

단신(Notes)

**셀룰로오스 나노복합재료의 가소화 현상에
대한 점탄성 특성 연구**

이대회 · 이종훈 · 조미숙* · 최성현* · 이영관* · 남재도†

성균관대학교 고분자공학과, *성균관대학교 화학공학과
(2003년 12월 4일 접수, 2004년 3월 18일 채택)

**Viscoelastic Characteristics of Plasticized
Cellulose Nanocomposites**

Dai Hoe Lee, Jong Hoon Lee, Mi Suk Cho*, Sung
Hun Choi*, Young Kwan Lee*, and Jae Do Nam†

Department of Polymer Science and Engineering,
Sung Kyun Kwan University,
300 Chunchun-dong, Jangan-gu, Suwon,
Gyeonggi-do 440-746, Korea

*Department of Chemical Engineering,
Sung Kyun Kwan University,
300 Chunchun-dong, Jangan-gu, Suwon,
Gyeonggi-do 440-746, Korea

*e-mail : jdnam@skku.ac.kr

(Received December 4, 2003; accepted March 18, 2004)

1. 서론

셀룰로오스는 지구상의 가장 풍부한 천연고분자 물질로 주로 목재나 목화의 주성분을 이루고 있다. 셀룰로오스는 탄수화물에 속하며 탄소 44.4%, 수소 6.2%, 산소 49.4%로 구성되어 있는데, 단당류인 글루코오스로 구성된 선형고분자이지만 결정화도와 분자사슬 간의 수소 결합력이 커서 적절한 용매의 개발이 어려우며, 용점에도달하기 전에 분해되기 때문에 다양한 형태로의 성형이 힘들다.¹ 현재 셀룰로오스는 섬유산업, 분리막, 담배필터, 각종 필름 등에 응용되고 있으나 자원의 방대함에 비해 그 이용은 아직 미흡하다고 할 수 있다.^{2,4}

셀룰로오스의 가공성을 개선하기 위한 연구가 꾸준히 진행되고 있는데, 대표적으로 셀룰로오스에 가소제를 첨가하여 유리 전이 온도를 낮춰 가공성을 향상시키는 연구가 수행되고 있다. 물에 분산된 셀룰로오스에 가소제를 첨가한 후 HPLC (high performance liquid chromatography)

를 이용하여 시간에 따른 가소효율을 측정한 연구가 수행된 바 있으며,⁵ 에틸 셀룰로오스 (ethyl cellulose)에 다이에틸 프탈레이트 (diethyl phthalate, DEP), 다이부틸 세바케이트 (dibutyl sebacate, DBS), 트리아세틴 (triacetin, TA), 트리에틸 시트레이트 (triethyl citrate, TEC) 등의 가소제를 첨가한 후 유리 전이 온도의 변화와 인장강도 및 탄성계수의 변화를 관찰한 연구 등도 보고된 바 있다.^{6,7} 그러나 셀룰로오스에 가소제가 첨가되었을 때 기계적 물성의 저하가 수반되므로 이를 보완하는 연구가 요구된다.

따라서 본 연구에서는 셀룰로오스에 무기나노입자를 첨가하여 나노복합화한 재료의 점탄성 특성을 규명함으로써 셀룰로오스 소재의 물성 보완 가능성을 연구하였다. MMT의 분산성은 XRD를 통해 확인하였으며, DMA를 통해 DEP의 함량과 MMT가 나노복합화 되었을 때의 점탄성 계수를 측정하였다. 그리고 셀룰로오스 다이아세테이트에 DEP 및 MMT를 첨가한 복합재료의 점탄성 특성을 시간-온도 중첩원리를 활용하여 연구하였으며, WLF 식과 아레니우스 식을 이용하여 점탄성 특성을 해석하였다.

2. 이론적 배경

고분자 물질의 유리 전이 과정을 설명하는 이론은 자유부피 (free volume) 이론, 동력학 (kinetic) 이론, 열역학 (thermodynamic) 이론이 있다. 이 중 자유부피 이론에서는 고분자의 유리 전이 온도를 보편적인 자유부피를 가지게 될 때의 온도라고 설명한다. 이 이론은 점도 등으로 표현되는 분자 내부의 운동성과 자유부피와의 관계와 Doolittle 식을 이용하여 William-Landel-Ferry (WLF) 식을 유도할 수 있다. WLF 식은 다음과 같다.⁸

$$\log a_T = \frac{C_1(T - T_g)}{C_2 + (T - T_g)} \quad (1)$$

여기서 a_T 는 이동인자로서 $a_T = \eta_T/\eta_T = \tau_T/\tau_T$ 의 관계를 가진다.^{9,10}

C_1, C_2 는 상수로써, 일반적인 고분자 물질의 경우 T_g 이 T_g 에 가까워지면 $C_1 = -17.44, C_2 = 51.6$ 이라는 보편적인 상수를 가지게 된다고 알려져 있다.

WLF 식은 다음의 Doolittle 식에서 유도된다.¹¹

$$\eta = A \exp\left(\frac{B}{f}\right) \quad (2)$$

$$f = f_g + \alpha_f(T - T_g) \quad (3)$$

식 (2)는 점도와 자유부피와의 관계를 나타낸 식으로써 자유부피가 증가하면 점도가 감소하는 것을 쉽게 알 수 있다. 여기서 f 는 자유부피 분율 (fractional free volume) 이고 A, B 는 상수이다. 식 (3)은 T_g 에서의 자유부피 분율을 표현한 식이며, f_g 는 유리 전이 온도에서의 자유부피 분율, α_f 는 자유부피 팽창계수 (coefficient of expansion of the fractional free volume)를 나타낸다.

식 (2)에 이동인자 (a_T)를 적용하고, 식 (3)의 자유부피 분율 (f_g)을 적용하여 정리하면 다음과 같다.

$$\log a_T \approx \frac{\left[\frac{-B}{2.303 f_g} \right] (T - T_g)}{\left[\frac{f_g}{\alpha_f} \right] + T - T_g} \quad (4)$$

여기서 $B=1$ 이다.

따라서 WLF 식의 상수는 $C_1 = -B/2.303f_g$, $C_2 = f_g/\alpha_f$ 의 관계를 가진다.¹²⁻¹³

3. 실험

실험 재료. 셀룰로오스 유도체 중의 하나인 셀룰로오스 다이아세테이트 (cellulose diacetate, CDA, Eastman Co., 분자량 202,000 g/mol, 아세틸 함유율=54.5%)를 기지재료로 사용하였다. 가소제로는 디에틸 프탈레이트 (diethyl phthalate, DEP, Aldrich Co.)를 사용하였고, 무기나노입자로는 몬모릴로나이트 (montmorillonite, MMT, Southern Clay Production)인, dimethyl dihydrogenated-tallow ammonium / montmorillonite (2M2HT/MMT), 140/125/95 meq/100g을 사용하였고, 그 외에 dimethyl benzyl hydrogenated-tallow ammonium/montmorillonite (2MBHT/MMT), dimethyl hydrogenated-tallow 2-ethylhexyl ammonium/montmorillonite (2MHTL8/MMT), methyl tallow bis(2-hydroxyethyl) ammonium / montmorillonite (MT2EtOH/MMT) 그리고 methyl dihydrogenated-tallow ammonium/montmorillonite (M2HT/MMT)를 사용하였으며 이온 치환능은 각각 125, 95, 90, 90 meq/100g 이다.

시편 제조. 셀룰로오스 다이아세테이트에 가소제와 무기나노입자를 혼합한 후 용매 주형법을 통해 나노복합 재료를 제조하였다. 메틸렌클로라이드 (methylene chloride)와 에탄올 (ethanol)을 무게비 9:1로 혼합한 용매에 셀룰로오스 다이아세테이트를 용해시킨 후, 각각 셀룰로오스 대비 DEP 10, 20, 30 wt%와 MMT 5 wt%를 첨가하여 기계적으로 혼합한 후, 4 cm×5 cm×200 μm 크기의

필름을 제조하였다.

무기 나노입자의 분산성 측정. 셀룰로오스와 몬모릴로나이트 사이의 분산성을 조사하기 위해 XRD (X-ray diffractometer, Rigaku Rotaflex D/Max System, RIGAKU, Japan) 측정을 수행하였다. 광원은 파장이 0.154 nm인 Cu Kα를 사용하였으며, 30 kV와 100 mA의 조건에서 스캐닝 속도는 2°/min 였다.

점탄성 계수 측정. 가소제와 무기나노입자의 첨가에 따른 셀룰로오스의 점탄성 성질을 조사하기 위하여 DMA (Dynamic Mechanical Analyzer, Seiko Exstar 6000, DMA/SS6100) 측정을 N₂ 분위기 하에서 10 종류의 주파수 (0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0, 10, 20, 50, 100 Hz)를 사용하여 5 °C 간격으로 50 °C부터 200 °C까지 수행하였다. Tension/Sinusoidal 모드를 사용하였으며, 최초 9.81 mN의 힘을 가해 시편의 초기 위치를 설정하였고, 이후 2.0 mN의 힘을 꾸준히 가하여 셀룰로오스의 점탄성 계수를 측정하였다.

4. 결과 및 토론

Figure 1은 셀룰로오스 다이아세테이트에 여러 종류의 몬모릴로나이트인 2M2HT/MMT (140/125/95 meq/100 g), 2MBHT/MMT, 2MHTL8/MMT, MT2EtOH/MMT, M2HT/MMT를 첨가하였을 때의 XRD 측정결과이다. 2M2HT/MMT의 경우 4.52, 4.64, 4.70°에서 층간 거리가 각각 19.55, 19.04, 18.80 Å으로 나타난 것으로 보아 MMT가 셀룰로오스에 완전히 분산되지 않았음을 확인할 수 있었다. 반면 2MBHT/MMT, 2MHTL8/MMT, MT2EtOH/MMT, M2HT/MMT의 경우에는 MMT 고유의 피크가 사라지는 것을 관찰할 수 있는데, 이로부터 MMT가 셀룰로오스에 완전

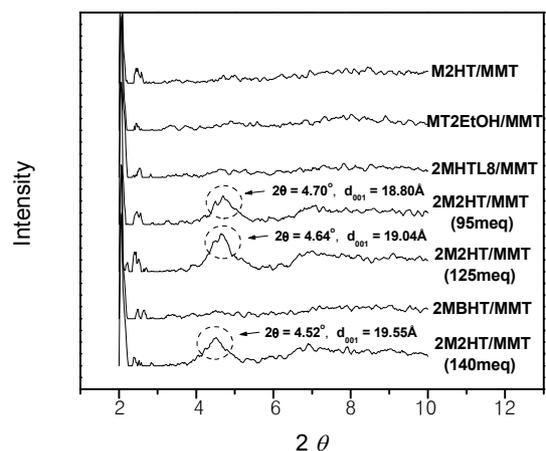


Figure 1. Wide angle X-ray diffractograms of cellulose nanocomposites containing different intercalants.

히 분산 (exfoliation)되었음을 알 수 있었다. 위의 실험으로부터 2MHTL8/MMT를 선정하여 실험을 진행하였다.

Figure 2는 셀룰로오스 나노복합재료의 점탄성 계수를 측정된 결과로써, 50 °C, 1Hz에서의 점탄성 계수들을 비교하였다. DEP의 함량이 증가할수록 점탄성 계수가 급격히 감소하였는데, 이는 DEP가 셀룰로오스 다이아세테이트의 분자 사슬에 침투하여 사슬간의 간격을 넓힘으로써 고분자에 유연성을 부여하였기 때문이다.¹⁴ 일반적으로 고분자 재료를 나노복합화하였을 때 인장강도, 충격강도 등의 기계적 물성이 증가하는데,¹⁵⁻¹⁸ 본 연구에서도 MMT를 5 wt% 첨가한 경우, 점탄성 계수가 4.07×10^9 Pa으로써 순수한 셀룰로오스 다이아세테이트에 비해 28.4% 증가함을 확인할 수 있었다.

유리 전이 과정에서의 점탄성 특성을 분석하기 위하여, 본 연구에서는 기준온도 (T_{GL})를 선정하고 저장탄성률을 시간에 대하여 수평으로 이동하여 마스터 커브를 얻었다. 유리 전이에서의 이동인자는 기준온도 T_{GL} 에 대하여 얻어질 수 있는데, 다음과 같이 아레니우스식에 의하여 표현될 수 있다.¹²

$$a_T = \exp \left[\frac{E_{GL}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{GL}} \right) \right] \quad (5)$$

본 연구에서 기준온도 (T_{GL})는 Figure 3에서 점탄성 계수가 급격히 감소하기 시작하는 점 (onset point)을 채택하였다. DEP의 함량이 증가함에 따라 유리 전이가 시작되는 온도 (T_{GL})가 188 °C에서 146, 125, 110 °C로 급격히 감소하는 경향을 나타냈으며, MMT가 첨가된 경우 194 °C로 증가했다. 각기 다른 온도에서 얻어진 저장탄성률 곡선을 각각의 T_{GL} 를 기준으로 수평 이동하여 마

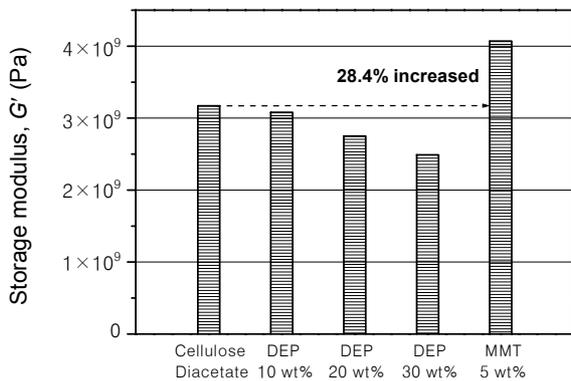


Figure 2. Glassy-state storage modulus of cellulose diacetate (CA), CA/DEP and CA/MMT systems measured at 50 °C and 1 Hz.

스터 커브를 완성하였으며, 그 결과를 Figure 4에 나타내었다. 이때 사용된 점탄성 특성 이동인자는 WLF 식과 아레니우스 식에 따라 결정하여 Table 1에 정리하였다. 위의 식 (5)를 사용한 결과 활성화 에너지 (E_{GL})는 순수 셀룰로오스 다이아세테이트가 108.5 kJ/mol로 얻어

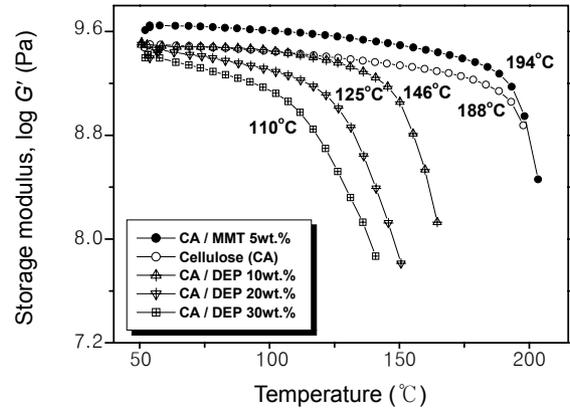


Figure 3. Storage modulus of cellulose diacetate (CA), CA/DEP and CA/MMT systems plotted as a function of temperature.

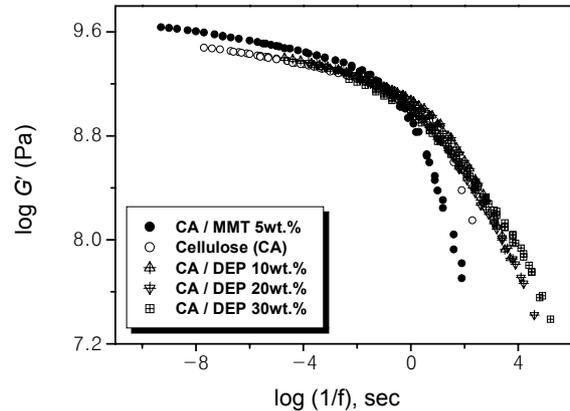


Figure 4. Storage modulus master curves for cellulose diacetate (CA), CA/DEP and CA/MMT systems using T_{GL} appearing in Figure 3.

Table 1. Viscoelastic Parameters of Plasticized and Reinforced Cellulose Diacetate by DEP and MMT, Respectively

	Cellulose	DEP 10 wt%	DEP 20 wt%	DEP 30 wt%	MMT 5 wt%
C_1	7.4	9.8	11.0	12.5	7.1
C_2	33.2	44.9	53.2	64.7	30.4
f_g	0.0587	0.0443	0.0395	0.0347	0.0612
α_f (K^{-1})	1.77×10^{-3}	9.87×10^{-4}	7.42×10^{-4}	5.36×10^{-4}	2.01×10^{-3}
E_{GL} (kJ/mol)	108.5	130.75	182.59	183.52	140.31

졌으며, DEP의 함량이 증가할수록 130.75, 182.59, 183.52 kJ/mol로 증가하였으나, MMT가 첨가된 경우에는 140.31 kJ/mol로써 DEP가 첨가된 경우에 비해 크게 감소하였다. 일반적으로 고분자에서 활성화 에너지는 전이가 진행되는 동안 넘어야 하는 에너지 장벽의 높이에 해당한다.¹⁹ Adam-Gibbs의 분자속도 이론 (molecular kinetic theory)에 의하면 이완과정 (relaxation process)에서 온도에 의존하는 부분을 협동재배열 영역 (co-operative rearrangement region)으로 정의하며, 이 영역은 전이에 의해 새로운 입체형태 (conformation)를 가지게 된다. 이 이론에 따르면 고분자의 유리 전이 과정은 협동재배열 영역의 연속적인 이완현상으로 설명될 수 있으며, 활성화 에너지는 고분자 사슬의 단량체 단위가 협동재배열을 일으키는데 소요되는 에너지에 상응한다.¹³ 위의 분자속도 이론을 적용시키면 유리 전이 온도 이상에서는 가소제의 함량이 많아질수록 유리 전이를 하기 위해 많은 에너지가 필요하며, MMT가 첨가된 경우 상대적으로 적은 에너지가 필요하다는 것을 알 수 있다. 즉, 가소제는 유리 전이 과정에서 고분자 사슬이 협동재배열하여 새로운 고분자 입체형태를 형성하는 것을 방해하여 높은 활성화 에너지가 필요한 것으로 판단되며, 반면에 MMT는 온도가 변함에 따라 고분자 사슬이 새로운 입체형태로 변환하는 것을 용이하게 하여 이것이 낮은 활성화 에너지로 나타나는 것으로 사료된다.

Table 1에 정리되어 있는 유리 전이 과정에서의 자유부피를 비교해 보면 DEP의 함량이 증가할수록 자유부피 (f_g)는 지속적으로 감소했다. 그리고 MMT가 첨가된 재료의 T_g 에서의 자유부피가 0.0612로 가장 크게 나타났으며, 자유부피 팽창계수 (α_f) 또한 같은 경향을 나타냈다. 가소제는 일반적으로 고분자사슬에 침투하여 자유부피를 증가시키는 역할을 하지만, 유리 전이 온도 이상에서 발생하는 이완과정에서는 오히려 고분자 사슬들의 운동성을 방해하여 자유부피를 감소시키는 역할을 하는 것으로 사료된다. 따라서 가소제는 점탄성 계수 또는 점도를 온도에 따라 완만하게 감소시키는 역할을 한다고 사료된다. 반면에 무기나노입자는 일반적으로 고분자 내에서 강화제의 역할을 하지만 유리 전이 온도 이상에서 발생하는 이완과정에서는 고분자의 자유부피를 증가시키고 따라서 식 (3)에서 볼 수 있듯이 점도와 점탄성 계수를 감소시키는 것으로 유추할 수 있다. 즉, 유리 전이 온도 이상에서 점탄성 계수 또는 점도는 온도에 따라 급격한 감소를 보이게 된다.

5. 결론

본 연구는 셀룰로오스 다이아세테이트에 가소제 DEP

와 무기나노입자 MMT를 첨가한 복합재료의 점탄성 특성을 실험 및 이론식을 통해서 해석하였다. 유리 전이 과정에서의 활성화 에너지는 순수한 셀룰로오스가 108.5 kJ/mol로 가장 낮았으며, DEP의 함량이 많아질수록 증가하는 경향을 나타냈고, MMT가 첨가된 재료의 경우에는 140.3 kJ/mol로 상대적으로 낮은 활성화 에너지를 나타냈다. 자유부피는 DEP의 함량이 증가할수록 감소하는 경향을 나타내었으며, MMT가 첨가된 재료의 경우 0.0612로 가장 큰 값을 나타냈다. 셀룰로오스의 유리 전이 온도 이상에서의 분자이완 현상은 가소제가 사슬의 협동재배열을 방해하고 자유부피를 감소시켜 점탄성 계수의 감소가 서서히 일어나도록 하는 역할을 하며, 반대로 무기나노입자는 사슬이 운동할 수 있는 공간을 확보해 주어 사슬의 협동재배열을 용이하게 함으로써 점탄성 계수를 급격히 감소시키는 역할을 하는 것으로 추론할 수 있었다.

감사의 글 : 본 연구는 한국과학재단 (과제번호 R01-2002-000-00595-0)의 지원을 받아 수행하였다.

References

1. D. I. Ryu, G. S. Yang, and J. Y. Choi, *Polym. Sci. and Tech.*, **8**, 530 (1997).
2. P. Jandra, B. Riedl, and B. Kokta, *Polym. Degrad. Stab.*, **70**, 387 (2000).
3. Y. Kiso, T. Kitao, and K. Nishimura, *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, 1657 (1999).
4. J. Pauly, H. Allaart, and M. Rodriguez, *Cancer Res.*, **55**, 253 (1995).
5. J. Siepmann, O. Paeratakul, and R. Bodmeier, *Int. J. Pharm.*, **165**, 191 (1998).
6. R. Hyppola, I. Husson, and F. Sundholm, *Int. J. Pharm.*, **133**, 161 (1996).
7. C. C. Wang, G. Zhang, N. H. Shah, M. H. Infeld, A. W. Malick, and J. W. McGinity, *Int. J. Pharm.*, **152**, 153 (1997).
8. M. L. Williams, R. F. Landel, and J. D. Ferry, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3701 (1955).
9. H. Leaderman, *Elastic and Creep Properties of Filamentous Materials and Other High Polymers*, Textile Foundation, Washington D. C., 1943.
10. R. Buchdahl and L. E. Nielsen, *J. Appl. Phys.*, **22**, 1344 (1951).
11. A. K. Doolittle, *J. Appl. Phys.*, **22**, 1471 (1951).
12. U. W. Gedde, *Polymer Physics*, Chapman & Hall, New York, 1995.
13. J. M. G. Cowie, *Polymers : Chemistry & Physics of Modern Materials*, Nelson Thornes, Edinburgh, 1991.
14. H. Y. Won and I. W. Kim, *Polym. Sci. and Tech.*, **6**, 101

- (1995).
15. M. Alexandre and P. Dubois, *Mater. Sci. Eng.*, **28**, 1 (2000).
 16. M. Kato and A. Usuki, *Polymer-Clay Nanocomposites*, Wiley, New York, 2000.
 17. K. J. Lee, W. Y. Chang, and J. D. Nam, *Polymer(Korea)*, **27**, 75 (2003).
 18. J. H. Lee, T. G. Park, H. S. Park, D. S. Lee, Y. K. Lee, S. C. Yoon, and J. D. Nam, *Biomater.*, **24**, 2773 (2003).
 19. J. D. Nam and J. C. Seferis, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **37**, 907 (1999).