

미세결정 셀룰로오스를 이용한 셀룰로오스 나노결정 제조 및 셀룰로오스 나노결정 표면에 메타크릴레이트 기 도입에 관한 연구

이주형 · 이동규 · 하기룡[†]

계명대학교 공과대학 화학공학과

(2018년 8월 1일 접수, 2018년 9월 11일 수정, 2018년 9월 14일 채택)

Preparation of Cellulose Nanocrystals from Microcrystalline Cellulose and Introduction of Methacrylate Groups onto the Surface of Cellulose Nanocrystals

JuHyung Lee, Dongkyu Lee, and KiRyong Ha[†]

Department of Chemical Engineering, Keimyung University, Daegu 42601, Korea

(Received August 1, 2018; Revised September 11, 2018; Accepted September 14, 2018)

초록: 본 연구에서는 황산 수용액을 사용하여 미세결정 셀룰로오스(microcrystalline cellulose, MCC)로부터 셀룰로오스 나노결정(cellulose nanocrystal, CNC)을 제조한 후, CNC 표면에 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane(MPTMS)를 사용하여 라디칼 중합이 가능한 메타크릴레이트(methacrylate) 기를 도입하는 연구를 수행하였다. MPTMS 투입량의 변화가 CNC의 표면 개질 정도에 미치는 영향을 주사전자현미경(FE-SEM), 원소분석(EA), 푸리에 변환 적외선 분광학(FTIR), 열중량분석(TGA), X-선 광전자분광법(XPS), 및 고체 상태 ¹³C 및 ²⁹Si 핵자기공명(NMR) 분석법을 사용하여 체계적으로 분석하였다. 본 실험 범위에서는 MPTMS 투입량이 증가하면 CNC 표면에 도입되는 메타크릴레이트 기의 양도 증가함을 확인하였다.

Abstract: In this study, cellulose nanocrystals (CNCs) were prepared from microcrystalline cellulose (MCC) using aqueous sulfuric acid and then methacrylate groups capable of radical polymerization were introduced onto the surface of CNC using 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane (MPTMS). Effects of MPTMS doses on the degree of CNC surface modification were characterized by scanning electron microscopy (FE-SEM), elemental analysis (EA), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TGA), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and solid state ¹³C and ²⁹Si nuclear magnetic resonance spectroscopy. In the experimental range of the present study, it was confirmed that the amount of methacrylate groups grafted onto the surface of CNC increased as MPTMS doses were increased.

Keywords: microcrystalline cellulose, cellulose nanocrystal, silane coupling agent, surface modification, 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane.

서 론

지구에서 가장 풍부한 유기 중합체인 셀룰로오스는 나무, 바다생물, 박테리아 및 미생물 등의 다양한 재료에서 얻을 수 있다. 특히 셀룰로오스는 자연에서 가장 풍부하고, 경제성, 재생가능성, 생분해성 및 환경친화성을 가진 물질이기 때문에 많은 사람들이 관심을 가지고 있는 바이오매스 재료이다.¹ 셀룰로오스는 친환경 소재로서 고분자 복합체의 원료 및 충전제로 산업 전반에 걸쳐 널리 사용되고 있으며, 화장품산업 및

제약 산업에서도 보수제, 충전제, 유동 특성 향상제와 가공식품의 지방대체용 첨가제 등으로 널리 사용되고 있다.² 또한 세계적으로 나노기술에 대한 관심이 증가하면서, 셀룰로오스를 기반으로 한 나노셀룰로오스의 제조 및 활용에 대한 연구도 최근 급격히 증가하고 있다.

자연에서 추출한 셀룰로오스는 결정 영역(crystalline domain)과 비 결정 영역(amorphous domain)을 함께 가지고 있는 것으로 알려져 있다.³

나노셀룰로오스는 셀룰로오스로부터 추출하는 방법에 따라 크게 두 가지로 구분할 수 있다. 두 영역의 연결을 끊어내지 않고 기계적 처리로 생성한 것을 CNF(cellulose nanofibril)라고 하며, 화학적 방법을 통해 연결을 끊어 결정영역만을 따로 분리한 것을 CNC(cellulose nanocrystal)이라고 부른다.⁴

[†]To whom correspondence should be addressed.
ryongi@kmu.ac.kr, ORCID[®] 0000-0002-8198-7673
©2018 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

나노셀룰로오스는 일반적으로 수 나노미터에서 수십 나노미터의 직경과 수십 마이크로미터의 길이를 가지는 선형물질로 알려져 있다.⁵

셀룰로오스 섬유에 황산을 가하면, 셀룰로오스 나노결정 표면에 있는 수산기의 일부가 황산과 에스테르화 반응(esterification)을 하여 음전하를 띠는 sulfate ester group(-SO₃⁻)으로 변화하게 된다. 따라서 셀룰로오스 나노결정의 표면에 음전하 층(negative electrostatic layer)이 형성되고 각각의 입자들이 서로 반발하여 물에서 분산이 잘 되면서 안정한 상태로 존재할 수 있다고 알려져 있다.⁶

최근에는 세계적인 환경 보존에 대한 인식 증가로 인하여 고분자 복합체의 원료 및 충전제로도 친환경소재인 셀룰로오스를 사용하려는 연구가 산업체 및 연구기관에서 활발히 수행되고 있다. 그 중에서도 microcrystalline cellulose(MCC)는 화학적 및 구조적 특이성으로 인하여 식품산업, 화장품산업 및 제약 산업에서 보수제, 충전제, 유동특성 향상제와 가공식품의 지방대체용 첨가제 등으로 널리 사용되고 있다.⁷ 또한 MCC를 고기능성 복합체의 충전제로 사용하기 위하여, 고분자 매트릭스와의 상용성을 증가시키기 위한 MCC의 표면 개질 연구도 최근 집중적으로 이루어지고 있다.⁸

실란 커플링제는 무기물 및 고분자를 연결할 수 있는 기를 동시에 가지고 있으며, 일반 구조식은 R-Si-X₃로 나타낸다. R은 고분자 매트릭스와 상용성 혹은 결합이 가능한 유기기, X(-OCH₃ 혹은 -OC₂H₅)는 수용액 하에서 -OH기로 가수분해되어 무기물 충전제 표면에 존재하는 -OH기와 공유결합을 형성하게 된다. 실란 커플링제는 산성이나 알칼리성에서 가수분해 반응이 잘 일어나며, 산성에서는 단량체 형태가 안정하고, 알칼리성에서는 이량체, 삼량체 및 사량체와 같은 축합 반응한 올리고머 형태가 안정한 것으로 알려져 있다.^{9,10}

본 연구에서는 thiol-ene 광중합 반응에 충전제로 환경 친화적인 CNC를 사용하여 나노복합체를 제조하는 연구를 수행하기 위하여, CNC 표면의 친수성인 -OH기에 고분자 매트릭스와 친화성이 있으면서 계면에서 자유라디칼에 의한 공유결합 형성이 가능한 작용기(functional group)를 도입하는 연구를 먼저 수행하고자 한다. 따라서 본 실험에서는 thiol-ene 중합의 충전제로 사용하기 위하여, 먼저 CNC 표면에 자유라디칼 중합이 가능한 메타크릴레이트 기를 도입하는 연구를 수행하였다.

CNC 표면에 메타크릴레이트 기를 도입하기 위하여 실란 커플링제인 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane(MPTMS)를 사용하여, CNC의 표면 개질 반응을 체계적으로 수행하였다. CNC 표면을 MPTMS로 개질할 때, MPTMS 투입량이 CNC의 표면 개질 정도에 미치는 영향을 FE-SEM(Hitachi, S-4800), FTIR(ThermoFisher Scientific, Nicolet is50), EA(Thermo Scientific, FLASH EA2000), XPS(ThermoFisher Scientific, K-ALPHA), TGA(Scinco, TGS N-1000), XRD

(Rigaku, D/Max-2500) 및 NMR(Bruker, AVANCEIII HD 400) 분석기기를 사용하여 체계적으로 분석하였다.

실 험

시약 및 재료. MCC(Avicel[®] PH-101, 평균 입자 입경 50 μm, Sigma-Aldrich)를 실험에 사용하였다. 용매는 ethanol(99.9%, Duksan), sulfuric acid(98%, 밀도=1.84 g/mL, Daejung), D.I. water(MR-RU890, 18.2 MΩ-cm, Mirae Sci. Corp., Korea)를 사용하였다. MCC를 황산 수용액으로 처리 후 남아있는 산기를 제거하기 위하여 dialysis tubing cellulose membrane(flat width 43 mm, Sigma-Aldrich)을 사용하였다. 실란 커플링제는 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane(MPTMS, Gelest)를 사용하였다. 또한 CNC에 MPTMS를 사용하여 실란화 반응시킬 때 표면에 화학결합 없이 흡착되어 있는 MPTMS는 thimble cellulose(1.5×33×94 mm, Sigma-Aldrich)를 사용하여 soxhlet(속슬렛)법으로 추출하여 제거하였다.

MCC로부터 CNC 제조. MCC를 황산 수용액을 사용하여 아래의 방법으로 CNC를 제조하였다.¹¹

200 mL 비이커에 D.I. water 34.7 mL를 부은 후, 황산 35.5 mL를 위 비이커에 천천히 부어가며 64 wt% 수용액을 제조하였다. 황산 수용액이 45 °C가 되면 600 mL 유리 반응기에 제조된 용액을 넣고, MCC 10.0 g을 넣은 후 80 °C 물에서 중탕하면서 기계식 교반기(WISESTIR[®], HS-100D)로 200 rpm으로 교반하면서 1시간 동안 반응시켰다. 그 후 2 L 비이커에 10 °C의 D.I. water 1 L를 부은 후, 위 반응에서 가수분해된 MCC 반응물을 천천히 부어서 희석시킨 후, 2 L 비이커를 알루미늄 호일로 감싼 후, 상온에서 12시간 후드에서 방치하였다. 그 후 2 L 비이커 위 상층부에 떠있는 상등액을 따라버린 후, 비이커에 남은 CNC를 원심분리기(Hettich[®], ROTOFIX 32A)를 사용하여 4000 rpm에서 10분간 분리하였다. D.I. water를 부어 세척하면서 원심분리를 2회 더 진행한 후, 상등액을 버리고 남은 CNC는 dialysis tubing cellulose membrane에 옮겨 담은 후 비이커에 담아 이틀 동안 D.I. water를 흘려보내며 pH 변화가 없을 때까지 투석을 진행하였다. 멩친 상태의 CNC를 분산시키기 위하여 혼 타입(ULTRA TURRAX, T25 basic)의 20 kHz, 700 W 초음파기를 사용하여, 에너지 강도를 30%로 10분간 초음파를 진행하였다. 온도 상승을 방지하기 위하여 얼음물을 사용하여 냉각하면서 초음파 처리를 진행하였다. CNC의 수분을 증발시키기 위해 동결 건조 전용 900 mL 비이커(ilShin BioBase, CF0900)에 CNC 수용액 300 mL를 담아 동결건조기(ilShin BioBase, TFD 5503)로 5일 동안 건조를 진행하였다.

MPTMS에 의한 CNC 표면 개질 반응. MPTMS 투입량의 변화가 CNC 표면에 도입되는 메타크릴레이트 기의 양에 미치는 영향을 연구하기 위하여, 전체 용매의 부피에 대하여

MPTMS 투입량을 3.0, 6.0 및 9.0 w/v%(3.9, 7.8 및 11.7 g)로 변화하면서 CNC 표면의 개질 정도를 비교하였다.

500 mL 반응기에 ethanol:D.I water = 80:20 v/v(%) 조성의 용매 100 mL, 전체 용매 부피에 대하여 건조된 CNC 2.0 w/v%(2.6 g)를 넣고 기계식 교반기(WISESTIR®, HS-100D)로 200 rpm에서 2시간 교반하며 분산시켰다. 또한 CNC를 분산시키는 동안, 100 mL 비이커에 위와 같은 조성의 ethanol 수용액 30 mL를 넣은 후 acetic acid(99.9%, DUKSAN)를 이용하여 pH를 4.0로 맞춘 다음 MPTMS 투입량을 각각 3.0 w/v%(3.9 g), 6.0 w/v%(7.8 g) 및 9.0 w/v%(11.7 g)를 넣고 1시간 자석교반기(CORNING, PC-420D)로 교반하여 선 가수분해시켰다.

그 후, 기계식 교반 중인 500 mL 반응기에 100 mL 비이커에서 선 가수분해시킨 위 용액을 투입하여 25 °C에서 2시간 반응시켰다. 반응 후 원심분리기(Hettich®, ROTOFIX 32A)를 이용하여 4000 rpm에서 20분 동안 분리시킨 후, 상등액을 버리고 남은 CNC는 패트리 디쉬(petri dish)에 옮겨 담아 40 °C 건조로에서 4시간 건조시킨 후, 열처리를 수행하였다.

MPTMS로 개질된 CNC의 열처리. MPTMS로 개질한 CNC는 CNC 표면에 MPTMS가 흡착된 상태로 존재하는 것으로 알려져 있다.¹² 따라서, 가수분해된 MPTMS의 Si-OH기와 CNC 표면의 -OH기와 화학결합을 유도하기 위하여 아래와 같이 열처리를 수행하였다.¹³

먼저, MPTMS로 개질된 CNC를 진공오븐(JEOTECH, OV-12)에 넣은 후, 진공오븐의 공기를 질소로 3회 치환한 후 110 °C로 상승시켰다. 위 MPTMS로 개질된 CNC를 110 °C에서 3시간 열처리를 진행하고 시료에 수분이 흡착되는 것을 방지하기 위하여 진공오븐의 온도를 25 °C까지 냉각시킨 후 시료를 꺼내어 데시케이트에 보관하였다.

흡착된 MPTMS의 제거. 열처리 후에도 CNC 표면과 화학 결합하지 않고 흡착된 상태로 존재하는 MPTMS는 제거하기 위하여 속슬렛 추출법을 사용하였다. 500 mL round flask에 ethanol(b.p.=78 °C) 250 mL를 넣고, 90 °C의 water bath

(Changshin Science, C-WBE-L)에서 추출을 진행하였다. 시료 2.6 g을 thimble에 넣은 후, 3시간 동안 속슬렛 추출을 수행하였다. 추출 후 시료를 70 °C의 건조로(Jeotech, ON-22GW)에서 3시간 건조시켰다. 건조 후 시료에 수분이 흡착되는 것을 방지하기 위하여 시료를 데시케이트에 넣어서 보관하였다.

분석. MCC로부터 CNC 제조 후 MPTMS를 사용하여 표면 개질된 CNC의 분석을 위하여 FE-SEM, FTIR, EA, XPS 및 TGA 분석을 실시하였다.

FE-SEM 분석은 15 kV의 가속 전압으로 500 배율에서 5만 배율까지 확대하여 분석하였다. FTIR 분석은 KBr과 순수 시료를 95:5 wt%(0.95 g:0.05 g)로 갈아서 KBr 펠릿을 제조하여 투과(transmission)법으로 측정하였다. Background는 순수 KBr 펠릿을 사용하고 4000~400 cm⁻¹에서 4 cm⁻¹ 분해능으로 32회 scan하여 측정하였다. 황산 수용액으로 가수분해된 CNC의 황 함량%는 EA(Thermo Fisher Scientific, FLASH 1112)로 분석하였다. XPS 분석은 시료를 49 eV pass energy에서 0.82 eV resolution으로 10회 scan하여 측정하였다. TGA 분석은 질소분위기 하에서 30에서 800 °C까지 10 °C/min 속도로 온도를 올리면서 시료의 무게 변화를 측정하였다. ¹³C 및 ²⁹Si 고체 상태 NMR 분석은 CP/MAS(cross polarization/magic angle spinning) 법으로 400 MHz spinning rate로 측정하였다.

결과 및 토론

MCC로부터 CNC 제조 확인. 황산 수용액을 사용하여 MCC로부터 CNC를 제조할 때 나타나는 형상 변화를 측정하기 위하여 FE-SEM을 사용하여 분석하였다. Figure 1에 FE-SEM 분석 결과를 나타내었다.

Figure 1(a)를 보면, MCC는 둥근 형태를 나타내며 폭은 37.1~60.1 μm, 길이는 134.2~140.2 μm 범위로 나타났다. Figure 1(b)의 CNC는 MCC와 달리 실처럼 꼬여진 형태를 확인할 수 있었으며 폭은 90.0~92.2 nm, 길이는 1.2~1.8 μm로 나타나 MCC가 황산 수용액에 의해 더 미세한 크기의

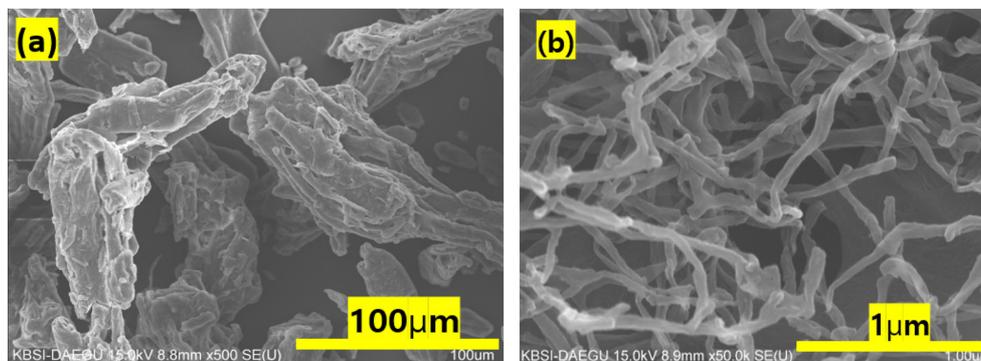


Figure 1. FE-SEM images of (a) MCC; (b) CNC.

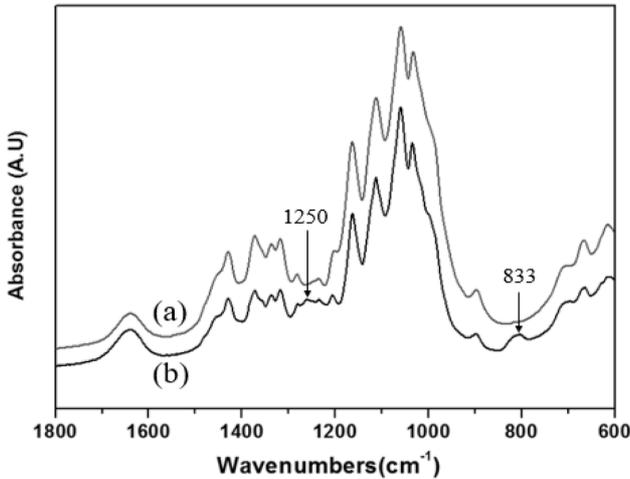


Figure 2. FTIR transmission (KBr Pellet) spectra of (a) MCC; (b) CNC.

Table 1. Elemental Analysis Results for MCC and CNC

| | MCC | CNC |
|------------|-------|-------|
| C (mass %) | 43.57 | 43.17 |
| H (mass %) | 5.51 | 5.89 |
| S (mass %) | - | 1.16 |
| O (mass %) | 50.92 | 49.78 |

CNC로 생산되는 것을 알 수 있었다. 즉, FE-SEM 이미지 관찰결과 CNC 입자는 MCC보다 폭과 길이가 모두 작아지고 형태가 실날 모양으로 되는 것을 확인할 수 있었다.^{14,15}

또한 MCC로부터 황산 수용액에 의한 CNC 제조 반응에서 나타나는 관능기들의 변화를 측정하기 위하여 FTIR 스펙트럼을 측정하였다.

Figure 2에 MCC와 CNC의 FTIR 스펙트럼들을 각각 나타내었다. Figure 2(a)의 MCC와 Figure 2(b)의 CNC의 스펙트럼을 비교하여 보면, CNC 스펙트럼에서는 MCC 스펙트럼에서 나타나지 않던 새로운 C-O-S 피크가 1250 cm⁻¹, S=O 피크가 833 cm⁻¹에서 나타나서, MCC의 가수분해 반응에 사용된 황산에 의해 CNC에 -SO₃H기가 도입됨을 확인할 수 있었다.

MCC의 가수분해 반응으로 CNC를 제조할 때의 화학 조성 변화를 측정하기 위하여, 원소분석을 수행하여 각 원소들의 질량%(mass %) 결과를 Table 1에 나타내었다.

Table 1의 EA 분석 결과를 보면 CNC에서는 MCC보다 C와 O 원소의 함량은 조금씩 감소하며, S 원소의 함량은 0에서 1.16%로 증가함을 알 수 있었다. 즉 MCC를 황산 수용액을 사용하여 CNC를 제조할 때 CNC에 대한 -SO₃H기의 도입으로 S의 함량이 증가함을 알 수 있었다.

MCC의 가수분해 반응으로 CNC를 제조할 때의 결정성 변화를 측정하기 위하여 X-ray diffraction(XRD) 분석을 수행하

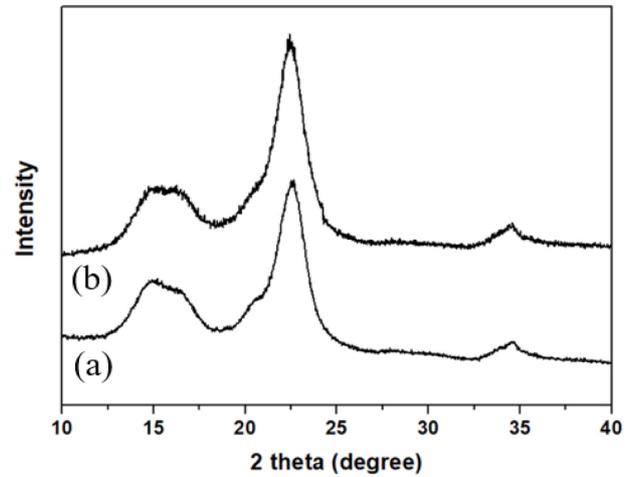


Figure 3. XRD curves of (a) MCC; (b) CNC.

여, 그 결과를 Figure 3에 나타내었다.

Figure 3(a)의 MCC의 XRD 그래프를 보면, 2θ=14.7°, 16.4°, 22.5°, 그리고 34.5°에서 셀룰로오스의 특성피크들을 확인할 수 있었으며,¹⁶ Figure 3(b)의 CNC 그래프에서는 MCC와 같은 위치인 2θ=14.7°, 16.4°, 22.5°, 그리고 34.5°에서 셀룰로오스의 특성피크들을 확인할 수 있었다. 이러한 결과로부터, 황산 수용액을 사용한 MCC로부터 CNC 제조에서 결정 형태 변화는 나타나지 않음을 알 수 있었다. 다만, CNC의 2θ=22.5°에서 나타나는 (2 0 0) 피크가 MCC보다 CNC에서 조금 더 날카롭게 나타나는 이유는 CNC의 결정 완성도가 MCC보다 더 높기 때문으로 판단된다.

MCC의 가수분해 반응으로 CNC를 제조할 때의 열 안정성 변화를 측정하기 위하여 TGA 분석을 수행하였다. 질소 기류 하에서 30~800 °C 범위를 10 °C/min의 속도로 가열하면서 시료의 무게 변화를 측정하여 Figure 4에 나타내었다.

Figure 4의 TGA 곡선을 보면, MCC의 질량 변화를 나타내는 Figure 4(a)와 CNC의 질량변화를 나타내는 Figure 4(b)는 800 °C에서 각각 전체 질량의 3.89와 9.16%의 잔류량이 측정되었다. MCC 보다 CNC의 잔류량이 많은 이유는, CNC 표면에 도입된 S 원소로 인해 char를 형성하여 남게 되는 것으로 판단된다. 또한 MCC의 열분해 시작 온도는 304 °C, CNC의 열분해 시작 온도는 253 °C로 MCC보다 CNC가 먼저 분해가 시작되는 것을 관찰할 수 있었다. 이와 같이 CNC의 열 분해온도가 낮아지는 이유는 MCC의 황산수용액에 의한 가수분해 반응으로 MCC의 무정형 영역이 우선적으로 제거되어 결정크기가 작아지고, 또한 도입되는 -SO₃H기 때문에 열에 불안정하여 분해가 낮은 온도에서 시작되는 것으로 판단된다.

MPTMS 투입량에 대한 영향과 개질한 CNC 표면 분석. MPTMS의 투입농도 변화에 따른 CNC의 실란화 반응 정도

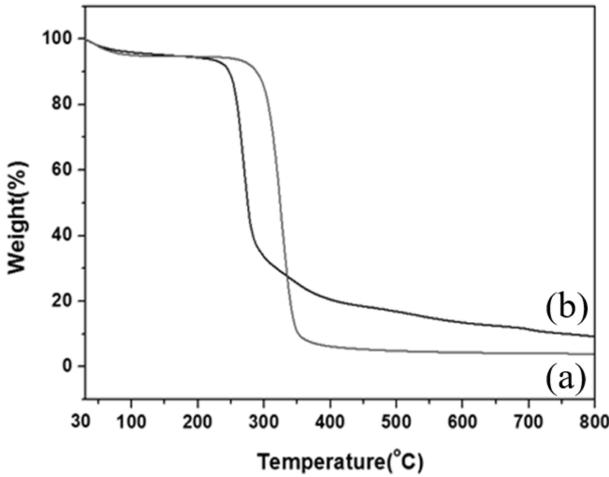


Figure 4. TGA weight loss curves of (a) MCC; (b) CNC.

를 측정하기 위하여, FTIR을 사용하여 실란화 반응 전 후의 CNC의 적외선 스펙트럼을 측정한 결과를 Figure 5에 나타내었다. Figure 5에서 보면, MPTMS의 농도를 3.0, 6.0 및 9.0 w/v%로 증가시킬수록, MPTMS 처리 전의 CNC에서는 나타나지 않던 MPTMS의 메타크릴레이트 기의 C=O 신축에 의한 1717 cm⁻¹의 피크의 크기가 계속 증가하는 것을 알 수 있었다.

이러한 C=O 피크 크기의 증가를 정량적으로 나타내기 위하여, 1207 cm⁻¹에서 나타나는 C-O에 의한 피크의 면적을 내부기준으로 하여 1717 cm⁻¹에서 나타나는 C=O 피크 면적의 변화를 측정하여 Table 2에 나타내었다.

1717 cm⁻¹에서 나타나는 C=O 피크의 면적과 1207 cm⁻¹에서 나타나는 C-O 피크의 면적비를 비교하여 보면, MPTMS의 투입량이 3.0, 6.0 및 9.0 w/v%로 증가할수록, Table 2의

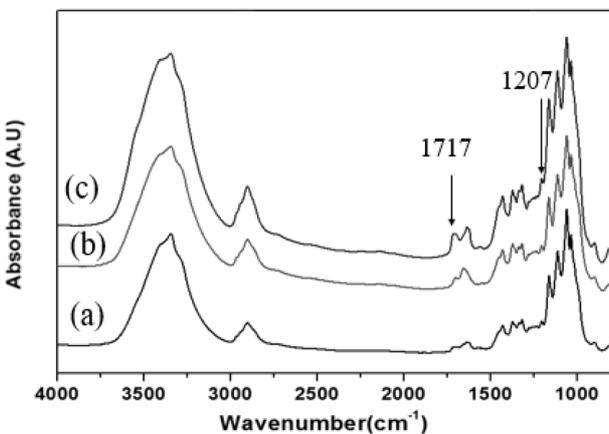


Figure 5. FTIR transmission (KBr Pellet) spectra from MPTMS treated CNC with different MPTMS concentrations (a) 3.0 w/v%; (b) 6.0 w/v%; (c) 9.0 w/v%.

Table 2. Area Ratios of MPTMS Modified CNCs with Different MPTMS Concentration from FTIR Spectra

| | Area (1717 cm ⁻¹) | Area (1207 cm ⁻¹) | Area ratio (1717 cm ⁻¹ /1207 cm ⁻¹) |
|--------------------|-------------------------------|-------------------------------|--|
| CNC-MPTMS 3.0 w/v% | 0.202 | 0.128 | 1.58 |
| CNC-MPTMS 6.0 w/v% | 0.702 | 0.077 | 9.12 |
| CNC-MPTMS 9.0 w/v% | 2.313 | 0.128 | 18.07 |

면적비가 1.58, 9.12 및 18.07로 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 이에 따라 MPTMS의 투입량이 증가할수록 CNC 표면에 MPTMS에 의한 메타크릴레이트 기의 도입량도 점점 증가하는 것으로 판단된다.

MPTMS로 개질된 CNC의 표면의 화학변화를 측정하기 위하여 표면 10 nm 깊이를 분석할 수 있는 XPS 분석을 수행하였다. Figure 6에 MPTMS의 투입량을 3.0 w/v%로 개질 반응을 수행한 CNC의 XPS 전체 영역 스캔(survey scan) 스펙트럼을 나타내었다.

Figure 6(a)는 CNC, Figure 6(b)는 MPTMS 3.0 w/v%로 개질한 CNC의 XPS 전체 영역 스캔 결과이다. Figure 6(a)와 6(b) 그래프를 보면, 공통적으로 C_{1s}, O_{1s}와 S_{2p} 피크들이 결합에너지(binding energy) 284.6, 532.2 및 169.0 eV에서 각각 나타났다. 그러나 Figure 6(b)에서는 MPTMS에 의한 실란화 반응에 의해 도입되는 Si 원소에 의하여 Figure 6(a)에서는 볼 수 없었던 Si_{2p} 의한 피크가 결합에너지 103.3 eV에서 나타났다. CNC와 달리 MPTMS로 실란화 반응시킨 CNC에 Si_{2p} 피크가 나타나는 것으로부터 CNC 표면에 MPTMS가 도입됨을 확인하였다. Figure 6의 스펙트럼 결과로부터 측정된 원소들의 원소 %(atomic %, at. %)를 Table 3에 나타내었다.

Table 3에서 보면 MPTMS로 개질 전의 CNC의 C, O 및 S의 원소%는 각각 54.28, 44.40 및 1.32%로 나타났다. 3.0 w/v%의 MPTMS로 개질한 CNC의 C, O, S 및 Si의 원소%는 55.00, 43.59, 1.04 및 0.37%로 각각 측정되었다. CNC에 대한 XPS 분석결과 C 원소의 원소 백분율은 54.28%, S 원소의 원소 백분율은 1.32%이다. 또한 Table 1의 EA 분석결과에 의한 C의 질량 백분율은 43.17%, S의 질량 백분율은 1.16%로 나타났다. XPS 분석법에서는 EA 분석법과 다르게 H의 함량을 분석할 수 없고, 또한 분석한 시료의 조성은 각 원소의 조성%로 나타내지만, 원소분석법에서는 원소의 질량%로 나타내기 때문에 시료간의 직접적 함량 비교는 어렵다. 다만, CNC 시료의 C 원소 수에 대한 S 원소 수의 상대적 비율을 EA 분석법과 XPS 분석법 결과를 비교하여 보면, EA 분석법에서는 C 원자 100에 대하여 약 1.0, XPS 분석법에서는 C 원자 100에 대하여 약 2.4로 XPS 분석법에 의한 S 원

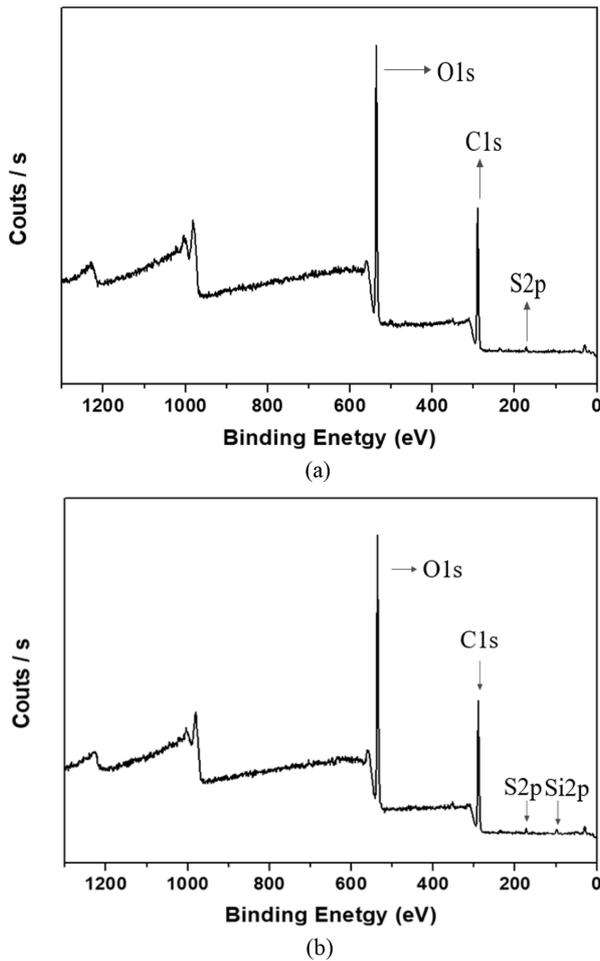


Figure 6. XPS survey spectra of (a) pristine CNC; (b) modified CNC with 3.0 w/v% MPTMS.

Table 3. Surface Compositions from XPS Survey Spectra for Pristine and MPTMS Modified CNCs

| | CNC | CNC-MPTMS 3.0 w/v% |
|----------|-------|-----------------------|
| C (at%) | 54.28 | 55.00 |
| O (at%) | 44.40 | 43.59 |
| S (at%) | 1.32 | 1.04 |
| Si (at%) | - | 0.37 |

소함량이 약 2.4배 높게 나타나는 것을 알 수 있었다. 이와 같이 XPS 분석법에서 S의 함량이 더 높게 나타나는 이유는 황산 수용액을 사용한 가수분해 반응에서 도입되는 $-SO_3H$ 가 CNC의 표면에 더 많이 도입되기 때문으로 판단된다. 즉, 시료진체를 분석하는 EA 분석 결과보다 표면 10 nm 깊이를 분석하는 XPS 분석에서 S의 함량이 더 높게 나타나는 것으로 판단된다. 또한 MPTMS로 개질된 CNC의 S 원소 함량은 1.04%로 순수 CNC의 S 원소함량 1.32%보다 낮게 나타났다.

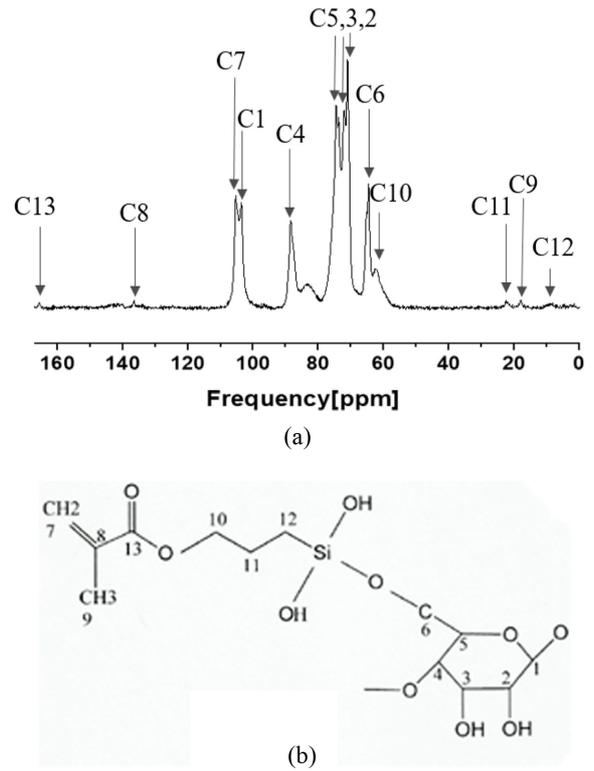


Figure 7. ^{13}C NMR spectra of modified CNC with 9.0 w/v% MPTMS.

이는 CNC 표면에 접목되는 가수분해된 MPTMS에 존재하는 C, O 및 Si 원소 때문에, 접목된 MPTMS의 아래층에 존재하는 CNC의 S 원소 함량이 상대적으로 낮게 나타나는 것으로 판단된다.

CNC를 MPTMS를 사용한 실란화 반응 후에 나타나는 화학 구조 변화를 측정하기 위하여 CNC를 MPTMS 9.0 w/v%로 개질 반응을 수행한 후 고체상태 ^{13}C 과 ^{29}Si NMR 분석을 수행하여 분석 결과를 Figure 7과 Figure 8에 각각 나타내었다.

Figure 7(a)는 CNC를 9.0 w/v%의 MPTMS로 개질 반응시켜 나타난 ^{13}C NMR 스펙트럼이고, Figure 7(b)는 MPTMS로 개질된 CNC의 ^{13}C NMR 스펙트럼의 피크 할당을 나타낸 것이다. Figure 7(a)에서 보면, CNC-MPTMS의 ^{13}C NMR 분석 결과 메타크릴레이트 기의 $-CH_3$ 피크가 18.7 ppm에서, $C=C$ 피크가 137.4 및 109.4 ppm에서 확인되었다. 이렇게 $C=C$ 피크가 관찰되는 것으로부터 메타크릴레이트 기의 $C=C$ 가 중합하지 않고 CNC에 도입되는 것을 확인할 수 있었다.^{17,18} Figure 7(b)에는 Figure 7(a)의 피크할당을 자세하게 참조할 수 있게 기입하였다.

Figure 8은 CNC를 9.0 w/v%의 MPTMS로 개질 반응시킨 CNC를 측정된 ^{29}Si NMR 스펙트럼이다. Figure 8에서 보면, -47.9, -57.3 및 -65.7 ppm에서 새로운 $T^1(SiO(OH)_2R)$, $T^2(SiO_2(OH)R)$ 및 $T^3(SiO_3R)$ 의 피크들이 나타나 CNC에

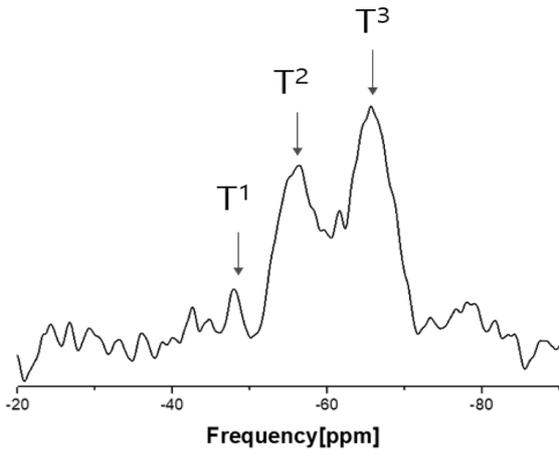


Figure 8. ^{29}Si NMR spectra of modified CNC with 9.0 w/v% MPTMS.

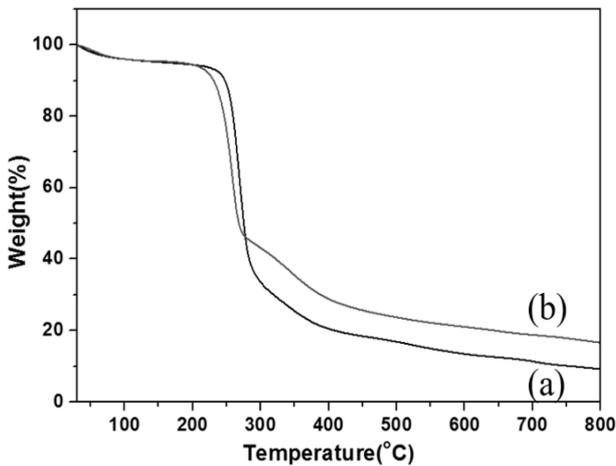


Figure 9. TGA weight loss curves of (a) CNC; (b) modified CNC with 9.0 w/v% MPTMS.

MPTMS가 도입되었음을 확인하였다.¹⁹

CNC와 9.0 w/v%의 MPTMS로 개질된 CNC의 열안정성을 측정하기 위하여 TGA 분석을 수행하여 그 결과를 Figure 9에 나타내었다.

Figure 9의 TGA 분석 결과를 보면, 개질되지 않은 CNC인 Figure 9(a)의 열분해 시작온도는 253 °C이며, MPTMS로 개질된 CNC인 Figure 9(b)의 열분해 시작온도는 255 °C로 관찰되었다. 또한 Figure 9(a)와 Figure 9(b)의 최대질량 손실 속도 피크는 각각 270과 273 °C로 관찰되어, MPTMS의 개질 반응에 의한 CNC의 열안정성은 큰 변화가 없는 것으로 판단된다. 또한 800 °C에서 각각 전체 질량의 9.16과 19.33%의 잔류량이 측정되었다. MPTMS로 개질된 CNC인 Figure 9(b)에 더 많은 잔류량이 남는 이유는 CNC 표면에 도입된 MPTMS의 Si 원소가 분해되지 않고 남기 때문으로 판단된다.

결론

본 연구에서는 MCC로부터 황산 수용액 가수분해 반응에 의한 CNC 제조와, 제조된 CNC를 MPTMS로 개질하는 반응에 대하여 FE-SEM, FTIR, EA, XPS 및 TGA 분석법을 사용하여 체계적으로 분석하였다.

MCC로부터 황산 수용액을 사용하여 CNC 제조 시 FE-SEM 분석 결과 MCC와 달리 CNC는 표면이 쪼개어져 실날 형태를 나타내었다. 제조된 CNC의 EA 및 XPS 분석 결과 MCC에서는 볼 수 없었던 S 원소가 관찰되었으며, CNC에서의 EA 분석 결과 S의 질량 백분율은 1.16%, XPS 분석결과 S의 원소 백분율은 1.31%으로 각각 관찰되었다. 또한 C 원자 수 100에 대한 S 원자 수의 상대적 비율을 비교하면 EA 분석법에서는 1.0, XPS 분석법에서는 2.4로 나타난다. 이와 같이 EA 분석보다 XPS 분석 결과에서 S 원소의 함량이 더 높게 나타나는 이유는 EA 분석은 시료 전체의 함량 비를 측정하지만 XPS는 표면에서 10 nm 깊이를 분석하기 때문으로 판단된다. 즉, $-\text{SO}_3\text{H}$ 기가 CNC 표면에 더 많이 도입되기 때문에 XPS 분석 결과 S 원소의 함량이 EA 분석 결과보다 더 높게 나오는 것으로 판단된다.

MPTMS의 투입량을 3.0, 6.0 및 9.0 w/v(%)로 증가시킬수록 FTIR 분석 결과 CNC에 메타크릴레이트 기의 도입량이 증가하는 것을 알 수 있었다.

또한 MPTMS로 개질된 CNC의 XPS 분석 결과 MPTMS로 개질된 CNC가 순수 CNC보다 S 원소의 함량이 줄어든 것을 확인할 수 있었다. 이는 CNC 표면에 도입되는 MPTMS 부분에는 S가 존재하지 않기 때문으로 판단된다. 또한 MPTMS로 개질된 CNC에서는 순수 CNC에서는 관찰되지 않던 Si 원소 함량이 0.37%로 관찰됨에 따라, CNC 표면에 MPTMS가 도입된 것을 확인할 수 있었다.

TGA 분석 결과 CNC보다 MPTMS로 개질된 CNC에서 더 많은 잔류량이 남는 것으로 나타났다. 이는 CNC 표면에 도입된 Si 원소가 분해되지 않고 남기 때문으로 판단된다.

감사의 글: 이 논문은 2018년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 2017R1D1A3B03030887).

참고 문헌

1. S. W. Kim and B. T. Yoon, *Appl. Chem. Eng.*, **27**, 380 (2016).
2. Y. J. Sung, Y.-J. Lee, J.-W. Lee, S.-B. Kim, G.-S. Park, and S.-J. Shin, *Polym. Korea*, **42**, 56 (2010).
3. H. J. Lee, S. K. Kim, Y. H. Kang, and W. S. Kim, *J. Korean Soc. Adv. Comp. Struc.*, **8**, 49 (2017).
4. J. H. Ryu, J. K. Lee, and J. Yoon, *J. Korea Tech. Assoc. Pulp Pap. Ind.*, **29**, 33 (2010).

5. O. K. Kwond and S. J. Shin, *J. Korea TAPPI*, **48**, 5 (2016).
6. J. Shin, *News Inform. Chem. Eng.*, **34**, 500 (2016).
7. M. J. Joe and B. D. Park, *J. Korean Wood. Sci. Technol.*, **38**, 587 (2010).
8. O. Paquet, M. Krouit, J. Bras, W. Thielemans, and M. N. Belgacem, *Acta Mater.*, **58**, 792 (2010).
9. S. Lee and K. Ha, *Polym. Korea*, **37**, 777 (2013).
10. S. K. Song, J.-H. Kim, K.-S. Hwang, and K. Ha, *Polym. Korea*, **49**, 181 (2010).
11. J. H. Ryu and H. J. Youn, *J. Korea TAPPI*, **43**, 67 (2011).
12. P. Qu, Y. Zhou, X. Zhang, S. Yao, and L. Zhang, *Appl. Chem. Eng.*, **125**, 3084 (2011).
13. H. Kim and K. Ha, *Polym. Korea*, **40**, 925 (2016).
14. L. Alves and B. Lindman, *J. Mol. Liq.*, **106**, 210 (2015).
15. Y. T. Xiao, B. A. H. Sharifah, and W. L. Chin, *Biomass Bioenergy*, **81**, 584 (2015).
16. P. Lu and Y.-L. Hsieh, *Carbohydr. Polym.*, **82**, 329 (2010).
17. M. Foston, *Curr. Opin. Biotechnol.*, **27**, 176 (2014).
18. P. Innocenzi, G. Brusatin, S. Licoccia, M. L. D. Vona, F. Babonneau, and B. Alonso, *Chem. Mater.*, **15**, 4790 (2003).
19. M. C. B. Salon, G. Gerbaud, M. Abdelmouleh, C. Bruzzese, S. Boufi, and M. N. Belgacem, *Magn. Reson. Chem.*, **45**, 473 (2007).