

# 나노셀룰로오스가 시멘트복합체의 역학적 특성 및 자기수축 특성에 미치는 영향

김선우 · 윤병태<sup>\*,†</sup>

충남대학교 건설공학교육과, \*한국화학연구원 온실가스자원화연구그룹  
(2016년 4월 19일 접수, 2016년 5월 23일 심사, 2016년 7월 14일 채택)

## Effect of Nanocellulose on the Mechanical and Self-shrinkage Properties of Cement Composites

Sun-Woo Kim and Byung-Tae Yoon<sup>\*,†</sup>

Dept. of Construction Engineering Education, College of Education, Chungnam National University, 99 Daehakro, Yuseong-Gu Daejeon 34134, South Korea

\*Greenhouse Gas Resources Research Group, KRICT, 141 Gajeongro Yuseong Gu, Daejeon 34114, South Korea  
(Received April 19, 2016; Revised May 23, 2016; Accepted July 14, 2016)

### 초 록

최근 셀룰로오스 나노피브릴과 셀룰로오스나노크리스탈과 같은 나노셀룰로오스는 관심의 초점이 되고 있다. 나노셀룰로오스의 표면에 있는 수산기는 고분자복합체의 보강재로 사용함에 있어서 적합한 기능을 소유하고 있기 때문이다. 본 연구에서 나노셀룰로오스를 시멘트복합체 제조에 있어서 보강재로서 사용하였다. 나노셀룰로오스는 TEMPO 산화에 의한 전처리과정을 거친 후, 균질화 및 초음파처리에 의해서 제조되었고, 투과전자현미경으로 나노셀룰로오스를 분석한 결과 직경이 10에서 15 nm 범위로 나타났다. 0.5% 나노셀룰로오스가 함유된 시멘트복합체의 압축강도를 기존 시멘트복합체와 비교하였으며 특히, 인장강도와 휨강도가 기존 시멘트복합체에 비해서 각각 49.7%와 38.8% 개선되었다. 그리고 나노셀룰로오스가 혼합된 시멘트복합체의 자기수축률은 타설 후 1일 경과 시 18.9%, 28일 경과 시 5.9%의 저감효과가 나타났다.

### Abstract

Nanocelluloses, mainly cellulose nanofibrils (CNF) and cellulose nanocrystals (CNC, i.e., defect-free, rod-like crystalline residues after acid hydrolysis of fibers), have been the subject of recent interest. Due to the presence of hydroxyl groups on the surface of nanocelluloses, their surfaces are reactive, making them suitable candidates for reinforcing materials for manufacturing polymer composites. In this study, CNF was used as a reinforcing material for manufacturing cement composites. CNF was prepared by TEMPO (2,2,6,6-tetramethyl piperidine-1-oxyl radical) oxidation procedure combined with extensive homogenization and ultrasonication. Transmission electron microscopy (TEM) analysis of the suspension showed the width of CNF between 10 and 15 nm. The compressive strength of cement composites containing 0.5% CNF was comparable to that of conventional cement composites. On the other hand, the tensile and flexural strength were improved by 49.7% and 38.8%, respectively, compared to those of conventional cement composites. Also, at an ambient condition, the degree of self-shrinkage reduction reached to 18.9% in one day, followed by 5.9% in 28 days after molding.

**Keywords:** nanocellulose, cellulose nanofibrils, TEMPO, cement composite

## 1. 서 론

경량화 복합소재에서 보강재 또는 필러로서 필수적으로 사용되고 있고, 천연섬유기반 나노셀룰로오스는 자동차산업 및 포장산업과 같은 대량생산규모로 확대되고 있는 추세이다[1-3].

저밀도로 결합하는 이러한 천연섬유는 저가 및 우수한 기계적 특성으로서 경량화가 요구하고 있는 폭넓은 공학소재분야에서 특별한 관심을 가지고 있다[4,5].

천연섬유의 특성은 화학적 조성, 섬유의 내부구조, 마이크로피브릴의 나선형 각도, 세포치수를 포함한 여러 가지 인자들에 의해서 큰 영향을 받는다. 이러한 모든 특성들은 식물로부터 차이가 있고 그들의 유래에 따라 천연섬유들의 기계적 특성에서 상당한 차이가 있다[2,6].

섬유길이, 섬유배향, 섬유분산, 섬유결합구조와 같은 섬유 특성에서 오는 변화와 섬유와 매트릭스 간의 계면 접촉 정도는 미세섬유복합체에 대한 기계적 특성에 큰 영향을 줄 것이다[7,8].

리그노셀룰로오스와 같은 천연섬유들은 물속에서 수소결합에 의해

† Corresponding Author: Greenhouse Gas Resources Research Group, KRICT, 141 Gajeongro Yuseong Gu, Daejeon 34114, South Korea  
Tel: +82-42-860-7556 e-mail: btyoun@krict.re.kr

서 문치는 경향이 있어서 미세섬유를 제조하기 위하여 기계적 처리를 할 경우 에너지가 많이 소모되는 경향이 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 관련 연구자들은 효소를 사용하는 전처리 및 TEMPO (2,2,6,6-tetramethyl piperidine-1-oxyl radical)에 의한 셀룰로오스 표면을 산화처리 하는 연구에 몰두하였다[9]. 특히, Isogai 연구팀은 셀룰로오스의 C6에 있는 OH기를 TEMPO 촉매에 의해서 선택적으로 산화하여 카복실화 하면 음전하를 가진 셀룰로오스 마이크로피브릴 간의 정전기적인 반발력에 의해서 3-4 nm 폭을 가진 각각의(individual) 나노섬유로 전환할 수 있다고 보고하였다[9,10]. 이 연구자들은 셀룰로오스가 전혀 건조되지 않은(never-dried) 상태에서 TEMPO 산화처리를 하면 더 효과적이라고 주장하고 있다.

한편, 콘크리트 등 시멘트복합체는 건설재료로 가장 널리 사용되고 있으나, 낮은 인장강도 및 취성과파괴 특성으로 인해 철근콘크리트의 형태로 구조물에 적용되고 있는 실정이다. 특히 시멘트복합체는 경화 초기에 수축으로 인한 균열이 발생하여 누수 및 내구성 저하 등의 문제점이 발생하는데, 이를 보완하기 위해 와이어 메쉬 또는 섬유를 활용하여 보강이 이루어지고 있다. 그러나 와이어 메쉬를 활용하는 경우 시공성 및 경제성 등의 문제점이 부각되고 있다. 한편, 보강섬유의 경우 대부분 합성섬유를 활용하고 있어 합성섬유 생산 과정에서의 이산화탄소 발생, 콘크리트 구조물 해체 시 콘크리트 폐기물과 함께 섬유 폐기물 발생, 오랜 자연분해기간 등 환경문제를 야기할 수 있다. 이에 최근에는 황마, 목재, 펄프, 폐지 등 천연섬유를 시멘트복합체에 활용하고자 하는 연구가 이루어지고 있다[11-13]. 그러나 천연섬유의 가공 및 처리과정을 거치지 않으므로써 섬유혼입률 증가에 따른 압축강도 저하, 시멘트복합체와의 부착성능 감소로 인한 구속응력 저하, 시멘트복합체 내 불균일한 분산성에 따른 강도 차이 등 여러 가지 문제점이 확인되어 실 구조물에 적용하기에는 다소 어려움이 있는 실정이다. 이러한 문제점을 해결하기 위해서는 천연섬유의 가공 및 처리를 통한 순수섬유 추출 및 나노화를 통한 분산성 확보 등이 필요하다.

따라서 본 연구에서는 상업용 침엽수 표백 크라프트 펄프(Softwood Bleached kraft Pulp)를 사용하여 TEMPO 산화처리에 의하여 제조한 나노셀룰로오스(cellulose nanofibrils, CNF)를 시멘트복합체에 적용하여 압축강도, 휨강도, 인장강도 등 구조물에 필수적인 역학적 특성 및 자기수축 특성을 실험적으로 규명함으로써 콘크리트 구조물의 바닥 마감재 활용하기 위한 기초물성을 평가하고자 하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 실험재료

본 연구에 사용한 침엽수 표백크라프트 펄프(NBKP, Nadelholz Bleached Kraft Pulp)는 국내 M 제지회사에서 구입하여 사용하였다.

TEMPO (2,2,6,6-Tetramethyl-piperidin-1-oxyle)와 브롬화나트륨(NaBr)은 Sigma-Aldrich 제품을 사용하였고, 수산화나트륨(NaOH), 차아염소산나트륨(NaOCl), 초산나트륨(CH<sub>3</sub>COONa), 아염소산나트륨(NaOCl<sub>2</sub>)은 삼전화학제품을 사용하였다.

시멘트복합체를 제조하기 위한 시멘트는 보통포틀랜드시멘트(Ordinary Portland Cement)를 사용하였고, 잔골재는 최대치수 2 mm의 주문진산 해사를 사용하였다. 또한 나노셀룰로오스가 시멘트복합체의 자기수축 특성에 미치는 영향을 비교하여 평가하고자, 현재 범용적으로 사용되는 CS계 수축저감제(Carbon Sulfate Shrinkage Reducing Agent)를 사용하였다.

### 2.2. 실험방법

#### 2.2.1. 셀룰로오스의 산화

가정용 믹서기에 펄프(NBKP) 10 g과 증류수 500 mL를 넣고 5 min 동안 분쇄하여 2% 농도의 슬러리 상태로 만들었다. 사전에 magnetic bar를 이용하여 TEMPO 0.08 g과 NaBr 0.5 g을 녹인 1 L의 비이커(beaker)에 슬러리 250 g (전건무게 섬유 5 g)을 채워넣어 넣고 증류수를 추가하여 고형분 농도 1.0% 농도로 희석하였다. 0.5 M 수산화나트륨(NaOH) 용액으로 pH 10 이상으로 조정된 후, 10% 농도의 차아염소산나트륨(NaOCl)을 섬유 g당 5 mmol을 서서히 적가하고 4 h 동안 교반하였다. 이어서 여과지(Whatman filter papers 541, 직경 11 cm)를 이용하여 1차 산화된 셀룰로오스를 여과하고 증류수로 중성이 될 때까지 여러 번 반복 세척하고 동결건조(freezing dry)한 다음, 카복실기 함량을 측정하였다. 측정결과에 따라 TEMPO 산화반응과정에서 생긴 알데히드기(CHO)를 카복실화 반응을 위하여 2차 산화반응을 하였다.

앞에서 세척한 전건무게 섬유 3 g의 셀룰로오스 섬유를 0.5 M 초산나트륨 완충액(초산으로 pH 4.5 조절)을 사용하여 고형분 농도 1.0%로 조절하였다. 이어서 아염소산나트륨(NaClO<sub>2</sub>)을 섬유 g당 1.8 g을 넣고 상온에서 48 h 동안 500 rpm 속도로 교반하였다. 여과지(Whatman filter papers 541, 직경 11 cm)를 이용하여 산화된 셀룰로오스 섬유를 여과하고, 증류수로 중성이 될 때까지 여러 번 반복 세척하였다. 그 다음에 동결건조하여 카복실기 함량을 측정하였다.

#### 2.2.1.1. 동결건조

산화된 셀룰로오스 섬유 0.5 g (전건무게)을 300 mL 등근 플라스크에 넣고 증류수 50 mL를 투입하여 섬유가 매듭이 없도록 충분히 magnetic bar로 교반하였다. 이어서 액체질소를 사용하여 동결시키고 사전에 준비된 동결건조기(HShin BioBase 사, -80 °C 이하, 10 m torr 이하)에서 2일간 충분히 건조시켰다.

#### 2.2.1.2. 카복실기 함량 측정

1차와 2차 산화된 셀룰로오스의 각각 카복실기 함량은 electric conductivity titration (Metrohm)법으로 측정하였다. 동결 건조한 bulk 형태의 셀룰로오스 섬유 0.3000 g과 증류수 60 mL를 비이커(100 mL)에 넣고 0.1 M HCl로 pH 3 이하로 조절하였다. 이어서 0.04 M NaOH 용액을 0.2 mL/min 속도로 pH 11까지 주입하여 전도도(conductivity)와 pH 곡선으로부터 아래의 식에 의해서 카복실기함량을 계산하였다. 여기서 2차와 1차의 카복실기함량 차이 값을 알데히드 함량으로 보았다[14].

$$\text{카복실기 함량(mmol/g)} = (0.04 \text{ M} \times 0.2 \text{ mL/min} \times \text{주입시간(min)})/0.3000 \text{ g}$$

#### 2.2.2. 나노셀룰로오스 제조

산화된 셀룰로오스 섬유를 증류수에 0.1 중량% 농도로 투입하고, 상온 및 pH 8 조건에서 호모제나이저(homogenizer, IKA)로 7600 rpm으로 1 min간 처리한 후에, 이어서 온도 35 °C로 설정된 초음파기(Ultrasonication, Sonic 사)로 4 min 동안 처리하였다. 그런 다음, 10 min 동안 원심분리(10,000 G)하여 상층액으로부터 나노셀룰로오스 섬유를 분리하여 수율을 측정하고, 투과 전자현미경(transmission electron microscope, TEM)으로 나노셀룰로오스 섬유의 형태를 분석하였다.

**Table 1. Mix Proportions of Cement Composites for Mechanical Characteristics**

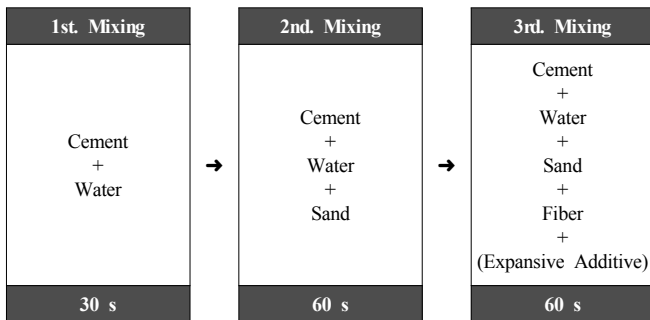
| Mixture | CNF contents (%) | W/C  | Weight (g) |     |      |      |
|---------|------------------|------|------------|-----|------|------|
|         |                  |      | W          | C   | S    | PF   |
| Mortar  | -                | 0.50 | 450        | 900 | 2700 | -    |
| CNF0.5  | 0.50             | 0.50 | 450        | 900 | 2700 | 1.71 |

W : Water, C : Cement, S : sand, PF : Pulp Fiber

**Table 2. Mix Proportions of Cement Composites for Self-shrinkage Characteristics**

| Mixture | CNF contents (%) | W/C  | Weight (g) |      |      |     |       |
|---------|------------------|------|------------|------|------|-----|-------|
|         |                  |      | W          | C    | S    | PF  | CS    |
| Mortar  | -                | 0.30 | 332        | 1106 | 1106 | -   | -     |
| CS1.0   | -                | 0.30 | 332        | 1106 | 1106 | -   | 11.06 |
| CNF1.0  | 1.00             | 0.30 | 332        | 1106 | 1106 | 3.8 | -     |

W : Water, C : Cement, S : sand, PF : Pulp Fiber, CS : CSA based expansive additive



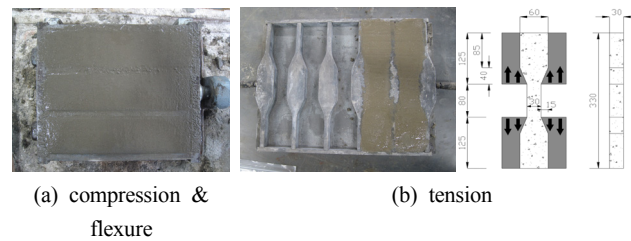
**Figure 1. Mixing procedure for cement composites.**

2.2.3. 시멘트복합체 제조

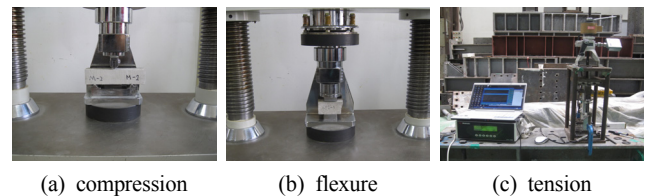
본 연구에서는 시멘트복합체의 경화 후 역학적 특성(mechanical characteristics) 및 자기수축 특성(self-shrinkage characteristics)에 미치는 나노셀룰로오스의 영향을 실험적으로 평가하고자 Tables 1, 2와 같이 두 가지의 시멘트복합체 배합을 계획하였다. 이때, 시멘트복합체의 역학적 특성에 대한 나노셀룰로오스의 기여분을 정량적으로 평가하기 위하여 Table 1에 나타난 바와 같이 물시멘트비(W/C)를 0.50으로 계획하여 복합체의 고강도로 인한 파괴에너지를 최소화하고자 하였으며, 시멘트복합체 내 나노셀룰로오스는 시멘트 체적의 0.50%로 혼입하였다. 또한, 시멘트복합체의 물시멘트비가 낮을수록 자기수축 성향이 크게 나타나므로, 자기수축 특성 평가를 위하여 Table 2에 나타난 바와 같이 물시멘트비를 0.30으로 계획하였으며, 시멘트복합체 내 나노셀룰로오스는 시멘트 체적의 1.00%로 혼입하였다.

Figure 1에 나타난 순서에 따라 몰탈믹서기를 이용하여 Tables 1, 2와 같은 조성으로 배합하였다. 시멘트복합체 타설 1일 후 몰드로부터 탈형하였으며, 20 ± 2 °C의 수증양생을 28일간 실시하였다.

KS L ISO 679[15]에 따라 40 mm × 40 mm × 160 mm의 각주로 압축 및 휨 시험용 시험체를 제작하였으며, 인장시험체는 바벨 타입의 형상으로 제작하였다. 휨강도 측정 시 시험체의 양쪽 끝 부분을 지지단에 얹어 놓고 시험체의 장축이 지지단과 직교하도록 시험기에 놓은 후, 반대 측면 중앙에 50 N/sec의 가력속도로 하중을 수직으로 재하하고 파괴에 이를 때까지 휨강도를 측정하였다. 압축강도 측정 시,



**Figure 2. Specimen for tensile, compressive and flexural test (unit : mm).**



**Figure 3. Test set-up.**

기준에 따라 파단된 휨 시험체를 이용하여 2400 N/sec의 가력속도로 하중을 증가시켜 압축강도를 측정하였다. 인장 시험을 위해 Figure 2에 나타난 바와 같이 시험체를 제작하였으며, Figure 3의 시험장치를 이용하여 0.15 mm/sec의 가력속도로 하중을 증가시켜 인장강도를 측정하였다.

시멘트복합체의 자기수축 측정용 시험체 제작 시 KS F 2586[16]에 따라 시멘트복합체의 경화시 몰드와의 마찰에 의해 자기수축 변형이 간섭받지 않도록 Figure 4처럼 40 mm × 40 mm × 160 mm의 각주형 몰드에 폴리에스테르 필름 및 1 mm 두께의 테프론 시트(Teflon sheet)를 깔아놓은 뒤, PP필름을 깔아서 변형구속을 방지하였다. Figure 5처럼 시멘트복합체 타설시 내부 중앙에 수축측정용 스트레인 게이지를 설치하여 공시체 제작 후 데이터 로거에 의해 자기수축 길이변화를 측정하도록 하였다. 타설 1일 후 시험체를 몰드로부터 탈형하였으며, 탈형 후 시험체 표면에서의 수분 증발을 방지하기 위해 즉시 알루미늄 은박지로 표면을 감싸주었다. 시험체는 20 ± 2 °C의 기건상태로 양생하였으며, 28일 양생기간 동안 30 min에 1회씩 자기수축 길이변화를 측정 및 기록하였다.

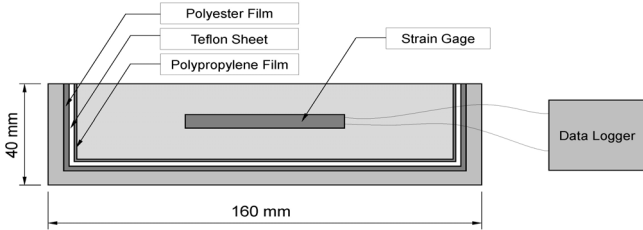


Figure 4. Specimen for self-shrinkage measurement.

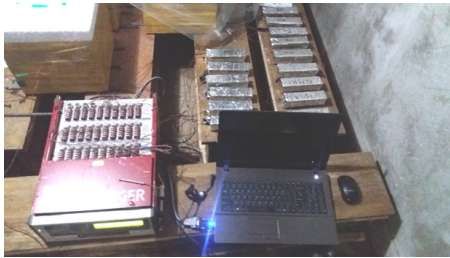


Figure 5. Self-shrinkage measurement by data logger.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. NaClO 첨가량에 따른 셀룰로오스 섬유의 카르복실 함량 비교

Figure 6은 상온에서 반응시간 4 h 동안 셀룰로오스의 TEMPO 산화(1차 산화) 과정에서 첨가하는 NaOCl의 양에 따른 카르복실 함량의 변화와 이 과정에서 잔존하고 있는 알데히드기를 카르복실기로 전환하기 위한 연속적인 2차 산화반응을 통해서 얻은 카르복실 함량의 결과를 나타내었다. 셀룰로오스 g당 NaOCl을 12.0 mmol까지 첨가함에 따라 카르복실함량이 1.5 mmol/g 근접까지 증가되는 것을 확인할 수가 있었고, 그 이상을 첨가하면 변화가 없는 것으로 나타났다. 또한 2차 산화 반응에 의한 카르복실함량의 변화도 유사한 경향으로 나타났다. 1차 TEMPO 산화과정에서 형성되는 알데히드기(-CHO)는 중간체 구조로서 pH 10 이상에서 산화과정 동안 베타제거( $\beta$ -elimination)에 의해서 glycoside 결합으로부터 형성된 환원 말단기로서 산화가 진행되면 카르복실기로 완전히 전환되는 것으로서 이미 밝혀진 연구결과와 일치한다[9].

Isogai 연구팀에 따르면 Figure 7처럼 대부분 D-glucuronosyl 단위로 이루어진 cellouronic acid (CUA)의 Na염 또는 Na(1.4) $\beta$ -D-polyglucuronate의 균일한 화학구조를 형성함에 따라 셀룰로오스의 C<sub>6</sub> 위치에 1차 알코올이 TEMPO 산화에 의하여 선택적으로 C<sub>6</sub> 카르복실염으로 전환하는 것으로 보고되고 있다[14,17,18].

#### 3.2. 산화반응시간에 따른 카르복실 함량의 변화

Figure 8은 앞의 결과에 따라 상온에서 NaOCl 첨가량을 셀룰로오스 g당 12.0 mmol하여 TEMPO 산화반응을 하고 이어서 2차 산화반응을 실시하였을 때, 반응시간에 따른 카르복실 함량의 변화에 대하여 검토한 결과이다. 그 결과 반응시간이 4 h까지 증가함에 따라 카르복실 함량이 증가하는 것을 볼 수가 있다. TEMPO에 의한 산화반응시간이 길어지면 섬유방향으로 수직으로 갈라지고 피브릴(fibrillation)되면서 미세섬유들이 형성되는 것으로 보고되고 있어[9] 카르복실함량이 증가되면 섬유의 피브릴화가 용이하여 homogenizer로 기계적 처리를 하면 그만큼 기계적 에너지 소모가 절감되고, 또한 미세섬유들의 형성이 용이한 것으로 추정된다.

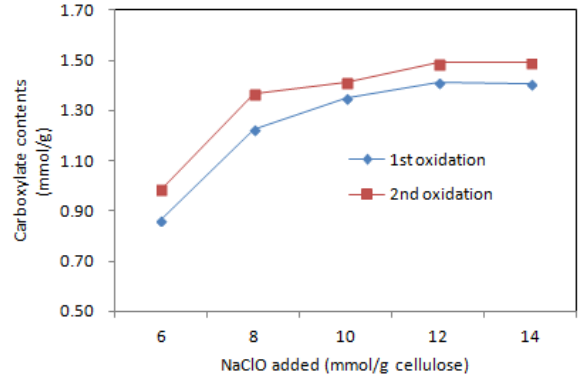


Figure 6. Carboxylate contents of cellulose fibrils prepared from NBKP by the TEMPO mediated oxidation with various amounts of NaClO at room temperature and pH 10.0 for 4 h.

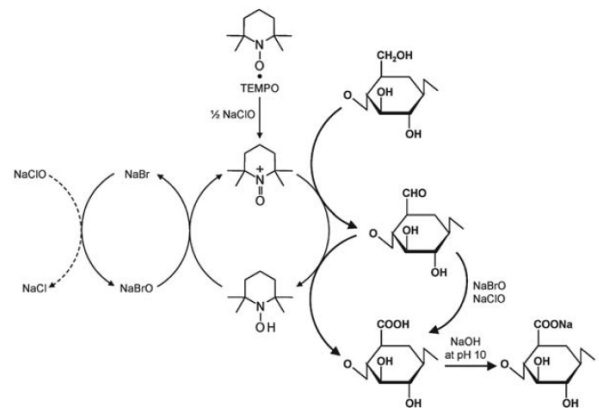


Figure 7. Regioselective oxidation of C<sub>6</sub> primary hydroxyls of cellulose to C<sub>6</sub> carboxylate groups by TEMPO/NaBr/NaClO oxidation in water at pH 10[9].

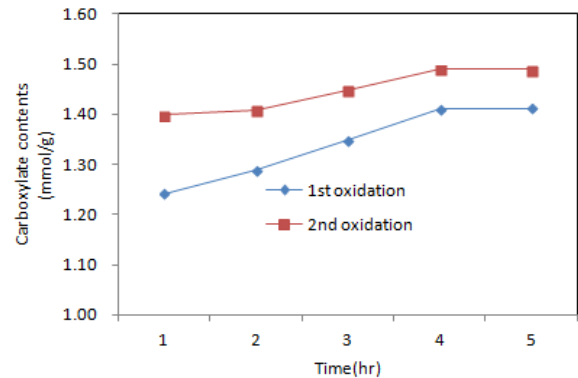


Figure 8. Carboxylate contents of cellulose fibrils prepared from NBKP by the TEMPO mediated oxidation with 12.0 mmol NaClO (per g of cellulose) at room temperature and pH 10.0 for various reaction times.

#### 3.3. 물에서 셀룰로오스나노섬유의 분산상태

Figure 9는 앞의 2.2.1항과 2.2.2항에서 언급한 바와 같은 실험과정을 통해서 NaOCl 첨가량에 따른 나노셀룰로오스의 수율에 대한 결과이다. 셀룰로오스 g당 NaOCl 첨가량이 12 mmol까지 증가함에 따라 수율이 89% 정도 증가되고 그 이상은 큰 변화가 없는 것으로 볼 수가

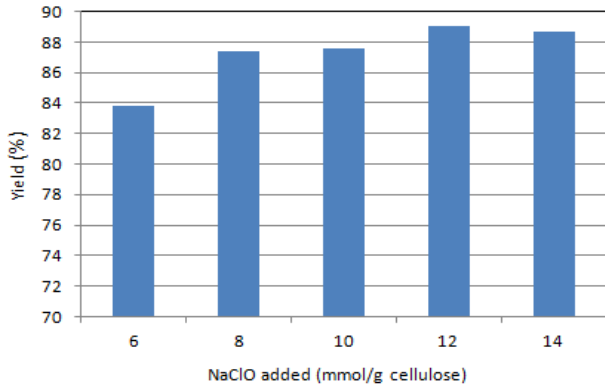


Figure 9. Yield of cellulose nanofibrils prepared from NBKP by the TEMPO mediated oxidation with various amounts of NaClO at room temperature and pH 10.0 for 4 h.

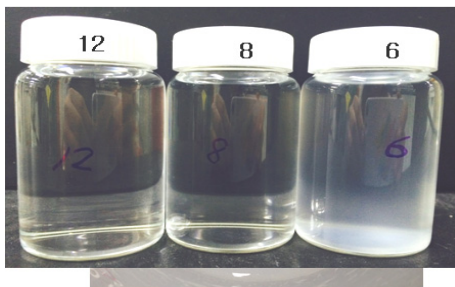


Figure 10. Dispersion states of TEMPO oxidized cellulose nanofibrils with different carboxylate contents.

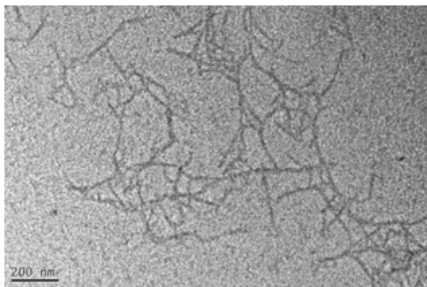


Figure 11. TEM images of a dried dispersion of TEMPO oxidized cellulose nanofibrils with carboxylate contents of 1.49 mmol g<sup>-1</sup>.

있다. 수율은 산화조건에 의존하는 것으로 생각되며[9], 또한, 호모겐 아이저와 초음파와 같은 기계장치 및 처리 조건에 크게 의존되는 것으로 생각된다[10].

Figure 10은 물에서 카르복실함량에 따른 나노셀룰로오스의 분산 상태(고형분 농도 0.1 wt%)를 비교한 사진이다. 8번 sample처럼 셀룰로오스 g당 NaOCl을 8.0 mmol를 첨가하면 카르복실함량이 1.37 mmol/g로서 투명한 상태를 볼 수가 있다. 또한 이보다 카르복실함량이 많은 12번 sample (1.49 mmol/g)도 역시 투명한 상태를 볼 수가 있다. 그러나 이와 대조적으로 6번 sample처럼 NaOCl을 6.0 mmol를 첨가하면 카르복실함량이 0.99 mmol/g로서 불투명한 상태를 확인할 수가 있다. 이러한 현상은 셀룰로오스 표면에 음전하의 sodium carboxyl기 함량이 많으면 물에서 정전기적인 반발력과 삼투효과에 의해서 각각의 나노셀룰로오스가 균일하게 분산이 되어 투명한 상태로 나타나는 것으로 생각된다[9].

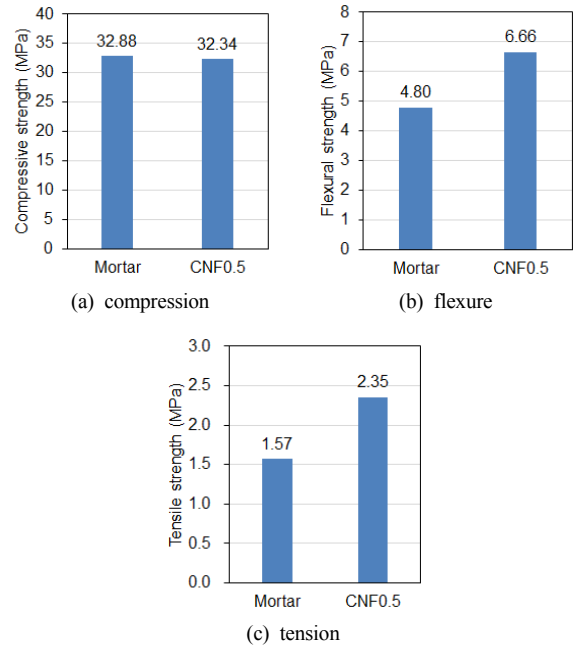


Figure 12. Mechanical properties of cement composites.

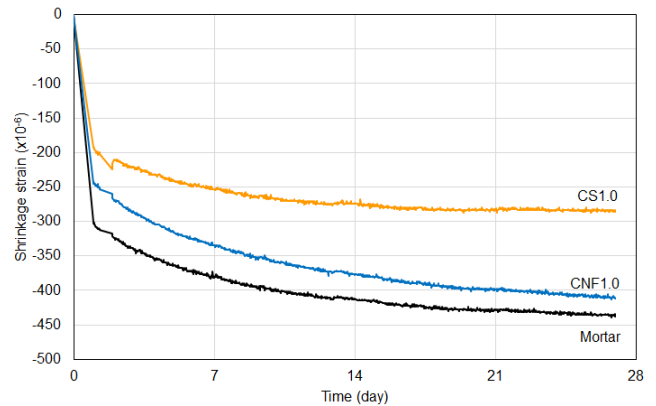


Figure 13. Self-shrinkage characteristics of cement composites.

Figure 11은 셀룰로오스 g당 NaOCl을 12 mmol (카르복실함량 1.49 mmol/g)로 산화하여 얻어진 나노셀룰로오스의 형태를 TEM으로 살펴본 사진으로서 섬유 폭이 10-15 nm로 나타났다. Isogai 연구팀[9]에 따르면 4 h 동안 산화처리하면 장섬유들(long fibers)의 피브릴화와 미세섬유(fine particles)의 입자들이 선명하게 관찰된다고 한다. 일반적으로 나노셀룰로오스의 치수는 주로 셀룰로오스의 source와 공정조건에 따라 차이가 있지만, 평균적으로 폭은 5-60 nm이고 길이는 수 μm인 것으로 보고되고 있어[19] 본 연구를 통해서 이미 밝혀진 연구와 일치하는 것으로 생각된다.

### 3.4. 시멘트복합체의 물성 및 고찰

Figure 12는 나노셀룰로오스 혼입 유무에 따른 시멘트복합체의 역학적 특성을 나타낸 것이다. 나노셀룰로오스를 혼입한 CNF0.5 시험체의 압축강도는 기준 시험체인 Mortar의 98.36%인 32.34 MPa로 나타나 대등한 수준을 보였다. 또한 휨강도 및 인장강도에서는 기준 시험체인 Mortar에 비해 각각 38.75% 및 49.68%의 증가를 나타내었다. 이는 나노셀룰로오스 혼입에 기인한 것으로, 기존 시멘트복합체의 취



약한 인장성능 및 취성파괴 특성이 보완된 것으로 판단된다.

Figure 13은 28일 양생기간 동안 측정된 시험체의 자기수축 변형률을 나타낸 것이다. Figure 13에 나타난 바와 같이, 시멘트복합체의 자기수축 변형률은 기준 시험체인 Mortar, 나노셀룰로오스를 혼입한 CNF1.0, CS계 수축저감제를 첨가한 CS1.0 순으로 나타났다. 기준 시험체인 Mortar와 비교한 CS1.0 시험체의 자기수축 변형률은 타설 후 1일 경과 시(탈형 시) 36.09%, 28일 경과 시 35.16% 저감되었으며, CNF1.0 시험체의 자기수축 변형률은 타설 후 1일 경과 시(탈형 시) 18.87%, 28일 경과 시 5.94% 저감되었다. CS계 수축저감제의 경우 화학적 조성을 통한 혼화제로써 시멘트복합체의 강도발현 소요기간(28일) 동안 지속적인 자기수축 저감성능을 발현하는 반면, 나노셀룰로오스의 경우 양생기간이 경과함에 따라 자기수축 저감성능이 다소 저하되는 것으로 나타났다. 그러나 시멘트복합체의 수축에 의한 대부분의 손상은 일반적으로 양생 초기에 발생하므로, 나노셀룰로오스가 시멘트복합체의 수축을 저감시키는 효과를 충분히 발현할 수 있을 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 나노셀룰로오스가 시멘트복합체의 역학적 특성 및 자기수축 특성에 미치는 영향을 정량적으로 평가하고자 하였으며, 실험결과를 요약하면 다음과 같다.

1) 나노셀룰로오스를 혼입한 시험체의 압축강도는 기존 시멘트복합체와 대등한 압축강도 발현을 보였으며, 혼입된 나노셀룰로오스 섬유가 가교작용으로 인해 시멘트복합체의 휨 및 인장성능이 40~50% 향상되었다. 따라서, 나노셀룰로오스 혼입을 통해 기존 시멘트복합체의 취약한 인장성능 및 취성파괴 특성을 보완함은 물론 배근상세 완화, 파괴에너지 흡수 등이 가능할 것으로 사료된다.

2) 나노셀룰로오스를 혼입한 시멘트복합체의 28일 경과 후 자기수축 저감률은 5.94%로 나타났으나, 타설 후 1일 경과 시 18.87%의 자기수축 저감률을 보였다. 이는 자기수축 및 건조수축으로 인한 시멘트복합체의 초기손상이 대부분 양생 초기에 발생함을 감안할 때, 약 20%의 손상 저감효과로 나타났다.

3) 본 연구결과에서 나노셀룰로오스가 시멘트복합체의 역학적 특성 및 자기수축 특성에 영향을 미치는 것으로 나타났다.

#### References

1. A. L. Leao, R. Rowell, and N. Tavares, Application of natural fibers in automotive industry in Brazil-thermoforming process. In: Science and technology of polymers and advanced materials, New York: Plenum Press, 755 (1998).
2. D. N. Saeb and J. P. Jog, Natural fiber polymer composites: a review, *Adv. Polym. Technol.*, **18**(4), 351-363 (1999).
3. J. Knothe and T. Schloßer, Natural fiber reinforced plastics in automotive exterior applications, In: Proc of the 3rd international wood and natural fibre composites symposium, Kassel (2000).
4. U. Riedel and J. Nickel, Natural fibre-reinforced biopolymers as construction materials-new discoveries, *Angew. Makromol. Chem.*, **272**, 34-40 (1999).
5. A. K. Mohanty, Sustainable bio-composites from renewable resources: opportunities and challenges in the green materials world, *J. Polym. Environ.*, **10**(1/2), 19-26 (2002).
6. A. K. Mohanty, M. Misra, and G. Hinrichsen, Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: an overview, *Macromol. Mater. Eng.*, **276**(1), 1-24 (2000).
7. R. Malkapuram, V. Kumar, and Y. S. Negi, Recent development in natural fiber reinforced polypropylene composites, *J. Reinf. Plast. Compos.*, **28**, 1169-1189 (2009).
8. M. Abdelmouleh, S. Boufi, M. N. Belgacem, and A. Dufresne, Short natural-fibre reinforced polyethylene and natural rubber composites: effect of silane coupling agents and fibres loading, *Compos. Sci. Technol.*, **67**, 1627-1638 (2007).
9. T. Saito and A. Isogai, The Effect of Oxidation Conditions on Chemical and Crystal Structures of the Water-Insoluble Fractions, *Biomacromolecules*, **5**, 1983-1989 (2004).
10. A. Isogai, T. Saito, and H. Fukuzumi, TEMPO-oxidized cellulose nanofibers, *Nanoscale*, **3**, 71-85 (2011).
11. Y. K. Park, J. H. Lee, I. K. Jeon, H. W. Kim, and K. W. Yoon, Evaluation of the Basic Properties of Concrete with Types of Cellulose Fibers, *J. Korea Inst. Build. Constr.*, **11**(5), 419-425 (2011).
12. S. K. Roh, B. Y. Cho, S. H. Park, and G. T. Han, Durability Properties of Repair Mortar with using Jute Fiber, *Proceedings of Architectural Institute of Korea*, **30**(1), 265-266 (2010).
13. Y. K. Kim, A basic study on the practical application of papercrete to secondary products of concrete, MS Thesis, Hanyang university, 37 (2014).
14. D. da SilvaPerez, S. Montanari, and M. R. Vignon, TEMPO-Mediated oxidation of Cellulose III, *Biomacromolecules*, **4**, 1417-1425 (2003).
15. KS L ISO 679 : Methods of Testing Cements, Korean Standards Association, p. 20 (2006).
16. KS F 2586 Methods of Testing Cements, Korean Standards Association, p. 8 (2010).
17. A. Isogai and Y. Kato, Preparation of polyuronic acid from cellulose by TEMPO-mediated oxidation, *Cellulose*, **4**, 153-164 (1998).
18. T. Isogai, M. Yanagisawa, and A. Isogai, Degrees of polymerization (DP) and DP distribution of cellouronic acids prepared from alkali-treated celluloses and ball-milled native celluloses by TEMPO-mediated oxidation, *Cellulose*, **16**, 117-127 (2009).
19. D. Klemm, F. Kramer, S. Moritz, T. Lindström, M. Ankerfors, D. Gray, and A. Dorris, Nanocellulose: A new family of nature-based materials, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 5438-5466 (2011).