

## Microcrystalline cellulose에 자유 라디칼을 이용한 methyl methacrylate의 그래프팅 반응과 이를 이용한 천연복합필름의 제조

이 수<sup>†</sup> · 박상희 · 진석환 · 이선영\*

국립창원대학교 화공시스템공학과, \*국립산림과학원 환경소재공학과  
(2008년 7월 18일 접수 ; 2008년 11월 29일 채택)

## Grafting of MMA onto MCC through free radical method and its application to all natural cellulose composite film preparation

Soo Lee<sup>†</sup> · Sang-Hee Park · Seok-Hwan Jin · Sun-Young Lee\*

*Dept. of Chemical Engineering, Changwon National University, Changwon, Korea*

*\*Dept. of Environmental Material Engineering, Korea Forest Research Institute, Seoul, Korea*

*(Received July 18, 2008 ; Accepted November 29, 2008)*

**Abstract** : Methyl methacrylate(MMA) was grafted onto microcrystalline cellulose(MCC) with ceric ammonium nitrate(CAN) as a redox initiator at the various conditions. The cellulose triacetate(CTA) composite films added MCC and MMA-grafted MCC powders were prepared on a glass plate. The graft yield(GY) and graft efficiency(GE) of the grafted MCC were calculated with the simple equations by the weight balance method. The double bond of C=O on the grafted MCC surfaces was confirmed by the fourier transform infrared spectroscopy with attenuated total reflection(FT-IT ATR) spectrophotometer. After grafting, the degree of crystallinity of cellulose powders was decreased by judging from x-ray diffraction(XRD) data. Scanning electron microscope(SEM) photos showed the only solvent and CAN solution could change the roughness of MCC powders and the effect of powder dispersions in composite matrix. The tensile strength of MCC/CTA composite films was decreased with increase of MCC powder contents. When 5% grafted MCC was added, the tensile strength of grafted MCC/CTA composite films was increased from 82.3 MPa to 97.2 MPa. The thermal property of powders was also analyzed by the thermogravimetric analysis(TGA).

**Keywords** : *grafting, microcrystalline cellulose, methyl methacrylate, ceric ammonium nitrate, cellulose triacetate film*

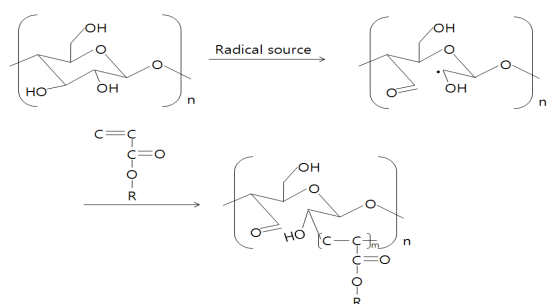
---

<sup>†</sup> 주저자 (E-mail: slee@changwon.ac.kr)

## 1. 서론

화석 연료가 고갈함에 따라 국제 석유의 가격이 상승하고 석유로부터 만들어지는 제품의 가격이 상승하고 있다. 따라서 이러한 제품들을 대체할 수 있는 물질의 개발과 가격을 낮추기 위한 연구가 꾸준히 진행되고 있다. 이러한 연구들은 재생가능하고 우수한 생분해성을 지닌 소재를 바탕으로 개질 및 개선을 하여 친환경적 소재를 요구하는 시대적 흐름에 부합하려고 한다[1,2]. 이처럼 MCC를 비롯하여 jute, sisal, 그리고 coir 등의 천연 섬유를 첨가하여 물리적 특성을 개선시키는 것과 동시에 가격을 낮추고 무게를 가볍게 하여 고 기능성을 가지는 천연 복합필름을 제조하기 위해 많은 연구들이 진행 중에 있다[1-5].

특히, MCC와 같은 천연 섬유를 복합화 한 필름의 제조에 있어서 그 특성을 결정하는 것은 매트릭스 위에 천연 섬유의 분산도와 매트릭스와 천연섬유와의 상호 결합이다. 일반적으로 천연 섬유는 OH 작용기를 많이 가지고 있기 때문에 그 표면이 친수성을 나타낸다. 하지만 상업적으로 사용되고 있는 대부분이 필름들이 소수성을 지니고 있다. 따라서 친수성을 띠는 천연 섬유와 소수성을 띠는 필름 사이의 부착력 또는 상호 결합력을 증가시키기 위해 Scheme 1과 같이 천연 섬유의 표면을 그래프팅 방법으로 개질 및 가교제[2]를 사용하여 복합필름을 제조하는 연구가 이미 보고 되어 있다.



Scheme 1. Grafting mechanism of MMA onto MCC with Ce(IV).

천연 섬유의 그래프팅 방법은 크게 광조사 방법과 라디칼 이용한 방법으로 나눌 수 있으

나 반응 장치가 간단한 라디칼을 이용하는 방법이 많이 사용되고 있다[6]. 라디칼을 이용한 그래프팅 방법은 AIBN[7], BPO[8], KPS[9,10] 그리고 CAN[11-14] 등의 개시제 종류에 따라 다양하다. 그 중 다른 개시제보다 안정성이 우수한 CAN은 매우 강력한 산화제로서 상온에서도 반응이 잘 일어난다. 이러한 반응은 CAN이 활성 OH기가 붙어 있는 천연 섬유의 탄소로부터 수소를 분리시킴으로서 천연 섬유상에 자유 라디칼을 형성시켜 그래프트 중합을 일으킨다[13].

이때, 사용된 단량체의 종류는 acrylic acid[14,15], acrylate[16,17], acrylamide[18], acrylonitrile[19] 등이 알려져 있다. 또한 그래프트 중합은 주로 물 또는 불균일계 용매속에서 이루어지는데 물속에서 중합할 경우 천연 섬유의 비결정성 영역이 팽윤되어 vinyl 단량체가 쉽게 확산 되어 중합이 잘 일어나게 되는 것이다. 이러한 원리로 1940년경부터 셀룰로오스를 미리 오존 산화 또는 염기, 아민 등으로 미리 처리하여 화학적 활성화를 시킨 후 그래프트 중합을 하여 그래프트율을 향상시키는 연구를 여러 학자들이 수행하였다[20].

본 연구에서는 개시제의 종류에 따른 그래프트율을 확인하기 위해 redox 개시제인 CAN을 포함하여 3 종류의 라디칼 개시제를 사용하였다. 그리고 MCC 분말의 표면에 MMA를 그래프팅하고 순수한 MCC 분말과 그래프트 된 MCC 분말을 이용하여 CTA를 matrix로 하는 천연 복합 필름을 제조하고 그 표면 특성 및 기계적 특성을 알아보았다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약

본 실험에 사용된 cellulose는 미국 Sigma사의 입자 크기가 20  $\mu\text{m}$ 인 MCC 분말이다. Redox 개시제로 사용된 ceric ammonium nitrate(CAN)와 두 종류의 라디칼 개시제인 benzoyl peroxide(BPO)와 azobisisobutyronitrile(AIBN)은 미국 Aldrich사의 1급 시약을 재결정하여 사용하였다. MCC 분말의 분산 용매로 일본 Junsei사의 1급 시약인 acetonitrile(AN)을 정제 없이 그대로 사용하였다. 그래프팅에 사용된 단량체인 MMA와 용매인 크로로포름, 메틸

렌클로라이드(DCM), 이소프로판올(IPA) 그리고 메탄올(MeOH)은 각각 국내 대정 화학의 1급 시약을 정제 없이 사용하였다. 복합 필름 제조를 위한 matrix 수지는 일본 Daicel사의 cellulose triacetate(CTA) 분말을 사용하였다.

## 2.2. 그래프팅

환류장치가 설치된 3구 플라스크에 15% water/acetonitrile 35 g을 넣고 질소 기체를 30분간 충분히 bubbling하여 공기를 질소기체로 치환한다. 105°C에서 2시간 이상 건조시킨 MCC 분말 5 g을 첨가하고 MCC의 수산기에 개시제가 접근하기 쉽도록 70°C에서 1시간 동안 활성화시킨다. 그리고 나서 개시제인 CAN 1.206 g을 물 2 g에 완전히 녹여서 첨가하고 남은 15% water/acetonitrile 15 g으로 용기에 남아 있는 CAN을 씻어 넣은 후 5분간 교반한다. CAN을 첨가 하였을 때, 용액은 짙은 황색으로 변한다. 온도를 40°C로 낮추고 dropping funnel을 사용하여 MMA 15.47 g을 서서히 적가 하고 6시간 동안 반응시킨다. 반응이 진행되는 동안 용액의 색은 황색에서 흰색으로 바뀌며, 반응 후 메탄올에 침전시키고 감압 여과하였고 이를 여러 번 반복하여 미 반응물과 개시제를 제거하였다. 그 후 진공건조하여 얻은 생성물을 soxhlet 장치를 사용하여 클로로포름으로 24시간 동안 추출하여 진공 건조시켰다 [21]. 그래프팅율(graft yield, GY, %)과 그래프팅 효율(graft efficiency, GE, %)은 다음과 같은 식에 의하여 산출하였다[6, 22].

$$GY(\%) = [(w_g - w_o)/w_o] \times 100$$

$$GE(\%) = [(w_g - w_o)/w_m] \times 100$$

여기서,  $w_o$ 는 그래프팅 중합 전의 초기 MCC 분말의 무게이고,  $w_g$ 는 그래프팅 중합 후, CF로 추출 후의 MCC 분말의 무게이다. 또한,  $w_m$ 은 그래프팅 중합에 사용된 단량체 MMA의 초기 무게이다.

## 2.3. 복합 필름 제조

CTA 필름은 DCM:MeOH:IPA(8:1:1)인 용액에 8%의 CTA 분말을 녹여 유리판 위에 캐스팅하여 제조하였다. 그리고 25°C에서 충분히 건조시킨 후 60°C 진공 오븐에서 48시간 완전 건조하여 제조하였다. CTA 용액에 복합재료

MCC 또는 MCC-*g*-MMA-8을 CTA의 양에 대해 각각 0, 5, 10, 20, 30%를 넣어 10000 rpm으로 1분간 교반 후 기포를 모두 제거하고 복합 필름을 제작하였다. 인장력 측정을 위한 복합 필름은 ASTM D 638-03에 따라서 type V의 크기로 제작하였다.

## 2.4. 분석기기

MCC 분말의 표면에 MMA를 그래프팅 한 후 표면의 화학적 작용기의 변화를 확인하기 위해서 Shimadzu사의 적외선 분광기(FT-IR 8300)를 사용하였고, 분말 및 필름 시편의 표면 형태를 분석하기 위해 JEOL사의 주사전자현미경(JSM-5610)을 사용하여 Pt 코팅을 한 후 시편을 45°로 tilting하여 측정하였다. 분말 및 필름 시편의 결정화도 분석은 Philips사의 X선 회절 분석기(X'pert NPD PW3040)를 사용하였고, scan step size는 0.02°, scan step time은 0.5 sec의 조건으로 2θ=5°에서 40°까지 측정하였다. 그리고 Instron사의 만능재료시험기(Model 3366)를 사용하여 25°C에서 10 mm/min의 속도로 시편의 인장력을 측정하였다. 필름 표면의 소수화 정도를 확인하기 위한 접촉각을 측정하기 위하여 Kruss사의 접촉각 측정기(DSA-100)를 사용하여 3 μL의 증류수를 떨어뜨려 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 그래프팅 중합체

Table 1에 그래프팅 반응의 조건과 그 결과를 나타내었다. 개시제 CAN을 사용하여 개시제의 함량에 따른 그래프팅 결과를 살펴보면 0.0022 mol의 CAN을 사용하였을 때, 9.3%의 그래프팅율로 가장 높게 나타났고, 일반적인 비닐 단량체의 라디칼 개시제인 BPO와 AIBN을 사용하여 그래프팅 한 결과 모두 3.9%로 매우 낮은 그래프팅율을 나타내었다. 그리고 분산 용매를 THF에서 15% water/acetonitrile로 바꾸었을 때, 45.2%의 그래프팅율을 나타내었으며, 이렇게 얻어진 MMA가 그래프팅된 MCC(MCC-*g*-MMA-8)를 최종 CTA 복합 필름 제조에 사용하였다.

Table 1. Reaction conditions and results of MCC grafted with MMA monomer

| Sample No.           | Solvent                    | Initiator | Initiator (mol) | MMA (mol) | GY(%) | GE(%) |
|----------------------|----------------------------|-----------|-----------------|-----------|-------|-------|
| MCC- <i>g</i> -MMA-1 | THF                        | CAN       | 0.00055         | 0.062     | 3.2   | 2.7   |
| MCC- <i>g</i> -MMA-2 |                            |           | 0.0011          |           | 7.3   | 6.4   |
| MCC- <i>g</i> -MMA-3 |                            |           | 0.0022          |           | 9.3   | 8.1   |
| MCC- <i>g</i> -MMA-4 |                            |           | 0.0044          |           | 5.8   | 5.0   |
| MCC- <i>g</i> -MMA-5 | 15% water/<br>acetonitrile | CAN       | 0.0022          | 0.155     | 22.7  | 7.7   |
| MCC- <i>g</i> -MMA-6 |                            | BPO*      |                 |           | 3.9   | 1.3   |
| MCC- <i>g</i> -MMA-7 |                            | AIBN*     |                 |           | 3.9   | 1.3   |
| MCC- <i>g</i> -MMA-8 |                            | CAN       |                 |           | 45.2  | 26.7  |

\* Reaction conditions : 65°C, 6 h

1차적으로 MMA가 그래프트 된 MCC는 염색이 잘 되는 특성을 지니고 있어서 CAN의 노란 색깔 때문에 옅은 노란색을 띠고 잘 부스러지는 성질을 보였다. CAN을 사용하면 일반적으로 MCC 분말의 C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>의 체인이 끊어져서 2번 탄소 자리(C<sub>2</sub>)에 라디칼이 생기는 것과는 달리 BPO, AIBN의 경우에 MCC 분말의 활성 hydroxy기에서 탈수소화를 일으켜 아래와 같은 그래프팅 메카니즘이 일어난다. 즉, MCC의 활성 hydroxy기에 도입된 라디칼이 MMA의 그래프팅 중합을 개시시키는 macroinitiator 역할을 하게 되는 것이다. 그러나 그래프팅 결과에서 알 수 있듯이 MCC 분말에 vinyl 단량체를 그래프팅 중합시키는데 있어서 BPO 또는 AIBN을 사용하여 그래프팅 시키는 것보다는 redox 개시제인 CAN을 사용하는 것이 더 효율적임을 알 수 있다.

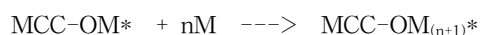
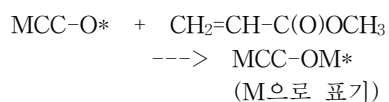
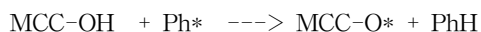
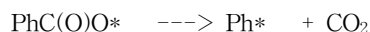


Fig. 1에 나타낸 MCC와 MCC-*g*-MMA-8 분말의 적외선 분광분석 결과를 살펴보면, MCC의 특징적인 peak는 3300 cm<sup>-1</sup> 부근에서 나타나는 OH stretching peak와 1050 cm<sup>-1</sup> 부근에 나타나는 C-O 단일 결합 peak이다(Fig. 1A). 그리고 MMA 그래프팅 후 2800-2970 cm<sup>-1</sup>의 지방족 C-H stretching peak와 1730 cm<sup>-1</sup>에서 두드러지게 나타나는 ester의 C=O peak(Fig. 1B)를 통해서 그래프팅이 되었음을 확인하였다.

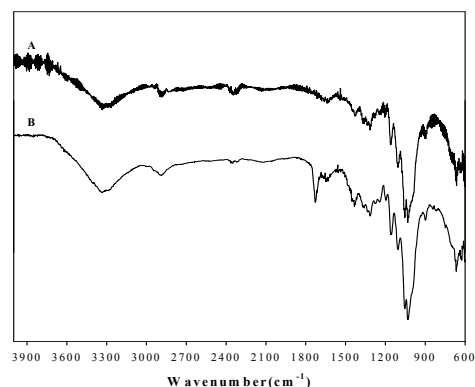


Fig. 1. FT-IR ATR spectra of (A) MCC, and (B) MCC-*g*-MMA-8.

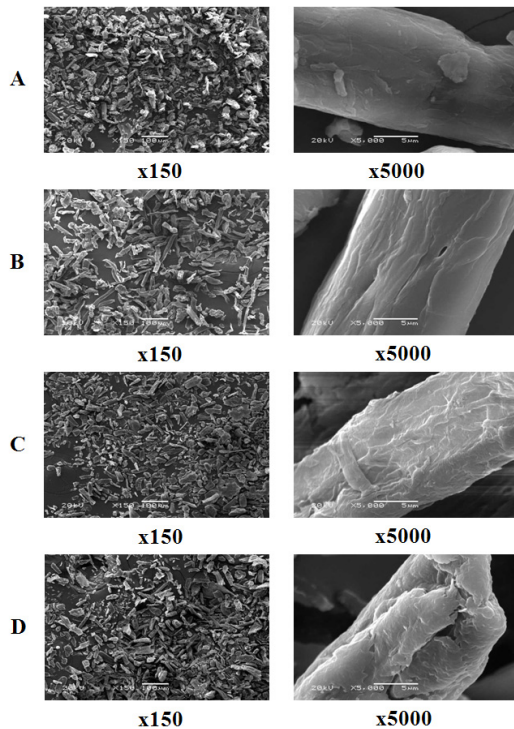


Fig. 2. SEM photographs of MCC powders; (A) MCC, (B) MCC-*g*-MMA-8, (C) treated with only solvent and (D) treated with solvent and CAN initiator.

그리고 MCC(Fig. 2A)와 MCC-*g*-MMA-8 분말(Fig. 2B)의 SEM 사진, vinyl 단량체를 제외한 상태에서 분산 용매와 개시제가 MCC 표면에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 단순히 용매 15% water/acetonitrile에 MCC 분말을 분산시켜 40°C에서 6 시간 동안 교반한 후의 표면 SEM 사진(Fig. 2C)과 분산 용매에 개시제인 CAN을 첨가하여 동일한 조건으로 반응시킨 후의 MCC 표면의 SEM 사진(Fig. 2D)을 나타내었다. 그래프팅 전의 MCC 분말은 섬유 형태로 존재하고 입자 길이가 약 20 ~ 70  $\mu\text{m}$ 이고 20  $\mu\text{m}$  정도의 두께를 보였다. 그래프팅 후에 입자의 길이가 길어져 10 ~ 100  $\mu\text{m}$ 까지 다양한 분포를 보였고 두께는 변화가 없었다. 그리고 5000배 확대하여 분말 표면을 관찰한 결과 그래프팅을 하기전의 MCC 분말에서는 미세한 계단형 층들이 보이지만 그래프팅 후 이러한 층

들이 사라지고 표면이 매우 부드러워진 것을 확인할 수 있었다. 그리고 그래프팅 반응 중에 분산용매와 CAN이 첨가된 산성 용액에서 MCC 분말 및 표면 특성을 알아보면 반응 전후 분말의 크기의 변화는 없었지만 MCC 분말의 표면이 매우 거칠어지는 것을 확인할 수 있었다. 이와 같은 그래프팅 하기 전에 거친 MCC 분말의 표면과 개시제 CAN을 포함한 분산용매에 의해 형성되는 거친 표면이 MMA 그래프팅 과정을 거치면서 코팅이 된 것처럼 부드러워졌다.

Fig. 3에 나타낸 그래프팅 전후의 MCC 분말의 XRD 분석 결과를 살펴보면, MCC와 그래프팅된 MCC-*g*-MMA-8 분말에서 각각  $2\theta = 14 \sim 17$ 사이에서 어깨처럼 폭이 넓은 peak를 나타내었고  $2\theta = 22.5$ 와  $2\theta = 34.5$ 에서 단일 peak가 나타났다. 이는 열처리된 cellulose VI<sub>1</sub>의 전형적인 유형이다[23]. 그리고 MCC 분말은  $2\theta = 22.5$ 와  $2\theta = 34.5$ 에서 각각 544와 159의 값을 나타내었고, 그래프팅된 MCC-*g*-MMA-8 분말에서는  $2\theta = 22.5$ 와  $2\theta = 34.5$ 에서 각각 242, 95의 값을 나타내며 MCC보다 상대적으로 낮은 값을 갖는 것을 확인할 수 있었다. 이는 그래프팅 후 결정화도가 상대적으로 낮아졌다는 것을 말해 준다.

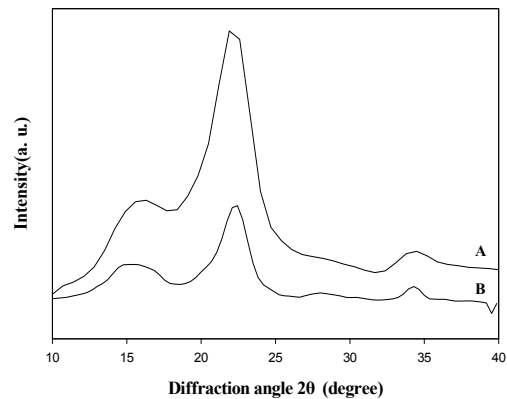


Fig. 3. XRD patterns of (A) MCC, and (B) MCC-*g*-MMA-8.

Fig. 4에 나타는 TGA 곡선에서는 50 ~ 100°C에서 물이 증발하고 250°C에서 분말의 분해가 시작되어 400°C에서 MCC 분말은 77.7%, MCC-*g*-MMA-8 분말은 84.2%의 무게 감소를 보였다. 그래프팅 후 열적안정성이 낮아지는 이

유는 MCC가 가지고 있던 OH 작용기가 PMMA(polymethyl methacrylate) 작용기로 바뀌면서 PMMA에 있는 에스터기가 열에 취약하여 먼저 분해되기 때문이다.

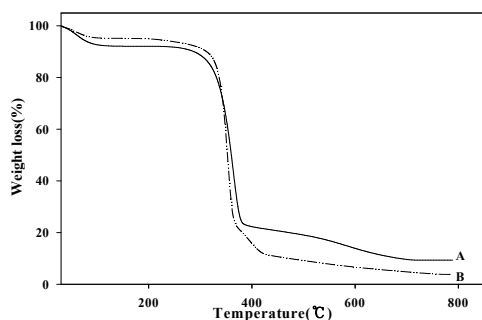


Fig. 4. TGA curves of (A) MCC, and (B) MCC-*g*-MMA-8.

### 3.2. CTA 복합필름

CTA 복합필름에 MCC 분말과 MCC-*g*-MMA-8 분말을 분산 시킨 복합 필름의 SEM 사진 결과를 Fig. 5와 Fig. 6에 각각 나타내었다. MCC 분말을 분산시켰을 때, 매우 고르게 분산 되는 것을 확인할 수 있지만 MCC-*g*-MMA-8 분말을 분산시켰을 때는 분말 입자의 크기가 MCC보다 크고 길어 분말끼리 엉킴 현상을 보이는 것을 확인할 수 있었다.

그리고 Fig. 7에 MCC 분말을 복합화한 CTA 필름의 접촉각을 나타내었으며, Fig. 8에는 MCC-*g*-MMA-8 분말을 복합화한 CTA 필름의 접촉각을 나타내었다. CTA 필름은 58.2°를 나타내었고 5% MCC 분말을 첨가하였을 때, 가장 높은 73.8°를 나타내었다. 이후 분말의 첨가량에 관계없이 65.1°에서 67.6°의 균일한 값을 보였다. MCC-*g*-MMA-8 분말을 첨가하였을 때는 첨가된 분말의 양이 증가할수록 그 접촉각도 증가하였다. 이는 그래프팅된 MCC의 양이 늘어남에 따라서 복합필름의 표면이 소수화 되는 경향을 보여준다.

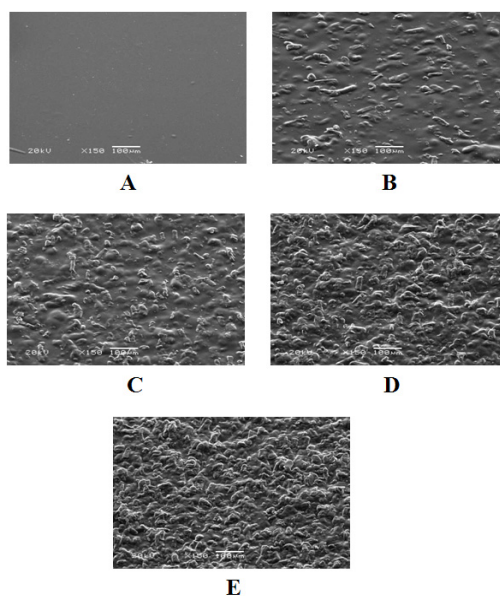


Fig. 5. SEM photographs of CTA composite films reinforced with MCC powder; (A) 0%, (B) 5%, (C) 10%, (D) 20%, and (E) 30%.

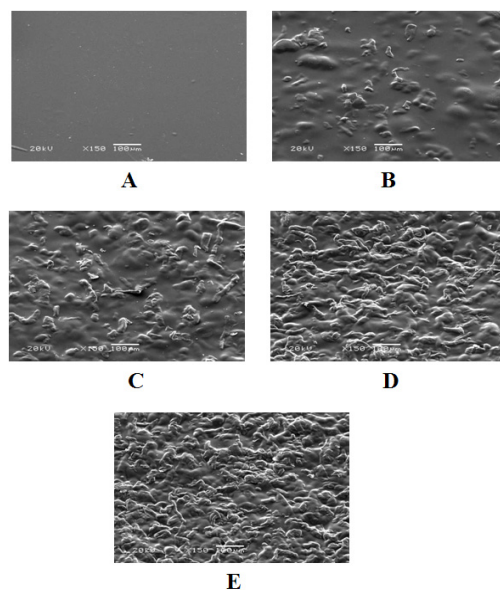


Fig. 6. SEM photographs of CTA composite films reinforced with MCC-*g*-MMA-8 powder; (A) 0%, (B) 5%, (C) 10%, (D) 20%, and (E) 30%.



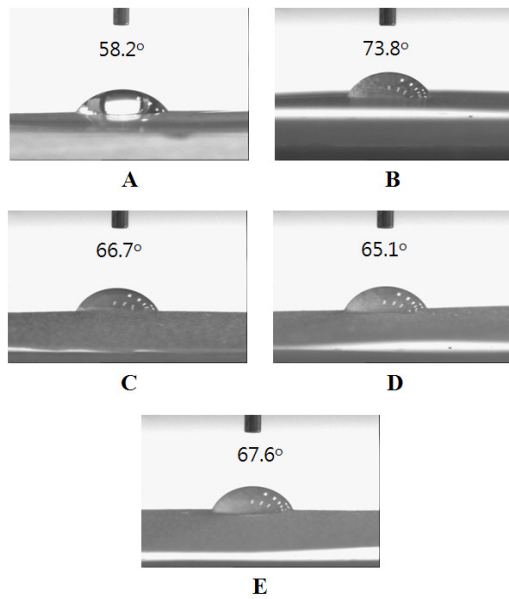


Fig. 7. Contact angles of CTA composite films reinforced with MCC powder; (A) 0%, (B) 5%, (C) 10%, (D) 20%, and (E) 30%.

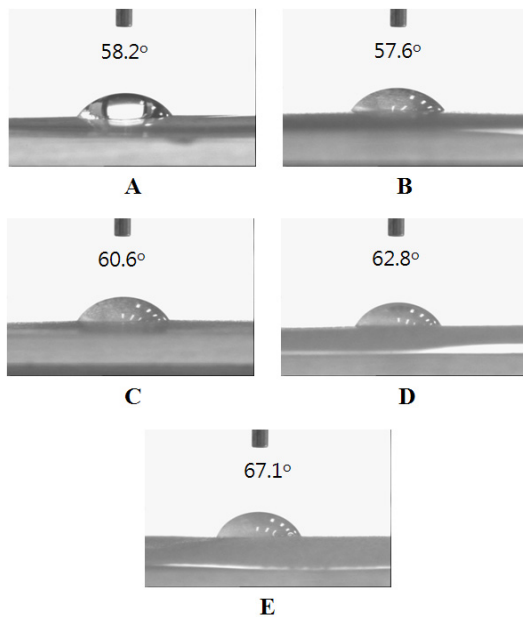


Fig. 8. Contact angles of CTA composite films reinforced with MCC-*g*-MMA-8 powder; (A) 0%, (B) 5%, (C) 10%, (D) 20%, and (E) 30%.

Fig. 9에는 CTA 필름(Fig. 9A), 5% MCC 분말로 복합화한 CTA 필름(Fig. 9B)과 MCC-*g*-MMA-8 분말로 복합화한 CTA 필름(Fig. 9C)의 XRD 유형을 나타내었다. 일반적으로 CTA 분말은  $2\theta = 5 \sim 15$ 에서 3개의 특징적인 peak들이 나타나지만 제조된 CTA 필름에서는  $2\theta = 9.5$ 에서 하나의 peak만 나타난다 [24]. 그리고 CTA 필름은  $2\theta = 9.5$ 와  $2\theta = 17.5$   $\theta$ 에서 각각 274와 275 값을 나타내었다. MCC를 복합화 한 CTA 필름에서는  $2\theta = 9.5$ ,  $2\theta = 16.8$ 에서 각각 304와 318의 값을 나타내는 CTA 필름의 peak이 나타났고  $2\theta = 22.4$ 에서 305의 값을 가지는 MCC 분말의 특징 peak가 새로 나타났다. 또한 MCC-*g*-MMA-8 분말을 복합화한 CTA 필름에서는 각각  $2\theta = 9.5$ 와  $2\theta = 16.8$ 에서 각각 286과 263의 값을 가지는 peak가 나타나고 MCC 분말을 복합화한 CTA 필름에서 나타난  $2\theta = 22.4$ 에서 peak가 사라진 것을 확인할 수 있었다.

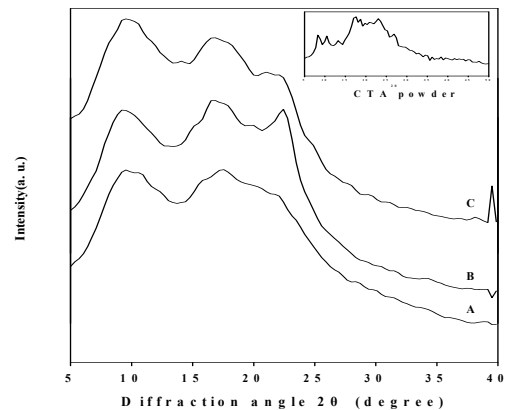


Fig. 9. XRD patterns of CTA films reinforced with MCC and MCC-*g*-MMA powder; (A) 0%, (B) 5% MCC, and (C) 5% MCC-*g*-MMA-8.

Fig. 10에 MCC 및 MCC-*g*-MMA-8 분말 함량에 따른 CTA 복합 필름의 인장강도를 나타내었고 Fig. 11에는 분말 함량에 따른 CTA 복합 필름의 elongation(%)을 나타내었다. CTA 복합 필름의 인장강도는 82.3 MPa이고 MCC 분말을 첨가하였을 때, 인장강도는 낮아지는 경향을 보였다. 하지만 그래프팅 된 MCC를 5% 첨가하였을 때, 복합 필름의 인장강도는 97.2 MPa로 증가하였고 10% 이상 첨가하였을 때,

MCC 분말을 첨가한 복합 필름처럼 인장강도가 감소하였다. Elongation은 MCC 분말을 첨가하였을 때는 감소하는 경향을 보였고 MCC-*g*-MMA-8 분말을 첨가하였을 때, 5%까지는 증가하다가 이후로 감소하는 경향을 나타내었다.

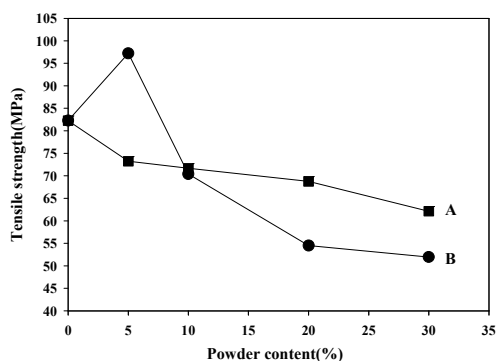


Fig. 10. Tensile strengths of CTA composite films reinforced with (A) MCC, and (B) MCC-*g*-MMA-8 powder.

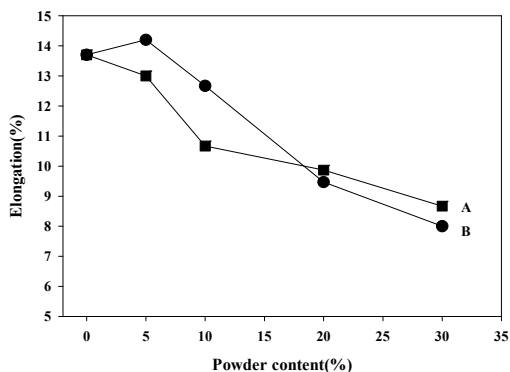


Fig. 11. Elongations of CTA composite films reinforced with (A) MCC, and (B) MCC-*g*-MMA-8 powder.

MCC 및 MCC-*g*-MMA-8의 분말 함량에 따른 CTA 복합필름의 수분흡수율을 측정하여 Fig. 12에 나타내었다. 수분 흡수율은 온도 30°C와 습도 90%의 조건에서 48 시간 동안 방치하여 무게를 측정하고 110°C에서 6시간 동안 건조한 후 무게 변화를 측정하였다. MCC 분말을 첨가하였을 때는 MCC 분말의 첨가량과는 상관없이 수분흡수율이 14 ~ 15%로 균일하였고 MCC-*g*-MMA-8 분말을 10%까지 첨가하였

을 때는 MCC를 첨가한 복합 필름과 비슷한 경향을 보이다가 30%이상을 첨가하였을 때는 17.5%까지 증가하였다. 그리고 MCC와 MCC-*g*-MMA-8 분말을 각각 5, 10% 첨가하였을 때는 MCC를 첨가한 복합필름의 수분흡수율이 더 높았지만 분말의 첨가량이 증가할수록 MCC-*g*-MMA-8 분말을 첨가한 복합필름의 수분흡수율이 높아졌다. 이러한 현상은 그래프팅된 MCC의 결정영역이 파괴되어 오히려 MCC 보다 수분을 흡수하는 능력이 커졌기 때문으로 판단된다. 다시 말하면, 복합필름의 흡수율에 영향을 미치는 인자는 친수성-친유성의 화학 결합 구조 보다는 cellulose의 결정 영역의 크기라고 판단된다.

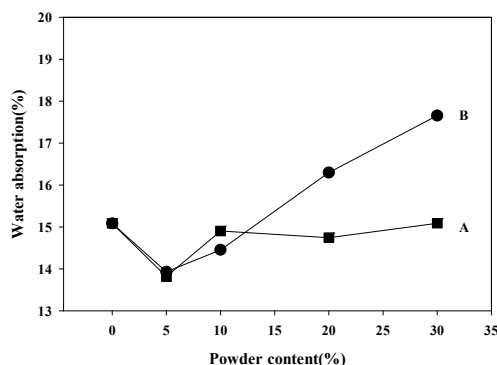


Fig. 12. Water absorptions of CTA composite films reinforced with (A) MCC, and (B) MCC-*g*-MMA-8.

#### 4. 결론

- 1) 개시제 BPO와 AIBN을 사용하여 그래프팅 한 결과 모두 3.9%로 매우 낮은 그래프팅율을 보였지만 redox 개시제인 CAN을 사용하였을 때 22.7%의 그래프팅율을 나타내었다. 그리고 분산 용매로 15% water/acetonitrile을 사용했을 경우, 가장 높은 45.2%의 그래프팅 수율을 나타내었다.
- 2) 적외선 분광분석 결과인  $1730\text{ cm}^{-1}$  에서 나타나는 ester의 C=O 이중결합 peak를 통해서 그래프팅 여부를 확인하였고 그래프팅 후 MCC 분말의 표면이 코팅된 것처럼 부드러워졌다. XRD 분석 결과 그래프



- 팅 후 MCC의 결정화도가 낮아졌고, 열적 성질도 MMA의 그래프팅으로 인해 낮아졌다.
- 3) CTA 복합 필름에 MCC 분말이 입자가 길고 큰 MCC-g-MMA-8 분말보다 더욱 고르게 분산 되었다. 그리고 복합 필름의 XRD 분석 결과 MCC 분말이 첨가 되었을 때,  $2\theta = 22.4$ 에서 특정 peak가 두드러지게 나타났다.
  - 4) CTA 복합 필름에 MCC 분말을 첨가하였을 때, 첨가량이 증가될수록 인장강도는 감소하였다. 하지만 MCC-g-MMA-8 분말을 5% 첨가하였을 때, 인장강도가 97.2 MPa로 82.3 MPa인 CTA 필름의 인장강도보다 증가하였고 10% 이상 첨가하였을 때는 MCC 분말을 첨가한 것처럼 감소하였다. 따라서 충전재가 아닌 보강재로서의 역할을 하기 위한 MCC-g-MMA-8 분말의 최적 함량은 5%이다.
  - 5) 복합필름의 흡수율에 영향을 미치는 인자는 친수성-친유성의 화학결합 구조 보다는 cellulose의 결정 영역의 크기라고 판단된다.

### 참고문헌

1. A. P. Mathew, K. Oksman, and M. Sain, Mechanical properties of biodegradable composites from poly lactic acid(PLA) and microcrystalline cellulose(MCC), *J. Appl. Polym. Sci.*, **97**, 2014 (2005).
2. J. P. Borges, M. H. Godinho, and A. F. Martins, Tensile properties of cellulose fiber reinforced hydroxypropylcellulose films, *Polym. Compos.*, **25**, 102 (2004).
3. S. Edge, D. F. Steele, A. Chen, M. J. Tobby, and J. H. Staniforth, The mechanical properties of compacts of microcrystalline cellulose and silicified microcrystalline cellulose, *J. Pharm.*, **200**, 67 (2000).
4. X. Ma, P. R. Chang, and J. Yu, Properties of biodegradable thermoplastic pea starch/carboxymethyl cellulose and pea starch/microcrystalline cellulose composites, *Carbohydr. Polym.*, **72**, 369 (2008).
5. K. H. Guruprasad, and G. M. Shashidhara, Grafting, blending, and biodegradability and cellulose acetate, *J. Appl. Polym. Sci.*, **91**, 1716 (2004).
6. P. F. Remp and P. J. Lutz, In *Comprehensive Polymer Science*, G. D. Eastmond, A. Redwith, R. Russo, and P. Sigwalt Eds, Vol. 6, Chap. 12, Pergamon press, Oxford, England(1989).
7. K. Tanaka, T. Igarashi, and T. Sakurai, Radical copolymerization of diarylnitron derivatives having a polymerizable group with methyl methacrylate, *Macromolecules*, **37**, 5482 (2004).
8. R. Kh. Yumagulova, S. V. Kolesov, and Y. B. Monakov, Radical copolymerization of methyl methacrylate and styrene in the presence of metallocenes, *Russ. J. Appl. Chem.*, **78**, 291 (2005).
9. P. Ghosh, S. Biswa, and C. Datta, Modification of jute fibre through vinyl grafting aimed at improved rot resistance and dyeability, *J. Mater. Sci.*, **24**, 205 (1989).
10. H. F. Naguib, Chemically induced graft copolymerization of itaconic acid onto sisal fibers, *J. Polym. Resear.*, **9**, 207 (2002).
11. T. M. Don, Y. R. Chen, and W. Y. Chiu, The synthesis of chitin-g-Poly(vinyl acetate) copolymers with a redox initiator, *J. Polym. Resear.*, **9**, 257 (2002).
12. F. E. Okieimen, and D. E. Ogbefun, Graft copolymerization of modified cellulose, grafting of acrylonitrile, and methyl methacrylate on carboxy methyl cellulose, *J. Appl. Polym. Sci.*, **59**, 981 (1996).
13. J. M. Joshi, and V. K. Sinha, Ceric ammonium nitrate induced grafting of polyacrylamide onto carboxymethyl chitosan, *Carbohydr. Polym.*, **67**, 427 (2007).
14. G. Gurdag, G. Guclu, and S. Ozgumus, Graft copolymerization of acrylic acid onto

- cellulose: Effects of pretreatments and crosslinking agent, *J. Appl. Polym. Sci.*, **80**, 2267 (2001).
15. M. Pulat, and C. Isakoco, Chemically induced graft copolymerization of vinyl monomers onto cotton fibers, *J. Appl. Polym. Sci.*, **100**, 2343 (2006).
  16. M. I. H. Mondal, and M. M. Hoque, Effect of grafting methacrylate monomers onto jute constituents with a potassium persulfate initiator catalyzed by Fe(II), *J. Appl. Polym. Sci.*, **103**, 2369 (2007).
  17. C. N. Saikia, and F. Ali, Graft copolymerization of methylmethacrylate onto high  $\alpha$ -cellulose pulp extracted from Hibiscus sabdariffa and Gmelina arborea, *Bioresour. Technol.*, **68**, 165 (1999).
  18. P. Ghosh, D. Dev, and A. K. Samanta, Graft copolymerization of acrylamide on cotton cellulose in a limited aqueous system following pretreatment technique, *J. Appl. Polym. Sci.*, **58**, 1727 (1995).
  19. K. C. Gupta, and S. sahuo, Graft copolymerization of acrylonitrile and ethyl methacrylate comonomers on cellulose using ceric ions, *Biomacromolecules*, **2**, 239 (2001).
  20. M. I. H. Mondal, Y. Uraki, M. Ubukata, and K. Itoyama, Graft polymerization of vinyl monomers onto cotton fibres pretreated with amines, *Cellulose*, **15**, 581 (2008).
  21. H. S. Bae, A study on the graft polymerization onto cellulose fiber using tetravalent cerium, *Kor. Hom. Econom. Associa.*, **30**, 1 (1992).
  22. B. Sikdar, R. K. Basak, and B. C. Mitra, Studies on graft copolymerization of acrylonitrile onto jute fiber with permanganate ion initiation system in presence of air, **55**, 1673 (1995).
  23. P. Zugenmaier, "Crystalline cellulose and derivatives: Characterization and structures", Chap. 5, Springer series in wood science, Germany(2008).
  24. P. Zugenmaier, "Crystalline cellulose and derivatives: Characterization and structures", Chap. 6, Springer series in wood science, Germany(2008).