



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

농학석사학위논문

셀룰로오스 나노물질로 안정화된
ASA 에멀션의 제조와 특성 분석

**Preparation and Characterization of ASA Emulsion
Stabilized by Cellulose Nanomaterials**

2023년 2월

서울대학교 대학원

농림생물자원학부 환경재료과학전공

김진승

셀룰로오스 나노물질로 안정화된 ASA 에멀션의 제조와 특성 분석

지도 교수 윤 혜 정

이 논문을 농학석사 학위논문으로 제출함
2022 년 12 월

서울대학교 대학원
농림생물자원학부 환경재료과학전공
김진승

김진승의 농학석사 학위논문을 인준함
2022 년 12 월

위원장 _____ 최인규 (인)

부위원장 _____ 윤혜정 (인)

위원 _____ 곽효원 (인)

초 록

셀룰로오스 나노물질로 안정화된 ASA 에멀션의 제조와 특성 분석

김진승

서울대학교 대학원

농림생물자원학부 환경재료과학전공

제지 공정에서 내수성을 부여하기 위한 약품으로 중성 사이즈제인 Alkenyl succinic anhydride (ASA)를 널리 사용한다. ASA는 다른 사이즈제에 비해 높은 반응성을 가졌지만 낮은 안정성 때문에 가수분해를 막기 위한 에멀션화 단계가 매우 중요하다. 에멀션화 시 양이온성 고분자나 계면활성제가 일반적으로 사용되지만 최근에는 나노 입자를 계면에 흡착시켜 에멀션을 안정화시키는 피커링 안정화 기법이 관심을 끌고 있다. 본 연구에서는 제지용 사이즈제인 ASA의 에멀션 안정화제로서 셀룰로오스 나노물질(Cellulose nanomaterial, CNM)의 활용 가능성을 구명하고자 하였다. 이를 위해 전처리 방법이 상이한 네 종류의 CNM을 선정하고 농도와 혼합비를 달리하여 ASA 오일을 피커링 에멀션화하였으며 에멀션의 정상, 경시안정성, 입도 크기와 분포 및 사이징 특성을 평가하였다. 궁극적으로 기존 석유 화학 기반의 합성 고분자 계면활성제를 대체할 친환경 천연 고분자 기반의 안정화제를 확보하고 종이의 성질 향상에 기여하고자 하였다.

본 연구에서는 전처리 방법이 상이한 네 종류의 CNM을 선정하고 이의 농도와 혼합비를 달리하여 ASA 오일을 피커링 에멀션화

하였으며 에멀션의 성상, 경시 안정성, 입도 크기 분포 및 사이징 특성을 평가하였다. 전처리 없이 그라인딩 처리하여 제조한 무처리 CNF (Untreated cellulose nanofibrils, UCNF), 카르복시메틸화 하여 음이온성 작용기를 도입한 CNF (Carboxymethylated CNF, CMCNF), 사차아민기 처리하여 양이온성 작용기를 도입한 CNF (Quaternized CNF, QCNF)와 황산가수분해로 제조된 CNC (Cellulose nanocrystal)을 사용하였다. CNM의 평균 직경, 이온 함량, 표면 전하, 중횡비를 측정한 결과 UCNF의 폭이 20.5 nm로 가장 두꺼웠고 표면 전하가 -29.2 mV로 가장 낮았다. CMCNF와 QCNF는 평균 폭이 각각 7.4 nm와 4.9 nm로 좁은 폭을 가졌으며 중횡비는 242였다. CNC는 중횡비가 24로 네 종의 CNM 중에서 가장 낮았다.

CNF는 CNC에 비교하여 중횡비가 크고 비표면적이 넓기 때문에 농도가 증가함에 따라 점도가 증가하였으며, 이는 에멀션의 성상에도 영향을 미쳤다. UCNF는 0.4% 이하, CMCNF는 0.1% 이하 농도의 현탁액을 사용하였을 때 적절한 성상을 갖는 에멀션이 제조되었다. CNM의 양이 과도하게 많으면 적절한 성상의 에멀션이 제조되지 않을 뿐만 아니라 에멀션화에 요구되는 에너지가 높아졌다.

다양한 종류 중 CMCNF가 안정화제로 사용되었을 때 가장 우수한 성상의 ASA 에멀션이 제조되었다. QCNF는 표면의 양이온성 작용기로 인해 ASA 가수분해물과 응집하면서 낮은 안정성을 보였다. UCNF는 상대적으로 두꺼운 폭과 낮은 표면 전하밀도로 인해 시간이 지남에 따라 안정성이 떨어졌다. 또한, CNC는 낮은 중횡비에 의해 네트워크 구조를 잘 형성하지 못하여 상분리가 발생하는 결과를 보였다.

CMCNF 현탁액과 ASA의 다양한 혼합 비율 중 부피 비율이 95:5일 때 ASA 에멀션의 형성이 용이하였고 경시 안정성 또한 우수하였다. 또한 에멀션의 평균 직경은 2 μm 로 작고 균일하였으며

가수분해에 대한 저항성이 높았다. 필터페이퍼에 적용 시 120°가 넘는 접촉각을 보이면서 소수성 부여 능력 또한 우수하였다. 이를 통해 본 연구는 친환경적인 ASA 에멀션 안정화제로서 CNM을 활용할 수 있는 가능성을 열어주었다.

주요어: 셀룰로오스 나노물질, 피커링 안정화, Alkenyl succinic anhydride (ASA), 에멀션 안정성, 소수화

학 번: 2021-23513

목 차

1. 서 론	1
2. 연 구 사	5
2.1. 제지용 사이즈제	5
2.2. CNM 기반 피커링 에멀션	7
2.3. ASA 에멀션 안정화	9
3. 재료 및 방법	11
3.1. 공시재료	11
3.1.1. 펄프	11
3.1.2. 셀룰로오스 나노물질(CNM)	11
3.1.3. ASA 오일과 유화제	12
3.1.4. 기타 약품	12
3.2. 실험 방법	13
3.2.1. 셀룰로오스 나노피브릴의 제조	13
3.2.1.1. 무처리 셀룰로오스 나노피브릴	13
3.2.1.2. 카르복시메틸화 셀룰로오스 나노피브릴	13
3.2.1.3. 양이온화 셀룰로오스 나노피브릴	13
3.2.1.4. 셀룰로오스 나노크리스탈	14
3.2.2. 셀룰로오스 나노물질 특성 평가	14
3.2.2.1. 평균 너비	14
3.2.2.2. 종횡비	14
3.2.2.3. 표면전하	15
3.2.2.4. 산함량 측정	16
3.2.2.5. 현탁액 점도	16

3.2.3. ASA 에멀션의 제조.....	17
3.2.4. 에멀션의 특성 평가	18
3.2.4.1. 에멀션의 성상 관찰	18
3.2.4.2. 에멀션의 경시 안정성.....	18
3.2.4.3. 에멀션 액적의 크기 및 크기 분포.....	19
3.2.4.4. pH 측정	19
3.2.4.5. 소수성 부여 성능	19
4. 결과 및 고찰	20
4.1. CNM의 특성	20
4.2. CNM 현탁액의 농도의 영향	23
4.3. CNM과 ASA 오일의 혼합 비율의 영향.....	40
4.4. CMCNF로 안정화된 ASA 에멀션의 특성	48
4.4.1. 상분리 안정성	48
4.4.2. 에멀션 액적의 직경 및 직경 분포	50
4.4.3. 가수분해 안정성 평가.....	52
4.4.4. 소수성 부여 능력 평가	52
5. 결론	54
6. 참고문헌	56
Abstract.....	61

List of Table

Table 1. Properties of the different types of CNMs.	22
Table 2. Summary of emulsification results by CNM types and its consistency condition.....	38

List of Figures

Fig. 1. Behavior of Pickering particles at the interface depending on the surface chemistry.....	4
Fig. 2. Chemical structure of ASA and its reaction mechanism	6
Fig. 3. ASA oil (left) and commercial emulsifier (right)	12
Fig. 4. Conductometric titration curve (SCAN-CM 65:02).....	16
Fig. 5. Scheme of the preparation of ASA emulsion stabilized by CNM suspension	17
Fig. 6. Appearance and TEM images of diverse types of CNMs.....	21
Fig. 7. Chemical structure of different types of CNMs	22
Fig. 8. Scheme of ASA emulsification conditions with different consistency of CNM suspension.....	23
Fig. 9. Appearance of ASA emulsion stabilized by UCNF suspension at different consistencies: (a) Immediately after emulsification and (b) after 3 h standing.....	25
Fig. 10. Photograph of ASA emulsion stabilized by UCNF suspension with different consistencies: (a) 0.2 %, (b) 0.6 % and (c) 1.0 %.....	25
Fig. 11. Optical microscopic image of different layers of ASA emulsion stabilized by 0.2 % UCNF after 3 h storage.....	27
Fig. 12. Appearance of ASA emulsion stabilized by CMCNF suspension with different consistency: (a) Immediately after emulsification and (b) after 48 h standing.....	30
Fig. 13. Photograph of ASA emulsion stabilized by CMCNF suspension with different consistency.....	30
Fig. 14. Optical microscopic image of ASA emulsion stabilized by CMCNF suspension with different consistency: Original emulsion (left) and diluted emulsion (right).....	31
Fig. 15. Photograph image of ASA emulsion stabilized with different consistency of QCNF suspension: (a) 0.1%, (b) 0.2%, (c) 0.4%, (d) 0.6%, (e) 0.8%, and (f) 1.0%.....	33

Fig. 16. Photograph of diluted ASA emulsion stabilized by QCNF suspension.	34
Fig. 17. Optical microscopic images of ASA emulsion stabilized by QCNF suspension	34
Fig. 18. Appearance of ASA emulsion stabilized by CNC suspension with different consistency: (a) Immediately after emulsification and (b) after 3 h standing.	36
Fig. 19. Optical microscopic image of different layers of ASA emulsion stabilized by CNC suspension.	36
Fig. 20. Brookfield viscosity of three types of CNM suspension with different concentration.....	39
Fig. 21. Scheme of ASA emulsification conditions with different volume ratios between CNM suspension and ASA oil.....	40
Fig. 22. Appearance of ASA emulsion stabilized by four types of CNM with different volume ratios: (a, b) QCNF: 0 h and after 1 day; (c, d) CNC: 0 h and after 3 days; (e, f) UCNF: 0 h and after 2 days; (g, h) CMCNF: 0 h and after 7 days.....	42
Fig. 23. Optical microscopic images of ASA emulsion stabilized by CNM suspension with different volume ratios.....	45
Fig. 24. Scheme of ASA emulsion droplets stabilized with different types of CNM.....	46
Fig. 25. Scheme of ASA emulsion stabilized by different types of CNM with different consistency.....	47
Fig. 26. Change of backscattering light intensity of ASA emulsion over the height.....	49
Fig. 27. Size distribution of ASA emulsion stabilized by CMCNF with different volume ratio.....	51
Fig. 28. Average diameter of ASA droplets stabilized by CMCNF with different volume ratio.....	51
Fig. 29. Change of pH value of ASA emulsion stabilized with CMCNF	53
Fig. 30. Water contact angle of the filter paper treated with ASA emulsion stabilized with CMCNF.....	53

1. 서 론

종이는 펄프 현탁액을 와이어에 골고루 분산시켜 물을 제거하는 방식으로 제조된다. 펄프 섬유들이 무작위로 배열된 채 적층되어 다공성 구조를 형성한다. 펄프 단독으로는 다양한 용도에 적합한 물성을 갖기는 어렵기 때문에 제지공정에서는 적절한 첨가제를 투입하여 원하는 특성을 지닌 종이를 제조한다. 셀룰로오스 섬유는 기본적으로 표면에 존재하는 많은 수산기 때문에 친수성을 띤다. 휴지 등 흡습성이 중요한 지종의 경우에는 장점으로 작용할 수 있지만, 인쇄 및 포장 등에 사용되는 대부분의 지종은 어느 수준 이상의 내수성을 요구한다. 특히 우유팩, 종이컵, 종이 빨대 등 액체와 직접적으로 접촉하는 지종의 경우 높은 내수성이 필수적으로 요구된다. 또한 일반적인 인쇄용지의 경우에도 인쇄 적성 등을 높이기 위해 어느 수준 이상의 내수성이 필요하다.

종이가 물에 노출될 때, 물은 종이 내부의 미세 공극으로 침투하거나 섬유 표면을 따라 퍼질 수 있고 섬유를 팽윤시켜 종이의 형태 및 치수 변화를 유발할 수 있다. 미세 공극을 막거나 섬유 표면의 친수성을 낮추어 내수성을 높이는 공정을 사이징(sizing) 공정이라 하며, 이를 위해서 사용하는 소수성 물질을 사이징제(sizing agent)라고 한다. 사이징 공정은 크게 표면 사이징(surface sizing) 공정과 내침 사이징(internal sizing) 공정으로 나눌 수 있다. 표면 사이징 공정은 제조된 종이 시트 위에 코팅층을 도포해 내수성을 부여하는 공정이다. 초지기 외에도 코팅을 위한 별도의 설비가 필요하며 코팅층에 손상이 생길 경우 내부로 쉽게 수분이 침투하여 내수성을 잃을 우려가 있다. 반면, 내침 사이징 공정은 펄프 자체를 소수성 물질과 반응시켜 섬유 자체를 소수화하는 방식이다. 추가적인 설비 없이 지료에 약품을 투입하여 반응시키면 되므로 빠르고 간단하다는 장점을 갖는다.

대표적인 내침 사이즈제로는 로진 사이즈제, AKD (Alkyl ketene dimer), ASA (Alkenyl succinic anhydride) 등이 있다¹⁾. 로진 사이징은 알럼을 이용하여 로진산을 셀룰로오스 섬유 표면에 흡착시켜 소수성을 부여하는 방법으로, 산성 조건에서 가장 효과적이라 산성 사이징으로 불린다. 산성 조건에서 운영하다보니 산에 의해 초지 공정 설비가 부식되기도 하고 백수의 재활용이 어려우며 제조한 종이에서도 지속적인 산화가 일어나 장기간의 보관이 어렵다는 특징이 있다. 따라서 중성 및 알칼리 조건에서 반응할 수 있는 중성 사이즈제인 AKD, ASA가 등장한 뒤 로진 사이징 공정은 대부분 대체되었다^{2,3)}.

AKD와 ASA는 각각 동물성 지방과 석유로부터 합성된 고분자이며 로진과 달리 셀룰로오스 섬유의 수산기와 에스터 결합을 형성하여 표면을 소수화한다. 그러나 물의 수산기와도 반응하여 가수분해가 될 수 있으며 작용기가 두 개의 카르복실기로 변한다. 한 번 가수분해가 되면 소수성을 부여할 수 없으며 가수분해물이 종이의 소수화를 방해하므로^{4,5)} 물과의 접촉을 최대한 줄여 안정화시키는 것이 매우 중요하다. 특히 ASA는 AKD에 비해 사슬 길이가 짧고 외부로 작용기가 노출되어 있으므로 상대적으로 반응성이 높아 소수성을 빠르게 부여할 수 있다는 장점이 있지만 한편으로는, 가수분해 또한 빠르게 일어나기 때문에 안정성이 떨어진다는 단점이 있다. 소수성 물질인 두 약품을 수계의 제지 공정에 적용하기 위해서 보통 에멀션 형태로 제조하여 사용한다.

에멀션 안정화 방안으로는 양성전분을 비롯한 양이온성 고분자 전해질 또는 계면활성제로 균질 혼합하여 에멀션을 만드는 것이 대표적이다. 양이온성 안정화제들은 에멀션을 잘 안정화시킬 뿐만 아니라 지료에 투입되었을 때 음이온을 띠는 섬유 표면과의 정전기적 인력을 형성해 흡착을 촉진시킨다⁶⁾. 특히 반응성이 우수한 ASA의 경우 물과의 접촉을 최대한 줄이기 위해 제지 현장에서 투입 직전에 에멀션화하여 이용하고 있다.

그러나 최근 들어 나노입자를 사용한 에멀션 안정화 기술에 대한 관심이 높아지고 있다. 피커링 안정화(Pickering stabilization)라 불리는 이 기술은 고분자 전해질이나 계면활성제가 아닌 나노입자를 계면에 흡착시켜 물리적인 장벽을 형성함으로써 안정적인 에멀션을 형성하는 것을 말하며, 1900년대에 피커링에 의해 처음 소개되었다^{7,8)}. 이 방법을 통해 O/W (oil in water) 또는 W/O (water in oil) 에멀션 제조가 모두 가능하다. 안정적인 에멀션을 형성하기 위한 피커링 입자의 두 가지 핵심요인으로 입자의 표면화학적 특성과 입자의 모양을 꼽을 수 있다⁹⁾. 입자의 표면화학적 특성은 입자의 젖음성과 관련이 있으며 피커링 입자의 젖음성에 따라 계면에서의 위치가 결정된다. 안정적인 에멀션을 형성하기 위해서는 친수성 및 소수성 용매 한쪽으로 치우치지 않아야 한다. 또한 입자의 모양, 크기 및 형태에 따라 용매와 접촉하는 면적이 달라진다. 입자를 계면으로부터 분리하기 위해 소요되는 에너지는 용매와의 젖음성과 접하는 면적에 의해 결정되고 입자의 크기는 에멀션 액적의 직경에 영향하기 때문에 피커링 입자의 표면화학적 성질, 크기 및 모양은 에멀션 안정화 성능에 있어 매우 중요하다.

초기 피커링 안정화 연구는 구형의 실리카 입자나 클레이 등의 무기 나노 입자를 위주로 연구되었다. 그러나 최근 들어 나노 사이즈의 직경을 가지며 상대적으로 긴 길이를 가진 셀룰로오스 나노물질 (Cellulose nanomaterials, CNM) 역시 안정적인 피커링 에멀션을 형성할 수 있음이 보고되고 있다¹⁰⁾. 셀룰로오스 나노물질은 목재 및 식물 자원에서 얻을 수 있으며 셀룰로오스 섬유를 나노 단위의 폭이 되도록 기계적 또는 화학적 처리를 통해 얻은 물질이다¹¹⁾. CNM은 지속가능하며 친환경적이고 생분해성이며 높은 종횡비와 높은 물리적 강도를 가진다. 특히 원재료 및 처리 방법 등을 달리하여 다양한 물성과 표면특성을 부여할 수 있다는 장점이 있다. CNM은 구형 무기 입자에 비해 상대적으로 긴

중형비를 가지고 수소 결합을 형성할 수 있다. 에멀션에 적용했을 때 계면에서 네트워크 구조를 형성할 수 있기 때문에¹²⁾ 모든 표면을 덮지 못하더라도 안정적인 에멀션을 형성할 수 있어 적은 양을 투입하더라도 높은 안정성을 부여할 수 있다고 알려져 있다¹³⁾.

따라서 본 연구에서는 ASA 에멀션 안정화제로서 CNM의 활용 가능성을 탐색하고자 한다. 특히 CNM의 형태 및 표면화학적 특성과 에멀션 제조 조건이 ASA 에멀션 안정화에 미치는 영향을 구명하고자 한다. 이를 위해 전처리 방법을 달리하여 특성이 상이한 CNM을 제조하고 ASA 에멀션 제조에 이용하였다. CNM 현탁액의 농도와 ASA 오일과의 혼합비를 달리하여 에멀션을 제조하고 에멀션의 성상, 안정성 및 소수화 성능을 평가하였다. 이를 통해 안정적인 ASA 에멀션을 형성하는 CNM의 성질을 구명하여 최적의 에멀션을 제조할 수 있는 조건을 제시하고 CNM으로 안정화된 ASA 에멀션의 제지공정으로서의 적용 가능성을 알아보하고자 하였다. 궁극적으로는 CNM을 이용하여 안정적이고 친환경적인 에멀션 제조 방법을 제시하고자 하였다.

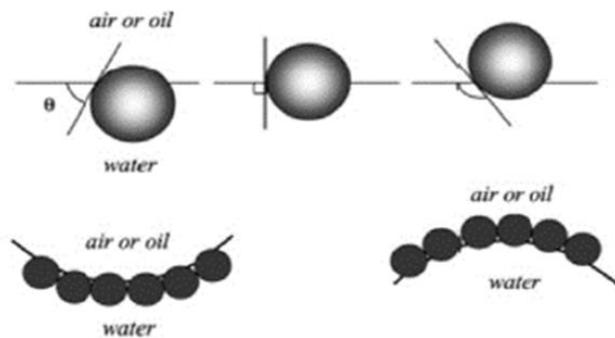


Fig. 1. Behavior of Pickering particles at the interface depending on the surface chemistry⁹⁾.

2. 연구사

2.1. 제지용 사이즈제

1807년 독일의 Moritz Illig 등¹⁴⁾이 로진과 알람을 이용하여 종이의 내수성을 부여할 수 있음을 보고한 이래, 로진 사이징은 대표적인 사이징 방식으로 자리잡았다. 로진은 소나무의 송진에서 추출할 수 있는데, 방법에 따라 검로진(gum losin), 우드로진(wood rosin), 톨오일로진(tall oil rosin)으로 나뉜다. 현재 가장 많이 사용되는 것은 톨오일로진이며, 크라프트 펄핑 공정의 부산물로 얻을 수 있다¹⁵⁾.

로진은 천연물이기 때문에 일정한 화학조성을 가지지 않는다. 실험식이 $C_{19}H_{27-33}COOH$ 인 여러 종류의 레진산이 80~90 %로 구성되어 있고 나머지 10~20 %는 지방산과 알코올, 에스테르, 케톤 혹은 탄화수소 형태의 레진으로 구성되어 있다. 레진산은 abietic acid 형과 pimaric acid 형으로 나눌 수 있으며 3개의 육각형 고리구조를 기본골격으로 가지고 있다.

로진을 섬유에 정착시키기 위해서는 알람(alum)을 함께 사용한다. 제지용 알람은 $Al_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$ 의 화학식을 갖는 알루미늄 설페이트(aluminum sulfate)를 말한다. 결정수 n은 14~18이지만 공업용 알람은 14개의 결정수를 갖는다. 알람이 물에 용해되면 Al^{3+} 과 SO_4^{2-} 이온으로 분해되는데 용액의 pH에 따라 알루미늄 이온의 존재 형태는 달라진다¹⁶⁾. pH가 4.5~5일때 양이온성 올리고머가 형성된다. 형성된 올리고머들은 섬유 표면에 정착하여 로진의 카르복실기를 끌어당겨 섬유 표면에 로진을 흡착시킨다. 효과적인 정착을 위해서는 초지 조건을 산성으로 유지해야 하기 때문에 설비의 부식을 일으키고 생산된 종이도 지속적인 산화가 일어나 장기간의 보관이 어려운 문제를 초래한다.

대표적인 중성 사이즈제인 AKD와 ASA는 로진 사이징과 달리 중성 혹은 알칼리 pH 조건에서 사용할 수 있는 사이즈제이다. 1950 년대에 처음 등장한 이래 사용량이 꾸준히 늘어^{2,3)} 현재 가장 널리 사용되는 사이즈제이다. 로진과 달리 셀룰로오스 수산기와의 직접 반응을 통해 에스터 결합을 형성하여 소수성을 부여하므로 약품을 섬유 무게 대비 0.2 %로 적은 첨가량만 투입하더라도 강한 내수성을 발현시킬 수 있다.

그 중에서도 ASA는 maleic anhydride와 C₁₆ ~ C₂₂ 길이의 선형 알켄 분자의 결합으로 합성되며⁴⁾ 상온에서 노란빛을 띠는 오일 상태로 존재한다. ASA는 AKD에 비해 상대적으로 짧은 사슬 길이를 가지고 있고 작용기가 외부로 돌출되어 있어 반응성이 높기 때문에¹⁷⁾. 일반적인 초지 공정에서 사이즈 프레스 단계 전에 사이징 효과가 대부분 발현된다^{3,18,19)}.

ASA는 물과 반응할 수도 있는데, 이 때는 에스터 결합 대신 작용기에 두 개의 카르복실기가 형성된다 ASA는 한 번 가수분해가 일어나면 소수성을 부여하지 못하며 사이징 효과가 떨어지고 오히려 백수 내의 칼슘 이온 및 마그네슘 이온과 결합하여 점착성의 퇴적물을 형성하여 초지기를 오염시킨다²⁰⁾. 따라서 가수분해를 막기 위해 투입직전에 에멀션화하여 물과의 접촉을 최대한 줄이는 것이 중요하다.

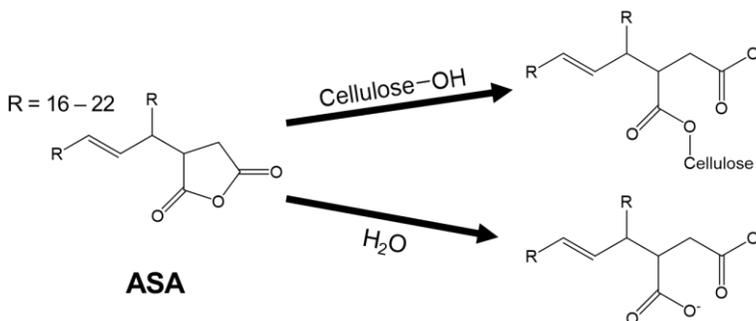


Fig. 2. Chemical structure of ASA and its reaction mechanism.

2.2. CNM 기반 피커링 에멀션

CNM은 식물 자원으로부터 얻을 수 있는 셀룰로오스 섬유를 100 nm 이하의 폭이 되도록 기계적 또는 화학적 처리를 통해 얻은 물질을 말한다. CNM은 지속가능하며 생분해성을 띠고 높은 물리적 강도를 가지며 전처리 방법에 따라 다양한 특성을 부여할 수 있기 때문에 친환경 소재로의 잠재력이 매우 높은 물질이다. CNM을 이용한 에멀션화 연구는 1986년에 MFC (microfibrillated cellulose)를 활용하여 처음 연구되었다²¹⁾. 박테리아 셀룰로오스를 에멀션 안정화제로 활용할 때 기존의 계면활성제를 이용한 경우보다 에멀션의 pH, 온도, 이온 강도 등에 덜 민감하고 더 안정적인 에멀션을 형성할 수 있다고 보고되었다²²⁾. 박테리아 셀룰로오스는 Nata de coco로부터 얻을 수 있으며 목재나 식물로부터 얻을 수 있는 나노 셀룰로오스에 비해 다양한 장점을 가진다. 리그닌이나 헤미셀룰로오스 등의 불순물이 없고 셀룰로오스 함량이 높으며, 수계 상태로 얻을 수 있다²³⁾.

CNC는 일반적으로 황산이나 인산 등의 강산으로 가수분해하여 얻을 수 있다²⁴⁾. 그러나 불순물이 없고 순도가 높은 박테리아 셀룰로오스는 황산이 아닌 상대적으로 순한 염산을 이용해 가수분해를 하여 CNC를 얻을 수 있다. 염산을 이용하면 CNC 표면에 술폰기가 없는 표면 전하가 작은 CNC를 얻게 된다. Cherhal 등은 CNC의 표면 전하가 에멀션화에 미치는 영향을 보고하였다²⁵⁾. 면섬유를 이용해 하나는 황산 처리를 하여 술폰기가 많이 도입된 CNC를 얻고, 다른 하나는 염산 처리를 하여 표면 전하가 적은 CNC를 얻었으며 CNC 농도를 변화시키며 에멀션화 양상을 관찰하였다. 황산처리한 CNC의 경우 표면에 존재하는 술폰기로 인해 CNC 간 반발력에 의해 좀 더 밀집되고 얇은 두께의 계면을 이루지만, 표면 전하가 적은 염산처리한 CNC의 경우

섬유간 응집이 일어나 더 두터운 계면을 형성했다. 커버리지 또한 황산 처리한 CNC의 경우 80 % 수준이었지만 염산 처리한 CNC의 경우는 40 %에 머물러, CNC의 이온성이 안정화에 영향함을 밝혔다.

또한 셀룰로오스 표면을 실란²⁶⁾ 및 알킬아민²⁷⁾ 등으로 소수화 처리하여 O/W 에멀션이 아닌 W/O 에멀션을 형성할 수도 있다고 보고되었다^{28,29)}. 표면에 작용기가 치환된 정도에 따라 CNM의 젖음성이 달라지고 에멀션 액적의 크기와 안정성에 영향을 미친다. 이 외에도 CNC의 젖음성을 조절하고자 Tang 등³⁰⁾은 CNC의 말단 부분에 소수성 고분자를 그래프팅시켜 에멀션화에 미치는 영향을 보고하였다. CNC 말단에 styrene 분자를 도입하였고 물과 톨루엔, 물과 헥사데켄으로 O/W 에멀션의 안정화제로 사용하였다. 개질된 CNC는 과도한 친수성이 감소하여 상대적으로 높은 안정성을 보여주었다. 한편으로는 셀룰로오스 표면을 실란 처리하여 치환도에 따라 에멀션화에 미치는 영향을 연구한 바도 있다²⁸⁾. 펄프를 고압균질기로 처리하여 MFC를 얻은 뒤 물과 톨루엔으로 O/W 에멀션을 제조하였다. 치환도가 증가함에 따라 에멀션의 액적 크기가 감소하였으나 일정 수준이 넘어가면 다시 증가하였다고 보고하였다.

또한 CNC의 종횡비에 따른 에멀션 안정화 특성이 평가되었다. 면섬유, 박테리아 섬유, *Cladophora*로부터 추출한 셀룰로오스를 산처리하여 종횡비가 13, 47, 160로 상이한 CNC를 얻어 적용한 결과³¹⁾, 종횡비가 짧은 CNC의 경우 커버리지가 80 %를 넘었는 데 비해, 종횡비가 제일 긴 CNC의 경우 40 %에 불과했다.

CNF (cellulose nanofibril)는 피브릴 단독으로 혹은 서로 얽힌 구조체를 형성하여 계면에서 안정화제로 작용할 수 있다. 이러한 네트워크는 에멀션 액적끼리 병합을 막아주는 역할을 하기 때문에 높은 안정성을 부여할 수 있다³²⁾. 유사한 연구로 Bai 등³³⁾은 기존 에멀션에 CNF를 소량 첨가하는 것만으로도 안정성을 높일 수 있다는 결과를 보고한 바 있다.

2.3. ASA 에멀션 안정화

ASA를 피커링 안정화를 통해 에멀션화하려는 연구는 다수 존재하였지만 ASA를 셀룰로오스 기반 물질로 안정화한 연구는 거의 없었다. 2000년대에는 양성 전분 및 octenyl succinic anhydride (OSA)로 개질한 옥수수 전분을 이용하여 ASA를 에멀션화했을 때 사이징 부여 성능이 높았다는 연구 결과가 있었다³⁴⁾. 이후에는 판상형 입자인 bentonite³⁵⁾나 montmorillonite³⁶⁾를 이용하거나 TiO₂³⁷⁾ 등의 나노파티클을 활용해 ASA 에멀션을 안정화하고자 하는 시도가 있었다. 최근에 많이 진행되는 연구는 laponite를 이용한 시도이다³⁸⁻⁴²⁾. Laponite는 montmorillonite 와 모양은 비슷하지만 크기는 작은 합성 클레이로서 두께 1 nm, 지름 25~30 nm의 판상 구조를 가진 물질이다. 크기가 작고 전하를 띠고 있어 콜로이드성 입자로서 각광받고 있지만 입자의 친수성이 너무 높기 때문에 안정적인 에멀션을 형성하기 위해서는 표면 개질을 해야 한다³⁹⁾. 때문에 소수성을 띠는 다양한 물질을 laponite에 접목하여 ASA 에멀션을 안정화하려는 시도가 많이 이루어졌다. 짧은 아민기³⁸⁾, urea³⁹⁾, Alanin⁴⁰⁾, TMAC (tetramethylammonium chloride)⁴¹⁾, melamine⁴²⁾ 등을 이용한 시도가 있었고 개질하지 않은 에멀션보다 안정성 및 소수성 성능이 높다는 결과를 보고한 바 있다.

하지만 셀룰로오스 물질을 이용해 ASA 에멀션을 안정화하고자 했던 연구는 거의 없었다. 양성전분을 이용하여 ASA 에멀션을 안정화시킨 다음 CNF를 추가로 소량 첨가하면, 첨가하지 않았을 때보다 안정성이 높아졌다는 결과⁴³⁾를 보고한 사례와, lauric arginate (LAE)와 CNC의 복합체를 이용해 ASA 에멀션을 안정화시킨 사례⁴⁴⁾가 전부이다. LAE는 lauric acid, arginate, 에탄올로부터 합성할 수 있는 아미노산 기반 양이온성

계면활성제로, 두 연구 모두 계면활성제 및 양성전분 등으로 ASA 에멀션을 1차 안정화하고 셀룰로오스 물질을 이후에 첨가하여 안정성을 높일 수 있다고 하였다.

3. 재료 및 방법

3.1 공시재료

3.1.1 펄프

본 연구에서는 M사(대한민국)에서 분양받은 활엽수 표백 크라프트 펄프(Bleached hardwood kraft pulp, BKP)를 공시펄프로 사용하였다. 펄프는 증류수를 이용하여 1.5 wt%로 희석한 후 실험용 해리기로 20,000 rpm으로 해리하여 CNF 제조에 사용하였다.

3.1.2 셀룰로오스 나노물질(Cellulose nanomaterials, CNM)

본 연구에 사용된 셀룰로오스 나노물질은 총 네 종류로 무처리 CNF (Untreated cellulose nanofibrils, 이후 'UCNF'로 칭함), 카르복시메틸화 CNF (Carboxymethylated CNF, 이후 'CMCNF'로 칭함), 양이온화 CNF (Quaternized CNF, 이후 'QCNF'로 칭함), 셀룰로오스 나노결정(CNC)이다. 무처리 CNF를 기준으로 양이온성 작용기와 음이온성 작용기를 도입한 CNM을 선정하였고 산 가수분해로 얻을 수 있는 CNC 또한 함께 비교하고자 하였다. UCNF, CMCNF, QCNF는 실험실에서 제조하여 사용하며, 제조 방법은 아래에 기술되어 있다. CNC는 C사(캐나다)의 제품을 구입하여 사용하였다.

3.1.3 ASA 오일과 유화제

본 연구에 사용된 ASA 오일과 상용 유화제는 K사(미국) 제품을 제공받아 사용하였다.

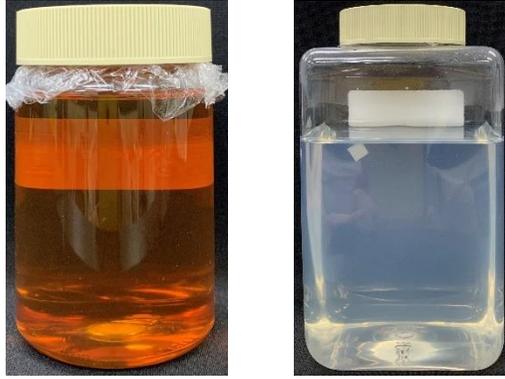


Fig. 3. ASA oil (left) and commercial emulsifier (right)

3.1.4 기타 약품

전처리를 위한 약품으로 이소프로판올(IPA, 2-propanol, 99.5%, 삼전)과 NaOH (98.0 %, 삼전), 모노클로로아세트산(monochloroacetic acid, Sigma-Aldrich)을 이용하였다. 양이온처리를 위한 GMA (2,3-epoxypropyltrimethylammonium chloride, Sigma-Aldrich)를 구입하여 사용하였다.

3.2. 실험 방법

3.2.1. 셀룰로오스 나노물질의 제조

3.2.1.1. 무처리 셀룰로오스 나노피브릴(UCNF)

2 wt%의 BKP 펄프 현탁액을 그라인더(Super Masscolloider, Masuko Sangyo Co., Ltd, Japan)를 이용하여 나노화하였다. 그라인딩 속도는 1,500 rpm으로 하였고 스톤(GA6-80SD) 사이 간격은 $-80 \mu\text{m}$ 로 하였으며 20회 이상 통과시켜 UCNF를 제조하였다.

3.2.1.2. 카르복시메틸화 셀룰로오스 나노피브릴(CMCNF)

Im 등⁴⁵⁾의 연구를 참고하여 전건 섬유 대비 5.41 mmol/g의 NaOH를 투입하여 알칼리화한 뒤 모노클로로아세트산을 전건 섬유 대비 1.5 mmol/g을 투입하여 음이온성 작용기를 도입하였다. 증류수로 잔여 약품을 세척한 다음 그라인더를 5회 통과시켜 CMCNF를 제조하였다. 스톤 간격과 그라인딩 속도는 UCNF 제조와 동일하였다.

3.2.1.3. 양이온화 셀룰로오스 나노피브릴(QCNF)

Im 등⁴⁶⁾의 연구를 참고하여 BKP를 전건 섬유 대비 6 mmol/g의 GMA($\text{C}_6\text{H}_{14}\text{NOCl}$)로 전처리하여 양이온성 작용기를 도입하였다. 이후 증류수로 세척한 다음 그라인더로 5회 통과시켜 QCNF를 제조하였다. 스톤 간격과 그라인딩 속도는 UCNF 제조와 동일하였다.

3.2.1.4. 셀룰로오스 나노크리스탈(CNC)

C 사로부터 파우더 형태로 공급받은 CNC를 증류수에 1.0 wt %로 분산시킨 후 초음파로 1 분간 처리하여 에멀션의 제조에 사용하였다.

3.2.2. 셀룰로오스 나노물질의 특성 평가

3.2.2.1. 평균 너비

CNM 현탁액을 0.002 wt%로 희석한 후 30분간 표면 플라즈마 처리를 한 카본 그리드(Carbon type-B, Tedpella Inc.) 위에 한 방울 떨어뜨렸다. 건조한 뒤 uranyl acetate 5 μ l를 떨어뜨려 1분간 염색한 다음 투과전자현미경(TEM, Carl Zeiss, LIBRA 120, Germany)으로 촬영하였다. 얻은 이미지를 image J 프로그램을 활용하여 섬유의 폭을 측정하였다. 100 개의 섬유 폭을 측정하고 평균을 구했다.

3.2.2.2. 종횡비

종횡비는 너비와 길이를 통해 구할 수 있다. 폭은 비교적 쉽게 측정이 가능하나 CNF의 경우 길이 측정에 제한이 있다. CNF는 길이가 길고 유연하기 때문에 온전한 하나의 섬유를 전자 현미경 이미지 내에서 관찰하기 어렵다. 따라서 전자현미경으로 촬영한 이미지를 기반으로 종횡비를 구하기에는 다소 어려움이 있어, 이번 실험에서는 Zhang 등이 제안한 침전법을 활용한 방법으로 종횡비를 추정하였다⁴⁷⁾.

CNM 현탁액을 0.3 wt%로 희석한 다음 표면 전하의 영향을 없애기 위해 3 M의 NaCl 용액에 희석한 뒤 10 분간 교반하였다.

농도는 0.01 - 0.09 % 범위가 되도록 희석하였다. 매스 실린더에 50mL의 현탁액을 넣고 5일 동안 정치하여 충분히 가라앉게 만든 다음 최초 높이(H_0) 대비 침전된 높이(H_s)의 비율을 측정하였다. 침전 높이의 비율과 농도에 따른 그래프를 구하고 이로부터 2차 함수 회귀식($aX^2 + bX$)을 얻어 gel point를 구하였다. Gel point와 중형비와의 관계식을 통해 중형비를 구하였다.

$$A = \sqrt{\frac{24}{\Phi_c}} = \sqrt{\frac{24}{C_c} \cdot \frac{\rho_f}{\rho_l}} \text{ ----- Eq. 1}$$

A = 중형비

Φ_c = Gel point에서의 부피 농도

C_c = Gel point에서의 질량 농도

ρ_l = liquid의 밀도

ρ_f = 셀룰로오스의 밀도(1.5 g/cm^3)

3.2.2.3. 표면전하

CNM 현탁액의 표면 전하를 측정하기 위해 0.005 wt%로 희석한 다음 제타전위를 나노사이저(Nano ZS, Malvern Panalytical, UK)를 이용하여 측정하였다.

3.2.2.4. 산함량 측정

먼저 카르복시메틸화 CNF의 산함량은 SCAN-CM 65:02에 따라 구하였다. 증류수 98 g에 0.05 M의 HCl 0.5 g과 0.05 M의 NaCl 2 g을 투입해 적정시약을 만든다. 전건 무게 1g의 펄프를 증류수 490 ml에 희석한 뒤 1M 농도의 HCl 50g을 투입한다. 그런 다음 10 - 30초 간격으로 0.05 M NaOH 용액을 100 μ L씩 첨가하면서 현탁액의 전기전도도를 측정한다. 전건 섬유 무게와 첨가한 NaOH의 부피 및 농도를 이용하여 산함량을 구하였다.

$$\text{Carboxyl group content} = (C_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}}) / w \text{ ----- Eq. 2}$$

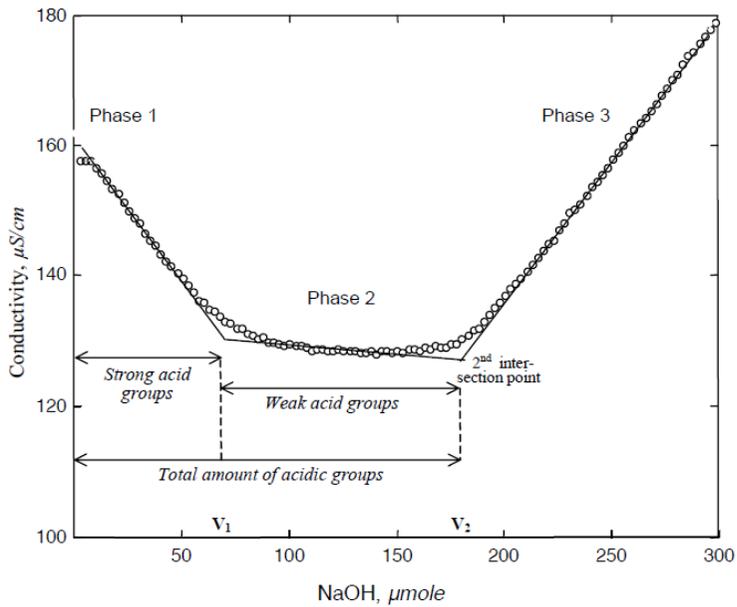


Fig. 4. Conductometric titration curve (SCAN-CM 65:02)

3.2.2.5. 현탁액 점도

CNM 현탁액을 0.25%, 0.5%, 0.75%, 1.0%로 희석한 후 브룩필드 점도계(Brookfield DV2T-LV, Ametek Brookfield, USA)를 이용하여 저전단 점도를 측정하였다. 64번 스피들(LV-4)을 이용하였고 100 rpm으로 1분간 전단을 가한 뒤 값을 구하였다.

3.2.3. ASA 에멀전의 제조

모든 에멀션은 고속 교반기(ULTRA-TURRAX, IKA, Germany)를 이용하여 제조하였다. CNM 현탁액을 일정 농도로 희석한 뒤 ASA 오일을 투입하고 20,000 rpm으로 1분 30초간 교반하였다. 이 때 CNM의 농도는 0.1 %에서 1.0 %의 범위로 두었고, CNM 현탁액과 ASA 오일의 부피 비율은 70:30 부터 95:05의 범위로 달리 하였다.

상용 유화제를 이용해 안정화한 에멀션을 대조군으로 사용하였는데, ASA 오일과 상용 유화제를 1:20 비율로 섞은 뒤 4,000 rpm으로 5분간 교반하여 제조하였다.

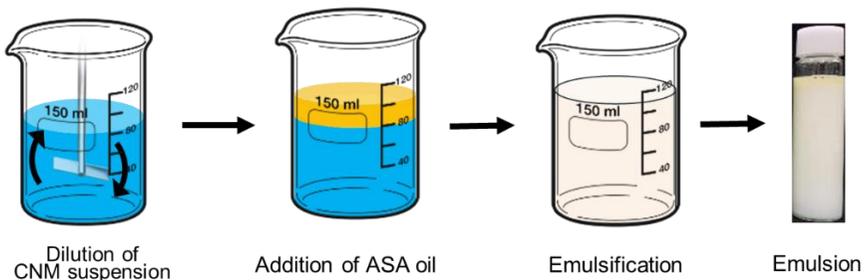


Fig. 5. Scheme of the preparation of ASA emulsion stabilized by CNM suspension.

3.2.4. 에멀션의 특성 평가

3.2.4.1. 에멀션의 성상 관찰

에멀션을 구성하는 액적의 성상을 알아보려고 하였다. 네 종의 CNM으로 안정화한 ASA 에멀션을 슬라이드 글라스 위에 한 방울 떨어뜨린 뒤 증류수도 한 방울 떨어뜨려 희석하고 커버 글라스를 덮은 후 1000 배율로 확대하여 광학 현미경(AST-IMS345, Alphasytec, Korea)으로 관찰하였다.

3.2.4.2. 에멀션의 경시 안정성

에멀션의 안정성을 평가하기 위해 에멀션을 25 ml 바이알에 담고 Turbiscan (Formulacion Inc., France)을 이용하여 높이별 안정성을 30분 간격으로 하루동안 측정하였다. Turbiscan은 근적외선 파장의 빛(880 nm)을 바이알의 높이별로 조사하여 산란광과 투과광을 측정하는 장비이다. 시간이 지남에 따라 반복해서 측정할 때 변화에 따라 안정성을 평가할 수 있다. 이를 통해 에멀션의 상분리에 대한 단기 안정성을 평가하고자 하였다.

에멀션을 50 ml 바이알에 담은 뒤 23 °C 조건 하에서 정치하였다. 시간의 경과에 따른 에멀션 성상의 변화를 관찰하였다. 얻은 이미지로부터 Image J 프로그램을 이용해 상분리 및 크리밍 현상이 일어난 높이를 측정하여 creaming index를 구하였다. 이를 통해 장기 안정성을 평가하고자 하였다.

3.2.4.3. 에멀션 액적의 크기 및 크기 분포

에멀션을 구성하는 액적의 직경 및 크기 분포를 측정하기 위해 입도분석기 (Mastersizer 2000, Malvern panalytical, UK)를 이용하였다. 에멀션의 액적 분포 및 평균 값을 나타내었다.

3.2.4.4. pH 측정

에멀션의 pH는 pH 미터(Orion versa star pro, Thermo Fisher Scientific, USA)를 이용하여 측정하였다. 제조 직후의 pH와 시간의 경과에 따른 pH 변화를 측정하였다.

3.2.4.5. 소수성 부여 성능

에멀션의 소수성 부여능력 평가를 위해 필터 페이퍼 위에 에멀션을 소량 도포하고 105 °C 오븐에서 1시간 건조하였다. 접촉각 측정기(DSA 100, KRÜSS, Germany)를 이용하여 표면에 5 μ l의 물을 떨어뜨린 뒤 1초 간격으로 60 초간 접촉각을 측정하여 ASA 에멀션의 소수화 성능 평가를 하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. CNM의 특성

CNM의 특성이 ASA 에멀션화에 미치는 영향을 구명하기 위해 본 연구에서 사용한 네 종류의 CNM의 형태, 크기, 종횡비, 표면 화학적 특성 등을 평가하여 Fig. 6과 Table 1에 제시하였다. 전처리 없이 제조된 UCNF 현탁액은 화학적 전처리에 의해 제조된 CMCNF와 QCNF 현탁액보다 불투명하였으며 젤 성상을 띠지 않았다. CNC는 투명한 액체 성상을 띠었다. TEM 이미지로 관찰한 결과, UCNF는 덜 나노화된 섬유가 관찰되었고 폭이 20.5 nm로 가장 두꺼웠다. CMCNF, QCNF, CNC는 평균 직경이 각각 7.4 nm, 4.9 nm, 3.4 nm 순으로 얇은 폭을 가졌다. 침전법을 통해 종횡비를 측정한 결과 UCNF는 125였으며 CMCNF와 QCNF는 243와 242로 더 높았다. CNC의 종횡비는 24로 넷 중에 가장 낮았다. 산함량의 경우 CMCNF가 770 $\mu\text{mol/g}$, QCNF가 450 $\mu\text{mol/g}$, CNC가 250 $\mu\text{mol/g}$ 으로 측정되었다. 제타 전위는 UCNF가 -29.2 mV로 가장 낮았으며, CMCNF, QCNF, CNC는 각각 -33.8 mV, 47.7 mV, -48.7 mV였다.

UCNF는 주로 수산기만 가지고 있으나 전처리 방법에 따라 CMCNF는 카르복시메틸기, QCNF는 사차아민기, CNC는 술폰산기로 각각 다른 작용기를 가지고 있다(Fig. 7). QCNF와 CMCNF의 경우 UCNF와 달리 섬유 표면의 이온성 작용기가 정전기적 반발력으로 서로 밀어내기 때문에 그라인딩 처리 시 더 좁은 폭을 가진 피브릴로 분화된다. 무처리 CNF에 비해 폭이 좁고 종횡비가 큰 이유이다. 또한 CNC는 황산 가수분해를 통해 비결정영역을 녹이는 방식으로 얻은 것이므로 제일 크기가 작고 표면에 술폰기를 가지고 있어 표면 전하는 높았다.

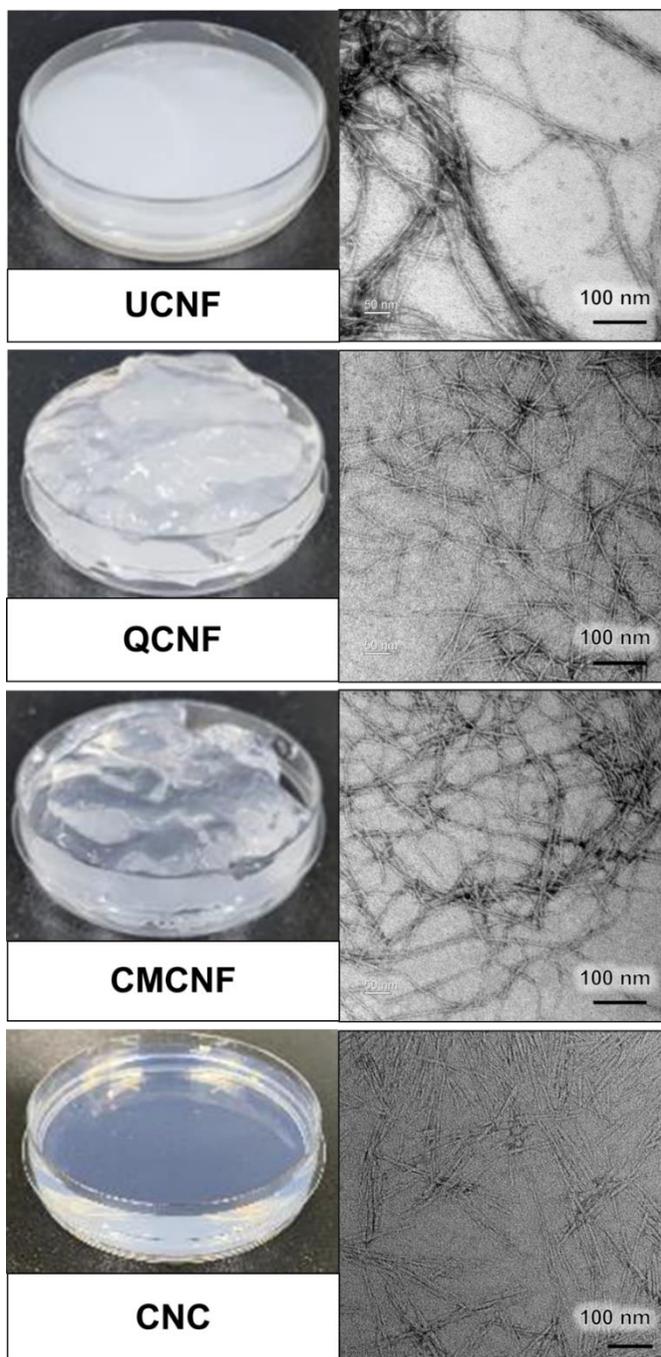


Fig. 6. Appearance and TEM images of diverse types of CNMs.

Table 1. Properties of the different types of CNMs

CNM type	UCNF	CMCNF	QCNF	CNC
Pretreatment	No	Carboxy-Methylation	Quaternization	Sulfonic acid hydrolysis
Average width (nm)	20.5	7.4	4.9	3.4
Aspect ratio	125	243	242	24
Ionic content ($\mu\text{mol/g}$)	-	770	450	253
Zeta potential (mV)	- 29.2	- 33.8	47.7	- 48.7

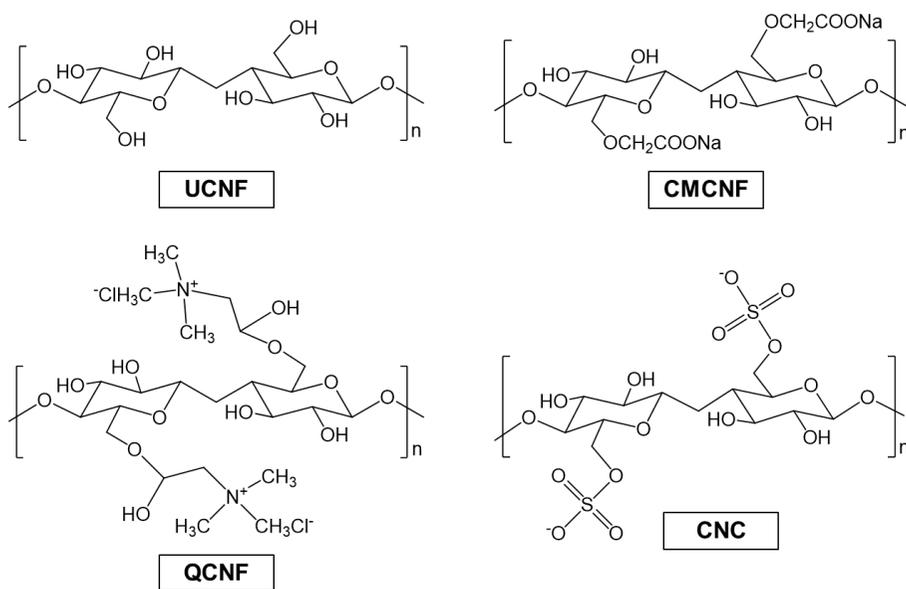


Fig. 7. Chemical structure of different types of CNMs.

4.2. CNM 현탁액의 농도의 영향

ASA 에멀션을 구성하는 세 가지 요소는 ASA 오일, 물, CNM으로 나눌 수 있다. 일반적으로 안정화제의 역할을 하는 CNM의 양이 많아질수록 에멀션의 안정성이 높아질 것으로 예상된다. ASA 오일의 양을 일정하게 고정하고 CNM의 양을 달리하며 형성된 에멀션의 양상을 비교하였다. 이를 통해 ASA 에멀션을 안정화하기 적절한 CNM의 농도를 제시하고자 하였다. 에멀션의 총 부피를 50 ml로 설정하였고 CNM 현탁액과 ASA 오일의 부피 비율을 80:20으로 고정하였다. 네 종류의 CNM에 대해 현탁액의 농도를 0.2%, 0.4%, 0.6%, 0.8%, 1.0%로 달리하여 에멀션을 제조하였다.

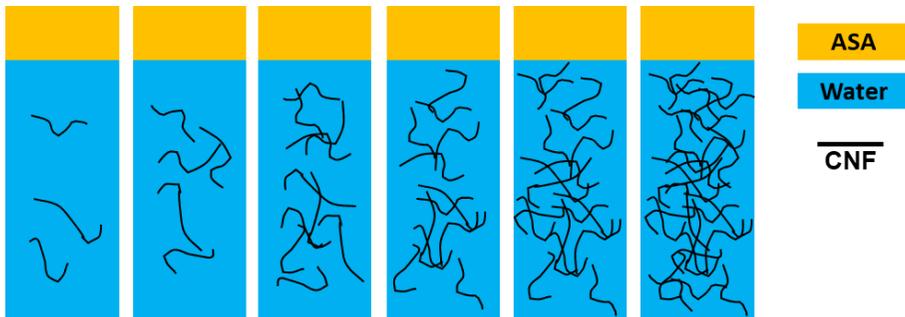


Fig. 8. Scheme of ASA emulsification conditions with different consistency of CNM suspension.

Fig. 9는 상이한 농도의 UCNF 현탁액으로 ASA 에멀션을 제조한 직후와 3시간 방치 후 관찰한 결과이다. Fig. 10은 제조된 에멀션을 페트리디쉬에 소량 옮겨 담은 뒤 성상을 관찰한 모습이다. 먼저, UCNF 현탁액의 농도가 0.4% 이하로 희석하여 에멀션을 제조한 경우 일반적인 액체 성상의 에멀션이 형성되었으나 농도가 0.6% 이상의 농도에서는 페이스트 성상의 에멀션이 형성되었다. 현탁액의 농도가 1.0%로 높았을 때는 교반 시 기포가 형성되지 않을 정도로 점도가 높았다.

에멀션을 23°C에서 정치하며 경시 안정성을 평가한 결과 3시간 정도의 시간이 지난 뒤 상분리가 관찰되었다. 가장 위층에 페이스트 질감의 에멀션들이 위치하였고 현탁액의 농도가 높아짐에 따라 그 높이 비율이 함께 증가하였다. 가운데 층은 상대적으로 진한 노란빛을 띠는 얇은 층이며, 현탁액의 농도가 높아짐에 따라 그 크기가 줄어들어 현탁액 농도가 0.8% 이상에서는 관찰되지 않았다. 가장 아래층은 흰색의 에멀션 층이었으며, 마찬가지로 현탁액의 농도가 높아짐에 따라 그 높이 비율이 줄어들었다.

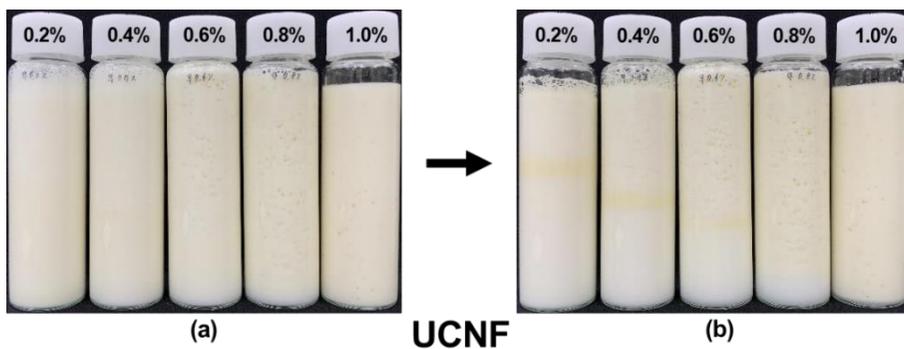


Fig. 9. Appearance of ASA emulsion stabilized by UCNF suspension at different consistencies: (a) Immediately after emulsification and (b) after 3h standing.

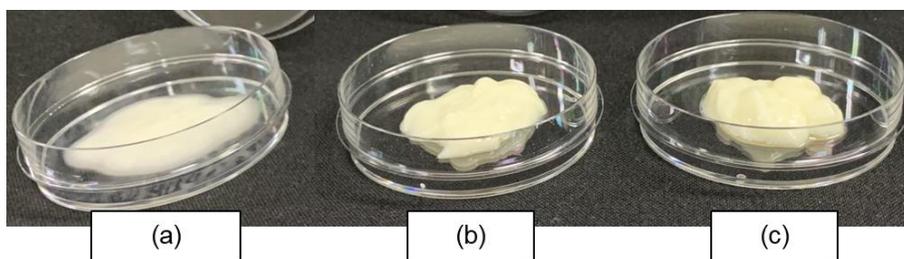


Fig. 10. Photograph of ASA emulsion stabilized by UCNF suspension with different consistencies: (a) 0.2 %, (b) 0.6 % and (c) 1.0 %.

Fig. 11은 층분리가 일어난 에멀션을 분석하기 위하여 광학현미경으로 성상을 관찰한 결과이다. 0.2% 농도의 UCNF 현탁액으로 제조한 ASA 에멀션을 3시간 정치한 샘플을 이용하였다. 마이크로 피펫을 이용하여 각 층에서 소량을 정밀하게 추출하여 슬라이드 글라스에 떨어뜨린 뒤 희석하여 광학현미경으로 관찰하였다. 가장 아래층에는 작고 균일한 에멀션이 관찰되었고 가운데 노란 층에는 크기가 큰 에멀션이 다수 관찰되었다. 가장 위층에는 크기가 다양한 에멀션이 분포하고 있었고 뿌옇게 보이는 부분이 존재하였다. UCNF가 얽힌 구조를 형성하면서 빛을 산란시키기 때문으로 판단된다.

ASA 오일의 밀도는 0.92 g/cm^3 로 물보다 낮다. 에멀션의 액적 직경이 커지면 상대적으로 단위 부피당 질량이 줄어들어 밀도가 낮아지기 때문에 부력에 의해 위로 상승한다. 따라서 가장 아래층에 크기가 작은 에멀션이 다수 관찰되고 중간의 얇은 노란 층에 크기가 큰 에멀션이 관찰되는 것으로 판단된다. 중간 층이 노란빛을 띠는 이유 또한 크기가 큰 ASA 오일들이 모였기 때문으로 보인다. 가장 위층의 경우에는 에멀션 뿐만 아니라 안정화에 참여하지 않는 UCNF가 함께 존재하는 것으로 보인다. 과량의 UCNF는 에멀션의 표면뿐만 아니라 현탁액 상에도 존재하는데, 긴 종횡비에 의해 함께 얽히면서 에멀션들을 포획하는 것으로 보인다. 셀룰로오스의 밀도는 1.5 g/cm^3 로 물과 ASA보다 높지만 함께 포획된 기포 등으로 인해 가장 위층으로 몰리는 것으로 사료된다.

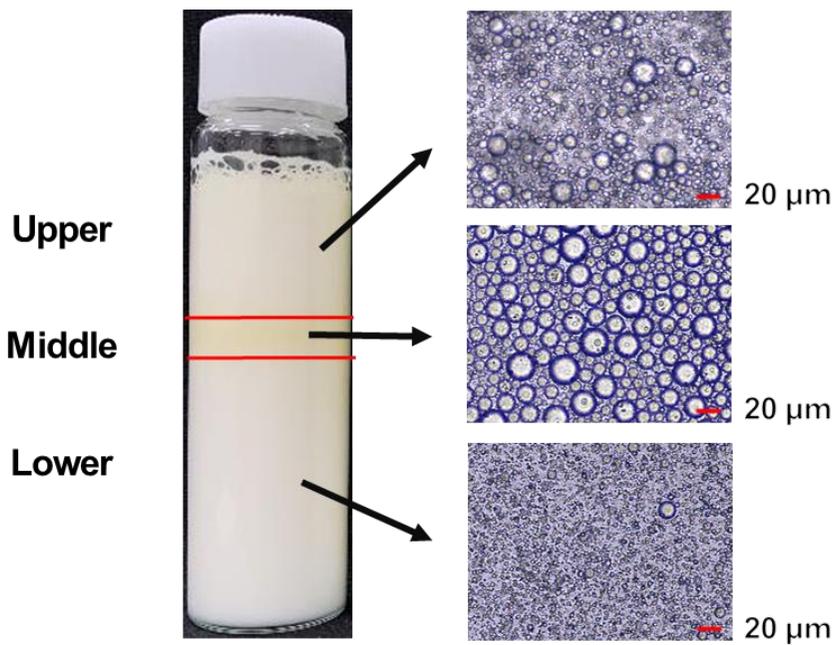


Fig. 11. Optical microscopic image of different layers of ASA emulsion stabilized by 0.2 % UCNF after 3 h storage.

Fig. 12는 CMCNF 현탁액의 농도를 달리하며 ASA 에멀션을 제조한 직후와 48시간이 지난 뒤의 모습을 관찰한 결과이며 Fig. 13은 에멀션을 소량 페트리디쉬에 옮겨 담아 관찰한 결과이다. CMCNF 또한 UCNF와 마찬가지로 현탁액의 농도가 높아짐에 따라 에멀션의 질감이 달라졌다. 다만 액체 상태의 에멀션을 얻기 위해서는 UCNF보다 훨씬 더 낮은 농도인 0.1 % 이하의 농도로 희석해야만 했다. 현탁액의 농도가 높아짐에 따라 형성되는 에멀션 또한 급격하게 점도가 높아졌다.

그러나 UCNF와 달리 시간이 지남에 따라 세 층으로 상분리가 일어나지는 않았다. 농도가 0.2% 이하로 낮을 때는 시간이 지나더라도 외관상 큰 변화가 나타나지 않았지만, 농도가 0.4% 보다 높은 경우에는 형성된 에멀션의 부피가 수축하면서 아래에 묶은 현탁액 층이 분리되었다. 현탁액 농도가 높아질수록 수축률이 낮았고 분리된 층이 더 맑았다.

Table 1에 제시된 바와 같이 CMCNF는 UCNF에 비해 폭이 더 좁고 중형비가 컸기 때문에 CMCNF가 UCNF에 비해 더 작은 직경의 섬유를 더 많이 포함하고 있다. 또한 CMCNF는 넓은 비표면적과 음이온성 작용기 때문에 수분 수착 능력이 뛰어나 상대적으로 에멀션 액적 사이의 물의 유동이 자유롭지 못하다. 따라서 0.4%와 같이 상대적으로 낮은 농도에서도 액체가 아닌 페이스트 질감의 에멀션을 형성하였고 층분리가 발생하는데 걸리는 시간이 훨씬 길어졌다. CMCNF 농도가 높아짐에 따라 에멀션의 층의 수축이 덜 되는 경향도 그 때문으로 보인다.

Fig. 14는 CMCNF 현탁액으로 안정화된 에멀션을 광학현미경으로 관찰한 결과이다. 왼쪽 열은 별도의 희석 없이 관찰한 결과이고 오른쪽 열은 증류수로 희석한 뒤 촬영한 결과이다. 희석 없이 관찰한 경우 0.1%를 제외한 샘플에서 응집된 CMCNF가 투명한 벽을 형성하여 에멀션의 이동을

방해하는 결과를 볼 수 있었다. 증류수로 희석한다면 모든 농도에서 작고 균일한 에멀션이 관찰되는 것을 볼 수 있었다.

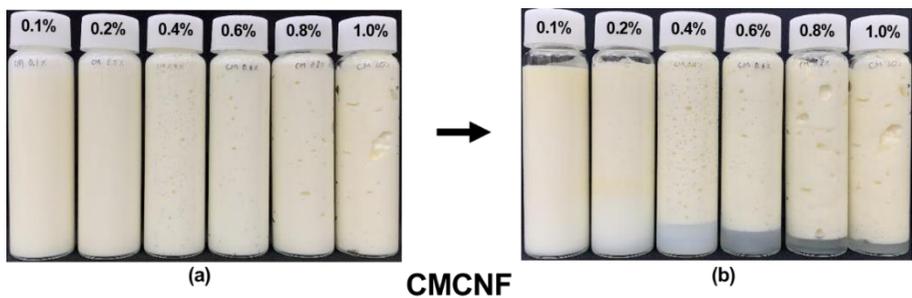


Fig. 12. Appearance of ASA emulsion stabilized by CMCNF suspension with different consistency: (a) Immediately after emulsification and (b) after 48 h standing.

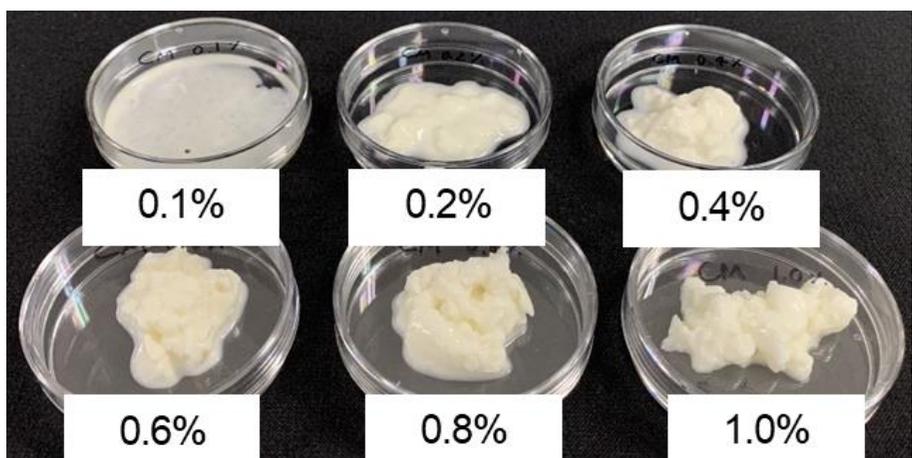


Fig. 13. Photograph of ASA emulsion stabilized by CMCNF suspension with different consistency

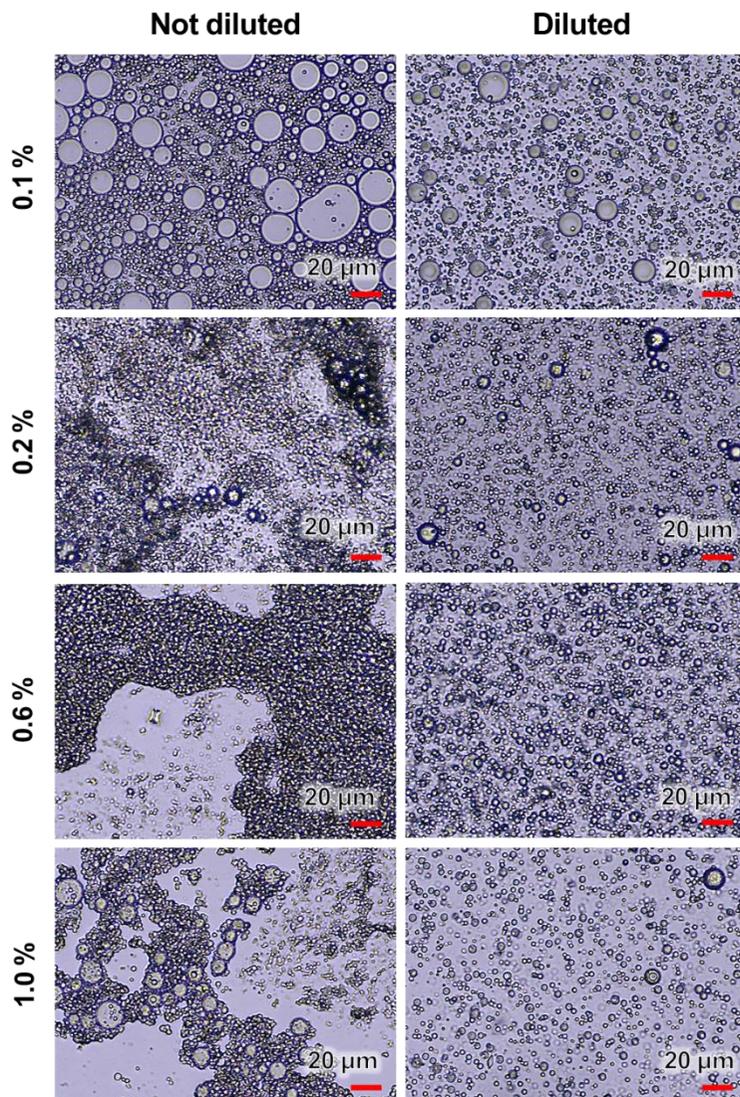


Fig. 14. Optical microscopic image of ASA emulsion stabilized by CMCNF suspension with different consistency: Original emulsion (left) and diluted emulsion (right).

Fig. 15는 QCNF 현탁액의 농도를 달리하며 ASA 에멀션을 형성한 결과이다. QCNF 또한 현탁액의 농도가 높아짐에 따라 페이스트 질감의 에멀션이 형성되었으며 점도가 높아졌다. 그러나 낮은 농도의 현탁액으로 에멀션을 제조하더라도 액체 상태의 성상을 보이지 않았다. 시간이 지남에 따라 물이 빠져나오며 진한 노란색으로 색깔이 변하는 모습도 관찰할 수 있었다. Fig. 16에서 볼 수 있듯 0.2% 농도의 QCNF 현탁액으로 제조한 에멀션을 물에 희석하더라도 여전히 응집된 모습을 보였다. 에멀션을 희석하여 광학현미경으로 관찰한 결과는 Fig. 17에 제시하였다. 구형이 아닌 길쭉한 타원 모양의 형태를 관찰할 수 있었으며 구형의 에멀션들도 서로 응집된 모습을 보였다.

QCNF는 표면의 양이온성 작용기 때문에 ASA 에멀션 안정화제로 활용한다면 차후 제지 공정에 적용하였을 때 음이온성을 띠는 펄프에 정착시킬 때 유리하게 작용할 것이라 기대하였다. 그러나 ASA가 가수분해되며 두 개의 카르복실기를 가지기 때문에 교반 과정에서 QCNF와 ASA가 응집되는 것으로 보인다. 양이온성 고분자를 사용할 때와 달리 중형비가 큰 입자이기 때문에 응집이 심하게 일어난 것으로 판단된다. 시간이 지남에 따라 가수분해 또한 진행되어 더 단단하게 응집되는 모습을 보였다.

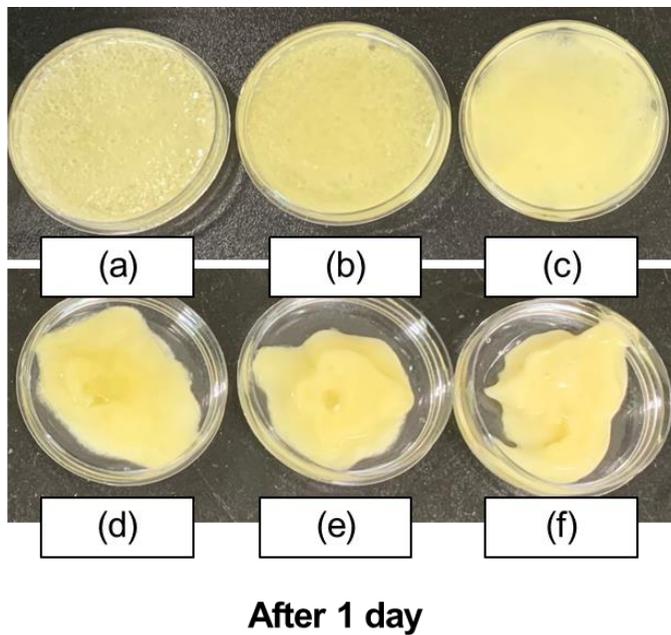
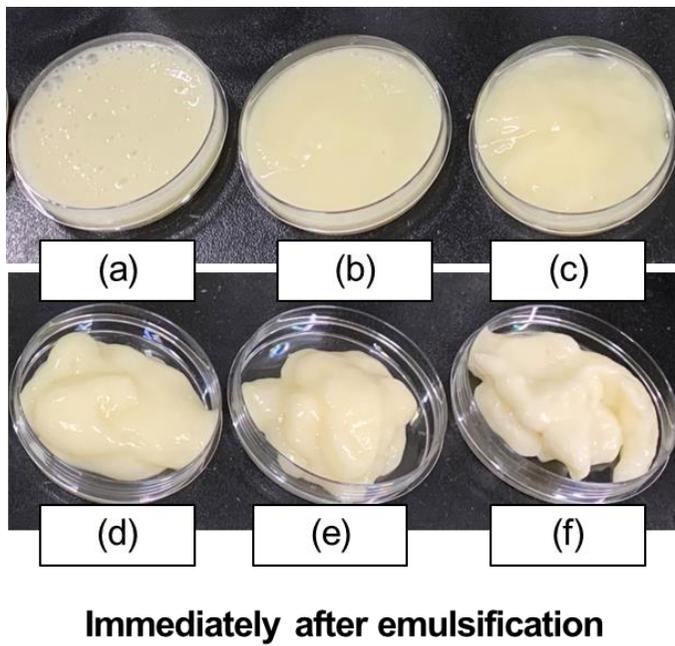


Fig. 15. Photograph of ASA emulsion stabilized with different consistency of QCNF suspension: (a) 0.1%, (b) 0.2%, (c) 0.4%, (d) 0.6%, (e) 0.8%, (f) 1.0%.



Fig. 16. Photograph of diluted ASA emulsion stabilized by QCNF suspension.

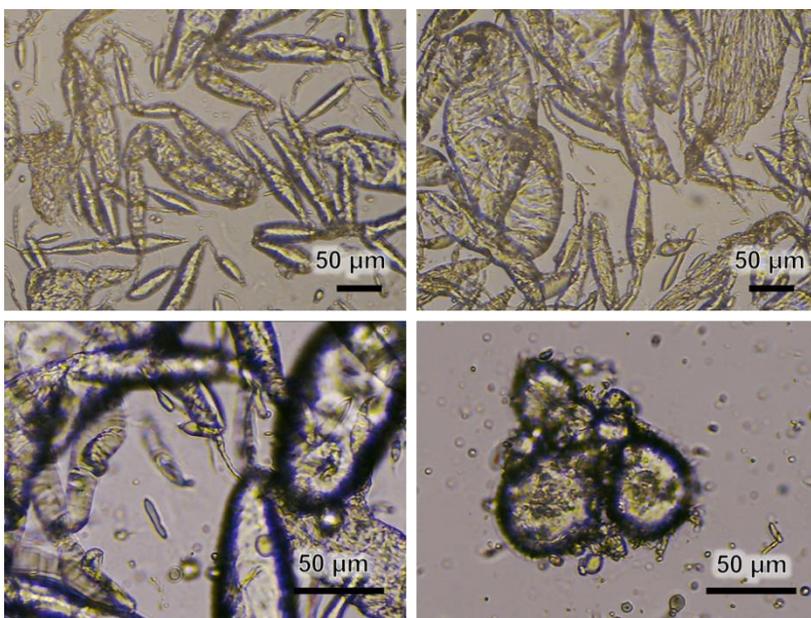


Fig. 17. Optical microscopic images of ASA emulsion stabilized by QCNF suspension.

마지막으로 Fig. 18에 농도가 다른 CNC 현탁액으로 ASA 오일을 에멀션화 한 결과를 제시하였다. CNC 현탁액으로 안정화한 에멀션의 경우 농도에 상관없이 모두 액체 상태의 에멀션이 형성되었다. 3시간 정도의 시간이 지났을 때 상대적으로 노란빛을 띠는 위층과 흰색을 띠는 아래층으로 분리가 발생하였다. CNC 현탁액의 농도가 다르더라도 분리된 층의 부피 비율은 유사하였으며 농도가 높아짐에 따라 경계가 뚜렷해지는 경향이 있었다.

Fig. 19는 CNC로 안정화한 에멀션이 층분리가 일어났을 때 광학현미경으로 관찰한 결과이다. 노랗게 보이던 위층은 에멀션의 수가 많았고 직경이 큰 에멀션이 관찰되었으며 아래층은 작은 크기의 에멀션이 소량 관찰되었다.

CNC는 다른 종류의 CNF에 비해 폭이 좁고 중형비가 작다. 상대적으로 네트워크 구조를 형성하지 못하기 때문에 농도가 높아지더라도 페이스트 질감의 에멀션이 형성되지 않는 것으로 보인다. CNF로 안정화한 에멀션에 비해 액적 사이 존재하는 물의 움직임이 자유롭기 때문에 상분리의 속도 또한 빠르게 일어났다. 이는 CNC가 CNF에 비해 ASA의 안정화제로서 성능이 떨어진다는 것을 의미한다.

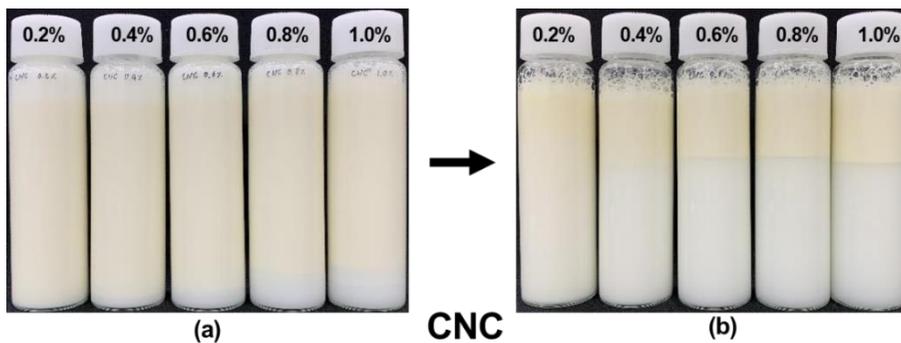


Fig. 18. Appearance of ASA emulsion stabilized by CNC suspension with different consistency: (a) Immediately after emulsification and (b) after 3 h standing.

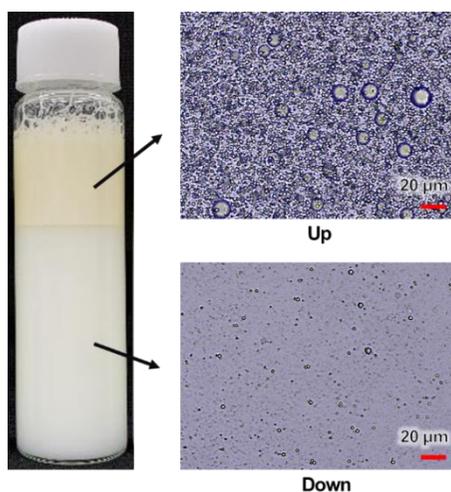


Fig. 19. Optical microscopic image of different layers of ASA emulsion stabilized by CNC suspension.

Table 2에 CNM 종류와 현탁액 농도에 따른 ASA 안정화의 결과를 정리하여 제시하였다. 현탁액의 농도와 CNM의 종류에 따라 구분하였고 에멀션이 잘 형성되고 안정성이 높았던 조건들은 ‘O’으로 표시하였고, 에멀션은 잘 형성되었으나 층분리가 일어나며 안정성이 부족했던 조건들은 ‘▲’로, 응집이 일어나거나 점도에 의해 에멀션의 성상이 불량한 조건들은 ‘X’로 표시하였다.

CNM을 에멀션의 안정화제로 사용하는 경우 다양한 인자가 작용하겠지만 그 중에서도 에멀션의 성상에 가장 큰 영향을 미치는 요소는 CNM 현탁액의 점도라고 판단하였다. 적절한 CNM 현탁액의 점도를 알아보기 위해 브룩필드 점도 측정기를 이용하여 저전단 점도를 측정한 결과를 Fig. 20에 제시하였다. 농도가 높아짐에 따라 현탁액의 점도는 점차 증가하였고 같은 농도에서 UCNF에 비해 전처리를 거친 QCNF, CMCNF의 점도가 더 높았다. CNC의 경우 모든 농도에서 매우 낮은 점도를 나타냈기에 Fig. 20에서 제외하였다.

무처리 CNF의 경우 0.4 % 이하의 농도에서 액체 상태의 에멀션이 형성되었고 CMCNF의 경우 더 낮은 농도인 0.1 % 이하의 농도에서 적절한 성상의 에멀션이 형성되었다. 점도 결과를 살펴보았을 때 약 200 cPs를 기준으로 액체 상태의 에멀션과 페이스트 질감의 에멀션으로 나뉘는 것으로 판단된다. 점도가 과도하게 높으면 에멀션이 잘 형성되지 않을 뿐만 아니라 에멀션화에 필요한 에너지 또한 높아지므로 ASA 에멀션을 위한 CNM 현탁액의 농도는 0.1%가 적절하다고 판단하였다.

Table 2. Summary of emulsification results by CNM types and its consistency condition

Consistency of suspension	CNM types			
	UCNF	CMCNF	CNC	QCNF
0.1 %	O	⊙	O	▲
0.2 %	O	▲	O	X
0.4 %	O	X	▲	X
0.6 %	X	X	▲	X
0.8 %	X	X	▲	X
1.0 %	X	X	▲	X

O: Well-formed emulsion with good stability

▲: Well-formed but poor stability

X: Poor emulsification.

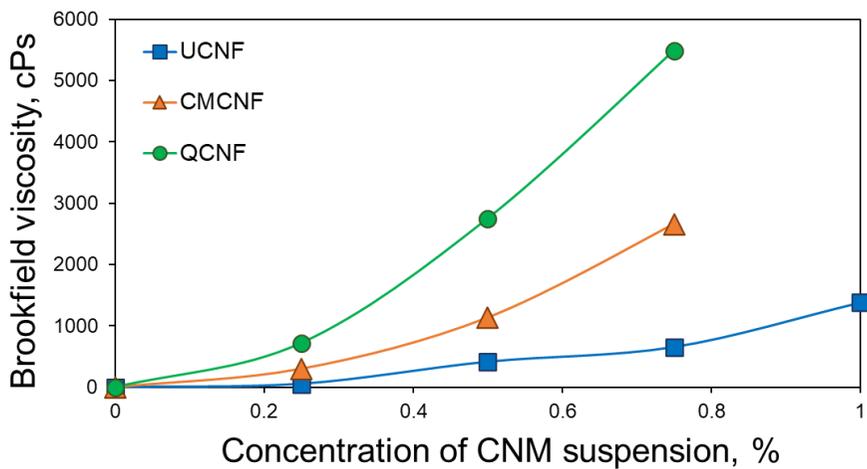


Fig. 20. Brookfield viscosity of three types of CNM suspension with different concentration.

4.3. CNM과 ASA 오일의 혼합 비율의 영향

네 종류의 CNM 현탁액의 농도를 0.1%로 고정하고 ASA 오일과의 혼합 비율을 달리하여 에멀션을 제조하였다. CNM 현탁액과 ASA 오일의 부피 비율을 70:30 부터 95:5 범위까지 총 6 조건으로 달리하였다. 제조된 에멀션의 시간에 따른 변화를 관찰함으로써 에멀션 안정성을 평가하였다. 이를 통해 제한적인 양의 CNM이 얼마나 많은 양의 ASA 오일을 안정화할 수 있는지 알아보려고 하였다.

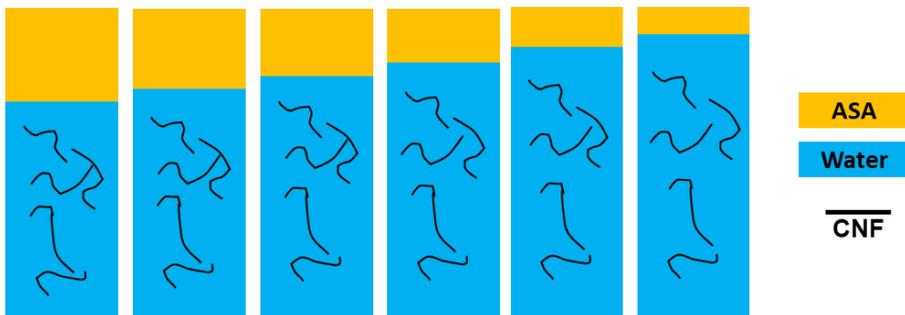


Fig. 21. Scheme of ASA emulsification conditions with different volume ratios between CNM suspension and ASA oil.

Fig. 22는 CNM 종류별 ASA 오일과의 혼합 비율을 달리하며 ASA 에멀션을 제조한 결과이다. 먼저 QCNF는 4.1에서의 결과와 유사하게 ASA가 소량 투입되더라도 응집이 일어나며 낮은 안정성을 보였다. QCNF 현탁액과 ASA의 비율이 95:5인 조건에서는 제조 직후 에멀션이 잘 만들어지는 듯 보였으나 하루의 시간이 지났을 때 응집이 발생하였다. QCNF는 ASA 에멀션의 안정화제로서 부적합한 것으로 판단된다.

CNC로 안정화시킨 에멀션의 경우 제조 직후에는 안정적인 모습을 보였으나 모든 혼합 비율에서 시간이 지남에 따라 크리밍 현상이 발생하였다. 특히 80:20 비율 이상으로 ASA 오일이 과량 혼합되었던 샘플에서는 기름층이 분리되는 현상이 있었다.

UCNF로 안정화시킨 에멀션의 경우 크리밍 현상은 두드러지지 않았으나 CNC와 마찬가지로 80:20 이상의 비율로 ASA가 과량 혼합되었을 때 뚜렷한 상분리가 발생하였다. 상분리가 된 ASA 오일층에 UCNF가 응집된 부분이 함께 관찰되었다.

CMCNF로 안정화시킨 에멀션의 경우 제조 직후부터 일주일 이상의 기간이 지난 뒤에도 외관상으로 크게 달라지지 않을 만큼 높은 안정성을 보였다. 그러나 ASA 오일이 75:25 이상으로 과량 첨가된 경우에는 위쪽이 노랗게 변한 크리밍 현상이 관찰되었다.

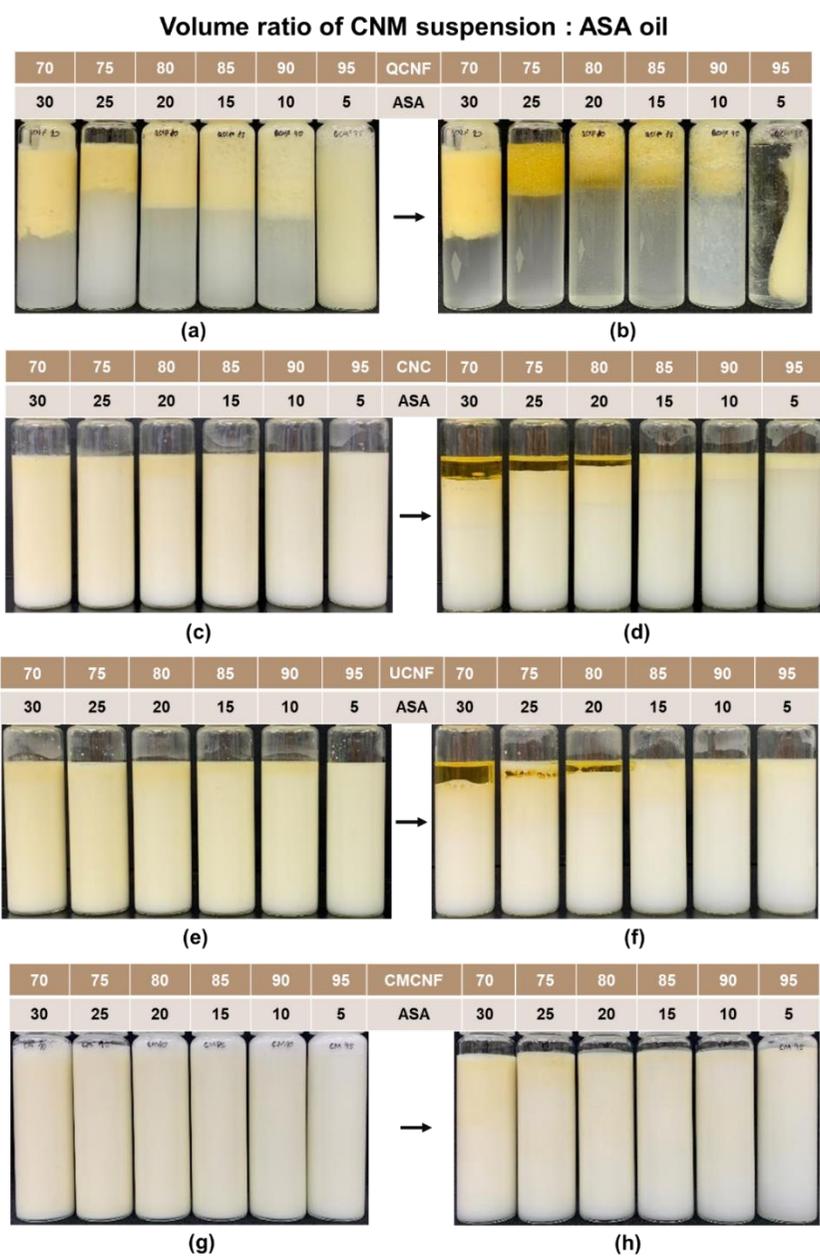


Fig. 22. Appearance of ASA emulsion stabilized by four types of CNM with different volume ratios.

(a, b) QCNF: 0 h and after 1 day; (c, d) CNC: 0 h and after 3 days.

(e, f) UCNF: 0 h and after 2 days; (g, h) CMCNF: 0 h and after 7 days.

Fig. 23은 광학현미경으로 에멀션을 관찰한 결과를 제시하였다. CNM 현탁액과 ASA 오일의 부피 비율과 CNM 종류에 따라 나누었다. QCNF의 에멀션 관찰 결과는 Fig. 17과 유사했으므로 제외하였다. 공통적으로 나타난 현상은 ASA의 양이 많이 혼합될수록 크기가 큰 액적의 수가 많아졌다는 점이다. 그리고 같은 비율의 ASA가 혼합된 경우 CMCNF를 안정화제로 사용한 경우에 다른 종류의 CNM을 사용했을 때보다 더 작고 균일한 크기의 액적을 형성하였다.

네 종류의 CNM 중에서 CMCNF가 ASA 에멀션 안정화제로 가장 높은 가능성을 보이는 것으로 판단된다. QCNF는 ASA 가수분해물과 응집이 일어나므로 제외하면, 다른 세 종류의 CNM이 ASA 에멀션을 안정화하는 기작은 Fig. 24와 같이 나타낼 수 있다. UCNF는 상대적으로 두꺼운 폭과 낮은 표면 전하밀도를 가지며 에멀션 표면에 적층될 때 성긴 구조를 형성한다. 낮은 전하밀도로 인해 에멀션 간 충돌이 잦고 안정화되지 못한 면적으로 인해 에멀션끼리 병합되며 상분리가 발생하는 것으로 판단된다. CMCNF와 CNC의 경우 폭이 좁으므로 커버리지가 높으며 표면의 전하밀도 또한 높아 형성된 에멀션끼리의 충돌이 적다. 하지만 CNC의 경우 표면전하가 높아 에멀션 간 반발력은 존재하지만 계면에서 네트워크 구조를 형성하지 못해 안정성이 오래 유지되기 어렵고 액적간 움직임이 상대적으로 자유로워 병합이 발생할 가능성이 크다. 이에 비해 CMCNF는 높은 중횡비와 좁은 폭으로 계면에서 섬유간 네트워크를 형성하여 단단한 계면을 형성할 뿐 아니라 높은 전하밀도로 인해 액적간 반발력으로 병합을 억제하여 장기 안정성을 부여하는 것으로 판단된다.

Fig. 25는 현탁액의 농도에 따른 에멀션의 안정화 양상을 나타냈다. CNM의 현탁액 농도가 높아지면 에멀션 액적 간에 존재하는 CNM 양 또한 증가하며 에멀션의 유동성을 방해한다.

UCNF의 경우 현탁액 농도가 낮을 때엔 에멀션의 유동성이 비교적 자유롭기 때문에 액적 간 병합이 많이 발생하며, 농도가 높을 때엔 유동성이 억제되어 상분리가 더디다. 반면, CMCNF의 경우 UCNF에 비해 좁은 폭을 지니므로 같은 농도를 첨가하였을 때 더 많은 수의 섬유가 존재한다. 현탁액 농도가 낮더라도 에멀션의 유동성을 충분히 억제할 수 있으므로 높은 안정성을 보인다. 하지만 현탁액 농도가 과도하게 높으면 에멀션의 정상 자체를 변화시킬 만큼 점도가 높아지는 문제가 발생한다. CNC의 경우 CNF에 비해 짧은 길이와 낮은 종횡비를 가지고 있기 때문에 CNM의 양에 관계없이 에멀션의 유동성을 억제하지 못하여 안정성이 다소 떨어지는 양상을 보인다.

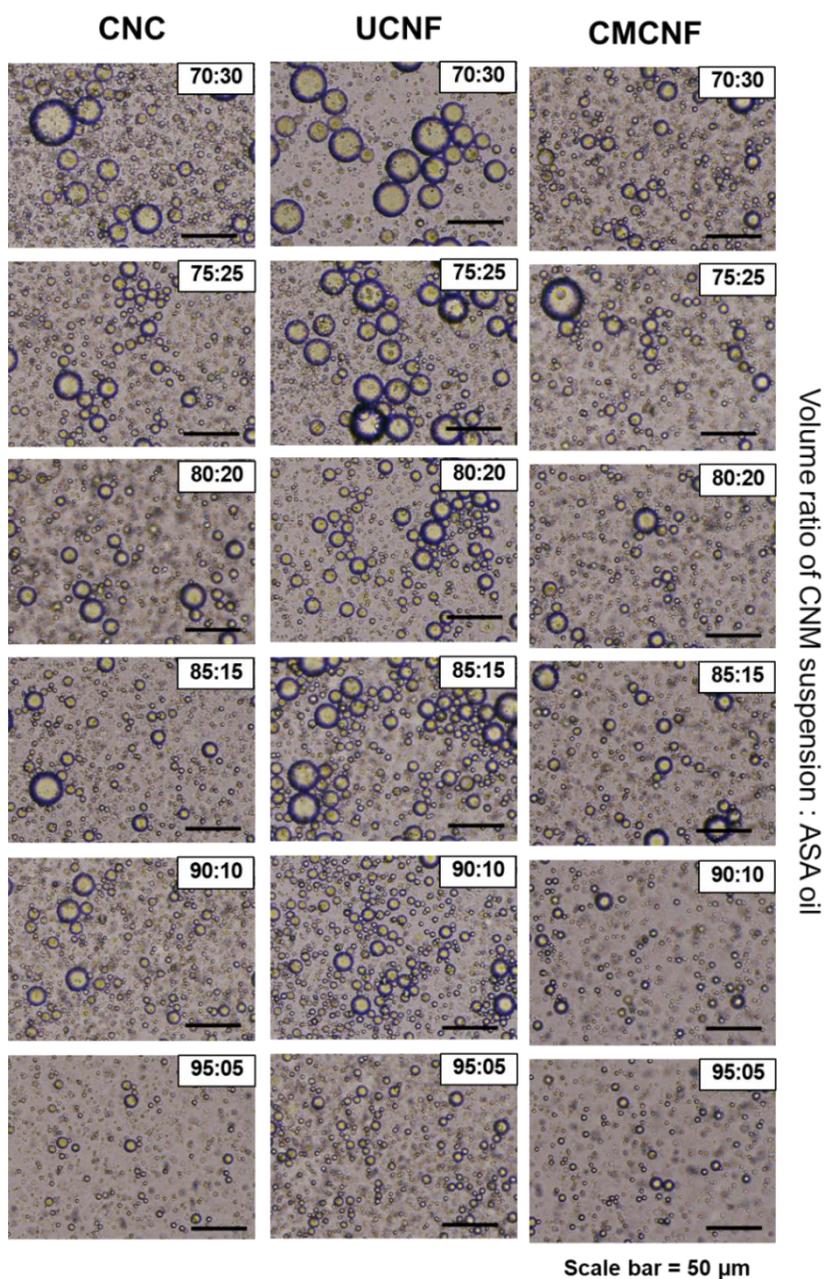


Fig. 23. Optical microscopic images of ASA emulsion stabilized by CNM suspension with different volume ratios.

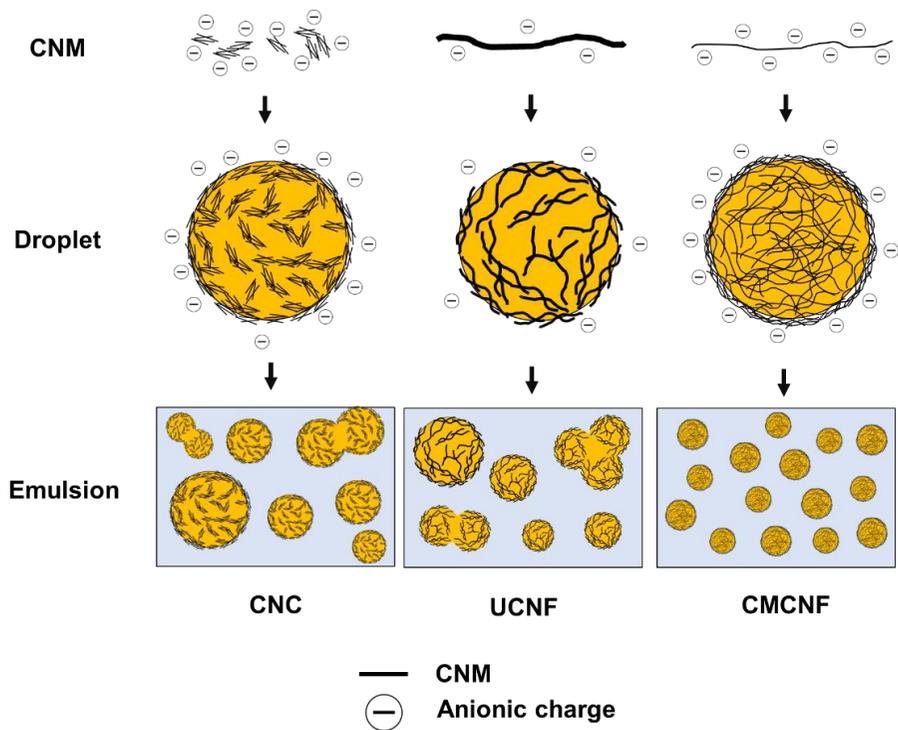


Fig. 24. Scheme of ASA emulsion droplets stabilized with different types of CNM.

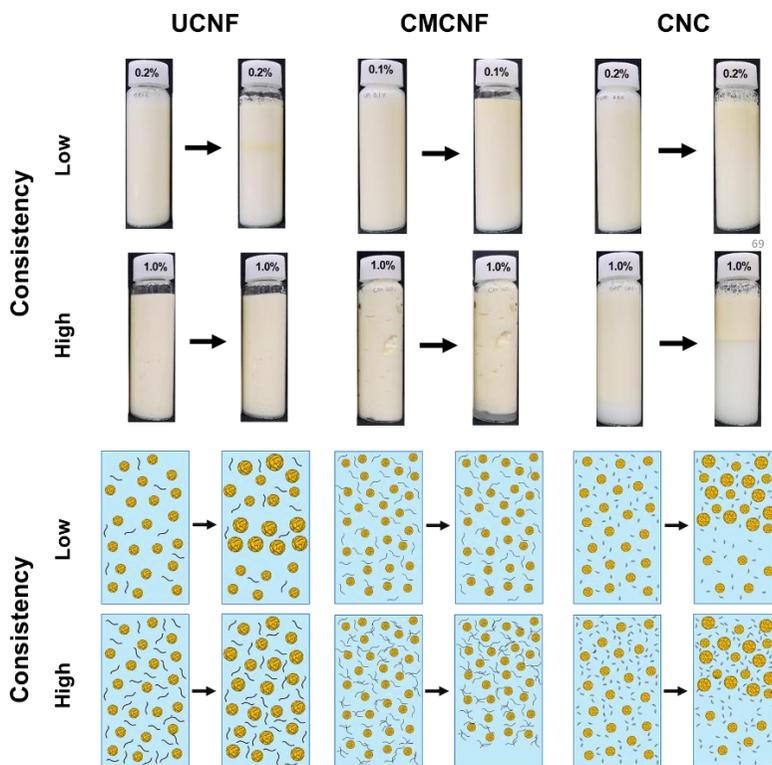


Fig. 25. Scheme of ASA emulsion stabilized by different types of CNM with different consistency.

4.4. CMCNF 로 안정화된 ASA 에멀션의 특성

네 종류의 CNM 중에서는 CMCNF가 ASA 에멀션의 안정화제로서 활용 가능성이 가장 높은 것으로 나타났다. 따라서 CMCNF로 안정화한 ASA 에멀션을 중심으로 최적의 조건을 알아보하고자 하였다.

에멀션의 특성은 안정성, 에멀션 액적의 형태, 가수분해 안정성 측면에서 평가하였다. 안정성은 형성된 에멀션이 서로 병합되지 않고 원상태를 유지하는 성질을 말한다. 액적의 크기가 작고 균일해야 섬유 표면에 골고루 증착될 수 있기 때문에 입도분석기로 에멀션 액적의 직경과 분포를 평가하고자 하였다. 이다. 에멀션 액적의 직경 및 직경 분포는 입도 분석기를 통해 측정하였다. 마지막으로 ASA는 가수분해가 되면 두 개의 카르복실기가 생기며 산성을 띠므로 하루 간격으로 에멀션의 pH를 측정함으로써 ASA의 가수분해 정도를 평가하고자 했다. 또한 만들어진 에멀션을 필터페이퍼 위에 적용한 뒤 접촉각을 측정함으로써 소수성 성능을 평가하고자 하였다.

4.4.1. 상분리 안정성

상분리 안정성을 평가하기 위해 UCNF, CMCNF, CNC 현탁액을 0.1%로 희석하고 CNM 현탁액과 ASA 오일의 부피 비율을 80:20으로 하여 에멀션을 제조하였다. Fig. 26는 Turbiscan으로 30분 간격으로 24시간 동안 높이별 산란광을 측정한 결과이다. 그 결과, 시간이 지남에 따라 변화가 제일 적었던 안정적인 샘플은 CMCNF로 안정화한 에멀션이었다.

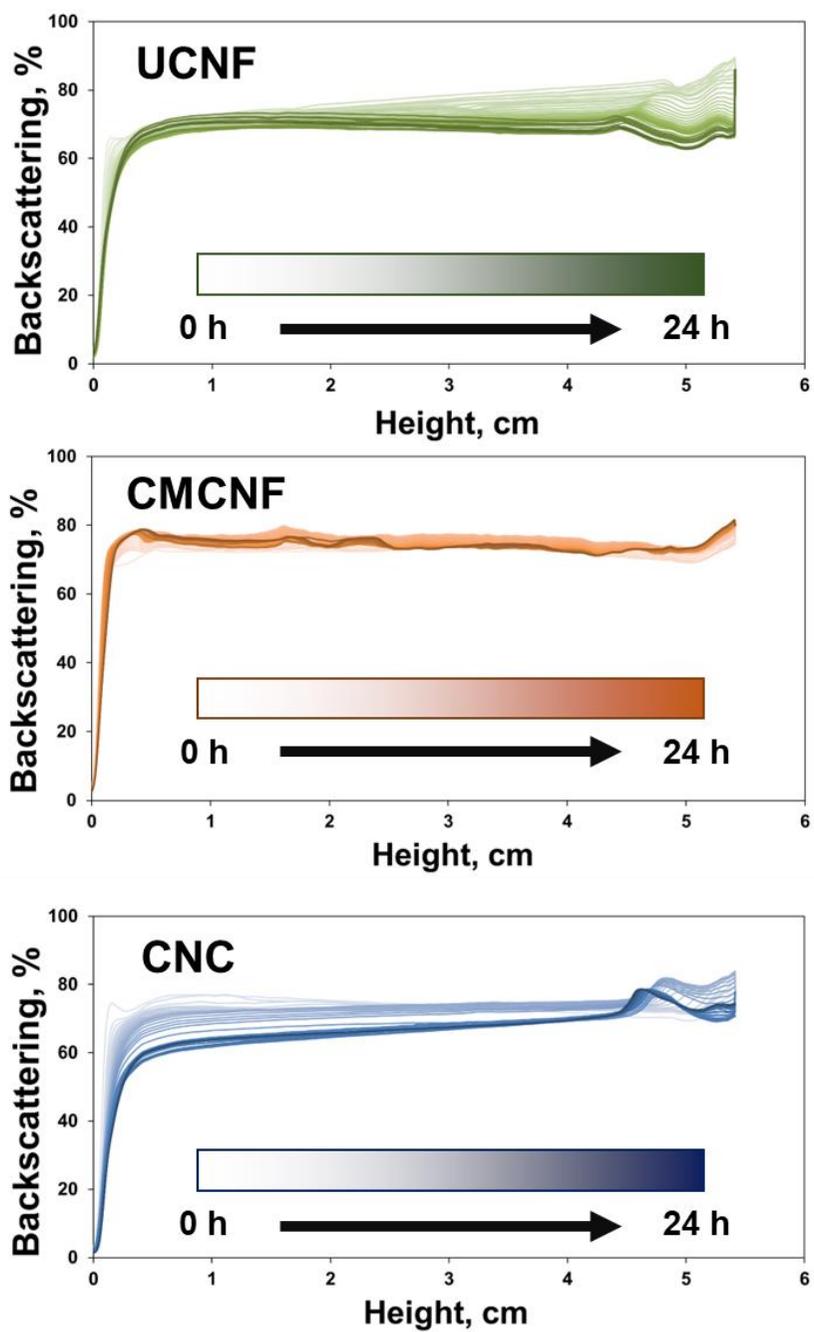


Fig. 26. Change of backscattering light intensity of ASA emulsion over the height.

4.4.2. 에멀션 액적의 직경 및 직경 분포

입도분석기로 측정한 ASA 에멀션의 입도 결과는 Fig. 27과 같다. 에멀션의 직경은 수 μm 부터 수십 μm 범위에 걸쳐 분포되어 있었다. 그러나 그 분포는 CMCNF 현탁액과 ASA 오일의 혼합 부피 비율에 따라 영향을 받았다. ASA 오일의 부피 비율이 줄어들수록 10 μm 이상의 크기가 큰 에멀션의 수는 감소하였고 1 μm 수준의 작은 에멀션의 수는 증가하였다. 에멀션 액적의 평균 직경을 나타내면 Fig. 28와 같다. 제조 직후 액적의 평균 직경은 CMCNF 현탁액과 ASA 오일의 부피 비율이 75:25였을 때 7~8 μm 수준으로 최대였으며 시간이 지남에 따라 13 μm 까지 증가하였다. 또한, ASA의 혼합 비율이 감소함에 따라 평균 직경이 점차 감소하여 95:5 비율에서 2 μm 수준으로 최소값을 나타내었다. 시간이 지나더라도 평균 직경이 3 μm 수준을 넘지 않았다. 이 값은 상용 유화제로 안정화한 ASA 에멀션의 크기와 유사하였다.

오일의 양이 줄어들수록 에멀션의 평균 직경이 작아지는 이유는 다음과 같이 설명할 수 있다. ASA 오일의 양이 일정할 때 직경이 작은 에멀션을 형성한다면 단위 부피당 표면적이 크게 늘어난다. 모든 표면적을 안정화시킬 수 있다면 작은 크기의 에멀션을 유지할 수 있겠지만 CNM의 양은 제한되어 있기 때문에 안정화하지 못한 면적이 남는다. 이때 불안정한 에멀션들은 서로 병합되면서 모든 표면이 안정화되어 평형을 이룰 때까지 크기를 키운다. CMCNF 현탁액의 농도가 0.1%로 낮을 때에는 ASA 오일과의 혼합비율이 70:30에서 95:05로 달라지더라도 CMCNF의 절대량은 크게 달라지지 않는다. 따라서 ASA 오일의 양이 적을수록 작은 크기의 ASA 오일이 유지될 수 있는 것으로 판단된다.

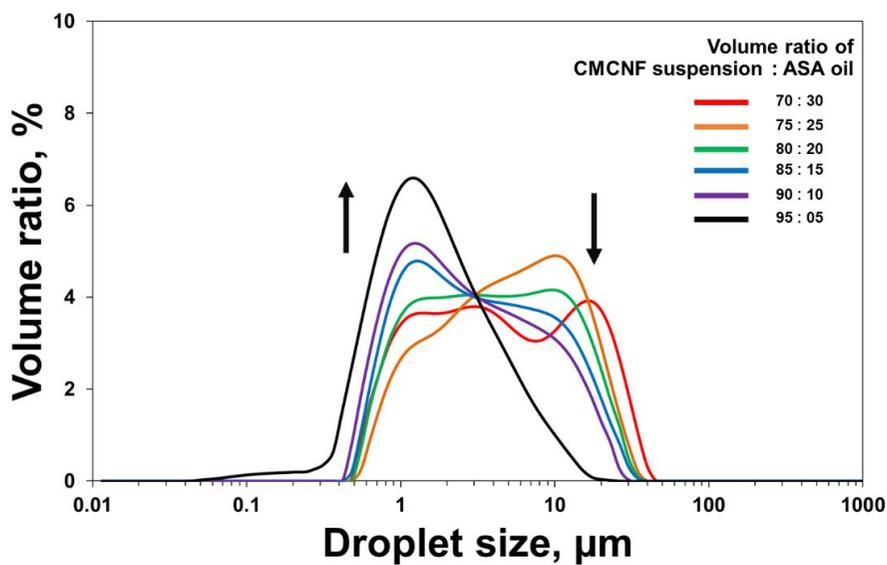


Fig. 27. Size distribution of ASA emulsion stabilized by CMCNF with different volume ratio.

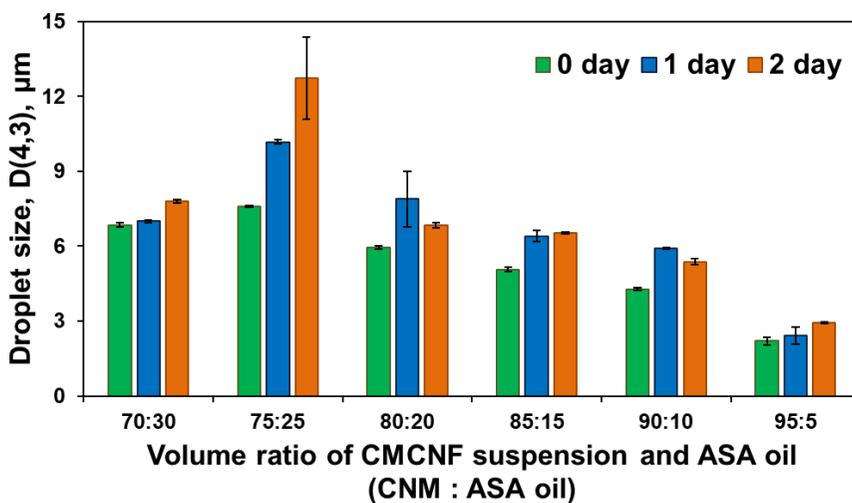


Fig. 28. Average diameter of ASA droplets stabilized by CMCNF with different volume ratio.

4.4.3. 가수분해 안정성 평가

가수분해에 대한 안정성을 평가한 결과를 Fig. 29에 제시하였다. 에멀션의 pH 값은 ASA 오일의 비율이 줄어들수록 점차 높아졌다. 가수분해된 ASA 오일의 양이 적다는 것을 의미하는데, 혼합된 ASA의 절대량이 적기 때문으로도 판단된다. 또한 하루가 지난 뒤 pH 값이 감소하였고 2일 지난 뒤는 하루 지난 뒤 값과 유사하였다. ASA 오일의 가수분해가 하루동안 대부분 일어난 것으로 보인다.

4.4.4. 소수성 부여 능력 평가

제조된 에멀션을 필터 페이퍼 위에 소량 도포하고 105°C 오븐에서 1시간 동안 건조하였다. 그 위로 5 μ l의 물을 떨어뜨리고 접촉각 측정기를 이용하여 접촉각을 측정하였고 결과를 Fig. 30에 나타냈다. ASA 오일의 혼합 비율이 감소할수록 접촉각이 40° 수준에서 120° 수준으로 증가하였다. 또한 혼합 비율이 95:05인 조건에서만 1분 이상 접촉각을 유지하였고 그 외의 모든 조건에서는 30초 이내에 물이 필터 페이퍼 속으로 흡수되었다. 혼합 비율이 95:5일 때 소수성 성능이 높았던 이유는 에멀션 액적의 크기가 작고 균일했던 것이 더 주요하게 작용한 것으로 사료된다.

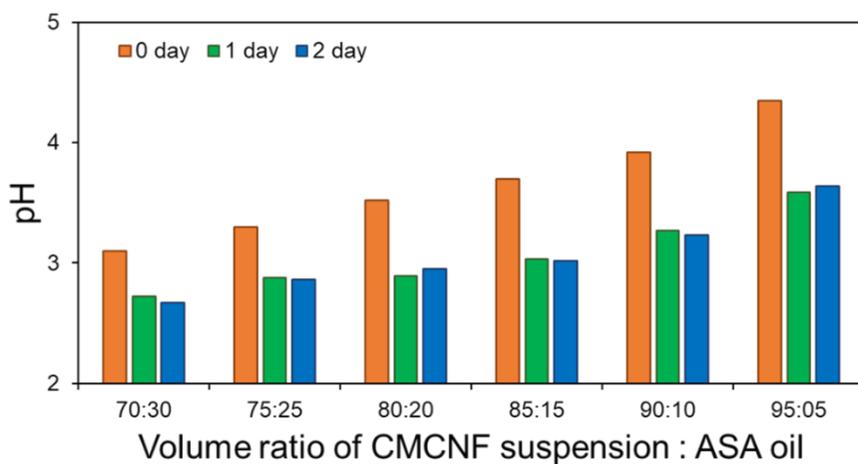


Fig. 29. Change of pH value of ASA emulsion stabilized with CMCNF.

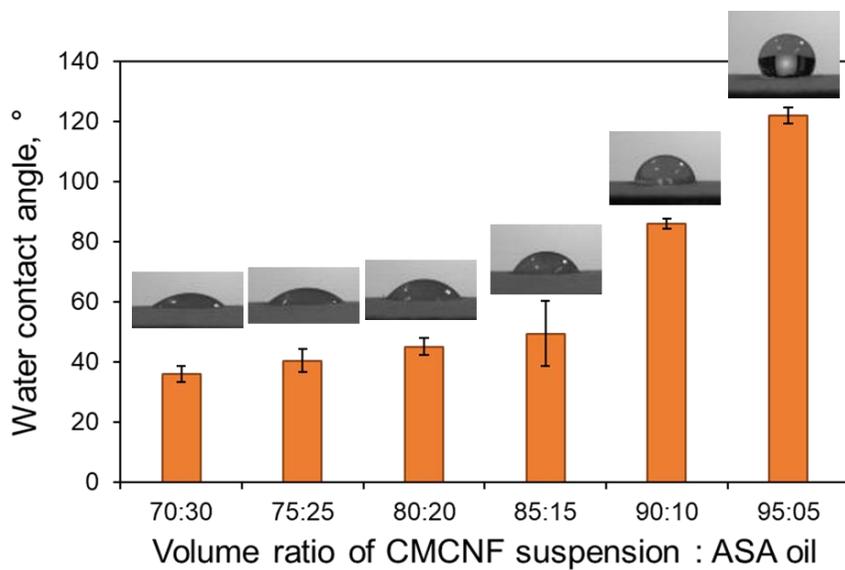


Fig. 30. Water contact angle of the filter paper treated with ASA emulsion stabilized with CMCNF.

5. 결론

본 연구에서는 천연물질인 CNM을 대표적인 사이즈제인 ASA의 안정화제로 활용하기 위한 가능성을 탐색하고자 하였다. 전처리 방법을 달리하여 특성이 상이한 네 종류의 CNM을 선정하였고 현탁액 농도 및 ASA 혼합 비율 등을 달리하여 에멀션을 제조하였으며 에멀션 성상, 경시안정성, 입도 크기와 분포 및 사이징 특성을 평가하였다. 궁극적으로 기존 석유 화학 기반의 합성 고분자 계면활성제를 대체할 친환경 천연 고분자 기반의 안정화제를 확보하고 종이의 성질 향상에 기여하고자 하였다.

공시 재료인 표백 활엽수 크라프트 펄프를 전처리 없이 그라인더를 이용하여 무처리 CNF를 얻었고 펄프를 각각 전처리하여 양이온성 및 음이온성 작용기를 도입한 QCNF, CMCNF를 얻었으며 산가수분해를 통해 얻은 CNC를 제공받아 사용하였다. 이를 통해 두께와 중형비, 표면 특성이 상이한 CNM의 특성이 에멀션화에 미치는 영향을 살펴보고자 하였다.

CNC를 제외한 세 종류의 CNF의 경우 현탁액의 농도가 증가함에 따라 현탁액의 점도가 기하급수적으로 증가하여 에멀션의 성상에 영향을 미쳤다. 액체 상태의 에멀션을 얻기 위해서는 UCNF 현탁액의 농도를 0.4 % 이하, CMCNF 현탁액의 농도를 0.1 % 이하여야 했다. 반면, QCNF의 경우 낮은 현탁액 농도에서도 응집이 발생하였는데, 이는 표면전하에 의한 정전기적 인력 때문으로 판단된다. CNC는 현탁액의 농도가 높아지더라도 액체상태의 에멀션을 형성하였지만 계면에서의 나노섬유간 네트워크 형성이 단단하지 못하여 안정성이 낮았다. 안정성과 에멀션의 성상을 종합적으로 고려하였을 때 적절한 CNM 현탁액의 농도는 0.1%인 것으로 판단되었다.

0.1%의 CNM 현탁액으로 ASA 오일과의 혼합비율을 달리하여 에멀션을 제조하여 에멀션의 안정성을 평가하였다. CNM과 ASA가 8:2 비율로 혼합되었을 때 안정화되지 못하고 상분리가 발생하였다. 응집이 발생한 QCNF를 제외하면 CNC, UCNF, CMCNF 순서로 중횡비가 높아질수록 안정성이 높아졌다. 그 중 CMCNF는 좁은 폭과 높은 중횡비, 높은 표면 전하로 인해 에멀션을 잘 형성할 뿐만 아니라 액적간 전기적 반발력을 발생시켜 장기적인 안정성 또한 부여할 수 있는 것으로 판단되었다.

CMCNF를 이용하여 ASA 에멀션을 안정화했을 때에는 ASA 오일의 혼합 비율이 낮을수록 안정적인 에멀션이 형성되었다. CMCNF 현탁액과 ASA의 부피 비율이 95:05일 때 액적의 평균 직경이 2 μm 수준으로 작고 균일한 에멀션이 형성되었고, 장기적인 안정성이 유지되었으며 가수분해에 대한 안정성 또한 양호하였다. 필터 페이퍼에 에멀션을 떨어뜨려 반응시켰을 때 120°의 높은 물접촉각을 1분 이상 유지하는 결과를 보여주어 우수한 사이징 효과를 나타내었다.

본 연구를 통해 셀룰로오스 나노물질의 성질 중 좁은 폭과 높은 중횡비, 표면 전하가 안정적인 에멀션 제조에 중요한 인자임을 구명하였다. 천연 유래 성분 기반의 친환경 ASA 에멀션 제조 가능성을 볼 수 있었다. 하지만 점도를 낮추기 위해 CNM 현탁액의 농도를 매우 낮추었기 때문에 안정화시킬 수 있는 ASA 오일의 양이 제한적이라는 한계가 있다. 사용량을 높이기 위한 후속 연구가 필요한 것으로 사료된다.

6. 참고문헌

1. Hubbe, M.A., Paper's resistance to wetting—A review of internal sizing chemicals and their effects. *BioResources*. 2(1): 106-145 (2007).
2. Wurzburg, Otto B., and Emil D. Mazzarella. Novel paper sizing process. U.S. Patent No. 3,102,064. 27 Aug. (1963)
3. Gess, J.M. and D.S. RENDE, Alkenyl succinic anhydride (ASA). *Tappi journal*. 4(9): 25-30 (2005)
4. Nishiyama, M., A. Isogai, and F. Onabe, Structures of alkenyl succinic anhydride (ASA) components in ASA-sized papersheet. *Sen'i Gakkaishi*. 52(4): 180-188 (1996).
5. Nishiyama, M., A. Isogai, and F. Onabe, Roles of reactive alkenyl succinic anhydride (ASA) in paper sizing. *Sen'i Gakkaishi*. 52(4): 189-194 (1996).
6. Isogai, A., M. Nishiyama, and F. Onabe, Mechanism of retention of alkenyl succinic anhydride (ASA) on pulp fibers at wet-end of papermaking. *Sen'i Gakkaishi*. 52(4): 195-201 (1996).
7. Ramsden, W., Separation of solids in the surface-layers of solutions and suspensions (observations on surface-membranes, bubbles, emulsions, and mechanical coagulation). *Proceedings of the royal Society of London*. 72(477-486): 156-164 (1904).
8. Pickering, S.U., Cxcvi.—emulsions. *Journal of the Chemical Society, Transactions*. 91: 2001-2021 (1907).
9. Binks, B.P., Particles as surfactants—similarities and differences. *Current opinion in colloid & interface science* 7(1-2): 21-41 (2002).
10. Capron, I., O.J. Rojas, and R. Bordes, Behavior of nanocelluloses at interfaces. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. 29: 83-95 (2017).

11. Calabrese, V., Courtenay, J. C., Edler, K. J., & Scott, J. L., Pickering emulsions stabilized by naturally derived or biodegradable particles. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*. 12: 83-90 (2018).
12. Kroschwitz, J.I., *Encyclopedia of polymer science and technology*: John Wiley (2003).
13. Yang, Y., Fang, Z., Chen, X., Zhang, W., Xie, Y., Chen, Y., Yuan, W., An overview of Pickering emulsions: solid-particle materials, classification, morphology, and applications. *Frontiers in pharmacology*. 8: 287 (2017).
14. Darzins, A.L. and I. Feller, Important inventions in the paper industry, in *Invention and Economic Growth*, Harvard University Press. p. 317-328 (2013).
15. Strazdins, E., Paper sizes and sizing. *Naval stores: Production, chemistry, utilization*: 575-624 (1989).
16. Hayden, P. and A. Rubin, *Aqueous environmental chemistry of metals*. Ann Arbor Science: Ann Arbor, MI, (1974).
17. Davis, Kenneth R., and John L. Hogg. Transition state structures for the hydrolysis of cyclic and acyclic carboxylic acid anhydrides. *The Journal of Organic Chemistry* 48.7: 1041-1047 (1983).
18. Wasser, R. B. The penetration of aqueous liquids into ASA sized paper. *Proc. TAPPI 1986 Papermakers Conf.* (1986).
19. Daud, W. R. W. Fundamental aspects of alkenyl succinic anhydride sizing. *Proc. APPITA Annual General Conf. Vol. 2.* (1993).
20. Wasser, Richard B., and Jacob S. Brinen. Effect of hydrolyzed ASA on sizing in calcium carbonate filled paper. *Tappi journal* 81.7: 139-144 (1998).
21. Oza, Kamlesh P., and Sylvan G. Frank. Microcrystalline cellulose stabilized emulsions. *Journal of dispersion science and technology* 7.5: 543-561 (1986).

22. Salas, C., Nypelö, T., Rodriguez-Abreu, C., Carrillo, C., Rojas, O. J., Nanocellulose properties and applications in colloids and interfaces. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 19.5: 383-396 (2014).
23. Tariq Aziz, Hong Fan, Xianwei Zhang, Fazal Haq, Asmat Ullah, Roh Ullah, Farman Ullah Khan, and Mudassir Iqbal, Advance study of cellulose nanocrystals properties and applications, *Journal of Polymers and the Environment* 28 (4), 1117-1128 (2020).
24. Habibi, Y., L.A. Lucia, and O.J. Rojas, Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications. *Chemical reviews*. 110(6): 3479-3500 (2010).
25. Cherhal, F., F. Cousin, and I. Capron, Structural description of the interface of Pickering emulsions stabilized by cellulose nanocrystals. *Biomacromolecules*. 17(2): 496-502 (2016).
26. Lif, A., Stenstad, P., Syverud, K., Nydén, M., & Holmberg, K. Fischer-Tropsch diesel emulsions stabilised by microfibrillated cellulose and nonionic surfactants. *Journal of colloid and interface science*, 352(2), 585-592. (2010).
27. Khanari, Klodian, Kristin Syverud, and P. Stenius. Emulsions stabilized by microfibrillated cellulose: the effect of hydrophobization, concentration and o/w ratio. *Journal of Dispersion Science and Technology* 32.3: 447-452 (2011).
28. Andresen, Martin, and Per Stenius. Water-in-oil emulsions stabilized by hydrophobized microfibrillated cellulose. *Journal of Dispersion Science and Technology* 28.6: 837-844 (2007).
29. Lee, K. Y., Blaker, J. J., Murakami, R., Heng, J. Y., & Bismarck, A., Phase behavior of medium and high internal phase water-in-oil emulsions stabilized solely by hydrophobized bacterial cellulose nanofibrils. *Langmuir* 30.2: 452-460 (2014).
30. Chunxia Tang, Stewart Spinney, Zengqian Shi, Juntao Tang, Baoliang Peng,

- Jianhui Luo, and Kam C Tam, Amphiphilic cellulose nanocrystals for enhanced Pickering emulsion stabilization, *Langmuir* 34 (43), 12897-12905 (2018).
31. Kalashnikova, I., Bizot, H., Cathala, B., & Capron, I., New Pickering emulsions stabilized by bacterial cellulose nanocrystals. *Langmuir*. 27(12): 7471-7479 (2011).
 32. Xhanari, K., Syverud, K., Chinga-Carrasco, G., Paso, K., & Stenius, P. Structure of nanofibrillated cellulose layers at the o/w interface. *Journal of colloid and interface science*, 356(1), 58-62 (2011).
 33. Bai, L., Huan, S., Xiang, W., & Rojas, O. J., Pickering emulsions by combining cellulose nanofibrils and nanocrystals: Phase behavior and depletion stabilization. *Green chemistry* 20.7: 1571-1582 (2018).
 34. Isogai, A. and S. Morimoto, Sizing performance and hydrolysis resistance of alkyl oleate succinic anhydrides. *Tappi journal*. 3(7): 8-12 (2014).
 35. Martorana, E., J. Belle, and S. Kleemann, Einflüsse auf die Partikelgröße, Stabilität und Hydrolyse von ASA-Emulsionen. (2008).
 36. Wen-xia, Y.D.-h.L., Preparation and sizing performance of inorganic particles-stabilized ASA emulsion. *China Pulp & Paper*, (2009).
 37. Zhao, Z., Liu, W., Liu, Z., Ding, P., & Li, H., Phase inversion of TiO₂ nanoparticle stabilized emulsions of alkenyl succinic anhydride. *Chemical engineering science*. 87: 246-257 (2013).
 38. Ding, P., W. Liu, and Z. Zhao, Roles of short amine in preparation and sizing performance of partly hydrolyzed ASA emulsion stabilized by Laponite particles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 384(1-3): 150-156 (2011).
 39. Qian, K., Liu, W., Zhang, J., Li, H., Wang, H., & Wang, Z., Using urea to improve stability, sizing performance and hydrolysis resistance of ASA emulsion stabilized by Laponite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 421: 125-134 (2013).
 40. Wang, H., Liu, W., Zhou, X., Li, H., & Qian, K., Stabilization of ASA-in-water emulsions by Laponite modified with alanine. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 436: 294-301 (2013).

41. Tan, H., Liu, W., Yu, D., Li, H., Hubbe, M. A., Gong, B., & Li, G, ASA-in-water emulsions stabilized by laponite nanoparticles modified with tetramethylammonium chloride. *Chemical Engineering Science*. 116: 682-693 (2014).
42. Zhang, W., Liu, W., Li, H., Hubbe, M. A., Yu, D., Li, G., & Wang, H., Improving stability and sizing performance of alkenyl succinic anhydride (ASA) emulsion by using melamine-modified laponite particles as emulsion stabilizer. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 53(31): 12330-12338 (2014).
43. Arancibia, F., E. Izquierdo, and M. Pereira, Stabilization of the emulsion of Alkenyl Succinic Anhydride (ASA) in water using cellulose nanofibrils. *Chemical Engineering Science* 233: 116407 (2021).
44. Li, Y., Yu, D., Wang, X., Wang, Q., Zhang, Z., & Liu, W., Lauric arginate/cellulose nanocrystal nanorods-stabilized alkenyl succinic anhydride pickering emulsion: enhancement of stabilization and paper sizing performance. *Cellulose*. 29(6): 3253-3269 (2022).
45. Im, W., Lee, S., Rajabi Abhari, A., Youn, H. J., & Lee, H. L., Optimization of carboxymethylation reaction as a pretreatment for production of cellulose nanofibrils. *Cellulose*. 25(7): 3873-3883 (2018).
46. Im, W., Park, S.Y., Yook, S., Goo, S., Lee, H.L., & Youn, H.J., Cationization of pulp fibers as pretreatment and preparation of cationic cellulose nanofibrils. *Journal of Korea TAPPI*. 52: 45-54 (2020).
47. Zhang, L., Batchelor, W., Varanasi, S., Tsuzuki, T. and Wang, X., Effect of cellulose nanofiber dimensions on sheet forming through filtration. *Cellulose* 19:561-574 (2012).

Abstract

Preparation and characterization of ASA Emulsion Stabilized by Cellulose Nanomaterials

Jinseung Kim

Program in Environmental Materials Science

Department of Agriculture, Forestry and Bioresources

The Graduate School

Seoul National University

Alkenyl succinic anhydride (ASA) is a typical neutral sizing agent primarily used to impart water resistance in the papermaking process. Being highly reactive, ASA must be subjected to emulsification just before in use to prevent its hydrolysis. Cationic polyelectrolytes are generally used as emulsifiers for this purpose. Recently, cellulose nanomaterials (CNMs) have been reported to hold promise as emulsion stabilizers due to the Pickering stabilization mechanism. In this paper, the influence of CNM on the emulsification of ASA was investigated.

The effects of the type of CNM, consistency of the CNM suspension, and volume ratio of ASA oil and CNM suspension on the stabilization of the emulsion were evaluated. Four types of CNM were used: untreated cellulose nanofibril (UCNF) prepared by grinding without any pretreatment, carboxymethylated CNF (CMCNF), quaternized CNF (QCNF) with cationic charge, and cellulose nanocrystals (CNC). The mean diameter, ionic content, zeta potential and aspect ratio of the CNM were measured. UCNF has the thickest width at 20.5 nm and the lowest zeta potential at -29.2 mV. CMCNF and QCNF have narrow widths of 7.2 nm and 4.9 nm, respectively, and have a high aspect ratio at 242. CNC has the lowest aspect ratio at 24.

Among these, CMCNF showed the best ASA emulsion stabilization ability because of its narrow width, high aspect ratio, and high zeta potential. However, the high viscosity of the CMCNF suspension limited the stabilization of emulsion at high consistency. The optimal volume ratio between the CMCNF

suspension and ASA oil was determined to be 95:5, and the consistency of suspension was 0.1 %. When a drop of CMCNF-stabilized ASA was placed on a filter paper, it formed a contact angle of $> 120^\circ$, indicating a superior hydrophobization effect. Therefore, the results showed the applicability of CNM as ASA emulsion stabilizer.

Keywords: Cellulose nanomaterials, Pickering stabilization, Alkenyl succinic anhydride, Emulsion stability, Hydrophobization.

Student Number: 2021-23513