

Hydroxypropyl cellulose/TEMPO-산화 처리된 셀룰로오스 나노섬유를 이용한 복합필름의 기계적 및 열적 특성¹

조 유 정² · 조 혜 정² · 전 상 진² · 이 선 영^{2,†}

Mechanical and Thermal Properties of Hydroxypropyl Cellulose/TEMPO-oxidized Cellulose Nanofibril Composite Films¹

Yu-Jeong Jo² · Hye-Jung Cho² · Sang-Jin Chun² · Sun-Young Lee^{2,†}

요 약

본 연구에서는 HPC (hydroxypropyl cellulose)와 TEMPO 산화된 셀룰로오스 나노섬유(Tempo-oxidized cellulose nanofibrils, TOCN)가 보강된 복합필름을 제조하였다. 복합필름의 기계적, 열적 특성을 관찰하기 위해 인장강도 및 열중량 분석기(TGA)를 측정하였다. HPC/TOCN 복합필름에서 TOCN의 함량이 1 wt%에서 5 wt%까지 증가할수록 인장강도와 인장탄성계수는 직선적으로 증가하는 경향을 보였다. 그러나 TGA 분석 결과, TOCN의 함량에 관계없이 HPC/TOCN 복합필름의 열 안정성은 거의 차이가 없었다.

ABSTRACT

Hydroxypropyl cellulose (HPC) composite films filled with TEMPO-oxidized cellulose nanofibrils (TOCN) were prepared in this study. In order to investigate mechanical and thermal properties of HPC/TOCN composite films, tensile strength and thermogravimetric analysis (TGA) were performed. As the loading level of TOCN increased, the tensile strength and modulus increased significantly. However, thermal stability of HPC/TOCN composite films was not related to the loading levels of the TOCN.

Keywords : Hydroxypropyl cellulose, composite films, tensile properties, thermal stability, TEMPO-oxidized cellulose nanofibrils

1. 서 론

셀룰로오스는 목재 등 식물세포 섬유의 주성분으

로 식물을 구성하고 있는 물질의 30~35%를 차지해 지구상에서 가장 많이 존재하는 재생 가능한 유기 고분자들 중의 하나이다(Reina *et al.*, 2012; Hayaka

¹ Date Received August 7, 2015, Date Accepted September 9, 2015

² 국립산림과학원 임산공학부. Department of Forest Products, Korea Forest Research Institute, Seoul 02455, Republic of Korea

[†] 교신저자(Corresponding author): 이선영(e-mail: nararawood@korea.kr)

et al., 2013).

나노셀룰로오스는 섬유의 직경이 100 nm 보다 작으며, 섬유의 길이는 수백 nm 범위로 존재한다. 이러한 크기의 섬유는 기존의 셀룰로오스 섬유와 비교하여 비표면적이 매우 크기 때문에 촉매나 흡착제로서 뛰어난 효과를 발휘하고, 강도와 탄성이 뛰어난 새로운 기능을 가지는 소재로서 기대되고 있다(Nathalie *et al.*, 2012; Darja *et al.*, 2015; Masayuki *et al.*, 2009).

셀룰로오스 나노섬유 섬유를 만들기 위해서는 목재의 셀룰로오스 섬유를 분리시키는 것이 필요하다. 셀룰로오스 섬유는 섬유와 섬유가 강하게 결합되어 있기 때문에 높은 효율로 분리하는 것이 곤란했다. 하지만 기능성 촉매인 2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl (TEMPO)를 이용해 산화시키는 것으로 셀룰로오스 섬유가 균일한 셀룰로오스 나노섬유 섬유가 되는 공정법이 개발되었다. 이러한 TEMPO-산화 처리된 셀룰로오스 나노섬유(TEMPO-oxidized cellulose nanofibril, TOCN)는 목질 바이오매스 유래로 생분해성을 가진다. 또한 결정성이 높고 내열성이 뛰어나며, 높은 투명성을 가지는 등 다양한 뛰어난 성질을 가지고 있기 때문에, 고분자 복합재료, 의공학 소재 및 멤브레인 등 응용분야가 넓어지고 있다(Nathalie *et al.*, 2012).

최근에는 단일 고분자 매트릭스에 여러 종류의 다른 보강재를 혼합하여 제조한 복합재료를 다양한 분야에 적용시키기 위해 연구를 해 오고 있다. 이러한 고분자 나노복합재료는 고분자 매트릭스에 1차원 구조의 100 nm 이하 크기의 보강재를 첨가하여 제조한다. 현재 고분자 나노 복합재 안에 분산 보강재로 이용하기 위하여, 산가수분해법을 이용하여 얻은 셀룰로오스 나노크리스탈(cellulose nanocrystal), 고압 호모지나이저(high pressure homogenizer)나 리파이너(fine refiner)와 같은 기계적 처리를 이용하여 얻은 셀룰로오스 나노섬유(cellulose nanofibril) 등이 이용되고 있다(Gilberto *et al.*, 2010).

고분자 매트릭스 안에서 나노 보강재의 분산 효과 및 계면에서의 상호 작용은 기계적 및 물리적 특성에 영향을 준다. 고분자 매트릭스 안에서 나노 필러

및 보강재를 고르게 분산시키는 것은 어렵기 때문에 수용성 고분자인 polyurethane (PU), polyvinyl alcohol (PVA)과 hydroxypropyl cellulose (HPC)가 셀룰로오스 나노복합재료의 연구에 많이 이용되고 있다. PVA와 HPC의 화학구조에 존재하는 수산기(-OH)들은 친수성의 셀룰로오스 나노섬유의 표면과 화학적 친화성 때문에 강한 분자간의 결합을 형성하게 되어 기계적 강도의 증가를 유도할 수 있다(Lee *et al.*, 2009a; Lee *et al.*, 2009b; Jang *et al.*, 2014; Park *et al.*, 2014). 특히 수용성 고분자인 HPC의 경우, 셀룰로오스의 anhydroglucopyranose rings에 존재하는 hydroxyl group에 hydroxypropyl기가 에테르 결합된 고분자이다. HPC 구조에 있는 hydroxyl group은 셀룰로오스 나노섬유의 친수성 표면과 상호작용을 하여 강한 수소결합을 형성한다(Lee *et al.*, 2009a).

이러한 이유로 본 연구에서는 기존의 산가수분해법으로 만들어진 셀룰로오스 나노섬유와 기계적으로 고압 호모지나이저를 이용한 셀룰로오스 나노섬유 섬유와는 대조적으로 셀룰로오스 섬유를 수용성 서스펜션 안에서 낮은 에너지로 물리적인 분해를 일으키는 TEMPO 산화법을 이용하여 셀룰로오스 나노섬유를 제조하였다. TEMPO는 꽤 안정한 nitroxyl 라디칼로서 주로 알코올에 달려있는 carboxyl기와 aldehyde기를 선택적으로 산화시킬 수 있다(Shibata *et al.*, 2003).

본 연구의 목적은 TEMPO 산화법으로 나노 셀룰로오스 섬유를 제조하여 이것이 보강된 HPC 복합화 필름 제조하였으며, 열적인 특성과 기계적 특성을 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. 원료

셀룰로오스 분말(KC Flock, W-50)이 셀룰로오스 나노섬유를 제조하는 원료로 사용되었으며 일본제지 회사로부터 구입되었다. 셀룰로오스 분말의 평균 입자 크기는 45 μm 밀도는 0.15~0.20 g/cm^3 이다. 하이드록시프로필 셀룰로오스(Hydroxypropyl cellulose,

HPC는 분자량이 100,000 g/mol이고, 알드리치(미국)로부터 구입하였다.

2.2. TEMPO-처리된 셀룰로오스 나노섬유 (TOCN) 제조방법

셀룰로오스 분말 1 g을 증류수 100 ml에 용해시킨 후 TEMPO (16 mg)과 NaBr (100 mg)을 넣어 TEMPO가 다 녹을 때까지 교반한다. NaClO를 3.5 ml를 넣고 교반시키면서 0.5 M NaOH로 pH 10까지 조절한다. 더 이상의 pH 변화가 없을 때 ethanol 5 ml을 넣어서 반응을 종결시킨 후, 0.5 M HCl을 이용하여 pH 7로 조절한다. 상온으로 냉각시킨 후 산화된 셀룰로오스 나노섬유는 감압여과방법에 의해 세척을 하고 3,000 rpm으로 10분 동안 원심분리를 2회 실시하였다. 원심분리가 끝난 침전물은 1 wt% 증류수에 희석한 후 고압 균질기(microfluidizer[®] processor, M-110EH-30, 미국)에 1,400 bar의 압력으로 1회 통과시켰다.

2.3. TOCN의 TEM 분석

TOCN의 형태적 특성을 조사하기 위해서 투과전자현미경(JEOL 100CX TEM, JEOL USA, Peabody, MA, USA)으로 이미지를 관찰하였다. TOCN 서스펜션을 100배로 희석하여 건조시킨 후, Cu 400 메시 그리드 위에 2% Uranyl acetate로 staining시켜 TEM으로 관찰하였다.

2.4. HPC/TOCN 복합필름 제조

HPC는 냉각기와 교반장치를 갖춘 둥근 플라스크에서 용융되었다. 먼저 둥근 플라스크에 6 g의 HPC과 증류수 100 ml을 부어 40℃에서 2시간 동안 교반시켜 고분자 수지를 녹인 후, 고분자 수지 6 wt% 대비 TOCN 현탁액을 1, 3, 5 wt%로 HPC 용액에 첨가한다. 그 다음 40℃에서 1시간 동안 계속 교반시킨 후, 30분간 초음파를 사용하여 TOCN을 고르게 분산시킨다. 용융 분산된 HPC/TOCN 혼합물을 hand

casting 방법으로 유리판 위에 부은 후, 상온에서 약 5일간 건조시켰다. HPC/TOCN 복합필름은 유리판에서 분리시켜 제조하였다.

2.5. HPC/TOCN 복합필름의 기계적 특성

HPC/TOCN 복합필름의 기계적 특성을 관찰하기 위해서 ASTM D 882 방법으로 인장 강도를 측정하였다. 만능재료시험기를 이용한 인장강도 하중속도는 분당 10 mm이다. 인장강도 시편을 잡는 그림의 거리는 50 mm이고, 각 시료 당 10개의 샘플을 준비하여 측정하고 평균값을 구했다.

2.6. HPC/TOCN 복합필름의 열적 특성

HPC 및 HPC/TOCN 복합필름의 열분해 특성은 열중량분석기(TGA SDT Q600, TA Instrument Inc., USA)를 사용하였다. 시료의 무게는 5~10 mg, 질소 가스를 흘려주면서 분당 5℃의 승온속도로 30~600℃ 범위에서 복합필름의 열분해 특성을 조사하였다. 가열온도에 따른 중량감소율(%)을 측정하였다. 또한 시간에 따른 중량변화를 미분하여 최대 중량감소가 일어나는 온도(differential peak temperature, DT_p)를 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. TOCN의 현미경 분석

Fig. 1은 TOCN의 평균지름과 형태를 TEM으로 관찰한 결과이다. TOCN의 형상은 직경이 약 5~10 나노미터, 길이가 수백 나노미터를 가지는 긴 섬유 형태를 관찰할 수 있다. 비틀리거나 꼬여있는 형태의 나노섬유도 관찰되어진다. 기본적으로 aspect ratio (L/D)가 높은 TOCN 섬유간의 응집과 고압 호모지나이저 처리로 인한 꼬임현상이 발생된 것으로 사료된다. 기존의 발표된 TCON의 직경은 3~4 nm이고 길이는 수백~수천 나노미터의 크기를 가지고 있다고 보고되었다(Cho *et al.*, 2010; Reina *et al.*, 2012;

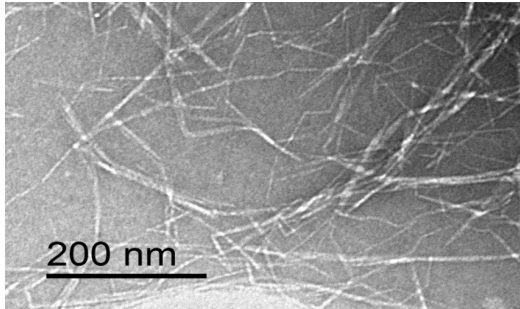


Fig. 1. TEM micrograph of TOCN.

Gamelas *et al.*, 2015).

3.2. HPC/TOCN 복합필름의 기계적 특성

Fig. 2 (a)와 2 (b)는 각각 HPC/TOCN 복합필름의 인장강도와 인장탄성계수의 결과이다. 순수한 HPC 필름의 인장강도는 29.62 MPa고 인장탄성계수는 1,081 MPa이다. HPC/TOCN 복합필름의 TOCN의 양을 1, 3, 5 wt%로 증가할수록 인장강도는 각각 35.16, 45.78, 52.08 MPa로 증가하였다. Fig. 2 (b)는 HPC/TOCN 복합필름의 인장탄성계수가 TOCN의 양이 1, 3, 5 wt%로 증가할수록 1,163, 1,642, 1,844 MPa 증가하는 경향을 나타내었다. TOCN를 0~5 wt%로 HPC 필름에 보강시켰을 때 순수한 HPC 필름보다 인장강도는 최대 약 75.8%, 인장탄성계수는 약 70.7% 증가하였다.

위의 결과는 HPC의 hydroxypropyl기는 주요 체인에서 멀리 자유롭게 떨어져 있어서 셀룰로오스의 hydroxy기와 쉽게 수소결합을 형성되므로 TOCN의 첨가량이 증가할수록 인장강도가 증가한다고 사료된다. 즉 글루코오스 단량체의 C1 위치에 있는 수산기와 HPC의 C1에 위치한 hydroxypropyl기의 강한 분자간 결합에 의한 것이라 할 수 있다(Fig. 3 (a)와 3 (b)). 일반적으로 TOCN의 함량이 증가하게 되면 TOCN이 HPC에 고르게 분산되어 두 분자간의 결합이 증가하여 보강효과(reinforcing effect)로 인하여 기계적 강도가 증가하게 된다(Cho *et al.*, 2010; Reina *et al.*, 2015). 또한 HPC/TOCN 복합필름에서

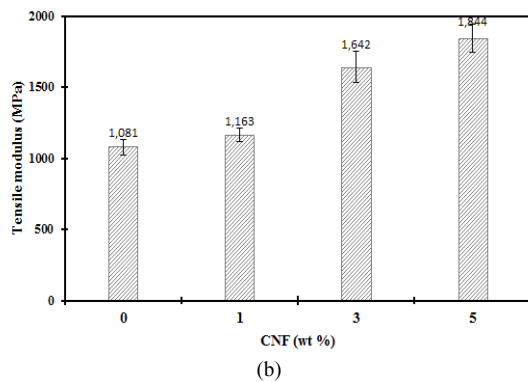
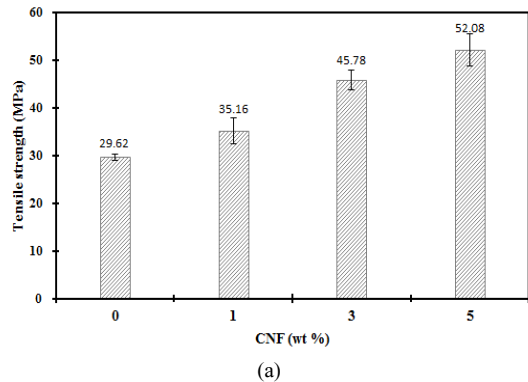


Fig. 2. Tensile properties of HPC and HPC/TOCN composite films (a; tensile strength, b; tensile modulus).

인장탄성계수의 증가는 HPC/TOCN 복합필름의 stiffness가 증가하기 때문으로 사료된다.

3.3. HPC/TOCN 복합필름의 열적 특성

HPC/TOCN 복합 필름의 열분해 특성은 TGA에 의해 측정이 되었다. Fig. 4 (a)은 순수한 HPC 필름 및 HPC/TOCN 복합 필름의 분석 결과를 나타내었다. 순수한 HPC 필름의 최대열분해 온도는 363.7℃ 이고, HPC/TOCN 복합필름의 최대 열분해 온도는 TOCN의 함량이 1, 3, 5 wt%로 증가할수록 각각 362.3, 363, 362.6℃로 관찰되었다. 따라서 TOCN 함량의 증가에 따른 HPC/TOCN 복합필름의 최대 열분해 온도의 변화는 거의 없어서 열안정성에 변화가

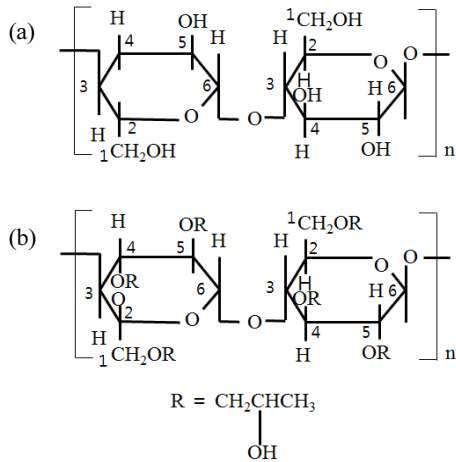


Fig. 3. Chemical structures of (a) TOCN and (b) HPC.

발견되지 않았다.

Fig. 4 (b)에서는 DT_p peak로 중량손실 단계를 확인할 수 있다. 첫 번째 최대 열분해 온도인 약 250 °C 근처에서 TOCN의 양이 0, 1, 3, 5 wt% 증가할수록 복합필름의 중량 감소율이 약 0.5, 1, 3, 10 wt%로 높아지는 경향을 나타내었다. 이는 TOCN의 함량이 증가함에 따라 셀룰로오스의 열분해가 증가하여 중량감소가 나타난 것으로 사료된다. 반면에 두 번째 열분해 온도인 약 350 °C 근처에서 중량 감소율이 낮은 것으로 관찰되었다. 마찬가지로 TOCN의 양이 0, 1, 3, 5 wt% 증가할수록 열분해 종결 온도인 600 °C에서 0, 1.36, 4.48, 5.9 wt%로 중량 감소율이 감소하는 경향을 보이는데, 이는 탄화된 잔류물이 증가와 관련이 있다. 이는 잔류물의 양은 TOCN의 양과 비례하며, 나노섬유가 질소가스의 불활성 분위기 때문에 연소하지 못하고 carbon char로 남기 때문으로 사료된다.

4. 결 론

HPC에 TOCN를 보강시켜 복합필름을 성공적으로 제조하였다. TOCN를 0~5 wt%로 HPC 필름에 보강시켰을 때 순수한 HPC 필름보다 인장강도는 최대

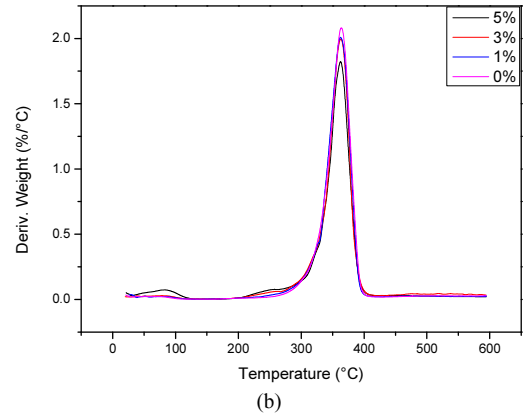
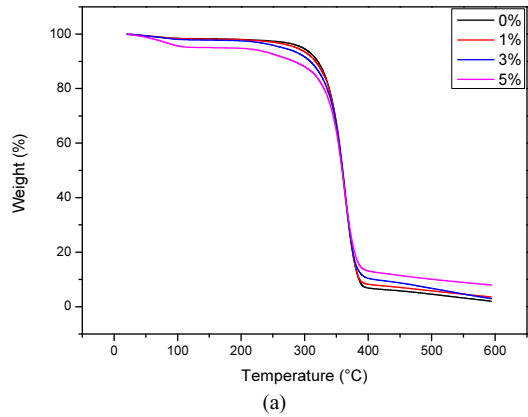


Fig. 4. Thermal degradation behavior of HPC and HPC/TOCN composite films (a; weight, b; derivative weight).

약 75.8%, 인장탄성계수는 약 70.7% 증가하는 결과를 관찰할 수 있었다. 이는 HPC의 hydroxypropyl기가 TOCN의 hydroxyl기와 쉽게 수소결합을 형성되므로 TOCN의 첨가량이 증가할수록 인장강도와 인장탄성계수 증가한다고 사료된다. TOCN 함량의 증가에 따른 HPC/TOCN 복합필름의 최대 열분해 온도의 변화는 거의 없어서 열안정성에 큰 차이가 없다.

REFERENCES

Cho, M.J., Park, B.D. 2010. Current research on

- nanocellulose-reinforced nanocomposites. *Journal of Korean Wood Science and Technology* 38(6): 587-601.
- Darja J., Robert V., Vanja K. 2015. Introduction of aldehyde vs. carboxylic groups to cellulose nanofibers using laccase/TEMPO mediated oxidation. *Carbohydrate Polymers* 116: 74-85.
- Gilberto S., Julien B., Alain D. 2010. Cellulosic Bionanocomposites: A review of preparation, properties and applications. *Polymers* 2: 728-765.
- Hayaka F., Tsuguyuki S., Akira I. 2013. Influence of TEMPO-oxidized cellulose nanofibril length on film properties. *Carbohydrate Polymers* 93(1): 172-177.
- Jang, J.H., Lee S.H., Kim, N.H. 2014. Preparation of lignocellulose nanofibers from Korean white pine and its application to polyurethane nanocomposite. *Journal of Korean Wood Science and Technology* 42(6): 700-707.
- Lee S.Y., Chun S.J., Kang I.A., Park J.Y. 2009a. Preparation of cellulose nanofibrils by high-pressure homogenizer and cellulose-based composite films. *Journal of industrial and engineering chemistry* 15(1): 50-55.
- Lee, S.Y., Mohan D.J., Kang I.A., Doh G.H., Lee S, Han S.O. 2009b. Nanocellulose reinforced PVA composite films: Effects of acid treatment and filler loading. *Fibers and Polymers* 10(1): 77-82.
- Masayuki H., Naoyuki T., Tsuguyuki S., Akira I. 2009. Oxidation of regenerated cellulose with NaClO₂ catalyzed by TEMPO and NaClO under acid-neutral conditions. *Carbohydrate Polymers* 78: 330-335.
- Nathalie L., Isabelle D., Alain D., Julien B. 2012. Microfibrillated cellulose - Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review. *Carbohydrate Polymers* 90: 735-764.
- Park, B.D., Um, I.C., Lee, S.Y., Dufresne, A. 2014. Preparation and characterization of cellulose nanofibril/polyvinyl alcohol composite nanofibers by electrospinning. *J. Korean Wood Science and Technology* 42(2): 119-129.
- Reina T., Tsuguyuki S., Akira I. 2012. Cellulose nanofibrils prepared from softwood cellulose by TEMPO/NaClO/NaClO₂ systems in water at pH 4.8 or 6.8. *International Journal of Biological Macromolecules* 51(3): 228-234.
- Shibata I., Isogai A. 2003. Depolymerization of cel-louronic acid during TEMPO-mediated oxidation. *Cellulose* 10(2): 151-158.
- Gamelas J.F.G., Pedrosa, J., Lourenco A.F.L., Mutjé, P., Gonzalez, I., Chinga-Carrasco, G., Singh, G., Ferreira P. 2015. On the morphology of cellulose nanofibrils obtained by TEMPO-mediated oxidation and Mechanical treatment. *Micron* 72: 28-33.