

CO₂ 흡착 충전제 제조를 위한 microcrystalline cellulose (MCC) 입자 표면개질연구

양여경 · 박성환 · 김한나 · 황기섭* · 하기룡†

계명대학교 화학공학과
42601 대구광역시 달서구 달구벌대로 1095
*한국생산기술연구원 IT융합소재그룹
31056 충청남도 천안시 서북구 입장면 양대기로길 89
(2016년 8월 4일 접수, 2016년 10월 4일 수정본 접수, 2016년 10월 7일 채택)

Surface Modification of Microcrystalline Cellulose (MCC) Filler for CO₂ Capture

Yeokyoung Yang, Seonghwan Park, Hanna Kim, Ki-Seob Hwang* and KiRyong Ha†

Department of Chemical Engineering, Keimyung University, 1095, Dalgubeol-daero, Dalseo-gu, Daegu, 42601, Korea

*IT Convergence Materials R&D Group, Korea Institute of Industrial Technology, 89, Yangdaegiro-gil, Ipijang-myeon, Seobuk-gu, Cheonan, Chungnam, 31056, Korea

(Received 4 August 2016, Received in revised form 4 October 2016; accepted 7 October 2016)

요 약

본 연구에서는 생분해성인 microcrystalline cellulose (MCC)를 표면 개질하여 음식포장재로 사용하는 polyethylene (PE) 복합체의 충전제로 사용하기 위한 사전 연구를 수행하였다. 1 분자 당 1 차 아미노기 1개와 2차 아미노기 2개씩을 가지는 실란커플링제인(3-trimethoxysilylpropyl)diethylenetriamine (TPDT)를 사용하여 MCC 표면에 이산화탄소 흡착 기능이 있는 아미노기를 도입하였다. TPDT 도입량, 팽윤시간, 반응온도 및 반응시간과 같은 다양한 반응 조건들을 변화시켜 각각의 반응조건의 변화가 MCC 표면 개질 정도에 미치는 영향을 연구하였다. MCC 표면에 접목된 TPDT의 양 및 화학 결합 생성을 Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), elemental analysis (EA), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), thermogravimetric analysis (TGA) 및 고체 상태 ²⁹Si nuclear magnetic resonance (NMR)법을 사용하여 분석하였다. 반응시간, 반응온도 및 TPDT 도입량이 증가할수록 MCC 표면에 접목되는 TPDT 양이 증가함을 확인하였다.

Abstract – In this study, we performed surface modification of biodegradable microcrystalline cellulose (MCC) to use as a filler in polyethylene (PE) composite in food packaging application. We modified MCC surface with (3-trimethoxysilylpropyl)diethylenetriamine (TPDT) silane coupling agent, which has one primary amino group and two secondary amino groups per molecule, to introduce amino groups with a carbon dioxide adsorption capability in MCC. Effects of each of the reaction conditions such as amount of TPDT introduced, swelling time, reaction temperature, and reaction time on surface modification degree of MCC were investigated by changing a variety of above reaction conditions. The amount of TPDT grafted on MCC surface and formation of chemical bonds were confirmed by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), elemental analysis (EA), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), thermogravimetric analysis (TGA) and solid state ²⁹Si nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy. We confirmed increase of grafted amount of TPDT on MCC with increasing reaction time, reaction temperature, and amount of introduced TPDT.

Key words: Microcrystalline cellulose (MCC), CO₂ capture, silanization, (3-trimethoxysilylpropyl)diethylenetriamine (TPDT), Surface modification

1. 서 론

한국의 대표음식인 김치와 커피 등의 보관 중에 발생하는 CO₂는 용기내부의 압력을 증가시켜 polyethylene (PE)로 제작된 고분자

포장 용기를 파손시키고 풍미 저하 등의 문제점을 발생시킨다. 따라서 발효과정이나 식품보관 중에 발생하는 CO₂를 흡착하는 기능을 가진 고분자 복합체 제조에 대한 연구가 필요하다. 국내외에서는 CO₂를 흡착할 수 있는 고분자 복합체에 대한 연구가 활발히 진행되고 있지만[1,2], 생분해성인 바이오매스를 사용한 CO₂ 흡착 고분자 복합체 제조에 대한 연구는 아직 부족하다. 따라서, 발효과정이나 식품 보관 중에 배출되는 CO₂를 흡착할 수 있는 포장용기를 제조하기 위하여 친환경 적이고 생분해성이 좋은 바이오매스에 CO₂

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ryongi@kmu.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

흡착기능을 도입하는 바이오매스 충전제개발에 대한 연구가 필요하다.

화장품산업, 식품산업 및 제약 산업에서 널리 사용되고 있는 microcrystalline cellulose (MCC)는 저가이면서 친환경적이고 재생 가능한 천연물질이기 때문에 다양한 분야에서 집중적인 연구개발의 대상이 되고 있다[3]. 특히, MCC를 고분자 복합체의 CO₂ 흡착 충전제로 활용하기 위한 MCC의 표면개질에 대한 연구가 최근 집중적으로 이루어지고 있다[4,5]. 따라서, CO₂ 흡착 성능을 가지는 고분자 복합체를 만들기 위하여 충전제로 사용할 MCC의 표면 개질 연구를 수행하고자 한다. MCC는 무수 글루코스 한 분자 당 세 개의 -OH기를 가지고 있어서 친수성을 가지는 물질이다. 친수성의 MCC를 소수성인 유기고분자 매트릭스 내에 균일하게 분산시키기 위하여 MCC 표면을 실란 커플링제(silane coupling agent)로 개질하여, 유기고분자와 친화성이 증가되도록 MCC 표면을 개질 시킬 필요가 있다.

실란 커플링제는 서로 결합시키기 어려운 친수성 물질과 소수성 물질을 화학적 반응으로 결합시키는 중간체 역할을 한다. 실란 커플링제는 가수분해 반응 후, 축합반응을 통하여 MCC표면의 -OH기와 반응하는 반응기와 유기 고분자 매트릭스와 화학적으로 반응하여 결합하는 관능기를 가진다[6]. 커플링제의 일반식은 Rn-Si-(OR')₃의 구조이며, 반응기 부분인 OR'은 물에 의해 가수분해가 되면, Rn-Si-(OH)₃의 구조를 형성하여 MCC의 -OH기와 축합반응으로 공유결합을 형성한다[7]. 관능기 부분인 Rn은 소수성의 유기고분자 매트릭스와 결합을 형성하는 것으로 알려져 있다[8,9].

본 실험에서는 관능기 부분에 아미노기가 결합되어있는 실란 커플링제를 사용하고자 한다. 아미노기(amino)는 산성의 CO₂ 분자에 대한 흡착능력이 높고 흡/탈착 속도도 빠른 것으로 알려져 있다[10]. 1 분자 당 관능기에 결합되어있는 아미노기가 많을수록 CO₂와 결합 할 수 있는 반응 장소가 증가하여, CO₂ 흡착성능이 높아 질 것으로 판단되며, PE와 같은 소수성 고분자에 대한 친화성도 우수하기 때문에[11,12], CO₂ 흡착기능을 가지는 친환경적 고분자 복합체 제조의 충전제로 사용하기에 용이할 것으로 생각된다. 따라서, MCC를 충전제로 사용하여, MCC 표면의 -OH기와 반응시켜 개질 시킬 실란 커플링제는 1분자당 1개의 아민을 가진 3-aminopropyltriethoxysilane (APS) 보다 한 분자 당 1차 아미노기 1개와 2차 아미노기 2개, 총 3개의 아미노기를 가지는 (3-trimethoxysilylpropyl) diethylenetriamine (TPDT)을 선택하여 사용하고자 한다.

본 연구에서는, CO₂ 흡착기능을 가지는 개질 MCC를 충전제로 사용하여, CO₂ 흡착 고분자 복합체를 제조하기에 앞서, MCC에 TPDT를 도입하는 최적 반응조건에 대한 연구를 수행하고자 한다. APS를 사용한 MCC 표면개질에 관련된 연구는 다수 이루어져 있지만[13-15], TPDT를 사용하여 여러 가지 반응조건(TPDT 투입량, 반응시간, 반응온도, 팽윤시간)의 변화가 MCC의 표면 개질 정도에 미치는 영향에 대한 체계적인 연구는 부족하다. 따라서, TPDT에 의한 MCC의 최적 개질 조건을 규명하기 위하여 본 연구를 수행하였다. 또한, 이러한 반응조건들의 변화가 MCC 표면에 점목되는 TPDT의 아미노기 도입에 미치는 영향을 FT-IR, EA, XPS, TGA 및 고체 상태 ²⁹Si NMR을 사용하여 정량적으로 분석하였다. 또한, TPDT로 개질된 MCC의 CO₂ 흡착에 관한 연구는 다음 논문에 발표하고자 한다.

2. 실험

2-1. 시약 및 재료

본 실험에 사용한 MCC는 Avicel® PH-101(평균 입자 입경 50 µm, Sigma-Aldrich)을 사용하였다. 실란 커플링제는 (3-trimethoxysilylpropyl) diethylenetriamine (TPDT, 95%, Gelest) 사용하였으며, 용매는 에탄올(99.9%, DUKSAN)과 탈 이온수(DI water, MR-RU890, 18 MΩ-cm, Mirae Sci. Corp., Korea)를 혼합하여 사용하였다. TPDT에 의한 표면 개질 반응 후, MCC 표면에 반응하지 않고 흡착되어 있는 TPDT를 속슬렛(soxhlet) 추출법으로 제거하기 위하여, tetrahydrofuran (THF, bp=65~67 °C, Daejung)과 cellulose thimble (1.5×33×94 mm, Sigma-Aldrich)를 사용하였다. 실험에 사용한 시약들은 별도의 정제 없이 그대로 사용하였다.

2-2. 실험

2-2-1. TPDT 투입량에 대한 영향

다양한 개질조건들의 변화가 MCC 표면의 개질 정도에 미치는 영향을 연구하기 위하여 아래와 같이 개질 조건들을 변화하여 실험을 진행 하였다. TPDT 투입량은 2.0, 4.0, 6.0 및 8.0 wt%, 팽윤시간은 1시간, 2시간, 3시간 및 4시간, 반응시간은 1시간, 2시간, 3시간 및 4시간, 반응온도는 25 °C 및 50 °C로 각각 반응 인자들을 변화시켜, 실험을 수행하였다. 위 반응조건 외의 다른 반응인자(MCC 투입량=5.0 (w/v%), 에탄올 수용액 조성 80:20 (v/v%)[16], TPDT의 선 가수분해 시간=20분[17]) 들은 고정하여 실험을 진행하였다.

TPDT의 투입량에 따른 영향에 관한 실험을 먼저 진행하였다. 실험에 사용된 MCC는 흡착된 수분을 제거하기 위하여 105 °C의 오븐에서 3시간 건조 후 데시케이터에서 상온으로 냉각하여 사용하였다.

MCC를 팽윤시킬 에탄올 수용액은 600 mL 반응기에 순수 에탄올과 탈 이온수를 80:20 (v/v%) 비율인 240 mL와 60 mL를 각각 혼합하여 제조하였다. 전체 에탄올 수용액(팽윤 에탄올 수용액 + 선 가수분해 에탄올 수용액) 부피에 대하여 MCC를 5 (w/v%)(18.0 g)을 넣고 기계식 교반기(WISESTIR®, HS-100D)를 사용하여 200 rpm으로 교반하면서 MCC를 2시간 팽윤시켰다.

TPDT의 선 가수분해용 에탄올 수용액은 100 mL 비커에 순수 에탄올과 탈 이온수를 80:20 (v/v%)인 48 mL와 12 mL를 혼합한 뒤, TPDT를 총 에탄올 수용액에 대하여 농도별로 2.0, 4.0, 6.0 및 8.0 wt% 투입시키고 자석교반을 20분 수행하였다[17].

위 MCC가 투입된 에탄올 수용액에 선 가수분해 된 TPDT 에탄올 수용액을 투입하고, 기계식 교반기로 교반하면서 200 rpm에서 2시간 반응시켰다. 반응 후, 원심분리기(Hettich®, ROTOFIX 32A)를 이용하여 4000 rpm으로 30분 동안 분리시킨 후, 상등액은 버리고 침전된 MCC를 펠트리 디쉬에 담아, 24시간 상온의 후드 안에서 건조시켜 용매를 제거하였다.

2-2-2. TPDT로 개질된 MCC의 열처리

MCC를 TPDT로 실란화 반응시켜 24시간 상온에서 건조시킨 후, MCC의 표면에 흡착된 TPDT와 MCC의 -OH기와 화학적 결합을 위하여 열처리를 진행하였다. 위 상온에서 건조된 MCC를 진공오븐에 넣고, 순수한 질소로 진공오븐을 세번 치환하여 질소 분위기로 만들어 준 후, 90 °C에서 2시간 동안 열처리를 진행하였다.

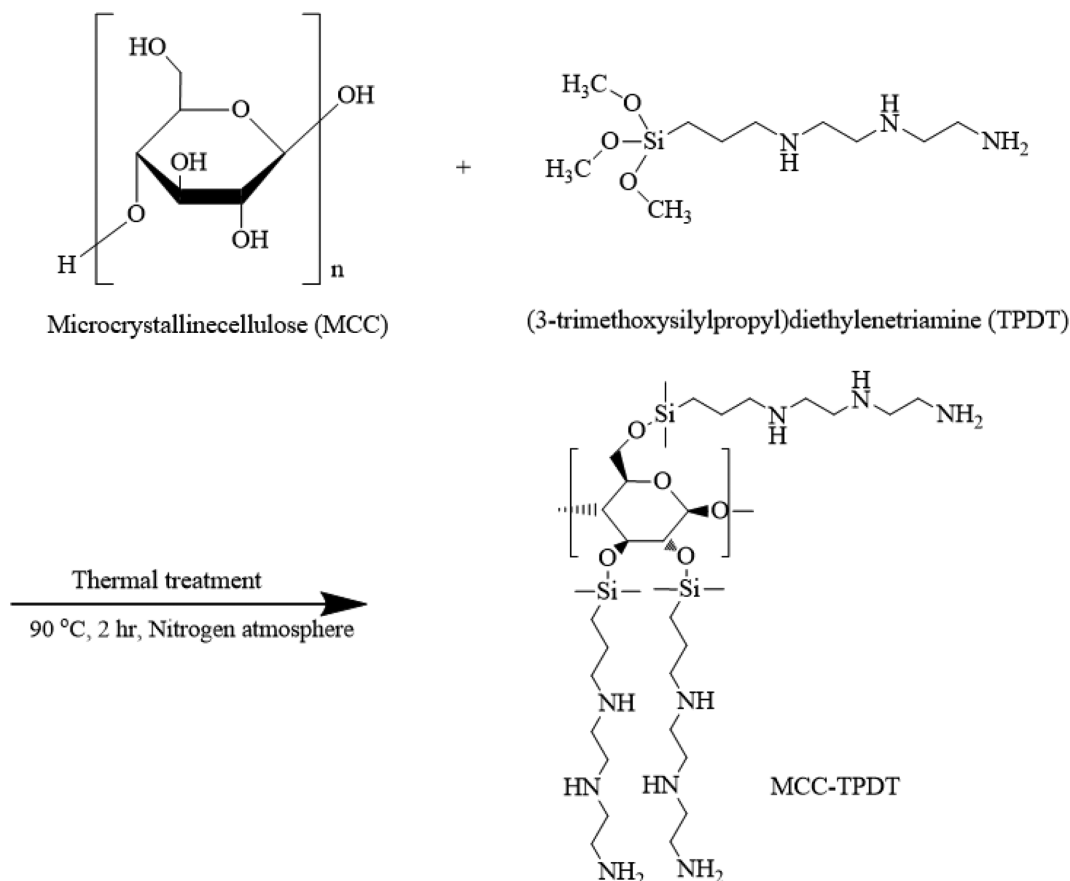


Fig. 1. Scheme for the surface modification of MCC with TPDT by silanization.

2-2-3. 미 반응된 TPDT의 제거

열처리 후, 다양한 유기물질에 대한 용해성이 뛰어난 THF를 용매로 사용하여, MCC와 화학 결합하지 않은 TPDT를 속슬렛 추출법으로 제거하였다[16]. 항온수조(CHANGSHIN SCIENCE, C-WBE-L)에서 80 °C로 물 중탕하여 10시간 진행하였다. 속슬렛 추출을 끝낸 후, 70 °C의 오븐에서 1시간 건조시켜 THF를 제거하였다. 본 실험의 반응 도식도를 Fig. 1에 나타내었다.

2-3. 분석

MCC 입자 표면에 접목된 아미노기(-NH 및 -NH₂)의 양을 정량적으로 분석하기 위하여, FT-IR (Jasco®, FT-IR 620) 분광기를 사용하여 diffuse reflectance (DRIFT)법으로 분석하였다. FT-IR 분석은 시료 0.05 g을 KBr 분말 0.95 g과 섞은 후 DRIFT법으로 4000~400 cm⁻¹ 파수 범위에서 100회 scan하여 Kubelka-Munk 단위로 나타내었다. TGA (TA instrument, Q500)는 질소분위기 하에서 10 °C/min 속도로 상온에서 800 °C까지 온도를 올려 시료의 무게 변화를 측정하였다. MCC의 질소 및 탄소 함량 %를 측정하기 위하여 EA (Thermo Fisher Scientific, FLASH 1112)로 분석하였다. XPS (Thermo Fisher Scientific, K-Alpha)는 단파장의(monochromated) Al K α 로 50 eV pass energy에서 0.82 eV resolution으로 10회 scan하여 측정하였다. 고체상태 ²⁹Si NMR (Bruker, AVANCE III HD 400)분석은 7 mm ZrO₂ rotor를 사용하였으며, TMS (tetramethylsilane)로 calibration하여 CP/MAS (Cross polarization/Magic angle spinning) 법으로 spinning rate를 400 MHz로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. TPDT 투입량에 따른 표면개질 영향

순수 TPDT 스펙트럼은 아미노기에 관련된 중요 피크들이 3366, 3297과 1581 cm⁻¹ 나타난다. 3366 cm⁻¹ 및 3297 cm⁻¹에서 나타나는 피크들은 1차 아미노기의 N-H 신축피크들이며, 1581 cm⁻¹의 피크는 1차 아미노기의 굽힘 진동피크로 알려져 있다[17]. TPDT의 2차 아미노기의 N-H 피크는 3297 cm⁻¹의 1차 아미노기 N-H 신축 피크와 중첩되어 나타나기 때문에 구별이 어려운 것으로 알려져 있다. 따라서, MCC 표면에 TPDT와의 실란화 반응으로 아미노기가 도입되는가에 대한 판단은 MCC의 내부 기준피크에 대하여, 1581 cm⁻¹의 1차 아미노기의 굽힘 진동피크의 면적 변화로 TPDT의 도입 유무 및 도입량 판단이 가능하다.

TPDT의 투입량에 따른 MCC의 표면개질 정도를 측정하기 위하여 에탄올:탈 이온수=80:20 (v/v%), 팽윤 2시간, 반응시간 2시간, 반응 온도는 25 °C로 고정시키고, TPDT의 투입량을 2.0, 4.0, 6.0 및 8.0 wt% 증가시키면서 개질 실험을 수행 한 후, 속슬렛 추출 후의 시료로 FT-IR 및 EA 분석을 수행하였다. TPDT투입량에 따른 MCC 표면의 FT-IR 분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다.

Fig. 2에서 (a)는 표면개질 하지 않은 순수 MCC의 스펙트럼이고, (b), (c), (d) 및 (e)는 TPDT의 투입량을 각각 2.0, 4.0, 6.0 및 8.0 wt%로 개질 후 측정한 MCC의 스펙트럼들이다. 순수 MCC와 TPDT로 개질된 MCC의 스펙트럼에 1280 cm⁻¹에서 MCC의 C-O 피크가 공통으로 나타났으며, TPDT로 개질한 MCC에는 순수 MCC에서는 볼

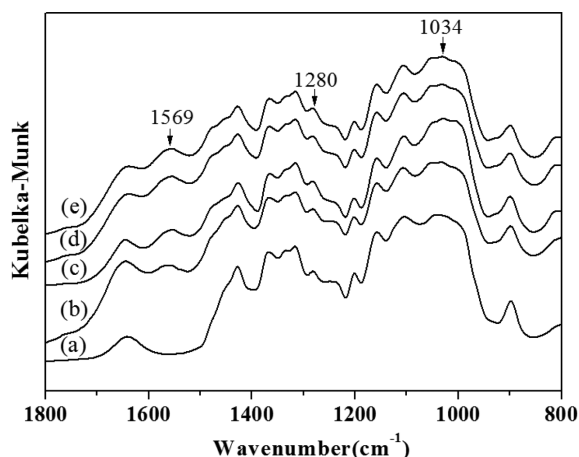


Fig. 2. FTIR-DRIFT spectra of (a) pristine MCC, (b) modified MCC with 2.0 wt% TPDT, (c) modified MCC with 4.0 wt% TPDT, (d) modified MCC with 6.0 wt% TPDT, and (e) modified MCC with 8.0 wt% TPDT.

수 없었던, 1569 cm⁻¹와 1034 cm⁻¹에서 일차 아미노기 굽힘 진동 피크인 N-H 피크와 TPDT의 Si-OH와 MCC의 C-OH가 서로 축합 결합한 Si-O-C 피크가 각각 나타났다. 투입된 TPDT의 함량 변화에 따른 FT-IR 스펙트럼의 변화를 정량적으로 분석하기 위하여 1280 cm⁻¹의 C-O 피크를 내부기준으로 하여 1595 cm⁻¹의 1차 아미노기 피크들의 면적 변화를 식 (1)을 사용하여 면적 비를 계산하여 Table 1에 나타내었다.

$$\text{Area Ratio(AR)} = \frac{\text{Area of } 1569 \text{ cm}^{-1} \text{ peak}}{\text{Area of } 1280 \text{ cm}^{-1} \text{ peak}} \quad (1)$$

Table 1의 결과 값들을 보면, TPDT의 투입량이 2.0, 4.0, 6.0 및 8.0 wt%로 증가 할 수록 위 식 (1)을 사용하여 계산한 면적 비가 3.75, 5.52, 5.80 및 6.31으로 증가하였다. 즉, TPDT의 투입량이 증가 할수록, MCC에 도입되는 아미노기가 증가함을 알 수 있었다. 또한, TPDT의 투입량에 따라 개질된 MCC의 질소와 탄소 함량에 대한 EA 분석 결과를 Table 2에 나타내었다.

Table 2의 결과 값을 보면, TPDT의 투입량이 2.0, 4.0, 6.0 및 8.0 wt%로 증가할수록, N/C 비율이 0.027, 0.048, 0.058, 및 0.073으로

Table 1. Area ratios of modified MCCs with different TPDT concentration from FTIR-DRIFT spectra

	Area (1569 cm ⁻¹)	Area (1280 cm ⁻¹)	Area ratio (1569 cm ⁻¹ /1280 cm ⁻¹)
Pristine MCC	-	0.138	-
MCC-TPDT (2.0 wt%)	0.251	0.067	3.75
MCC-TPDT (4.0 wt%)	0.381	0.069	5.52
MCC-TPDT (6.0 wt%)	0.145	0.025	5.80
MCC-TPDT (8.0 wt%)	0.202	0.032	6.31

Table 2. Elemental analysis results for TPDT modified MCCs with different TPDT concentration

	N(%)	C(%)	N/C
MCC-TPDT (2.0 wt%)	1.170	43.755	0.027
MCC-TPDT (4.0 wt%)	2.035	42.743	0.048
MCC-TPDT (6.0 wt%)	2.501	43.099	0.058
MCC-TPDT (8.0 wt%)	3.121	42.495	0.073

증가하였다. 즉, TPDT의 투입량이 증가할수록, MCC 표면에 접목되는 TPDT의 아미노기가 증가함을 알 수 있었다. MCC는 무수 글루코스 단위당 3개의 OH기를 가지고 있기 때문에, 무수 글루코스 단위 당 존재하는 1개, 2개 및 3개의 -OH기와 TPDT가 각각 반응하면 N/C 비율은 이론적으로 0.231, 0.300 및 0.333이 되어야 한다. EA 분석결과, TPDT 도입량이 증가하면 위의 결과 값과 같이 N/C의 값은 증가하지만, 이론적인 N/C값 보다는 매우 낮음을 알 수 있다. 위와 같이 N/C 값이 낮은 이유는, TPDT가 MCC 결정 영역이나 내부에 존재하는 -OH기가 아닌 무정형 영역 혹은 MCC 표면에 존재하는 -OH기들만 선택적으로 반응하였다고 판단된다. 따라서, TPDT로 개질된 MCC의 표면 10 nm 깊이를 분석할 수 있는 XPS

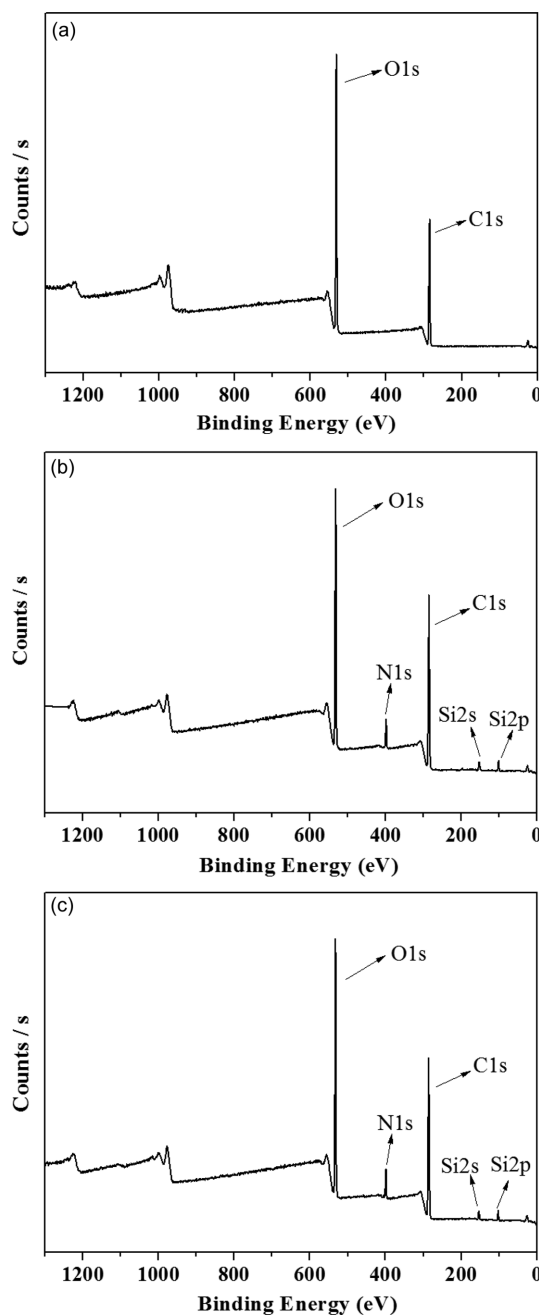


Fig. 3. XPS survey spectra of (a) pristine MCC, (b) modified MCC with 4.0 wt% TPDT, and (c) modified MCC with 8.0 wt% TPDT.

Table 3. The elemental surface composition from XPS survey spectra for pristine and TPDT modified MCCs

	C(%)	O(%)	N(%)	Si(%)	N/C
Pristine MCC	54.18	45.82	-	-	-
MCC-TPDT (4.0 wt%)	57.48	23.95	15.56	3.01	0.271
MCC-TPDT (8.0 wt%)	57.00	23.78	16.00	3.22	0.280

분석을 수행하였다.

3-2. XPS 분석결과

MCC의 표면에서 10 nm 깊이의 개질 반응을 비교하기 위하여, 개질 반응시키지 않은 순수 MCC와 에탄올 : 탈 이온수=80:20 (v/v %), 팽윤 2시간, 반응시간 2시간과 반응온도 25 °C로 고정시키고, TPDT의 투입량을 4.0 및 8.0 wt%로 개질 반응을 수행한 MCC의 XPS 분석을 수행하였다. Fig. 3에 XPS 전체영역 스캔(survey scan) 스펙트럼을 나타내었다.

위 Fig. 3에서 (a)는 개질하지 않은 순수 MCC, (b)와 (c)는 TPDT 4.0 wt%와 8.0 wt%로 각각 개질한 MCC의 XPS 전체영역 스캔 결과이다. (a), (b) 및 (c)에서 공통으로 C1s와 O1s의 결합에너지(binding energy)는 286.0와 532.2 eV에서 각각 나타났다. (b)와 (c)에서 (a)에서는 볼 수 없었던 Si2p, Si2s 및 N1s의 결합에너지가 각각 102.1, 153.5 및 398.7 eV에서 각각 나타났다. 순수 MCC와 달리 Si2p, Si2s 및 N1s 피크들이 나타나는 것으로 부터 MCC 표면에 TPDT가 도입됨을 확인하였다. Fig. 3의 스펙트럼 결과에서 각각의 원소함량을 아래 Table 3에 나타내었다.

Table 3에서 보면 (a)의 개질 반응하지 않은 MCC의 C와 O의 원소함량은 각각 54.18과 45.82%로 나타났다. MCC의 이론적인 C와 O의 원소함량은 각각 54.55%와 45.45%로 이론적인 값과 거의 동일하게 측정되었다. (b)의 4.0 wt%의 TPDT로 개질한 MCC의 C, O, N 및 Si의 원소함량은 57.48, 23.95, 15.56 및 3.01%로 측정되었다. (c)의 TPDT 8.0 wt%로 개질한 MCC의 C, O, N 및 Si의 원소함량은 각각 57.00, 23.78, 16.00 및 3.22%로 측정되었다. XPS 분석 결과, TPDT의 투입량이 4.0에서 8.0 wt% 높아질수록, N의 조성이 15.56%에서 16.00%로 Si의 원소함량이 3.01%에서 3.22%로 증가함을 알 수 있었다.

MCC의 무수 글루코스 단위 당 존재하는 3개의 OH기들 중 1개, 2개 및 3개의 -OH기가 TPDT와 각각 반응하면 이론적으로 N/C 비율은 0.231, 0.300 및 0.333이다. TPDT 4.0과 8.0 wt%로 개질한 시료들은 N/C의 값이 각각 0.271과 0.280으로 측정되어, MCC 표면에 무수 글루코스 한 분자 당 1.17과 1.21개의 -OH기가 각각 TPDT와 반응하였음을 알 수 있었다. MCC는 무수 글루코스 단위 당 1개의 1차 -OH기와 2개의 2차 -OH기를 가지고 있으며, 1차 -OH기는 2차 -OH기보다 반응성이 높은 것으로 알려져 있다. 따라서, TPDT는 MCC의 1차 -OH기와 우선적으로 반응하였을 것으로 판단된다[18].

순수 MCC와 개질 반응한 MCC의 화학결합상태에 대한 정보를 알기 위하여, C1s를 세부 스캔(detailed scan)하여 curve-fitting한 결과를 아래 Fig. 4에 나타내었다.

위 Fig. 4의 (a)는 개질 반응하지 않은 순수 MCC의 세부 스캔 결과이고 C1(C-O 결합에너지, 60.76%), C2(O-C-O 결합에너지, 34.62%) 및 C3((C=O)-O, 4.62% 결합에너지)가 286.0, 287.3 및 288.68 eV에서 각각 측정되었다. 위 C1과 C2의 면적 비를 계산하면(C1/C2),

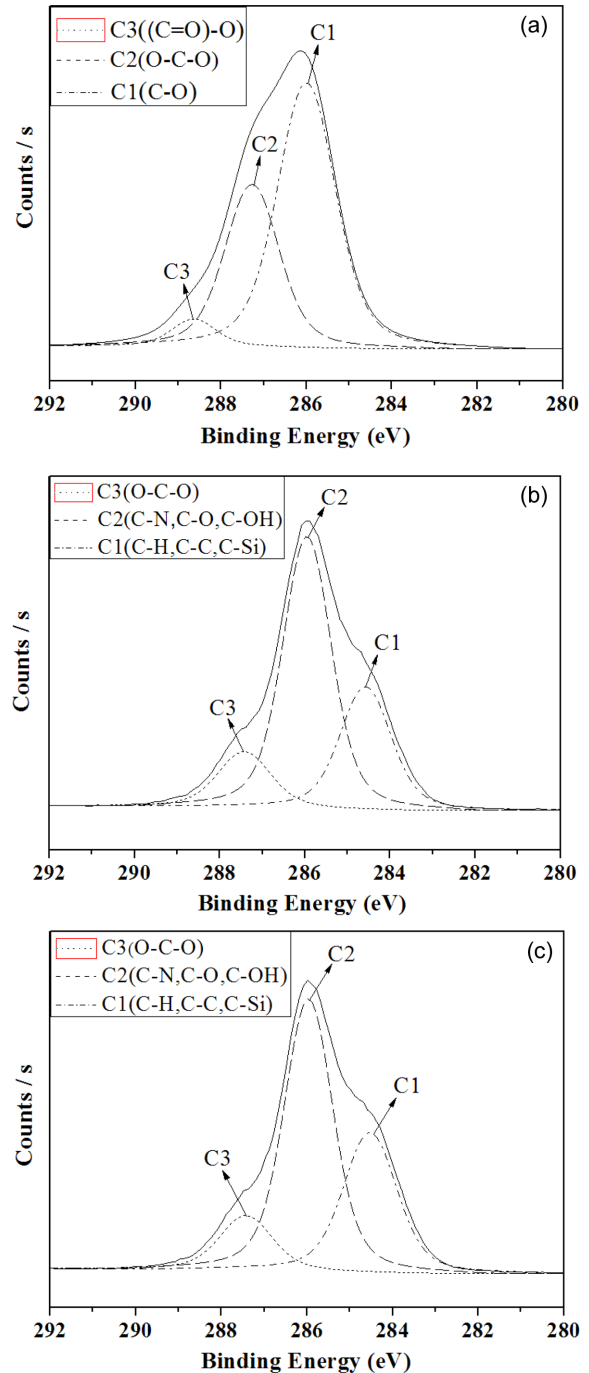


Fig. 4. Detailed XPS C1s spectra of (a) pristine MCC, (b) modified MCC with 4.0 wt% TPDT, and (c) modified MCC with 8.0 wt% TPDT.

1.76으로서, 이론적인 MCC의 C1/C2 값인 5보다 작은 값을 나타내었다. 이는 MCC를 105 °C에서 3시간 건조할 때 MCC 표면에 소량의 산화반응이 일어나는 것으로 생각된다.

Fig. 4의 (b)와 (c)는 각각 TPDT 4.0과 8.0 wt%로 개질한 MCC의

세부 스캔 결과들이다. TPDT 4.0 wt% 및 8.0 wt%로 표면 개질한 MCC의 C1(C-H, C-C, C-Si), C2(C-N, C-O, C-OH) 및 C3(O-C-O)의 결합에너지는 284.6, 286.0와 287.4 eV에서 측정되었다[19]. 순수 MCC의 286.0 eV에서 나타나는 C1 피크가 TPDT로 개질한 MCC에서는 284.6 eV에서 나타났다. 이는 MCC를 TPDT로 개질함으로써 MCC 표면에 도입되는 TPDT의 -CH₂- 및 C-Si 때문으로 판단된다.

TPDT 4.0 wt%와 8.0 wt%로 개질한 MCC의 C1s XPS 스펙트럼을 curve-fitting 하여 화학결합상태를 계산하면, C1(28.13%, 30.84%), C2(59.00%, 58.18%)와 C3(12.87%, 10.98%)로 각각 측정되었다. TPDT 투입량을 4.0 wt%에서 8.0 wt%로 증가시켰을 때, C-Si와 C-C의 결합피크인 C1 피크가 28.13%에서 30.84%로 증가하는 것으로 보아, TPDT 투입량을 증가시킬수록 MCC 표면에 도입되는 TPDT의 함량이 증가하는 것으로 판단된다.

3-3. 팽윤시간에 따른 표면개질 영향

MCC의 팽윤시간에 대한 표면개질 정도를 비교하기 위하여 에탄올:탈 이온수=80:20 (v/v%), 반응시간 2시간, 반응온도 25 °C, TPDT의 투입량을 4.0 wt%로 고정하고, 팽윤시간은 1시간, 2시간, 3시간 및 4시간으로 실험하여 FT-IR 분석을 수행하였다. FT-IR 분석결과를 Fig. 5에 나타내었다.

Fig. 5는 1시간에서 4시간까지 1시간 단위로 MCC 팽윤시간을 증가시킨 후, 개질 실험을 수행하여 측정된 FT-IR 결과들이다. 팽윤시간이 증가할수록 N-H 피크가 증가함을 알 수 있었다. 팽윤시간이 1시간, 2시간, 3시간 및 4시간으로 증가함에 따라, 도입되는 TPDT의 N-H에 의하여 나타나는 1569 cm⁻¹의 피크 면적 값은 0.279, 0.381, 0.257 및 0.254로 나타났고, MCC의 C-O기에 의하여 나타나는 1280 cm⁻¹의 피크 면적 값은 0.066, 0.069, 0.046 및 0.045로 나타났다. 위 값들에 대하여 식 (1)을 사용하여 계산한 면적 비가 각각 4.23, 5.52, 5.59 및 5.64로 나타났다. MCC를 팽윤시키면 MCC의 무정형 영역이 팽창되고, 무정형 영역으로 TPDT가 침투하여 MCC의 -OH기와 용이하게 화학반응을 할 수 있을 것이다. 따라서, MCC의 팽윤시간이 증가 할수록 무정형 영역으로 TPDT가 침투하여 MCC와 TPDT의 반응정도가 높아지기 때문에 팽윤시간이 증가함에 따라 면적 비의 값이 증가함을 알 수 있었다.

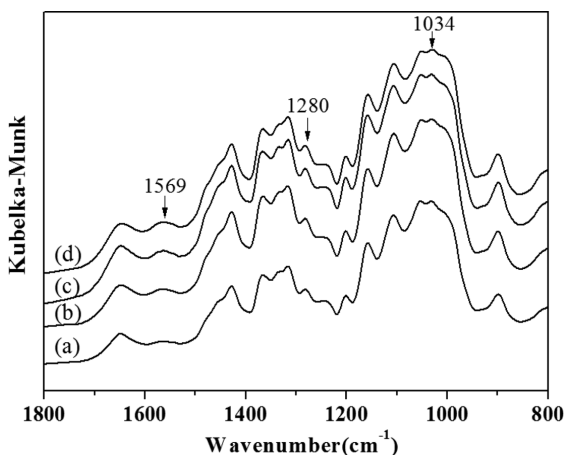


Fig. 5. FTIR-DRIFT spectra of modified MCC with TPDT; (a) 1 h swelling time, (b) 2 h swelling time, (c) 3 h swelling time, and (d) 4 h swelling time.

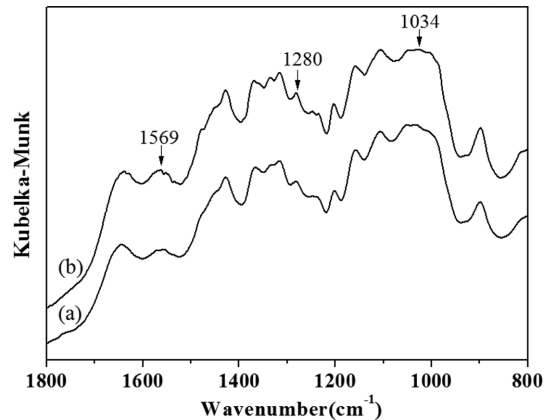


Fig. 6. FTIR-DRIFT spectra of modified MCC with TPDT; (a) reaction at 25 °C and (b) reaction at 50 °C.

하지만, 2시간 이후에는 면적 비의 변화가 거의 없어서, MCC의 에탄올 수용액에 대한 팽윤은 2시간이면 거의 완료됨을 알 수 있었다. 따라서, 이후 실험에서는 팽윤시간을 2시간으로 고정하여 실험을 수행하였다.

3-4. 반응온도에 따른 표면개질 영향

MCC와 TPDT의 개질 반응에서 반응온도에 따른 표면개질 정도를 비교하기 위하여 에탄올 : 탈 이온수=80:20 (v/v %), TPDT 2 wt%, 팽윤시간 2시간과 반응시간은 2시간으로 고정하고, 반응온도를 25 °C와 50 °C로 변화하여 실험하여 FT-IR 분석을 수행하였다. FT-IR 분석 결과들을 Fig. 6에 나타내었다.

위 Fig. 6에서 보면, 반응온도를 25 °C와 50 °C로 실험하였을 때, 도입된 TPDT의 N-H에 의하여 나타나는 1569 cm⁻¹의 피크 면적 값은 0.251과 0.148 나타났고, MCC의 C-O기에 의하여 나타나는 1280 cm⁻¹의 피크 면적 값은 0.067과 0.035로 나타났다. 위 값들에 대하여 식 (1)을 사용하여 계산한 면적 비는 반응온도가 25 °C에서 50 °C로 증가함에 따라 3.75에서 4.23으로 증가하였다. 즉 반응온도가 증가하면 MCC에 도입되는 TPDT의 아미노기 역시 증가함을 알 수 있었다.

3-5. 반응시간에 따른 표면개질 영향

MCC의 반응시간에 대한 표면개질 정도를 비교하기 위하여 에탄올:탈 이온수=80:20 (v/v %), TPDT 4.0 wt%, 반응온도는 25 °C로 고정하고, 반응시간을 1시간, 2시간, 3시간 및 4시간으로 변경시키면서 개질한 MCC의 FT-IR 분석을 수행하였다. FT-IR 분석결과를 Fig. 7에 나타내었다.

위 Fig. 7에서 보면, 반응시간이 1시간, 2시간, 3시간 및 4시간으로 증가함에 따라, 도입된 TPDT의 N-H에 의하여 나타나는 1569 cm⁻¹의 피크 면적 값은 0.087 0.380, 0.146 및 0.382 증가하여 나타났고, MCC의 C-O기에 의하여 나타나는 1280 cm⁻¹의 피크 면적 값은 0.019, 0.069, 0.026 및 0.067로 나타났다. 위 값들에 대하여 식 (1)을 사용하여 계산한 면적 비가 4.58, 5.51, 5.61 및 5.70으로 증가하였다. 면적 비 값들을 보면, 반응시간이 증가함에 따라, MCC에 도입되는 TPDT의 아미노기양이 증가함을 알 수 있었다. 반응시간 1시간과 2시간 반응시킨 후의 면적 비의 차이는 0.93이고 반응시간 2시간과 3시간 반응시킨 후 값의 차이는 0.10으로 나타났으며 3시간

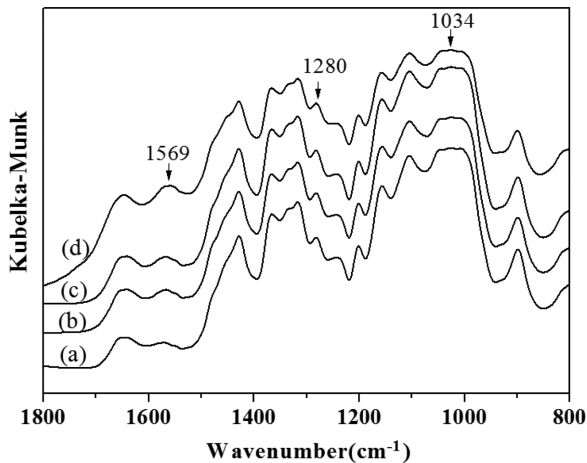


Fig. 7. FTIR-DRIFT spectra of modified MCC with TPDT; (a) 1 h reaction time, (b) 2 h reaction time, (c) 3 h reaction time, and (d) 4 h reaction time.

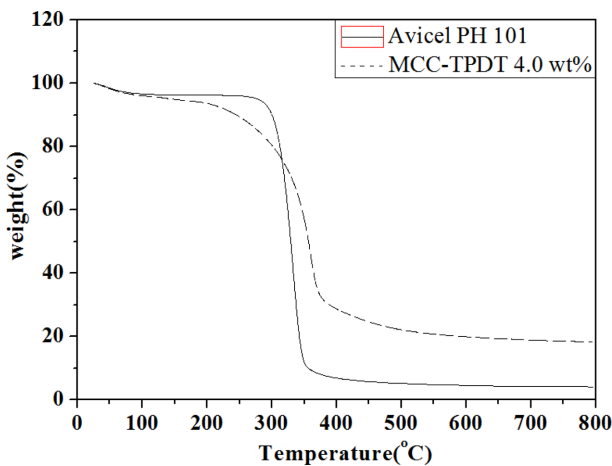


Fig. 8. TGA weight loss curves of (a) pristine MCC and (b) modified MCC with 4.0 wt% TPDT.

과 4시간 반응시킨 후 결과 값 차이는 0.09로 나타났다. 반응시간이 증가 할수록 총 개질 반응의 정도는 증가하지만, 반응 정도의 차이는 계속해서 감소함을 알 수 있었다.

3-6. TGA 분석결과

MCC와 TPDT와 반응한 MCC의 열적 분해 거동을 측정하기 위하여 에탄올:탈 이온수=80:20 (v/v%), 팽윤 2시간, 반응시간 2시간과 반응온도는 25 °C로 고정시키고, TPDT의 투입량을 4.0 wt%로 개질한 MCC와 개질하지 않은 MCC를 질소분위기 하에서 TGA 분석을 수행하였다. TGA 분석결과를 Fig. 8에 나타내었다.

위 Fig. 8의 (a)와 (b)는 개질하지 않은 순수 MCC와 TPDT 4.0 wt%로 개질된 MCC의 중량손실곡선들이다. (a)와 (b)의 중량손실 곡선들을 보면, (a)와 (b) 모두 약 25 °C에서 100 °C까지 흡착된 수분 증발에 의해 각각 3.43%와 4.13%의 중량손실이 발생하며, 열 분해 시작 온도는 각각 250 °C와 120 °C로 측정되었다. 개질된 MCC는 TPDT의 접목반응에 의해 개질되지 않은 MCC의 C-C 결합에너지(348 kJ/mol)와 C-O(358 kJ/mol) 결합에너지(bond energy)보다 상대적으로 낮은 C-N(293 kJ/mol)과 C-Si(301 kJ/mol) 결합이

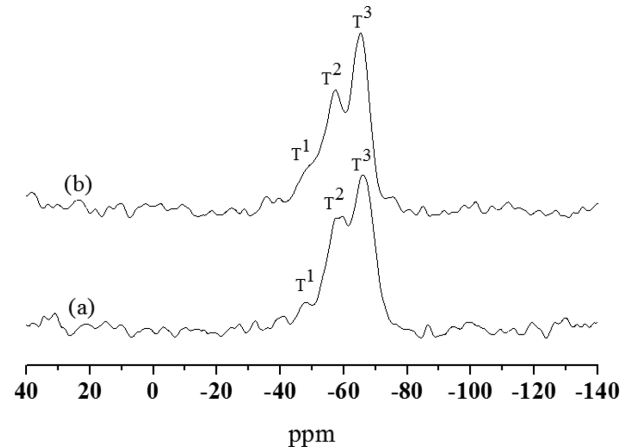


Fig. 9. ^{29}Si NMR spectra of (a) modified MCC with 4.0 wt% TPDT and (b) modified MCC with 8.0 wt% TPDT.

형성되어, TPDT 접목반응에 의해 생성된 이러한 결합들이 먼저 분해되어 열 분해 시작 온도가 낮게 측정되는 것으로 판단된다. (a)와 (b)의 최대질량 손실속도 피크는 각각 332 °C와 359 °C로 나타나고, 350 °C와 375 °C에서 분해가 거의 완료되어, 그 이상의 온도에서는 분해가 느리게 진행됨을 알 수 있었다[20]. 또한, (a)와 (b)는 TGA 측정 후, 800 °C에서 각각 전체 질량의 8.84와 28.85%의 잔류량이 측정되었다. TPDT로 개질된 MCC의 경우, N와 Si 원소가 포함되어 있으며, N과 Si 성분들은 char를 형성하여 남기 때문에 개질하지 않은 MCC보다 TPDT로 개질된 MCC에 더 많은 잔류량이 남는 것으로 판단된다.

3-7. 고체 상태 ^{29}Si NMR 분석결과

MCC와 TPDT가 개질반응 후에 나타나는 구조를 측정하기 위하여 순수 MCC와 에탄올:탈 이온수=80:20 (v/v %), 팽윤 2시간, 반응시간 2시간과 반응온도 25 °C로 고정시키고, TPDT의 투입량을 4.0 및 8.0 wt%로 개질 반응을 수행한 MCC의 고체상태 ^{29}Si NMR 분석을 수행하여 분석 결과를 Fig. 9 나타내었다.

Fig. 9의 (a)와 (b) 각각 TPDT를 4.0와 8.0 wt%로 개질 반응시켜 나타난 NMR 스펙트럼들이다. (a)와 (b) 모두 실란 커플링제의 Si가 도입되어, -47.6, -59.4 및 -65.7 ppm에서 새로운 $\text{T}^1(\text{SiO}(\text{OH})_2\text{R})$, $\text{T}^2(\text{SiO}_2\text{OHR})$ 및 $\text{T}^3(\text{SiO}_3\text{R})$ 의 피크들이 나타나 MCC에 TPDT가 도입되었음을 확인하였다[21]. 스펙트럼의 피크 면적 변화를 정량적으로 비교하기 위하여 curve fitting (Thermo Scientific, OMNIC v. 9.0) 하였다. TPDT의 농도가 4.0에서 8.0 wt%로 증가하면, T^1 의 면적은 4.1%에서 24.6%, T^2 의 면적은 43.0%에서 29.7%, 그리고 T^3 의 면적은 52.9%에서 45.7%로 변화하였다. 즉 TPDT의 도입량이 4.0에서 8.0 wt%로 증가하면 T^1 의 구조가 상대적으로 증가하고, T^2 및 T^3 의 구조는 상대적으로 감소함을 확인하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 실란 커플링제인 TPDT를 사용하여, MCC 표면에 CO_2 와 흡착 반응이 가능한 아미노기를 도입하는 연구를 수행하였다. TPDT 투입량, 팽윤시간, 반응온도 및 반응시간과 같은 여러 반응 조건들을 변화시키면서 MCC 표면에 TPDT의 아미노기 도입의

최적 반응 조건을 연구하였다. TPDT의 투입량(2.0, 4.0, 6.0 및 8.0 wt%), 팽윤시간(1시간, 2시간, 3시간 및 4시간), 반응온도(25 °C와 50 °C) 및 반응시간(1시간, 2시간, 3시간 및 4시간)을 증가 시킬수록 MCC 표면에 도입되는 아미노기가 증가함을 FT-IR 분석 결과로 확인하였다. EA와 XPS 분석결과에서는, TPDT는 MCC 내부보다는 MCC 표면과 무정형 영역에서 주로 반응함을 알 수 있었다. 또한, TPDT의 농도를 4.0에서 8.0 wt%로 증가시키면, MCC 무수 글루코스 단위당 존재하는 3개의 -OH기중 1.17 및 1.21개의 -OH기가 각각 반응했다고 판단된다. 또한, TGA 측정 결과, TPDT로 개질한 MCC의 분해시작온도가 순수 MCC보다 낮았고, 측정 후 더 많은 잔여물이 남아있는 것으로 보아 MCC가 TPDT로 개질 되었음을 확인하였다. TPDT의 함량을 4.0 wt%에서 8.0 wt%로 높여서 MCC를 개질하면, 고체상태 ²⁹Si NMR 분석 결과, T¹ 구조는 상대적으로 증가하지만 T²와 T³의 구조는 상대적으로 감소함을 알 수 있었다.

감 사

본 연구는 농림축산식품부 기술사업화지원사업에 의해 이루어진 것임.

References

- Lee, D., Cho, S., Kim, Y. and Lee, Y. S., "Influence of the Pore Properties on Carbon Dioxide Adsorption of PAN-based Activated Carbon Nanofibers," *Polymer Korea*, **37**(5), 592-59(2013).
- Tang, J., Sun, W., Tang, H., Radosz, M. and Shen, Y., "Enhanced CO₂ Absorption of Poly(ionic liquid)s," *Macromolecules*, **38**(6), 2037-2039(2005).
- Samir, A. S. A., Alloin, F. and Dufresne, A., "Review of Recent Research into Cellulosic Whiskers, Their Properties and Their Application in Nanocomposite Field," *Biomacromolecules*, **6**(2), 612-626(2005).
- Abdelmouleha, M., Boufia, S., Belgacem, M. N., Duarte, A. P., Salaha, A. B. and Gandini, A., "Modification of Cellulosic Fibres with Functionalized Silanes: Development of Surface Properties," *International Journal of Adhesion and Adhesives*, **24**(1), 43-54(2004).
- Xie, Y., Hill, C. A., Xiao, Z., Militz, H. and Mai, C., "Silane Coupling Agents Used for Natural Fiber/polymer Composites: A Review," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **41**(7), 806-819(2010).
- Lee, S. and Ha, K., "Spectroscopic Studies on the Reaction Between Amino Groups on Silica Nanoparticle Surface and Glycidyl Methacrylate," *Polymer(Korea)*, **37**(6), 777-783(2013).
- Song, S. K., Kim, J.-H., Hwang, K.-S. and Ha, K., "Spectroscopic Analysis of Silica Nanoparticles Modified with Silane Coupling Agent," *Korean Chem. Eng. Res.*, **49**(2), 181-186(2011).
- Dugas, V. and Chevalier, Y., "Surface Hydroxylation and Silane Grafting on Fumed and Thermal Silica," *Journal of Colloid and Interface Science*, **264**(2), 354-361(2003).
- Salon, M. C. B. and Belgacem, M. N., "Competition Between Hydrolysis and Condensation Reactions of Trialkoxysilanes, as a Function of the Amount of Water and the Nature of the Organic Group," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **366**(1), 147-154(2010).
- Jeon, J. W. and Ko, Y. S., "Synthesis of CO₂ Adsorbent with Various Aminosilanes and its CO₂ Adsorption Behavior," *Applied Chemistry for Engineering*, **27**(1), 80-85(2016).
- Arkles, B., "Silane Coupling Agents: Connecting Across Boundaries," *Morrisville: Gelest*(2003).
- Kim, J. G., Kang, S. C., Shin, E., Kim, D. Y., Lee, J. H. and Lee, Y. S., "CO₂ Sensing Characteristics of Carbon-nanofibers Based on Effects of Porosity and Amine Functional Group," *Applied Chemistry for Engineering*, **23**(1), 47-52(2012).
- Belgacem, M. N., Salon-Brochier, M. C., Krouit, M. and Bras, J., "Recent Advances in Surface Chemical Modification of Cellulose Fibres," *Journal of Adhesion Science and Technology*, **25**(6-7), 661-684(2011).
- Awanis, J., Anis Sofia, S. and Samat, N., "Effect of Coupling Agent on Mechanical Properties of Composite from Microcrystalline Cellulose and Recycled Polypropylene," *Advanced Materials Research*, **576**, 390-393(2012).
- Tayommai, T. and Aht-Ong, D. D., "Effects of Fiber Surface Treatment on Mechanical and Thermal Properties of Coir-MCC/ Polylactic Acid Composites," *Advanced Materials Research*, **488**, 638-642(2012).
- Kim, H., Park, S., Yang, Y., Lim, K. and Ha, K., "Investigation of Optimum Amino Group Introduction Conditions to Microcrystalline Cellulose (MCC) Surface by Silanization," *Polymer(Korea)*, in press(2016).
- Lee, S. and Ha, K., "Spectroscopic Analysis of Methacrylate Groups Introduced on Silica Particle Surfaces by the Aza-michael Addition Reaction," *Korean J. Chem. Eng.*, **33**(8), 2469-2477(2016).
- Loof, D., Hiller, M., Oschkinat, H. and Koschek, K., "Quantitative and Qualitative Analysis of Surface Modified Cellulose Utilizing TGA-MS," *Materials*, **9**(6), 415(2016).
- Coseri, S., Biliuta, G., Zemljic, L. F., Srndovic, J. S., Larsson, P. T., Strnad, S. and Lindström, T., "One-shot Carboxylation of Microcrystalline Cellulose in the Presence of Nitroxyl Radicals and Sodium Periodate," *RSC Advances*, **5**(104), 85889-85897(2015).
- Zhang, B., Leng, E., Wang, P., Gong, X., Zhang, J., Zhang, Y. and Xu, M., "Effect of Reducing Ends on the Pyrolysis Characteristics and Product Distribution of Cellulose," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **114**, 119-126(2015).
- Salon, M. C. B., Gerbaud, G., Abdelmouleh, M., Bruzzese, C., Boufi, S. and Belgacem, M. N., "Studies of Interactions Between Silane Coupling Agents and Cellulose Fibers with Liquid and Solid-state NMR," *Magnetic Resonance in Chemistry*, **45**(6), 473-483(2007).