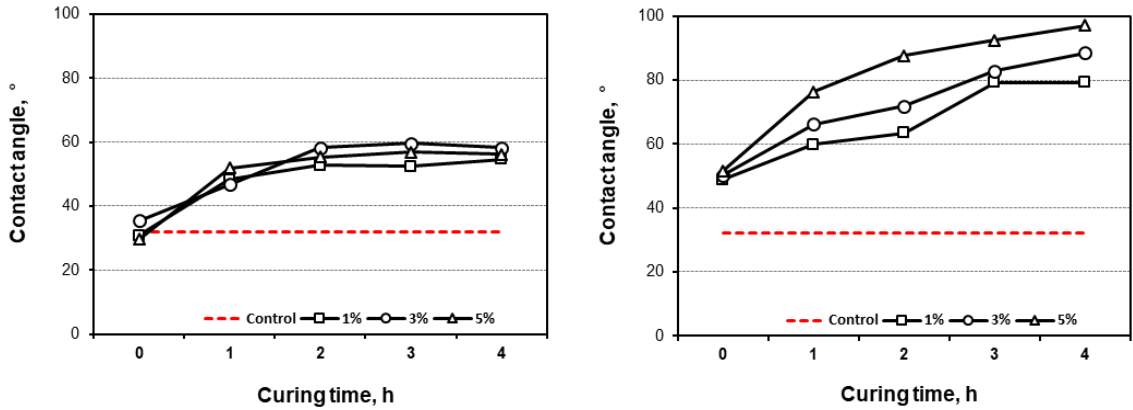


Fig. 6. Contact angle of CNF films depending on the addition of fortified rosin addition and curing time (left: anionic CNF, right: cationic CNF, curing temperature: $140 \pm 4^\circ\text{C}$).

며 검화로진에 비하여 강화로진의 사이징 효과가 큰 것을 확인할 수 있었다. 로진사이즈제는 부분적으로 친수성의 작용기를 갖고 있기 때문에 로진사이즈제의 사이징 효과가 최대로 발현되려면 소수성 작용기가 외부로 노출되도록 배향방향을 조절해야 하며 이 상태를 유지하도록 사이즈제를 섬유 표면에 고착시켜야 한다.^{19,20)} 이러한 과정은 사이즈제가 고온에 의해 녹아 종이 표면에 퍼짐으로써 발생하기 때문에²⁰⁾ 열처리를 통해 CNF 필름의 접촉각이 크게 증가한 것으로 보이며 본 연구에서는 열처리 시간을 최대 4시간 동안 실시하였는데 계속해서 접촉각이 증가하는 경향을 나타냈기 때문에 소수성을 최대로 발현하기 위한 적정 열처리 시간은 추가적인 연구를 통한 확인이 필요할 것으로 판단된다. 또한 강화로진은 로

진 분자 1개당 카르복실기가 3개씩 포함되어 분자가 섬유 표면에 수직 방향이 아닌 수평 방향으로 고착되고^{20,21)} 이에 따라 한 분자가 소수화시킬 수 있는 면적이 넓기 때문에 검화로진에 비해 열처리에 따른 소수화 효과가 크게 나타난 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 알람을 사용하지 않고 로진사이즈제를 양이온성 CNF에 적용하여 소수성 발현 효과를 평가하고자 하였다. 이를 위해 기계적 처리를 통해 음이온성 CNF를 제조하였고 이를 활용하여 4차 아민화 반응을 통해 양

이온성 CNF를 제조하였다. 제조된 음이온성 및 양이온성 CNF에 검화로진과 강화로진을 각각 전건섬유 대비 1, 3, 5% 투입하여 CNF 필름을 제조하였다. 또한 제조된 CNF 필름의 소수성을 평가하기 위해 염화 제2철을 사용하여 접촉각을 측정하였다.

음이온성 CNF와 양이온성 CNF의 물성을 측정한 결과, 평균 입도와 섬유폭 측정 결과를 통해 두 종류의 CNF가 적절한 수준까지 나노화되었으며 비슷한 크기로 제조되었음을 확인하였고 제타전위 측정을 통해 각각의 CNF가 서로 다른 정전기적 특성을 나타내는 것을 확인하였다. 로진사이즈제의 제타전위 측정 결과, 검화로진에 비해 강화로진의 제타전위가 음의 방향으로 더 큰 것을 확인하였다. 음이온성 CNF와 양이온성 CNF로 제조된 CNF 필름의 접촉각을 측정하였을 때 로진사이즈제의 투입에 따라 CNF 필름의 접촉각이 소폭 증가하였으며 음이온성 CNF로 제조된 필름보다 양이온성 CNF로 제조된 필름의 접촉각 증가폭이 더 크게 나타났다. 소수성 발현 효과는 필름에 열처리를 실시하였을 때 효과적으로 나타났는데 음이온성으로 제조된 CNF 필름보다 양이온성으로 제조된 CNF 필름의 접촉각이 크게 나타났으며 검화로진을 투입하여 제조된 CNF 필름보다 강화로진을 투입하여 제조된 CNF 필름의 접촉각이 크게 나타났다. 따라서 4차 아민화 반응을 통하여 정전기적으로 양이온성을 가지는 CNF를 사용할 경우 알람을 적용하지 않고 정전기적 인력으로 인한 로진사이즈제의 사이징 효과를 발현할 수 있을 것으로 판단되며 CNF 필름의 효율적인 소수화를 위해서 강화로진을 사용하는 것이 바람직할 것으로 판단된다.

사 사

본 논문은 교육부와 한국연구재단의 재원으로 지원을 받아 수행된 사회 맞춤형 산학협력 선도대학(LINC+) 육성사업의 연구결과입니다.

Literature Cited

1. Klemm, D., Kramer, F., Moritz, S., Lindstrom, T., Ankerfors, M., Gray, D., and Dorris, A., Nanocelluloses: a new family of nature-based materials, *Angewandte Chemie International Edition* 50(24):5438-5466 (2011).
2. Isogai, A. and Bergström, L., Preparation of cellulose nanofibers using green and sustainable chemistry, *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry* 12:15-21 (2018).
3. Lamm, M. E., Li, K., Qian, J., Wang, L., Lavoine, N., Newman, R., Gardner, D. J., Li, T., Hu, L., Ragauskas, A. J., Tekinalp, H., Kunc, V., and Ozcan, S., Recent advances in functional materials through cellulose nanofiber templating, *Advanced Materials* 33(12): 2005538 (2021).
4. Takagi, H. and Asano, A., Effect of processing conditions on flexural properties of cellulose nanofiber reinforced "green" composites, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 39(4):685-689 (2008).
5. Iwatake, A., Nogi, M., and Yano, H., Cellulose nanofiber-reinforced polylactic acid, *Composites Science and Technology* 68(9):2103-2106 (2008).
6. Siró, I. and Plachett, D., Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review, *Cellulose* 17(3):459-494 (2010).
7. Trache, D., Tarchoun, A. F., Derradji, M., Hamidon, T. S., Masruchin, N., Brosse, N., and Hussin, M. H., Nanocellulose: from fundamentals to advanced applications, *Frontiers in Chemistry* 8:392 (2020).
8. Frone, A. N., Berlioz, S., Chailan, J. F., and Panaitescu, D. M., Morphology and thermal properties of PLA-cellulose nanofibers composites, *Carbohydrate Polymer* 91(1):377-384 (2013).
9. Hubbe, M. A., Paper's resistance to wetting-A review of internal sizing chemicals and their effects, *BioResources* 2(1):106-145 (2007).
10. Kitaoka, T., Isogai, A., and Onabe, F., Sizing mechanism of emulsion rosin size-alum sys-

- tems, *Nordic Pulp & Paper Research Journal* 10(4):253-260 (1995).
11. Bildik, A. E., Hubbe, M. A., and Gule, M. E., Neutral/alkaline sizing of paper with fortified, saponified wood rosin premixed with alum and retained using cationic polymer, *Appita Journal* 72(1):42-51 (2019).
 12. Lee, J. Y., Park, T. U., Jo, H. M., Kim, K. M., and Kim, C. H., Study on surface modification of cellulose nanofibril with cationic polyelectrolyte, *Journal of Korea TAPPI* 50(4):116-122 (2018).
 13. Lee, J. Y., Kim, K. M., Kim, S. H., Jo, H. M., and Kim, C. H., Study on the quaternization reaction conditions for cationic cellulose nanofibril, *Journal of Korea TAPPI* 51(6):144-151 (2019).
 14. Kitaoka, T., Isogai, A., and Onabe, F., Sizing mechanism of emulsion rosin size-alum systems, *Nordic Pulp & Paper Research Journal* 10(4):253-260 (1995).
 15. Gess, J. M., The sizing of paper with rosin and alum at acid pHs, In *Paper chemistry* 120-139 (1996).
 16. Cordell III, W., The repulpability of coated broke containing latexes and its effects on a rosin-alum sizing system (1978).
 17. Panwar, M. P., Upadhyay, A. K., and Sharma, P. N., A case study on alkaline sizing in agro-based paper manufacturing, *IPPTA* 19(4):79 (2007).
 18. Liimatainen, H., Suopajärvi, T., Sirviö, J., Hormi, O., and Niinimäki, J., Fabrication of cationic cellulosic nanofibrils through aqueous quaternization pretreatment and their use in colloid aggregation, *Carbohydrate Polymer* 103:187-192 (2014).
 19. Wang, F., Wu, Z., and Tanaka, H., Preparation and sizing mechanisms of neutral rosin size II: functions of rosin derivatives on sizing efficiency, *Journal of Wood Science* 45(6): 475-480 (1999).
 20. Lee, H. L., Lee, B. J., Shin, D. S., Seo, Y. B., Lim, G. P., Won, J. M., and Son, C. M., *Paper science*, Ch. 9, pp. 247-265, Gwangil Press, Seoul, Korea (1996).
 21. Bergvall, N., Optimizing the cost efficiency for internal sizing of kraftliner paper grades (2013).