

나노 셀룰로오스 (CNF)소재

탄소 · 융복합기술개발팀



ECO융합섬유연구원

Korea Institute of Convergence Textile

1. 나노 셀룰로오스 소재란?

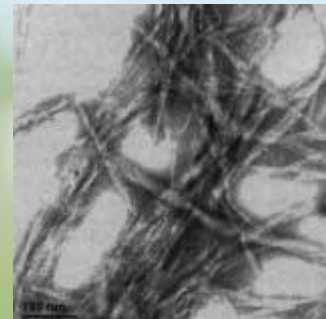
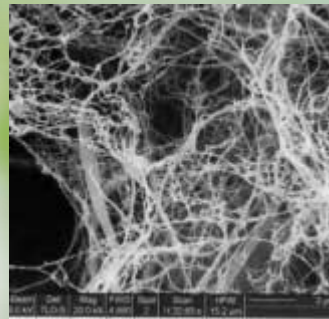
나노셀룰로오스는 셀룰로오스 사슬이 다발을 이루며 뻘뻘하게 결합한 나노·마이크로미터 크기의 막대형태 입자 혹은 섬유를 말한다. 일반적으로 나노셀룰로오스는 인장탄성계수(tensile modulus)가 강 철이나 케블라(Kevlar)와 비슷하고(100~160 GPa), 밀도가 작으며 ($0.8\sim1.5\text{ g/cm}^3$), 넓은 비표면(specific surface area)을 가지고 있는 바이오 기반소재이다. 이러한 장점들 때문에 포장 산업, 제지 산업, 여과 장치, 인공 피부, 화장품 등 다양한 분야에 응용될 수 있다.



<나노 셀룰로오스 섬유의 대표적인 응용분야>

2. 나노 셀룰로오스 물성

일반적으로 셀룰로오스들은 비결정과 결정형 영역이 반복하여 연결된 구조를 갖고 있으며 단리방법에 의해 비결정 영역이 제거한 후 다양한 크기의 결정형 나노 셀룰로오스를 얻는다. 나노 셀룰로오스의 경우 보통 나노미터 크기의 직경과 마이크로미터 크기의 길이이며 천연 셀룰로오스의 결정영역의 탄성계수는 대략 130~250GP의 범위이고, 결정 구조의 인장강도는 대략적으로 0.8~10GPa의 범위로 추정된다.



아황산펄프로부터 기계적으로 단리시킨 셀룰로오스 섬유의 SEM 사진

3. 셀룰로오스 나노섬유 (cellulose nanofibril,CNF) 제조 방법

셀룰로오스 나노섬유는 일반적으로 기계적 처리에 의해 제조된다. 하지만, 나노 셀룰로오스 원료인 목재 혹은 비목재 바이오매스는 셀룰로오스 외에 헤미셀룰로오스(hemicellulose)와 리그닌(lignin)과 같은 물질이 상호 결합하여 단단한 구조를 형성하기 때문에, 이 구조들을 효율적으로 파쇄 하기 위해 다양한 전처리 방법들이 제안되었다.

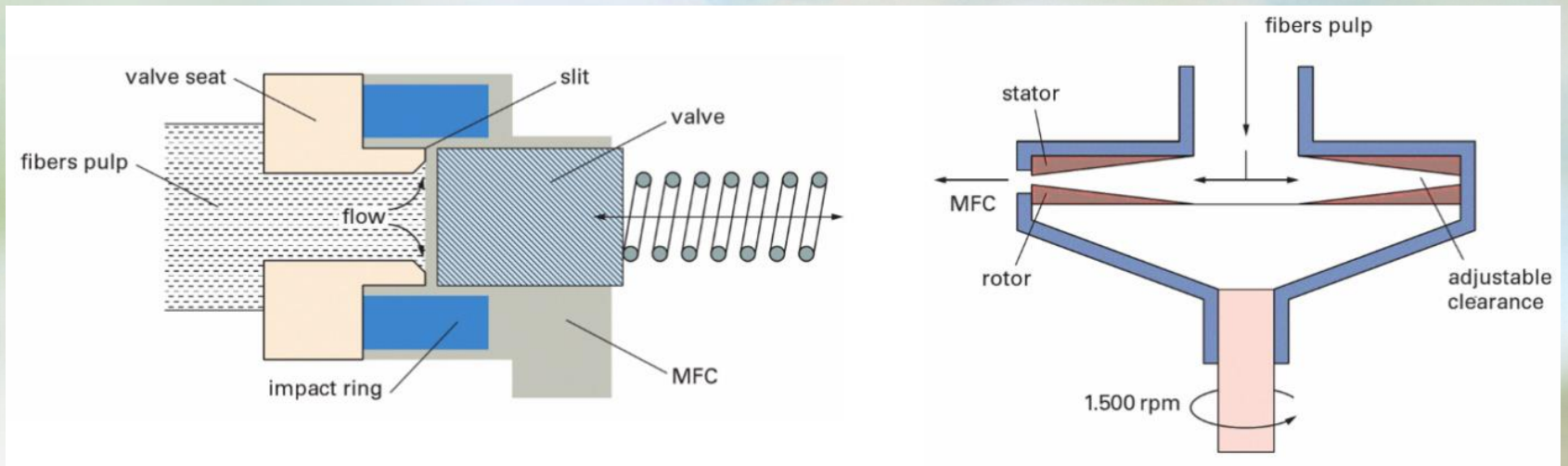
1) 소규모 단위 제조 장비

소규모 단위에서 가장 많이 사용되는 장비는 그라인더(grinder)이다. 그라인더는 크게 두 개의 세라믹 그라인딩 디스크가 적절한 간격을 두고 벌어져 있고, 위의 디스크가 고정된 상태에서 아래 디스크가 빠른 속도로 회전한다. 따라서 디스크 안으로 공급된 셀룰로오스 섬유는 원심력에 의해 디스크 안에서 양 옆으로 압축된다. 이 때 디스크 양 옆에는 빠르게 회전하는 스톤(grinding stone)이 있어 셀룰로오스 섬유에 전단력과 마찰력을 작용하게 되고, 그 결과 나노화가 이루어지게 된다.

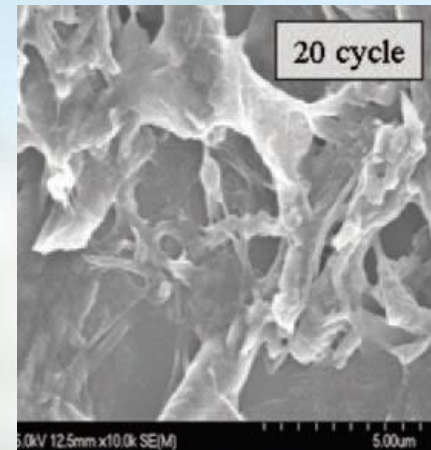
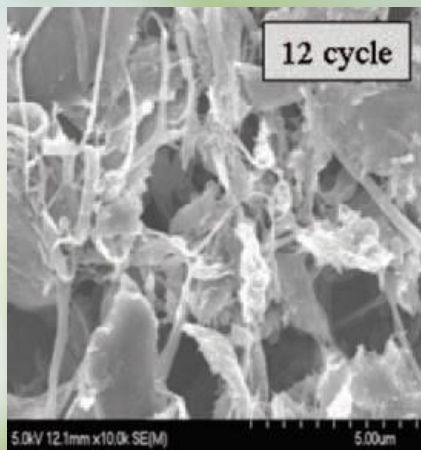
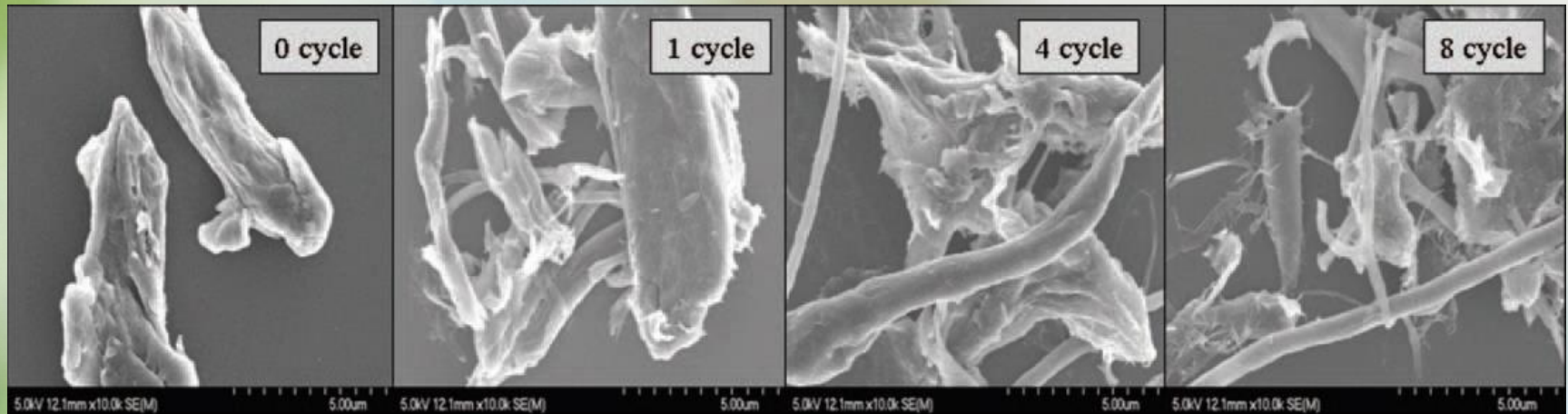
2) 가장 상용화된 기계적 처리방법

고압 균질기(high-pressure homogenizer)이다. 1~2 wt% 농도로 셀룰로오스 섬유를 증류수와 섞어 현탁액(suspension)을 만든 후 고압 균질기로 균질화시킨다. 높은 압력으로 인해 섬유들은 얇은 슬릿(slits)을 빠르게 지나가면서 큰 전단력(shear force)과 충격력(impact force)을 받게 되고, 나노화된 섬유질의 형태로 분리된다. 고압 균질기는 빠른 속도로 많은 양의 나노섬유를 만들 수 있다는 장점이 있지만, 많은 에너지를 소모한다는 단점이 있다.

셀룰로오스 나노섬유 제조 장비



<고압 균질기(왼쪽)와 그라인더(오른쪽)의 구조>



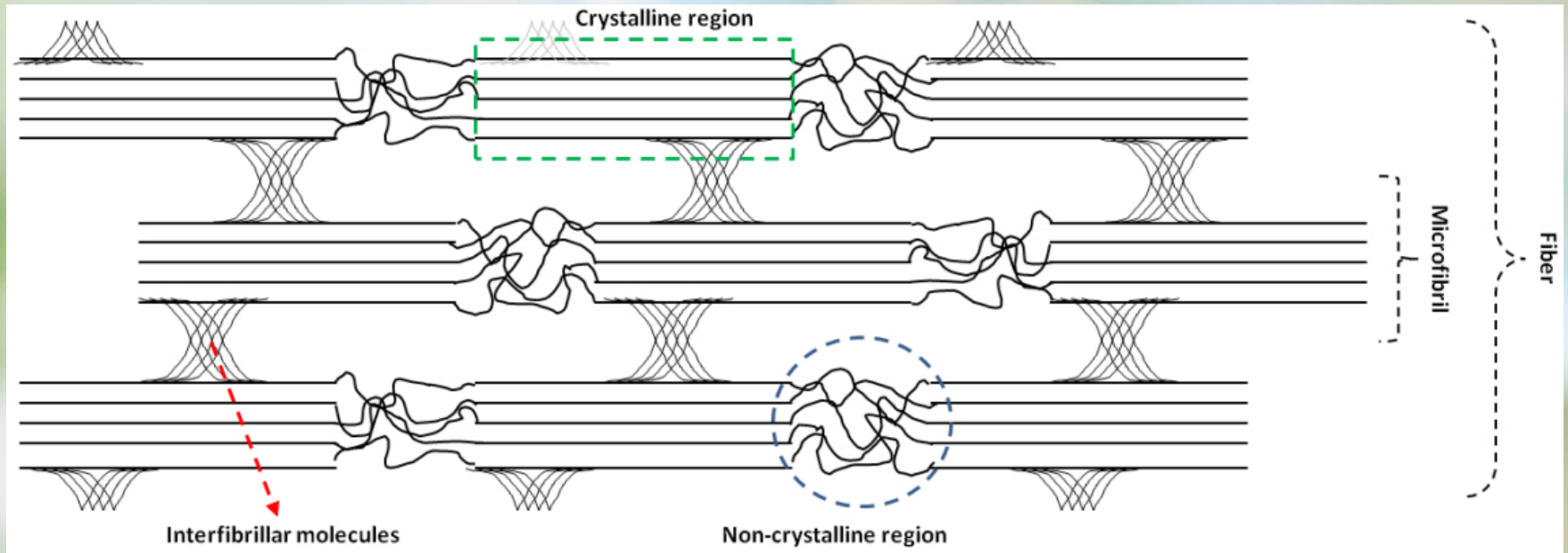
<호모게나이저 통과 횟수에 따른 파티클 사이즈의 감소(SEM 사진)>

4. 셀룰로오스 나노결정 (cellulose nanocrystal, CNC) 제조

셀룰로오스는 결정영역과 비결정영역으로 구성 되어 있으며 아직 비결정질 (non-crystalline)과 결정질 (crystalline) 영역이 어떤 구조로 구성하는지 구체적으로 밝혀진 바 없지만, 현재 결정질 영역과 비결정질 영역이 임의로 번갈아 가면서 하나의 섬유를 구성하는 모델이 받아들여지고 있다.

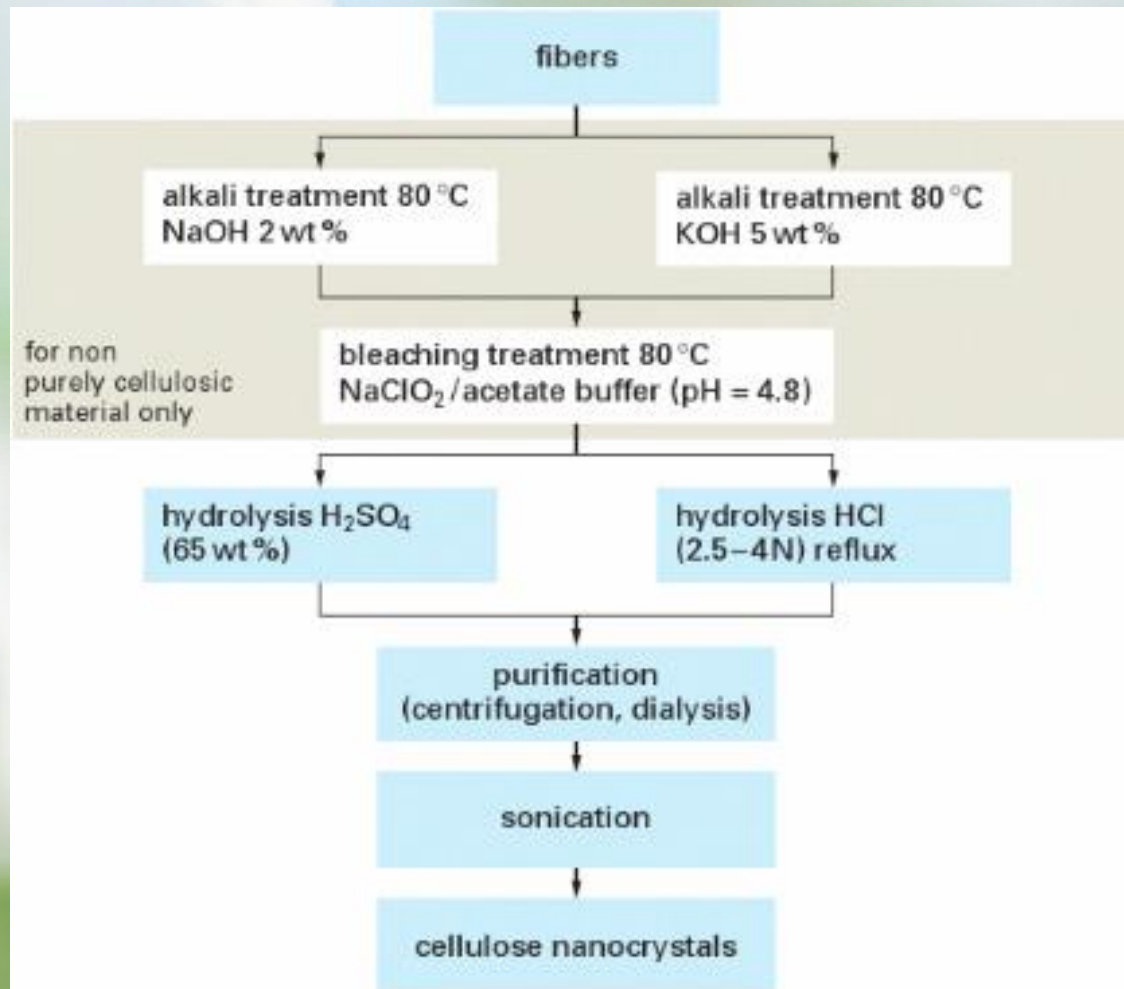
셀룰로오스 섬유에 산을 가하게 되면, 촘촘한 결정질 영역보다 상대적으로 분자가 비규칙적인 비결정질 영역에 침입하기 쉽다. 비 결정질 영역의 셀룰로오스 사슬 사이에 들어간 산이온은 가수분해를 촉진 한다. 따라서 시간이 흐를수록 비결정질 영역은 점차 줄어 결정질 영역만 남게 된다. 이때 남은 결정질 영역을 셀룰로오스 나노결정이라 부른다.

셀룰로오스 섬유의 결정 구조



<셀룰로오스 섬유의 결정질(crystalline) 영역과 비결정질(non-crystalline) 영역 구조>

셀룰로오스 나노결정(cellulose nanocrystal) 제조 과정



4. 1. 셀룰로오스 나노결정 제조 방법

지금까지 셀룰로오스 나노결정을 만들기 위해 염산, 황산, 인산, 브롬 화수소산, 질산 등의 강산이 사용되고 있으며 황산을 가장 보편적으로 사용하고 있다. 황산을 사용하여 만든 나노결정은 다른 강산으로 만들어진 나노결정보다 서로 응집하지 않고 잘 분산되기 때문이다. 셀룰로오스 섬유에 황산을 첨가하면, 셀룰로오스 나노결정 표면에 있는 수산기가 황산과 에스테르화 반응 (esterification)을 통해 음전하의 sulfate ester group($-SO_3^-$)로 변화하게 된다. 이 때문에 셀룰로오스 나노결정 표면은 negative electrostatic layer가 형성되고 각각의 입자들이 서로 반발하여 분산이 잘되고 안정한 상태로 존재 할 수 있다.

4. 2. 셀룰로오스 나노결정 제조 조건

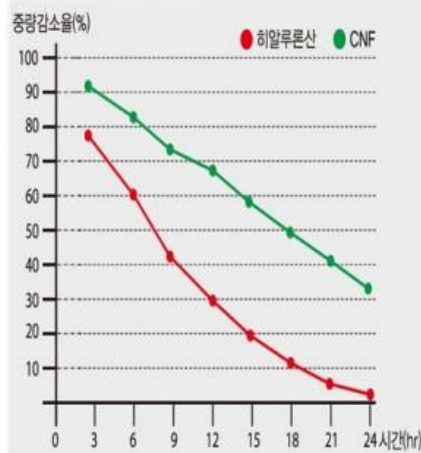
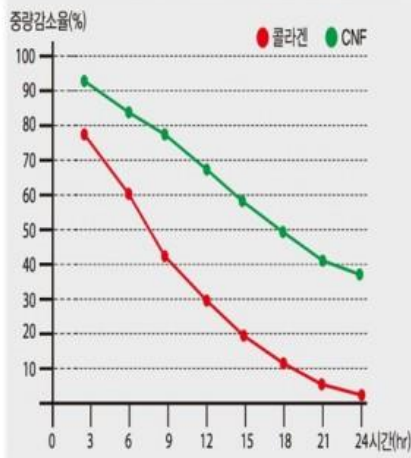
셀룰로오스 나노결정 구조와 물성은 종에 따라 결정되지만, 산 가수분해 과정에서 쓰이는 산의 농도, 가수분해 온도, 시간에 따라서도 크게 바뀔 수 있다. 산의 농도가 너무 높거나 오랫동안 가열하면 셀룰로오스가 완전히 단당류 형태로 분해되고, 산의 농도가 너무 낮거나 짧은 시간 동안 가수분해를 하게 되면, 비결정질 영역이 모두 사라지지 못하고 섬유들끼리 응집하는 현상이 발생한다.

5. 나노 셀룰로오스 응용제품

Cosmetic원료

아시아 나노셀룰로오스(주)는 천연 물질에서 추출한 구형 CNF로 인체에 부작용이 없고, 침투력과 보습력이 우수해 화장품 등의 원료로 적용

■구형(球形) 나노셀룰로오스 CNF 보습력 비교시험 결과표



※자료: 충북대학교 산학협력단



나노셀 세럼

출처 : www.natural-friend.com

참고문헌

- 1. NEWS & INFORMATION FOR CHEMICAL ENGINEERS, Vol. 34, No. 5, 2016**
- 2. 기계적 처리에 의한 나노셀룰로오스 섬유 제조, 산림과학정보 207호**
- 3. A. Dufresne, Nanocellulose: From Nature to High Performance**
- 4. Tailored Materials. De Gruyter, 2013. M. Börjesson and G. Westman, Cellulose – Fundamental Aspects and Current Trends. Chapter 7. Crystalline Nanocellulose — Preparation, Modification, and Properties. 2015.**