





2017년 2월 석사학위 논문

# 나노셀룰로오스의 미세구조와 복합소재 응용에 관한 연구

## 조 선 대 학 교 대 학 원

탄 소 소 재 학 과

임 진 성



# 나노셀룰로오스의 미세구조와 복합소재 응용에 관한 연구

Study on Microstructure and Application of Nanocellulose for Composite Materials

2017년 2월 24일

## 조 선 대 학 교 대 학 원

## 탄 소 소 재 학 과

## 임 진 성





# 나노셀룰로오스의 미세구조와 복합소재 응용에 관한 연구

## 지도교수 이 재 관

이 논문을 이학석사학위신청 논문으로 제출함.

2016년 10월

## 조 선 대 학 교 대 학 원

## 탄 소 소 재 학 과

임 진 성





# 임진성의 석사학위논문을 인준함



2016년 11월

## 조 선 대 학 교 대 학 원

Collection @ chosun



## 목 차

List of Tables III
List of Figures IV
Abstract VI
제 1 장 서 론 1
1.1 연구배경
1.2 연구목적
제 2 장 실 험
2.1 시약 및 시료9
2.2 실험 방법
2.2.1 그라인딩방법을 이용한 나노셀룰로오스 제조 10
2.2.2 유체충돌방법을 이용한 나노셀룰로오스 제조
2.2.3 나노셀룰로오스 필름화
2.2.4 용액공정을 통한 PLA/나노셀룰로오스 분말 제조 15
2.2.5 사출압축공정 및 시편 제작 15
2.3 특성 분석
2.3.1 미세구조 분석
2.3.2 결정구조 및 열적특성 분석
2.3.3 기계적 물성 18
제 3 장 결과 및 고찰
3.1 나노셀룰로오스 제조 및 필름화
3.1.1 TEM 분석
3.1.2 SEM 분석 ······ 22
3.1.3 XRD 분석 ······ 24





3.1.4 기계적 물성 분석	6
3.2 PLA/나노셀룰로오스 복합재	9
3.2.1 SEM 분석 ······29	9
3.2.2 XRM 분석 ···································	1
3.2.3 TEM 분석 ···································	3
3.2.4 DSC 분석 ···································	5
3.2.5 기계적 물성 분석 ···································	7
제 4 장 결론	0
참고문헌	2





## List of Table

Tab/e	1	. Propertie	es of	nanocellulos	e and	serveral	reinforcement
materi	ials	3					
Tab/e	2.	Experimenta	l condit	ions of grin	der metl	hod	10
Tab I e	З.	Experimenta	al condi	tions of ACC	method		
Tab I e	4.	Crystallini	ty of r	aw material a	and NFCs		25
Tab/e	5.	Mechanical	propert	ies of raw ma	terial	and NFCs ·	
Tab I e	6.	Mechanical	propert	ies of PLA/N	C compo	site with	NFC contents
	•••••				•••••		





## List of Figures

Figure 1.	The schematic diagram of materials from biomass 1
Figure 2.	Structure of Cellulose
Figure 3.	Hydrogen bonds between cellulose chains2
Figure 4.	Chemical structure of cellulose ehter derivatives
Figure 5.	Conventional treatment to obtain nanocellulose
Figure 6.	Fabrication methods of nanocellulose7
Figure 7.	Application of nanocellulose7
Figure 8.	Optical photographs of (a) grinder equipment (b) stone … 11
Figure 9.	Optical photographs(a) and principle(b) of ACC equipment 13
Figure 10.	Description for fabrication procedure of NFC film 14
Figure 11.	Description for fabrication procedure of PLA/NFC pellet … 16
Figure 12.	Hot plate machine used heat the mold
Figure 13	. TEM image of (a) G-NFC(10), (b) G-NFC(20), (c) A-NFC(10)
(d) A-NFC(	20)





Figure 14. Average diameter of NFC
<i>Figure 15.</i> SEM image of (a) Raw, (b) G-NFC(10), (c) G-NFC(20), (d) A-NFC(10), (e) A-NFC(20)
Figure 16. XRD patterns of raw material and NFCs
<i>Figure 17.</i> The variation of (a) tensile strength and (b) Youngs modulus and (c) elongation of raw material and NFCs
<i>Figure 18.</i> SEM image of (a) PLA, (b) PLA/NFC 1wt%, (c) PLA/NFC 3wt%, (d) PLA/NFC 5wt%
<i>Figure 19.</i> XRM image of (a) PLA/NFC 1wt%, (b) PLA/NFC 3wt%, (c) PLA/NFC 5wt%
<i>Figure 20.</i> (a) TEM image and (b) High resolution image of PLA/NFC 3wt% 
<i>Figure 21.</i> DSC thermogram of PLA/NFC composite with NFC contents 36
<i>Figure 22.</i> The variation of (a) tensile strength and (b) elongation of PLA/NFC composite as a function of NFC contents





## Abstract Study on Microstructure and Application of Nanocellulose for Composite Materials

Jin Seong Lim Advisor : Prof. Jae Kwan Lee Co-Adviser : Junyeon Hwang Department of Carbon materials The Graduate School Chosun University

Renewable materials have been considered as one of the candidates to replace fossil resources when environmental issues have been on the rise. Moreover, to use natural polymer materials for various industrial applications, many researchers have focused on cellulose materials, which have some remarkable benefits such as low density, high absorptivity, low cost, and biodegradability. Recently, conversion of the cellulose structure from micro- to nano-scale have been studied to enhance its mechanical, thermal and optical properties. In this study, we present fabrication methods for nanofibrilled-celluoses (NFCs) using grinder method and aqueous counter collision treatment from the micro-celluose. Between these two NFCs production methods, the grinder method is the effective means in terms of high strength. It is attributed to the NFC diameter, which is decreased as the process cycles are increased; as a result, NFCs films show higher tensile strength than raw cellulose. PLA/NFC composites were fabricated and examined the mechanical properties. The results proved that the tensile strength of the prepared composites was improved by reinforcing effect of NFCs. Therefore, this study shows that the cellulose materials can be applied to automobile, construction and household goods as eco-friendly and sustainable materials with high mechanical properties.





## 제1장 서 론

## 제1절 연구배경

오늘날, 급격한 경제성장에 따른 환경오염과 지구온난화 등의 문제를 해결하 고자, 매년 반복적으로 생산가능하면서 환경 친화적인 바이오매스를 이용하여 석유자원을 대체하는 연구가 활발히 진행되고 있다.[1,2] 특히, 바이오매스로 활용되는 자원들은 지구상에서 풍부하게 존재하며 고갈될 염려가 없으며 인류 가 필요로 하는 자원을 개발하는데 무한한 잠재력을 가지고 있다.[3](Figure 1.) 이 중에서도 셀룰로오스는 식물의 전체 질량의 33%를 차지하며 나무, 면 화, 박테리아 등의 다른 식물체에서 구성하는 물질로써 해마다 광합성을 통해 1.5 X 10<sup>12</sup>ton 발생하고 있다. 이는 지구상의 유기화합물 중 가장 많이 차지하 고 있다.[4,5,6]



Figure 1. The schematic diagram of materials from biomass



셀룰로오스는 수백에서 수천 개의 β(1->4)로 결합된 D-글루코스오스 개체들 로 이루어진 선형구조로 결정성영역과 비 결정영역으로 이루어진 고분자이 다.(Figure 2.) 1838년 프랑스의 화학자인 Anselme Payen에 의하여 최초로 식 물에서 셀룰로오스를 분리하는 동시에 화학적 구조를 밝혀냈다.[7]



Figure 2. Structure of Cellulose [8,9]

자연에서 유래된 셀룰로오스는 60% 이상의 결정성 영역으로 이루어져 있으 며, 셀룰로오스 분자에 존재하는 많은 하이드록시기(-OH)로 인한 강한 수소결 합(Figure 3.)으로 분자 간 결합이 높아 가공이 어려우며, 열에 쉽게 분해되 어 성형이 어렵다는 단점을 지니고 있다.[10,11]



Figure 3. Hydrogen bonds between cellulose chains





이를 극복하기 위한 목적으로, 1846년 Schönbein는 최초로 셀룰로오스의 하 이드록시기에 질산에스터로 치환하여 유도체인 니트로셀룰로오스 (Nitrocelluose)를 합성하였다.[12] 이를 시작으로 아세트산셀룰로오스 (acetatecellulose), 카복시메틸셀룰로오스(carboxymethylcellulose) 등의 셀 룰로오스 유도체가 개발되면서 안경테, 필름, 의약품 첨가제, 방수제, 식품 점 도 조절제 등 다양한 분야에서 사용되고 있다.



Figure 4. Chemical structure of cellulose ether derivatives [13]

최근에는 셀룰로오스의 결정성 영역에서 부여되는 강인성과 비결정성 영역에 서 부여되는 유연성과 팽윤성, 셀룰로오스 분자간의 강한 수소결합을 증가할 수 있도록 구조적으로 나노화된 셀룰로오스(nanocellulose) 연구가 활발히 진 행되고 있다.[14,15] 나노셀룰로오스(nanofibrilled cellulose(CNF))는 마이크 로 피브릴 구조를 외부의 힘을 이용하여 나노 피브릴 구조로 전환하게 되며, 수십 나노미터의 직경과 수십 마이크로미터의 길이의 형태 가지게 된 다.(Figure 5.)









Figure 5. Coventional treatment to obtain nanocellulose





이러한 나노셀룰로오스는 원소재, 제조공정에 따라 물성이 다르게 나타나게 되며 제조 방법은 크게 물리적, 화학적, 생물학적 방법 등이 있다.(Figure 6.) 물리적인 방법에는 멧돌과 같은 방식으로 마이크로 피브릴 구조를 분쇄하는 그 라인더방식(Grinder)[16,17], 고압으로 유체를 흘려 외벽에 충돌하는 힘을 이 용하는 고압유화방식(Microfludizer)[18,19], 고압으로 유체를 흘려 작은 틈으 로 통과시키면서 받게 되는 힘을 이용하는 고압균질방식(High pressure homogenizer)[20], 교차된 방향의 노즐에 고압으로 유체를 통과시켜 충돌된 힘 을 이용한 유체충돌방식(Aqeous counter Collision)이 있다.[21,22] 셀룰로오 스의 하이드록시기를 TEMPO(2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxy)로 이용하여 산화시킴으로써 나노 피브릴 구조로 박리시키는 화학적 방법이 있다.[23,24] 생물학적인 방법으로는 살아있는 효소를 이용하여 셀룰로오스 피브릴 구조를 끊음으로서 나노화시키는 방법이 있다.[25] 이처럼 다양한 방법으로 제조된 나 노셀룰로오스는 나노화 메카니즘, 공정 횟수, 반응시간에 따라 나노화되는 정 도가 달라지며, 그로 인한 다양한 물성들이 보고되고 있다.



Figure 6. Fabrication methods of nanocellulose



기계적 물성 측면에서, 1991년 Tashiro 그룹에서 나노셀룰로오스의 물성을 이론적으로 계산하여 Young's modulus 167.5Gpa(cellulose I), 162.1Gpa(cellulse II)로 보고하였다.[26] 이후, 2009년 Iwamoto 그룹에서 TEMPO 산화반응으로 제조된 나노셀룰로오스 한 가닥을 Atomic force microscopy(AFM)으로 Young's modulus 145.2±31.3 GPa 보고하였다.[27]

이러한 우수한 기계적 물성은 기존에 이용되고 있는 복합소재 강화재와 대등 한 물성(Table.1)을 지니고 있으며, 더불어 셀룰로오스 고유의 특성인 생분해 성, 생체친화성 인하여 친환경을 부각시킨 복합재의 강화재로 이용하는 연구가 활발히 진행되고 있다.

Material	<i>p</i> /g cm <sup>-3</sup>	$\sigma_f$ (GPa)	E <sub>A</sub> (GPa)	E <sub>7</sub> (GPa)			
Kevlar-49 fiber	1.4	3.5	124-130	2.5			
Carbon fiber	1.8	1.5-5.5	150-500	-			
Steel Wire	7.8	4.1	210	-			
Carbon Nanotube	-	11-63	270-950	0.8-30			
Boron nanowhiskers	-	2-8	250-360	-			
Crystalline Cellulose	1.6	7.5-7.7	110-220	10-50			
Nanocellulose	1.6	~10	~150				
$p$ = density, $\sigma_f$ = tensile strength, $E_A$ = elastic modulus in axial direction							
$E_T$ = elastic modulus in transverse direction							

Table	1.	Properties	of	nanocellulose	and	serveral	reinforcement	material[28]
-------	----	------------	----	---------------	-----	----------	---------------	--------------





앞서 언급된 우수한 기계적 물성 뿐 만 아니라 낮은 열 팽창율, 높은 기체 차단성 등의 특성으로 인해 리튬 배터리 분리막, 식품 포장지, 수 처리용 필터 등에 응용되고 있다.(Figure 7.)



Figure 7. Application of nanocellulose [29,30,31]





## 제2절 연구목적

본 연구에서는 우수한 특성을 지닌 나노셀룰로오스를 효과적으로 제조하기 위해서 생산성이 높고 공정시간이 짧은 그라인딩(grinder) 방식과 나노셀룰로 오스의 종횡비가 제어가능하며 수율이 높은 유체충돌방식(ACC)을 이용하여 나 노셀룰로오스를 제조하였다. 물성을 저하되는 요인이 되는 섬유장의 단리, 분 자간의 응집력 등의 문제점을 찾고자, 마이크로 피브릴 구조에서 나노 피브릴 구조로 변화되는 나노화 거동을 공정 횟수에 따라 미세구조를 관찰하였다. 또 한, 제조된 나노셀룰로오스의 직접적으로 기계적 물성이 어려운 점을 고려하여 나노셀룰로오스 수용액을 감압필터링을 통해 필름 화하여 기계적 물성을 측정 하였다. 더 나아가 나노셀룰로오스의 생체친화성과 생분해성의 특성을 극대화 하기 위해서 생체친화성 소재로 널리 알려진 PLA(Poly Lactic Acid)에 나노셀 룰로오스를 강화재로 복합화를 통해 그 특성을 분석하였다. 이를 통해 자연 순환적이며 지속가능한 바이오매스를 원료로 하는 나노셀룰로오스 소재의 개 발을 위한 기초 자료로 제시하고자 한다. 또한, 나노셀룰로오스강화 복합소 재는 환경친화성, 경량화 및 고내구성이 요구되는 스포츠용품, 자동차 내장 소재, 육아용품, 건축분야 등의 폭넓은 분야에 활용이 기대되어진다.





## 제 2장 실 험

### 제1절 시료 및 시약

나노셀룰로오스(nanofibrilled cellulose(CNF))를 제조하기 위한 원료로 사 용된 셀룰로오스는 CNNT(Korea)에서 공급 받은 대나무펄프를 사용하였다. 초 순수 제조 장치로부터 얻어진 3차 증류수를 이용하여 셀룰로오스를 해섬 및 희석하였다. 나노셀룰로오스 제조에 따른 나노화 거동을 관찰하기 위한 염색 약 uranyl acetate은 EMS(USA)사의 제품을 사용하였다. 복합재료를 제조하는 데 사용된 매트릭스 고분자인 PLA(Poly Latic Acid)는 RND Korea(Korea)에서 구입하였다. 용액공정에 사용된 용매인 Chloroform(≥99%), Acetone(above 99.5%)은 Sigma-aldrich1(USA)사의 제품을 구입하였다.





## 제2절 실험방법

### 2.1.1 그라인딩방법을 이용한 나노셀룰로오스 제조

해섬된 대나무 펄프(bamboo pulp)를 1wt% 농도로 수용액을 제조하였다. 그 라인더(Super Masscolloidaer, Masuko Sangyo Co., Ltd., Japan)를 이용하여 나노셀룰로오스를 제조하였다.(Figure 8.) 대나무펄프 1wt% 수용액을 1500rpm에서 부하 전력 1.0 ampere로 구동하여 나노화를 진행하였다. 디스크 간격을 조절을 통해 제조 과정에서 변화되는 amerper를 유지하였다. 구동 횟 수 별로 시료를 채취하여 나노셀룰로오스의 특성평가에 이용하였다. 그라인 더 실험조건은 Table 2.와 같다.

Table 2. Experimental	conditions	of	grinder	method
-----------------------	------------	----	---------	--------

Material	1wt% Bamboo pulp
Grinder speed	1500rpm
Ampere	1A
Process cycle	10, 20 pass







Figure 8. Optical photographs of (a) grinder equipment and b) stone





### 2.2.2 유체충돌방식을 이용한 나노셀룰로오스 제조

해섬된 대나무 펄프(bamboo pulp)를 1wt% 농도로 수용액을 제조하였다. 유체충돌방식(ACC, CNNT. Korea)를 이용하여 나노셀룰로오스를 제조하였다. (Figure 9.) 대나무펄프 1wt% 수용액을 고압으로 마이크로 크기의 노즐에 통 과하면서 발생된 전단응력으로 1차 나노화가 진행되며, 고압으로 분사된 셀 룰로오스 수용액은 서로 교차되는 방향으로 충돌하면서 2차 나노화하여 나노 셀룰로오스를 제조하였다. 구동 횟수 별로 시료를 채취하여 나노셀룰로오스 의 특성평가에 이용하였다. 구동조건은 Table 3.와 같다.

Table 3. Experimental conditions of ACC method

Material	1wt% Bamboo pulp
Nozzle size	160um
Pressure	1600 bar
Process cycle	10, 20 pass









Figure 9. Optical photographs(a) and schematic description for principle(b) of ACC equipment





### 2.2.3 나노셀룰로오스 필름화

Figure 10.과 같이 그라인딩, 유체충돌방식으로 제조된 나노셀룰로오스 (NFC)를 0.05wt%로 희석하였다. 나노셀룰로오스 수용액을 여과장치에 투입하 여 Mebrane filter(pore size:0.2um)로 감압하였다. 여과된 나노셀룰로오스 는 두 장의 Mebrane fibler로 앞뒤로 포개어 drum dryer에서 건조(120°C)하 였다. 건조된 나노셀룰로오스필름은(평량 80g/m<sup>2</sup>)는 압착하였다.



Figure 10. Description for fabrication procedure of NFC film





#### 2.2.4 용액공정을 통한 PLA/나노셀룰로오스 분말 제조

Figure 11.과 보듯이 PLA(15g) 분말을 Aceton(180mL), Chloroform(20mL) 용매로 55℃로 6시간동안 교반하였다. 수용액에 분산된 나노셀룰로오스는 Aceton/Chloroform 용매에 녹아있는 PLA를 결정화하여 나노셀룰로오스 수용 액을 원심분리 및 재 분산을 통해 아세톤으로 용매 치환하였다. 이후, 0,1,3,5 wt% 함량에 따라 아세톤 용매에 분산된 나노셀룰로오스를 PLA가 녹 아있는 용매와 혼합하여 55℃로 6시간동안 교반하였다. 교반된 PLA/나노셀룰 오스의 용매를 제거하기 위해서 오븐에서 60℃로 8시간 동안 건조하여 나노 셀룰로오스가 분산된 PLA 분말을 제조하였다.

#### 2.2.5 사출압축공정 및 시편 제작

나노셀룰로오스가 0,1,3,5 wt% 포함된 PLA 분말을 스크류 직경 0.2mm 일축 압출기에 투입하여 180~190℃ 의 온도범위에서 컴파운딩 압출 공정을 수행하 였다. 압출된 시편은 가위로 팰릿형태로 제조하였다. 제조된 팰릿형태의 PLA/나노셀룰오스 복합체는 Heating press을 이용하여 PLA/나노셀룰로오스 복합재 시편을 제조하였다. 시편 제조 시 온도 조건 180~190℃ 범위에서 설 정하였으며, 25Mpa 압력과 5분 동안 열을 공급하였다. 이후 30℃까지 냉각시 킨 후 금속 몰드에서 시편을 때어내어 제조하였다.(Figure 12.)







Figure 11. Description for fabrication procedure of PLA/NFC pellet



Figure 12. Hot plate machine used heat the mold





### 제3절 특성 분석

#### 2.3.1 미세구조 분석

제조된 나노셀룰로오스, PLA/나노셀룰로오스의 미세구조를 관찰하기 위해 서 TEM (Transmission Electron Microscope, Tecnai G2, FEI, USA)를 사용하 였다. 나노셀룰로오스의 TEM 샘플 준비법은 drop and dry 방법으로, 0.01% 나노셀룰로오스 수용액을 카본막이 코팅된 Cu 그리드(Ted pella, USA)에 분 산하였다. 고분자인 셀룰로오스의 콘트라스트를 부여하기 위해 2% uranyl acetate 수용액을 이용하여 음성염색한 후 나노셀룰로오스의 미세 구조적 특 성을 관찰하였다. PLA/나노셀룰로오스 복합재의 TEM 샘플을 준비하기 위해 Ultra-microtome(PT-PC Power, RMC, USA)를 사용하여 200nm 이하 샘플을 제 작하여 카본막이 코팅된 Cu 그리드(Ted pella, USA)에 올려 관찰하였다. 또 한 제조된 나노셀룰로오스 필름, PLA/나노셀룰로오스 복합소재의 표면형상을 관찰하기 위해 시료의 표면을 백금을 증착하여 FE-SEM(Field Emission Scanning Electron Microscope, Verios, FEI, USA)으로 샘플의 표면을 관찰 하였다.

제조된 PLA/나노셀룰로오스 복합재를 마이크로 영역에서의 전체적인 분산 도를 관찰하기 위해 3차원 X-ray 비파괴 분석 장비인 XRM(X-ray tomograph, XRadia XRM, Zeiss, Germany)을 이용하였다. 2 x 2 x 2 mm<sup>3</sup> 크기의 직육면체 형태로 복합재 시편을 가공하여 스테이지에 올린 후 0~360<sup>0</sup>로 회전하여 얻은 이미지를 ORS Visual 소프트웨어를 이용하여 재모델링한 3차원 이미지를 얻 었다.



#### 2.3.2 결정구조 및 열적 분석

제조된 나노셀룰로오스 필름의 결정구조를 분석하기 위해서 XRD(X-ray diffraction, Smartlab, Rigaku, Japan)을 이용하여 10~50°까지 회절각도를 측정하였다.

제조된 나노셀룰로오스/PLA 복합소재의 열적 성질을 평가하기 위해서 DSC(Q10, TA, USA)을 이용하여 분석하였다. 유리전이온도, 용융온도, 결정화 온도 등을 분석하였다. 열의 이력을 제거하기 위해서 30도에서 약 5분을 유 지하였다. 이후, 5℃/min 30℃에서부터 250℃도까지 온도로 측정하였다.

#### 2.3.3 기계적 물성

제조된 나노셀룰로오스필름, PLA/나노셀룰로오스 복합재의 기계적 물성을 평가하기 위해서 UTM(UTM 5567A,instron, USA) 이용하여 분석하였다. 필름의 경우 가로 0.5 mm, 세로 2.5mm, PLA/나노셀룰로오스 복합재의 경우 ASTM D638규격에 의거하여 준비된 샘플을 5 mm/min으로 측정하였다.





## 제3장 결과 및 고찰

### 제1절 나노셀룰로오스 제조 및 필름화

#### 3.1.1 TEM 분석

나노셀룰로오스(Nanofibrilled nanocellulose(NFC)) 제조 공정 횟수에 따 른 나노화 거동 및 미세구조를 관찰하기 위해 TEM을 이용하여 분석하였다. Figure 13.은 그라인딩 방법으로 10pass(G-NFC(10)), 20pass(G-NFC(20))와 유체충돌방법으로 10pass(A-NFC(10)), 20pass(A-NFC(20))의 공정 처리된 나 노미터 직경의 셀룰로오스 형태를 관찰하였다. 처리 전 대나무 펄프의 평균 직경은 200um으로 관찰되었으며, 그라인딩 방법에서 G-NFC(10)의 직경은 52.54±35nm, G-NFC(20)의 직경은 42.4±25.31nm, 유체충돌 방법에서는 A-NFC(10)의 직경은 67.57±42.31nm, A-NFC(20)의 직경은 18.92±9.72nm으로 공정횟수에 따라 직경이 줄어드는 것을 확인할 수 있었다.(Figure 14.) 이러 한 결과로 그라인딩방법보다 유체충돌방법에서 더 직경이 줄어든 나노셀룰로 오스를 제조되는 것을 확인 할 수 있었다.







Figure 13. TEM images of (a) G-NFC(10), (b) G-NFC(20), (c) A-NFC(10), (d) A-NFC(20)









Figure 14. Average diameter of NFCs





### 3.1.1 SEM 분석

필름화 된 나노셀룰로오스의 표면형상을 관찰하기 위해 SEM을 이용하여 분 석하였다. Figure 15.에서 보듯이 공정횟수에 따라, 점차 작아진 크기의 피 브릴구조가 늘어나는 것을 관찰할 수 있었다. 특히, 그라인딩방법 20pass, 유체충돌방법 20pass에서 셀룰로오스가 나노화가 됨에 처리 전 셀룰로오스 필름에서 볼 수 없었던 나노피브릴 구조를 관찰하였다.







Figure 15. SEM images observed on the surface of (a) Raw, (b) G-NFC(10), (c) G-NFC(20), (d) A-NFC(10), (e) A-NFC(20)





#### 3.1.3 XRD 분석

Figure 16.에서 그라인딩방법과 유체충돌방법의 공정횟수에 따른 필름화 된 나노셀룰로오스의 회절패턴을 나타낸 그래프이다. 대나무 펄프인 셀룰로 오스는 셀룰로오스 II 구조로 14.9°(101), 16.5°(110), 20.5°(012), 22.7°(200)의 회절패턴이 나타난다.[34,35] Figure 16.에서는 방법과 공정횟 수에 상관없이 전형적인 셀룰로오스 II구조를 나타내고 있다. 측정된 패턴을 토대로 아래에 보이는 (1-1)식으로 결정화도를 계산하였다.[36]



(1-1)

위의 식으로 계산되어진 결정화도는 처리 전 대나무펄프(Raw)는 83.2%, 그 라인드 10pass(G-NFC(10))는 70%, 그라인딩 20pass(G-NFC(20))는 68.6%, 유 체충돌방법(A-NFC(10))는 66.3%, 유체충돌방법(A-NFC(20))는 65%으로 계산되 었다.(Table 4.) 두 방법 모두 공정 횟수가 증가함에 따라 결정화도가 낮아 지는 것을 확인할 수 있었으며, 그라인딩 공정에서 약간의 결정화도 증가하 는 것을 확인 할 수 있었다.







Figure 16. XRD patterns of raw material and NFCs

Sample	Crystallinity(%)
Raw	83.2
G-NFC(10)	70
G-NFC(20)	68.6
A-NFC(10)	66.3
A-NFC(20)	65

Table 4. Crystallinity of raw material and NFCs





### 3.1.4 기계적 물성

그라인딩방법과 유체충돌방법으로 제조된 나노셀룰로오스 필름의 기계적 물성 측정 결과를 Figure 17.에 나타내었다. 그래프에서와 같이, 인장강도의 경우, 처리 전에 비해 그라인딩방법 20pass에서 70%, 유체충돌방법 20pass에 서 60%가 증가하였다. 탄성계수의 경우, 처리 전에 비해 그라인딩 방법 20pass 145%, 유체충돌방법 20pass 70%가 증가하였다. 이러한 결과는 셀룰로 오스 피브릴 구조가 나노화됨에 따라 표면적이 증가하여 셀룰로오스의 표면 간의 수소결합을 할 수 있는 면적이 증가함에 따라 기계적 물성이 증가하는 것으로 사료된다.[36,37]







**Figure 17.** The variation of (a) tensile strength and (b) Youngs modulus and (c) elongation of raw material and NFCs





	Tensile strength (MPa)	Elongation (%)	Modulus (MPa)
Raw	48.77±1.53	5.96±0.93	2322.05±387.76
G-NFC(10)	53.916±1.32	6.75±1.31	2333.8±412.72
G-NFC(20)	83.03±0.7	5.95±1.03	5691.68±341.49
A-NFC(10)	61.81±2.79	5.34±1.81	3495.66±1338.32
A-NFC(20)	78.19±4.62	6.16±2.57	3957.46±1346.62

#### Table 5. Mechanical properties of raw material and NFCs





## 제2절 PLA/나노셀룰로오스 복합재

#### 3.2.1 SEM 분석

PLA/나노셀룰오스 복합재의 표면형상을 관찰하기 위해서 SEM을 이용하였 다. Figure 18.에서 볼 수 있듯이 1,3wt%의 나노셀룰로오스가 포함된 PLA 복 합재(PLA/NFC 1wt%, PLA/NFC 3wt%)에서는 나노셀룰로오스가 균일하게 분산되 어 있는 것을 확인 할 수 있었다. 이와 대조적으로, 나노셀룰로오스가 5wt% 분산된 PLA 복합재(PLA/5 wt%)의 경우 나노셀룰로오스가 뭉쳐져 있는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 나노셀룰로오스와 매트릭스 고분자 PLA 사이의 계면 결합보다는 강화재로 사용된 나노셀룰로오스 분자 사이 간의 강한 결합력으 로 인하여 뭉쳐지는 것으로 사료된다.









Figure 18. SEM images observed on the surface of (a) PLA, (b) PLA/NFC 1wt%, (c) PLA/NFC 3wt%, (d) PLA/NFC 5wt%





### 3.1.2 XRM 분석

PLA/나노셀룰로오스 복합재의 전체적인 분산도를 관찰하기 위해 XRM을 이 용하였다. 0~360° 촬영된 이미지를 3D 이미지로 변환하여 내부의 나노셀룰로 오스 분산도를 확인하였다. XRM장비 특성상 700nm의 분해능으로 인하여 수십 나노의 직경을 지닌 나노셀룰로오스를 관찰 할 수 없었으며, 간접적으로 마 이크로영역에서 분산되지 않은 나노셀룰로오스를 확인 할 수 있다. Figure 19.에서 볼 수 있듯이, 간접적으로 1~3wt%의 나노셀룰로오스가 포함된 PLA 복합재는 나노셀룰로오스가 균일하게 분산되는 것을 확인할 수 있었다. 앞서 SEM 이미지에서 보듯이 나노셀룰로오스 5wt%가 포함된 PLA 복합재에서는 셀 룰로오스간의 뭉쳐져 있는 형태를 확인 할 수 있었다. 이러한 결과는 PLA/NFC 5wt% 복합재에서 나노셀룰로오스와 매트릭스 고분자 PLA 사이의 계 면 결합보다 셀룰로오스 간의 결합이 높아 뭉쳐지는 것으로 사료된다.







Figure 19. XRM images of (a) PLA/NFC 1wt%, (b) PLA/NFC 3wt%, (c) PLA/NFC 5wt%





### 3.1.3 TEM 분석

PLA/나노셀룰로오스 복합재의 분산 및 계면 구조를 관찰하기 위해 TEM을 이용하여 분석하였다. Figure 20.(a)는 PLA 매트릭스 내에 분산된 나노셀룰 로오스의 이미지로서 나노미터 크기의 셀룰로오스 형태를 관찰하였다. Figure 20.(b)은 매트릭스와 강화재의 계면간의 구조를 고배율로 관찰한 이 미지이다.[38.39.40] 기공 및 결함을 확인 할 수 없었으며, 이는 물리적으로 계면이 잘 형성되는 것을 알 수 있었다.









Figure 20. (a) TEM image and (b) High resolution image of PLA/NFC 3wt%





### 3.1.4 DSC 분석

PLA/나노셀룰로오스 복합재의 열적특성을 관찰하기 위해 DSC을 이용하여 분석하였다. 샘플들은 온도 40~200℃, 승온 속도를 5℃/min. 실험하였다. 여 기서 얻어진 샘플들에 대한 thermogram은 Figure 21. 나타내었다. 나노셀룰 로오스 보강재 함량이 증가함에 따라 Tg 온도 peak가 점차 올라가는 것을 관 찰할 수 있다. 나노셀룰로오스가 5wt% 첨가된 복합재의 경우(PLA/NFC 5wt%) 는 Raw 샘플에 비해 Tg값이 약 4℃가 증가하는 것을 확인 할 수 있었다. 이 러한 결과는 셀룰로오스가 PLA 고분자의 핵생성에 영향을 미치는 것으로 기 인된다. 또한, Tm 온도 peak도 함량에 따라 높아지는 것을 확인 할 수 있었 다. 이러한 결과는 셀룰로오스와 PLA 고분자의 계면에서의 물리적 상호작용 으로 인하여 고분자 사슬의 유동성에 영향을 미치는 것으로 기인된다.









Figure 21. DSC thermogram of PLA/NFC composite with NFC contents





### 3.2.5 기계적 물성 분석

PLA/나노셀룰로오스 복합재의 기계적 물성 측정 결과를 Figure 22.에 나타 내었다. 나노셀룰오스의 함량에 따라 인장강도를 비교하였을 때(Table 6.), 나노셀룰오스가 첨가되지 않은 PLA 경우 47.21±3.65 MPa, 1wt%가 첨가된 복 합재의 경우(PLA/NFC 1wt%) 57.91±1.29 Mpa, 3wt%가 첨가된 복합재의 경우 (PLA/NFC 3wt%) 63.67±1.63 MPa으로 강화재 함량에 따라 증가하는 경향을 볼 수 있었다. 이와 대조적으로 5wt%가 첨가된 복합재(PLA/5wt%)의 경우, 표 면형상에서 보여진 나노셀룰로오스의 뭉쳐지는 영향으로 기계적 물성이 떨어 지는 것을 확인 할 수 있었다. 반면 신율의 경우 오차범위내로 거의 비슷한 결과 값을 얻었지만, 5wt%가 첨가된 복합재의 경우는 근소한 값으로 감소하 는 결과를 얻었다.









Figure 22. The variation of (a) tensile strength and (b) elongation of PLA/NFC composite as a function of NFC contents





#### Table 6. Mechanical properties of PLA/NFC composite with

#### NFC contents

	Tensile strength (MPa)	Elongation (%)
PLA	47.21±3.65	4.37±0.54
PLA/NFC 1wt%	57.91±1.29	5.11±0.96
PLA/NFC 3wt%	63.67±1.63	4.52±0.13
PLA/NFC 5wt%	57.76±1.61	4.08±0.31





## 제4장 결론

본 연구에서는 대나무에서 추출한 셀룰로오스를 그라인딩방법, 유체충돌방 법을 이용하여 나노셀룰로오스를 제조 및 필름화를 통해 특성을 분석하였다. 또한, 제조된 나노셀룰로오스를 강화재로 PLA 매트릭스에 분산하여 PLA/나노 셀룰오스 복합재의 기계적 물성 향상이 미치는 영향을 조사하였다.

그라인딩 방법과 유체충돌방법으로 제조된 나노셀룰로오스의 직경을 비교 했을 때, 처리전 200um에서 그라인딩 20pass의 경우에는 42.4±25.31nm, 유 체충돌 20pass의 경우에는 18.92±9.72nm로 공정횟수에 따라 직경이 줄어드 는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 셀룰로오스 마이크로 피브릴 구조 에 물리적 힘이 가해짐에 따라 나노 피브릴 구조로 변화됨으로서 나타는 결 과임을 알 수 있다. 이후, 두 방법으로 의해 제조된 나노셀룰로오스 필름에 대한 결정화도 및 기계적 물성을 평가하였다. 처리 전 셀룰로오스의 결정화 도 83.2% 비해, 그라인딩 20pass는 68.6%, 유체충돌 20pass 65%로 감소하는 경향을 볼 수 있었다. 미세구조의 변화에 따라 결정성 영역에서 나노화가 이 루어져 결정화도가 감소하는 것 알 수 있었다. 기계적 물성 측면에서 처리 전에 비해 인장강도, 탄성계수에서 그라인딩 방법 20pass 경우에는 70%,145% , 유체충돌방법에는 20pass 경우에는 60%, 70%가 증가하였다. 이는 셀룰오스 의 구조가 나노화됨에 따라 표면의 하이드록시기 범위가 증가하여 수소결합 영역이 넓어짐으로써 기계적 물성이 증가하는 것으로 사료된다.

제조된 나노셀룰로오스를 함량에 따라 PLA 복합재의 기계적 물성을 비교하 였다. 인장강도 비교한 결과, 나노셀룰로오스가 3wt% 함량 포함된 PLA 복합 재에서 인장강도가 35% 증가하는 경향을 확인 할 수 있었다. 이는 PLA 매트 릭스 내부에 나노셀룰로오스가 고르게 분산됨과 동시에 매트릭스와 강화재 계면 사이가 결함없이 형성됨으로써 기계적 물성이 향상된 것으로 사료되어 진다. 추가적으로 첨가된 5wt% 복합재의 경우, 나노셀룰로오스와 매트릭스 고분자 PLA 사이의 계면 결합보다는 강화재로 사용된 나노셀룰로오스 분자 사이 간의 강한 결합력으로 인하여 뭉쳐지는 요인으로 인해 기계적 물성이 저하되는 것을 관찰할 수 있었다.





위와 같이 매우 다양한 인자들이 나노셀룰로오스의 물성에 영향을 미치고 있다. 따라서 여러 인자들을 최적화 한다면 현재의 물성보다 향상된 나노셀 룰로오스 제조할 수 있으며, 이를 통해 나노셀룰로오스를 강화재로 이용한 복합재로 다양한 분야에서 적용할 것으로 보인다.





## 참고문헌

- 1. Zhao, L. et al. Sustainable nitrogen-doped carbonaceous materials from biomass derivatives. Carbon 2010;48(13):3778-3787
- Spivey, J. J. et al. Heterogeneous catalytic synthesis of ethanol from biomass-derived syngas. Chem. Sov. Rev 2007;3:1541-1528
- 3. Field, C. B. et al. Biomass energy:the scale of the potential resource. Trend in Ecology&Evolution 2008;23(2):65-72
- 4. Sjostrom, E. Wood chemistry. Acadmic press. 1993
- 5. Ververis, C. et al. Fiber dimension, ligin and cellulose content of various plant materials and their suitability for paper production. Industrial crops and products 2004;19:245-254
- Neto, P. et al. Chemical composition and structural features of the macromolecular components of Hibiscus cannabinus L. grown in Portugal. Ind. Crops prod 1966;5:189-196
- Report on a memoir of Mr. Payen, regarding the composition of woody matter. Comptes rendus. 1839;8
- Mazeau, K. et al. Molecular Dynamics Simulations of Bulk Native Crystalline and Amorphous Structures of Cellulose. J. Phys. Chem. B 2003;107(10):2394-2403
- 9. Nishiyama, Y. et al. Crystal Structure and Hydrogen-Bonding System in Cellulose |β from Synchrotron X-ray and Neutron Fiber Diffraction. J.Am.Chem. Soc 2002;124(31):9074-9082
- Rosenau, T. et al. Trapping of Reactive Intermediatesto Study Reaction Mechanisms in Cellulose Chemistry. Adv Polym Sci 2006;205:153-197
- 11. 류지수. Synthesis and charaterization of graphene





oxide/cellulose hybrid fiber. 학위논문, 2016

- 12. Charles Frederick Cross, E. J. B. C. B., Cellulose: An Outline of the Chemistry of the Structural Elements of Plants with Reference to Their Natural History and Industrial Uses. Elibron Classics. 1895
- 13. Ven, T. V. D, et al. Cellulose-Medical, Pharmaceutical and Electronic applications, intech. 2013
- Beecher, J. Organic materials:wood, tree and nanotechnology. Nature nanotechnology 2007;2
- 15. Saito, T. et al.Individualization of Nano-Sized Plant Cellulose Fibrils by Direct Surface Carboxylation Using TEMPO Catalyst under Neutral Conditions. Biomacromolecules 2009;10(7):1992-1996
- 16. Zimmermann, T. et al. Properties of nanofibrillated cellulose from different raw materials and its reinforcement potential. Carbohydrate Polymers 2010;79(4):1086-193
- 17. Nair, S. S. et al. Characterization of cellulose nanofibrillation by micro grinding. J Nanopart Res 2014;16:2349
- Ferrer, A. et al. Effect of residual lignin and heteropolysaccharides in nanofibrillar cellulose and nanopaper from wood fiber. cellulose 2012;19:2179-2193
- Henriksson, M. et al. An environmentally friendly method for enzyme-assisted preparation of microfibrillated cellulose (MFC) nanofibers. European Polymer 2007;43(8):3434-3441
- 20. Isogai, A. et al. Wood nanocelluloses: fundamentals and applications as new bio-based nanomaterials. Journal of wood science 2013;59(6):449-459
- 21. Kondo, T. et al. Aqueous counter collision using paired water jets as a novel means of preparing bio-nanofibers. Carbohydrate Polymer 2014;112:284-290





- 22. Jiang, F. et al. Rice Straw Cellulose Nanofibrils via Aqueous Counter Collision and Differential Centrifugation and Their Self-Assembled Structures. ACS Sustainable Chem. Eng. 2016;4(3):1697-1706
- 23. Isogai, A. et al. TEMPO-oxidized cellulose nanofibers, Nanoscale 2011;3:71-85
- 24. Saito, T. et al. Cellulose Nanofibers prepared by TEMPO-Mediated Oxidation of Native Cellulose. Biomacromolecules 2007;8(8):2485-2491
- 25. Henriksson, M. et al. An environmentally friendly method for enzyme-assisted preparation of microfibrillated cellulose (MFC) nanofibers. European polymer journal 2007;43:3434-3441
- 26. Tashio, K. et al. Theoretical evaluation of three-dimensional elastic constants of native and regenerated cellulose:role of hydrogen bonds. Polymer 1991;32(8):1516-1523
- 27. Iwamoto, S. et al. Elastic Modulus of Single Cellulose Microfibrils from Tunicate Measured by Atomic Force Microscopy. Biomacromolecules 2009;10(9):2571-2576
- 28. Moon, R. J. et al. Cellulose nanomaterials revies:structure, properties and nanocomposite. Chem Sov Rev 2011;40:3941-3994
- 29. Kim, J. H. et al. Functionalized Nanocellulose-Integrated Heterolayered Nanomats toward Smart Battery Separators. Nanoletter 2016;16(9):5533-5541
- 30. Nogi, M. et al. Optically Transparent Nanofiber Paper. Advanced Materials 2009;21:1595-1598
- 31. Moon, R. J. et al. Cellulose nanomaterials revies:structure, properties and nanocomposite. Chem Sov Rev 2011;40:3941-3994
- 32. Park, S. et al. Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting celluase performace.





Biotechnol Biofuels 2010;3:10

- 33. Segal, L. et al. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the x-ray diffractometer. Tex Res J 1962;29:786-794
- 34. Simao, C. D et al. Optical and mechanical properties of nanofibrillated cellulose: Toward a robust platform for next-generation green technologies. Carbohydrate Polymer 2015;126:40-46
- 35. Meyer, K. et al. Postion des atomes dans le nouveau modele spatial de la cellulose. Helvetica chimica acta 1937:20(1):232-244
- 36. Rowland, S. P. et al. Hydrogen bonding on accessible surfaces of cellulose from various sources and relationship to order within crystalline regions 1988;26:1769-1778
- 37. Khazraji, A. C. et al. Self-Assembly and intermolecular foreces when cellulose an water interact using molecular modeling. Journal of nanomaterials 2013;2013:12
- 38. Baker, A. A. et al. New insight into cellulose structure by atomic force microscopy shows the lα Crystal Phase at Near-Atomic Resolution. Biophysical Journal 2000;79(2):1139-1145
- 39. Luo, N. et al. Direct visualization of solution morphology of cellulose in ionic liquids by conventional TEM at room temperature. Chem. Commum 2012;48:6283-6285
- 40. Kondo, T. et al. "Nematic Ordered Cellulose" : A concept of glucan chain association. Biomacromolecules 2001;2:1324-1330



## 감사의 글

먼저, 항상 언제나 저를 믿고 응원해주시는 아버지, 어머니 그리고 하나밖 에 없는 동생에게 진심으로 감사드립니다.

2014년 1월을 시작으로 아낌없이 부족한 저에게 가르침을 주신 조선대학교 이재관 교수님과 한국과학기술연구원 황준연 박사님께 진심으로 감사드립니 다. 그리고 바쁘신 와중에 논문심사를 위해 시간을 내어주신 김호중 교수님 께도 감사드립니다.

지난 3년 간 연수생 및 석사과정 동안 아버지와 같은 마음으로 학문에서부 터 인간적인 덕목, 넓은 안목을 가질 수 있도록 많은 지도를 해주신 황준연 박사님께 고개 숙여 감사드립니다. 그리고 옆에서 아낌없이 조언과 도움을 주신 이재관 교수님, 조성무 박사님, 안석훈 박사님, 김승민 박사님, 정현수 박사님 그리고 한국과학기술연구원 전북분원 박사님들께 감사합니다.

제2의 가족이라고 말할 수 있는 Dr. Hwang lab의 진석이형, 양진이형, 시 원이형, 원기형, 승규형, 승진이형, 기훈이형, 경수형, 기수, 승기, 한솔이, 은호, 지수, 소망이, 김수철 선생님에게 진심으로 감사드립니다. 그리고 연 구적, 생활적으로 도움을 주신 옥경누나, 재근이형, 동명이형, 주란누나, 현 일이형, 세화누나, 준범이, 정한빈, 박한빈, 화정이, 윤정이, 그리고 하영이 에게 감사드립니다.

감사의 글에 일일이 언급을 하지 못했지만 석사과정 동안 도움을 주신 한 국과학기술연구원 연구원분들, 조선대학교 탄소소재학과 대학원 동문들, 경 상대학교 제지나노실험실 식구들, CNNT 관계자분들에게 진심으로 감사드립니 다.

임진성 올림.

