

나노셀룰로오스-LDPE 복합체의 제조에 있어서 상용성에 대한 연구

조은형, 김영호*

국립한경대학교 화학공학과
17579 경기도 안성시 중앙로 327

(2021년 4월 21일 접수; 2021년 5월 13일 수정본 접수; 2021년 5월 18일 채택)

A Study on the Compatibility of Nanocellulose-LDPE Composite

Eun Hyeong Cho¹, and Young Ho Kim*

Department of Chemical Engineering, Hankyong National University
327 Jungang-ro, Anseong-si, Gyeonggi-do 17579, Republic of Korea

(Received for review April 21, 2021; Revision received May 13, 2021; Accepted May 18, 2021)

요 약

국제정치와 세계경제의 이슈가 되고 있는 ‘탄소중립’에 대한 선언이 전 세계적으로 이어지면서, 석유 기반 고분자를 생분해가 가능한 천연고분자로의 대체 연구가 활발히 진행되고 있다. 본 연구에서는 천연고분자 중에서도 세계에서 가장 많은 양을 차지하고 있는 나노셀룰로오스를 대체재로 제안하였다. 실란커플링제인 Glycidoxypropyl Trimethoxysilane (GPTMS)를 이용한 결정형 나노셀룰로오스의 표면작용기개질반응으로 하이브리드 나노셀룰로오스(hybrid nanocellulose, HNC)를 제조하였고, 저밀도폴리에틸렌(low density polyethylene, LDPE)과 함께 필름을 형성하였다. 친수성인 결정형나노셀룰로오스의 표면작용기개질반응을 확인하기 위해 소수성으로 바뀌는 것을 푸리에 변환 적외선 분광분석(fourier transform infrared spectrophotometer, FT-IR)과 친수/친유화도를 측정하였으며, 하이브리드 나노셀룰로오스를 적용한 고분자 복합체의 물성 확인을 위해 친수/친유화도, 인장강도, 투명도를 확인하였다. 석유기반 고분자와의 상용성은 pH 14에서 반응한 HNC가 LDPE 대비 1 wt%일 때, 인장강도와 투명도가 가장 우수하며, 결과적으로 실란커플링제를 이용한 나노셀룰로오스의 표면작용기개질이 가능하고 석유 기반 고분자와의 높은 상용성으로 인해 탄소중립을 위한 화석연료의 사용량을 줄일 수 있을 것으로 기대된다.

주제어 : 탄소중립, 나노셀룰로오스, 표면개질, 상용성, 고분자복합체

Abstract : As declarations of carbon neutrality are spreading throughout the world, much research is being conducted on biodegradable polymers. In this study, nanocellulose, which comprises the largest amount of natural polymer currently available in the world, was proposed as a substitute for non-biodegradable polymers. We chose to modify the surface functional group of crystalline nanocellulose using glycidoxypropyl trimethoxysilane (GPTMS), which is a silane coupling agent, and the product was then used to form a film with low density polyethylene (LDPE). We then conducted measurements using a Fourier transform infrared spectrophotometer (FT-IR) in addition to measuring hydrophilic/lipophilicity of the surface functional group modification of crystalline nanocellulose as well as that of a polymer composite using the hybrid nanocellulose (H-NC). For compatibility with petroleum-based polymers, the best tensile strength and transparency was found when the H-NC was reacted at pH 14 and 1 wt% compared with LDPE. From the test results, we found that it is possible to modify the surface functional groups of nanocellulose using a silane coupling agent. In addition, the high compatibility of nanocellulose with petroleum-based polymers is expected to help in reaching carbon neutrality by reducing the use of fossil fuels.

Keywords : Carbon neutrality, Nanocellulose, Surface modification, Compatibility, Polymer composite

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ynhkim@hknu.ac.kr; Tel: +82-31-670-5205; Fax: +82-31-677-3127

doi: 10.7464/ksct.2021.27.2.124 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

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.

1. 서 론

국가, 기업, 개인 등 경제주체가 배출한 탄소의 양만큼 흡수하여 배출량을 '0'으로 만드는 의미인 '탄소중립'에 대해 전 세계적으로 탄소를 반드시 줄이겠다는 의지 표현이 이어지고 있으며 국제정치와 세계경제의 이슈가 되고 있다. '탄소중립'의 대안에 있어서 혁신적인 신기술이 나오지 않는 이상 흡수 양보다는 배출량을 줄이고, 재생에너지로의 대체가 이루어져야 탄소 중립이 가능하다고 보고되었다[1]. 우리가 흔히 사용하는 플라스틱도 생분해성이 낮은 석유 기반 고분자이며, 무분별한 사용으로 환경문제를 야기한다[2-3]. 이는 제품의 제조만으로도 탄소의 배출량을 늘리는 '탄소중립'의 반대 방향성을 나타낸다. 환경 문제가 대두되면서 천연고분자로의 대체 연구가 활발히 진행되고 있으며, 환경 친화적이며, 지속 가능한 소재에 대한 요구가 증대되고 있다[4].

석유 기반의 고분자를 대체하기 위한 대표적인 천연고분자의 하나인 셀룰로오스는 재생 가능하고 생분해성이 좋으며 천연고분자 중에서도 세계에서 가장 많은 양을 차지하고 있다[5-6]. 결정질 부분과 무정질 부분으로 구성되어 있는 셀룰로오스는 각 가닥 사이에 존재하는 수산기의 수소결합으로 인해 높은 강도를 갖고 있다[7]. 셀룰로오스섬유와 석유기반의 고분자 소재의 비교되는 특성들로 인해 과학계와 더불어 산업계에서 활발한 연구가 이루어지고 있으며, 셀룰로오스섬유의 나노화 연구는 셀룰로오스의 활용범위를 넓혀주는 주요 연구가 되었다[8-11].

나노셀룰로오스는 생산하는 방법에 따라 불리는 이름이 달라지며, 기계적 처리, 화학적 처리, 미생물을 이용한 생물학적 처리 등 여러 가지 방법들을 복합적으로 사용하여 나노셀룰로오스를 형성하기도 한다[12-13]. 각각의 방법으로 만들어진 나노셀룰로오스 섬유(cellulose nanofibrils, CNF)를 이용하여 강한 산으로 인한 가수분해를 진행하면 무정질 부분이 녹아 결정질 부분만 존재하여 실타 형태를 보이며 상대적으로 높은 기계적 강도와 가벼운 무게, 그리고 높은 표면적이 특징이다. 이는 결

정형 나노 셀룰로오스(cellulose nanocrystals, CNC)로 표현된다[12-15].

Figure 1을 보면, 실란커플링제를 이용하여 표면개질화를 위해 반응 조건으로 pH를 조절할 경우, pH가 산성일 때에는 나노입자와 커플링제의 사이가 균일하지만 결합력은 약한 상태로 개질이 되며 흡착반응을 한다. 반대로 염기성일 경우에는 나노입자의 한쪽으로부터 표면개질이 진행되지만 축합반응으로 강하게 결합이 된다. 실란커플링제를 이용한 나노셀룰로오스 표면 작용기 개질화 반응에서 나노셀룰로오스의 히드록시기와 커플링제의 히드록시기 사이의 반응은 pH의 영향이 클 것이라고 예상된다.

나노셀룰로오스를 활용한 필름은 나노셀룰로오스로 인한 우수한 기계적 특성들로 인해 다양한 화합물질에서 보강재로 활용된다[8,11]. 나노셀룰로오스는 천연고분자로 생분해성이 뛰어나며, 표면 작용기를 이용한 개질이 원활한 소재이다[16]. 나노셀룰로오스는 친수성 작용기인 히드록시기(-OH)를 가지고 있기 때문에, 다양한 고분자 화합물질에서 활용되기 위해서는 나노셀룰로오스의 표면작용기개질 과정이 필요하며, 표면작용기개질이 원활하게 이루어지면 나노셀룰로오스를 활용한 필름의 기계적 강도도 향상된다[17].

본 연구에서는 실란커플링제를 이용하여 결정형 나노셀룰로오스의 표면작용기와의 결합을 이루고자 하며, 실란커플링제를 이용하여 나노셀룰로오스의 표면작용기를 개질한 시료를 하이브리드 나노셀룰로오스(hybrid nanocellulose, HNC)로 명명하였다. 또한, 하이브리드 나노셀룰로오스를 이용하여 저밀도폴리에틸렌(low density polyethylene, LDPE)과 고분자 복합체를 형성하였다. 하이브리드 나노셀룰로오스의 반응유무를 확인하기 위해, 친수성인 나노셀룰로오스가 소수성으로 바뀌는 것을 푸리에 변환 적외선 분광분석(fourier transform infrared spectrophotometer, FT-IR)과 친수/친유화도를 측정하였으며, 하이브리드 나노셀룰로오스를 적용한 고분자 복합체의 물성은 친수/친유화도, 인장강도, 투명도로 확인하였다. 결과적으로 고분자 복합체에서 하이브리드 나노셀룰로오스의 상용성

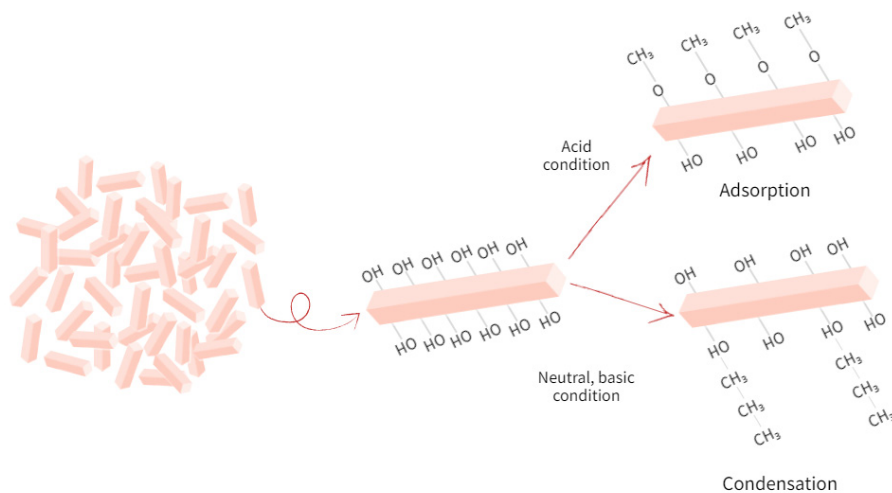


Figure 1. The mechanism of the surface modification by silane coupling agent.

을 확인함으로써 고분자 복합체 성능을 연구하고자 한다.

2. 실험방법

2.1. 실험재료

나노셀룰로오스섬유(CNF)의 제조를 위하여 표백크라프트펄프(bleached kraft pulp)를 사용하였고, 나노셀룰로오스 섬유의 제조는 화학적 방법을 응용하였으며, 사용한 2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy (TEMPO, Sigma Aldrich, 98%), NaBr (Samchun chemical, 99%)와 NaClO (Samchun chemical, 10-15%), NaOH (Samchun chemical, 98%)는 별도의 정제과정이 없이 실험하였으며, 결정형 나노셀룰로오스(CNC)는 인산(Samchun chemical, 80%)로 형성하였다. 또한, 고분자와의 상용성을 알기 위하여 나노셀룰로오스의 표면개질을 하였으며, 이를 위하여 Glycidoxypropyl Trimethoxysilane (GPTMS, Sigma Aldrich, 98%)와 증류수와 anhydrous ethyl alcohol (Samchun chemical, 100%)를 이용하였고, 모든 반응 단계에서 pH 조절은 NaOH와 HCl (Samchun chemical, 38%)를 사용하였다. 고분자 용액은 LDPE (M.W. 200,000 ~ 300,000)와 xylene (Samchun chemical, 98%)으로 제조하였다.

2.2. 결정형 나노셀룰로오스(CNC)의 제조

결정형 나노셀룰로오스(CNC)는 나노셀룰로오스섬유(CNF)를 제조한 후 이를 이용하여 산처리를 하였다[18]. 일정한 양의 표백크라프트펄프를 TEMPO catalyst, NaBr, NaClO로 CNF를 제조하였고, 그 방법은 증류수 100 g에 TEMPO catalyst (0.02 g), NaBr (0.1 g)을 녹인 후, 1 g의 표백크라프트펄프를 첨가하였다. 펄프의 분산을 확인한 후 만들어진 용액에 NaClO (3 g)을 첨가하였으며, pH는 10으로 일정하게 맞춰주었으며, 상온에서 진행하였다. 제조된 CNF를 에탄올과 증류수로 세척하였

으며, 이를 이용하여 6.5 M의 인산으로 결정형 나노셀룰로오스(CNC)를 제조하였다. 이때 반응 온도는 60 °C이고, 2 h 동안 진행하였다. 반응을 마친 CNC는 증류수와 에탄올로 중성의 pH가 될 때까지 세척하였다.

2.3. 결정형나노셀룰로오스(CNC)의 표면작용기개질

친유성인 석유 기반의 고분자와 높은 상용성을 위해서 친수성인 나노셀룰로오스의 표면작용기개질이 필요하다. 실란커플링제인 GPTMS를 가수분해하여 하이브리드 나노셀룰로오스를 제조하였다. 무수에틸알코올과 증류수를 20:80 (v/v)으로 용매를 형성하여, GPTMS의 가수분해(hydrolysis)를 진행하였으며, 1 wt%의 GPTMS용액을 제조하였다. CNC와 GPTMS용액의 반응 pH는 1, 4, 7, 10, 14로 조절하였으며, 상온에서 8 h 반응 후 80 °C에서 curing을 진행하였다. 전체적인 실험 방법을 Figure 2에 표현하였다.

2.4. 하이브리드 나노셀룰로오스(HNC)의 분석

2.4.1. 푸리에 변환 적외선 분광분석(FT-IR)

결정형 나노셀룰로오스와 하이브리드 나노셀룰로오스의 표면작용기개질을 알아보기 위해 Bruker사의 Bruker IFS-66/S 모델을 사용하여, 푸리에 변환 적외선 분광분석(fourier transform infrared spectrophotometer, FT-IR)을 진행하였다. 모든 시료는 분말로 만들었으며, 4000 ~ 500 cm⁻¹범위를 상온에서 흡광도를 측정하였다.

2.4.2. 친수/친유화도 분석

결정형나노셀룰로오스의 표면작용기개질을 진행한 하이브리드 나노셀룰로오스의 표면작용기에 따른 친수/친유화도를 알아보기 위해 모든 시료는 분말 상태로 만들었으며, 사용한 기계는

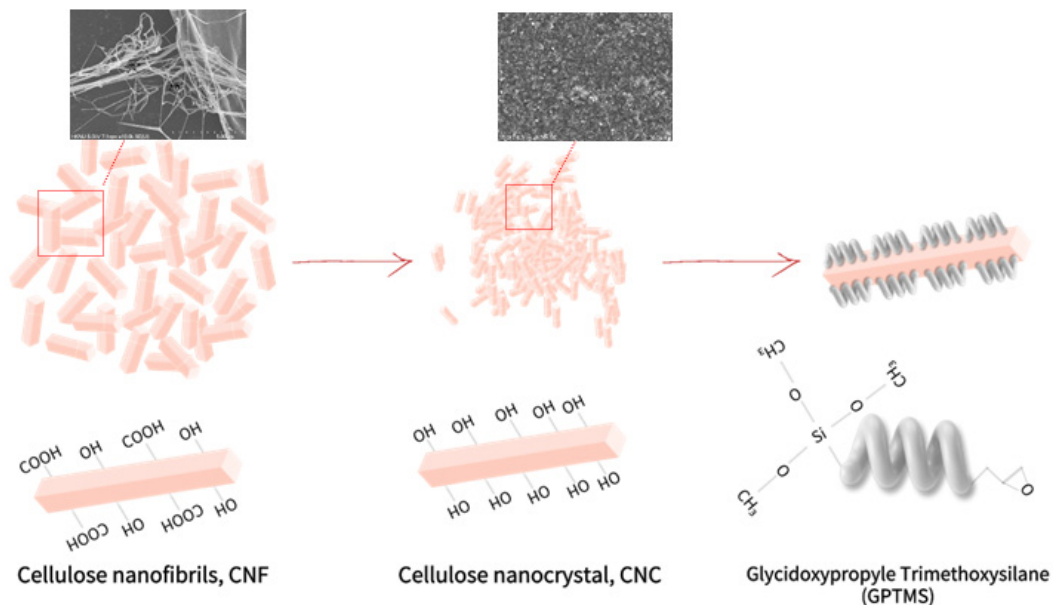


Figure 2. The surface modification process of nanocellulose with silane coupling agent (GPTMS).

Figure 3에 표현하였고, Washburn method를 이용하였다.

2.5. 하이브리드 나노셀룰로오스(HNC)와 고분자 복합체 제조

결정형 나노셀룰로오스를 실란커플링제를 이용하여 하이브리드 나노셀룰로오스(HNC)를 제조하였다. HNC와 고분자와의 블렌딩(blending)을 위해 고분자를 용매에 녹여주었다. LDPE는 자일렌(xylene)에 20 wt%로 약 60 °C에서 녹였으며, 표면개질을 진행한 나노셀룰로오스와 LDPE로 형성한 필름은 나노셀룰로오스의 농도를 0, 1, 3, 5 wt%로 알루미늄 판에 캐스팅(casting)하였다.

2.6. 하이브리드 나노셀룰로오스(HNC)와 고분자 복합필름의 분석

2.6.1. 복합 필름의 친수/친유화도

하이브리드 나노셀룰로오스(HNC)를 0, 1, 3, 5 wt%로 LDPE 용액에 첨가하여 하이브리드 나노셀룰로오스 고분자 복합체를 제조하였고 이를 이용하여 알루미늄 판에 캐스팅하여 필름을 제조하였다. 복합체 필름의 친수/친유화도를 측정하기 위하여 SEO사의 Phoenix300 모델을 사용하여 필름의 수접촉각을 측정하였다.

2.6.2. 복합 필름의 인장강도

하이브리드 나노셀룰로오스(HNC)를 0, 1, 3, 5 wt%로 LDPE에 첨가하여 복합 필름을 제조하였으며, 인장강도를 측정하기 위해서 만능재료시험기(universal testing machine, UTM)를 사용하였고, 정적시험으로 시료의 한쪽 끝을 고정시키고 다른 고정된 끝을 일정한 신장 속도로 잡아당겨 측정하였다.

2.6.3. 복합 필름의 투명도

하이브리드 나노셀룰로오스(HNC)를 0, 1, 3, 5 wt%로 LDPE에 첨가하여 복합 필름을 제조하였으며, 각각의 시료를 글씨 위에 두고 투명도를 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 나노셀룰로오스의 표면작용기개질 결과

3.1.1. 푸리에 변환 적외선 분광분석

다음은 결정형 나노셀룰로오스(CNC)를 기준으로 실란커플링제에 의한 표면 작용기의 변화를 푸리에 변환 적외선 분광분석(FT-IR)로 알아보았다. Figure 3에 분석결과를 보였으며, 표면 작용기개질을 하지 않은 순수한 나노셀룰로오스는 3,400 cm⁻¹에서 히드록시기(-OH)작용기가 존재하였고, 2,903 cm⁻¹에서는 메틸기(-CH)와 1,350~1,150 cm⁻¹에서는 (C-OH), (C-H)와 (C-H)가 존재함을 알 수 있다[19,20]. 특히, 2,957 cm⁻¹과 2,896 cm⁻¹의 피크는 셀룰로오스와 하이브리드 셀룰로오스(HNC)의 공통적인 특징으로 C-H의 진동에 의해 (-CH₃)와 (-CH₂)나타나는 것으로 판단된다. 이와 비교하여 GPTMS로 표면작용기개질을 진행한 하이브리드 나노셀룰로오스(HNC)의 경우에는 전형적

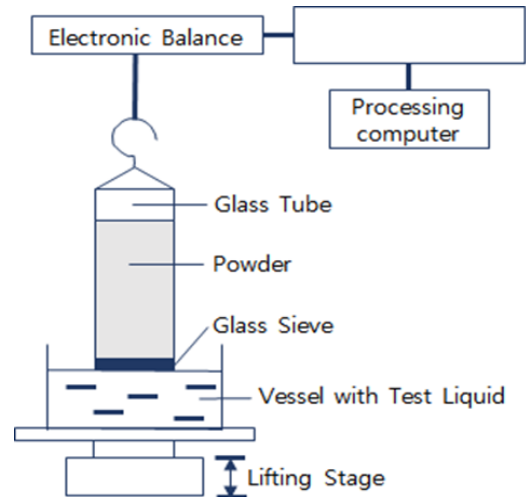


Figure 3. Schematic of absorber device.

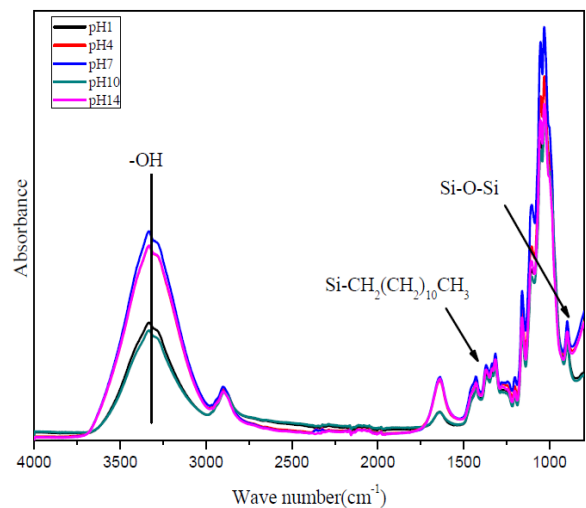


Figure 4. FT-IR spectrum of HNC (GPTMS) with pH control.

인 실리카의 작용기인 Si-O-Si와 Si-O-C를 확인할 수 있고, 이는 450 cm⁻¹, 800 cm⁻¹과 1,100 cm⁻¹에서 나타났으며, 이 파장의 피크들은 나노셀룰로오스가 표면작용기개질이 진행되어 실란커플링제와의 결합을 나타낸다[21-24]. 또한, 1,300 cm⁻¹에서 보이는 -Si-CH₂(CH₂)₁₀CH₃의 피크도 실란커플링제와 나노셀룰로오스 사이의 결합이 이루어졌다고 볼 수 있다[24-25]. 강하게 나타나는 새로운 피크들의 생성은 실란커플링제인 GPTMS와 나노셀룰로오스와의 결합을 알 수 있으며, 나노셀룰로오스의 표면작용기에 의해 GPTMS가 결합이 되었다는 것으로 예상할 수 있다.

3.1.2. 나노셀룰로오스의 친수/친유화도

Figure 5는 하이브리드 나노셀룰로오스(HNC)의 친수/친유화도를 알아보기 위해 Washburn method를 이용하였다. 친수/친유성을 알아보기 위해 증류수를 흡수하는 정도를 비교하였으며, Figure 5(a)는 반응 pH 1, 7, 14에 대해 전반적인 흡수 그래프이며, Figure 5(b)는 pH 1과 pH 14의 흡수를 나타낸다.

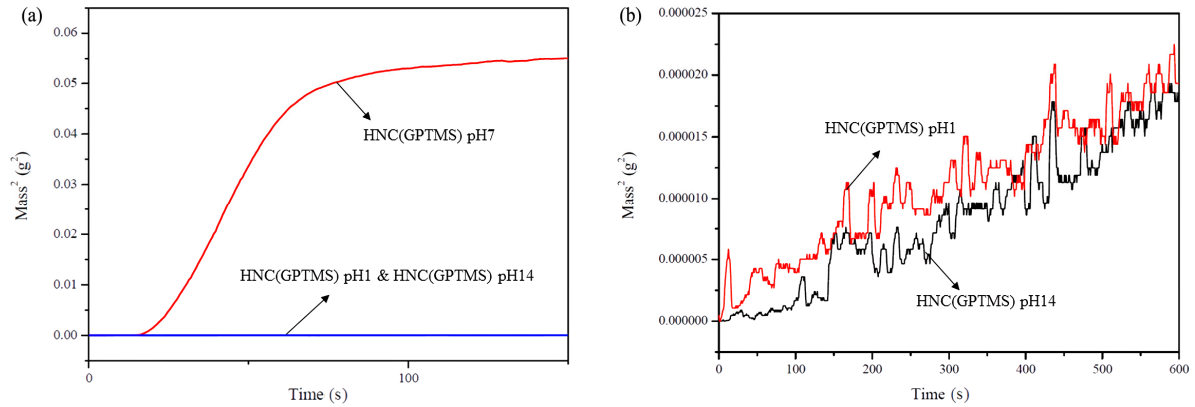


Figure 5. Comparison of water absorbances of HNC (GPTMS) with reaction pH ; (a) totally pH, (b) pH 1 and pH 14.

Table 1. Contact angle of HNC (GPTMS)

HNC Conc. (%)	Contact angle (deg.)		
	pH 1	pH 7	pH 14
0		67.74	
1	87.64	85.26	91.7
3	88.63	87.77	90.47
5	92.61	81.92	116.71

Washburn method를 통한 친수/친유화도는 증류수를 기준으로 time (s) - Mass² (g²) 그래프에서 기울기가 가파를수록 친수성에 가깝다고 할 수 있다. Figure 5(a)에서는 나노셀룰로오스와 가수분해과정을 거친 실란커플링제 사이의 반응 조건이 pH 7인 HNC의 그래프만 나타내고 있다. 이 의미는 물에 대한 흡수도가 매우 좋아 pH 1과 pH 14는 물을 흡수하지 못한 것으로 볼 수 있다. 또한, Figure 5(b)를 보면 HNC의 pH 1과 pH 14 부분에서 증류수를 흡수하는 능력이 현저하게 낮은 것을 볼 수 있다. Figure 5에서 HNC의 물에 대한 흡수도는 염기성과 산성에서의 결합이 이루어졌다는 것을 의미하며, 중성 조건에서는 결합이 이루어지지 않아 pH 1과 pH 14보다 상대적으로 물을 흡수하는 능력이 뛰어난 것으로 보이며, 친수성인 나노셀룰로오스의 결과와 같이 나온 것으로 판단된다.

흡수도와 FT-IR을 통한 하이브리드 나노셀룰로오스(HNC)의 형성은 중성 조건을 제외한 pH 1과 pH 14에서 친유성을 나타내며 고분자와의 결합을 이루었을 때, 산성과 염기성 조건에서 결합이 이루어진 하이브리드 나노셀룰로오스(HNC)가 원활하게 분산될 것으로 예상된다.

3.2. 하이브리드 나노셀룰로오스(HNC)-LDPE 복합필름의 물성

3.2.1. 복합체 필름의 친수/친유성 변화

표면작용기개질을 한 하이브리드 나노셀룰로오스(HNC)를 0, 1, 3, 5 wt%로 LDPE용액에 첨가하여 하이브리드 나노셀룰로오스 고분자 복합체를 제조하였고 이를 이용하여 알루미늄 판에 캐스팅하여 필름을 제조하였다. 복합체 필름의 친수/친유화도를 측정하기 위하여 증류수를 이용하여 sessile drop의 방

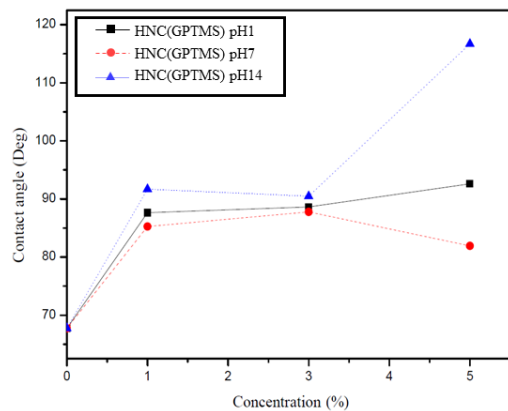


Figure 6. Contact angles of HNC (GPTMS).

법으로 필름의 접촉각을 측정하였으며, 그 측정 결과는 Figure 6과 Table 1에 나타내었다.

증류수를 이용한 접촉각의 크기는 시료가 친수성일수록 각도가 낮으며, 친유성일수록 접촉각의 크기가 커진다. 전반적으로 pH 14인 염기성에서 높은 것을 보이며, 하이브리드 나노셀룰로오스의 농도가 높아짐에 따라 수접촉각의 크기도 높아지는 것을 알 수 있다. 중성에서 반응한 하이브리드 나노셀룰로오스(HNC)가 첨가된 복합필름은 HNC의 농도와 상관없이 전체적으로 접촉각의 크기가 낮으며 하이브리드 나노셀룰로오스의 형성 결과와 같이 실란커플링제와 나노셀룰로오스 사이의 결합이 이루어지지 않아 고분자인 LDPE와의 상용성도 떨어지는 것으로 판단된다. 또한, 염기성에서 반응한 하이브리드 나노셀룰로오스(HNC)가 적용된 복합 필름은 친유성이 뛰어나며, LDPE와의 상용성도 좋아 시너지 효과를 나타내는 것으로 판단된다[26].

3.2.2. 필름의 인장강도 측정

하이브리드 나노셀룰로오스를 적용한 LDPE복합 필름의 인장강도를 측정하였다. 인장강도를 구하는 식은 다음과 같다.

$$\sigma = \frac{W_{\max}}{A_0} \quad (1)$$

인장강도의 실험 결과는 Table 2에 나타냈으며, 중성에서 반

Table 2. Tensile strength of HNC/LDPE film

Tensile strength (kgf cm ⁻²)			
Only LDPE	4.38676		
HNC Conc. (wt%)	pH 1	pH 7	pH 14
1	4.685	3.822	5.057
3	4.697	4.289	4.873
5	4.508	3.912	4.769

응한 하이브리드 나노셀룰로오스(HNC)가 적용된 LDPE 복합 필름의 인장강도가 기존의 LDPE의 인장강도보다 전반적으로 낮으며, 이는 하이브리드 나노셀룰로오스(HNC)가 형성되지 않았다는 것을 의미한다. 또한, 산성과 염기성에서 반응을 진행한 HNC가 함유된 LDPE 복합 필름의 인장강도는 LDPE 필름보다 전반적으로 높았다. 하이브리드 나노셀룰로오스(HNC)의 표면작용기개질이 잘 이루어졌고, 이로 인해 LDPE와의 상용성에 영향을 주어 인장강도가 개선되었다고 할 수 있다[27]. pH 1과 pH 14에서 반응한 HNC가 함유된 복합 필름의 인장강도 경향이 비슷하며, 염기성의 조건에서 반응하고 1 wt%의 함유량을 갖고 있는 복합 필름의 인장강도가 가장 뛰어난 것을 볼 수 있다. 이는 복합 필름이 최대의 기계적 강도를 갖기 위해서는 나노셀룰로오스의 최적 농도가 있음을 시사하며[28-32], 또한, 나노셀룰로오스의 표면 및 분산 특성이 고분자 매트릭스에 영향을 미치는 것을 알 수 있다[33].

3.2.3. 필름의 투명도 비교

다음 Figure 7은 하이브리드 나노셀룰로오스(HNC)가 함유된 LDPE 복합체의 필름의 투명도 비교를 나타낸다. 하이브리드 나노셀룰로오스(HNC)의 함유량이 많다는 가정을 제외하면, 투명도가 높을수록 LDPE와의 상용성이 뛰어나고 낮을수록 LDPE와의 상용성이 떨어진다고 볼 수 있다. 0, 1, 3, 5 wt%의 함유량을 갖고 있는 복합 필름의 투명도는 필름 뒤의 글씨가 보여 투명한 필름을 형성하긴 하지만 3, 5 wt%의 함유량이 매우 많기 때문에 상대적으로 1 wt%가 들어간 복합 필름의 투명도보다 떨어지는 것을 볼 수 있으며, 1 wt%의 HNC가 함유된 LDPE 복합 필름이 적당하다고 판단된다.

4. 결론

환경오염 문제가 대두되면서 생분해가 가능한 고분자의 사용을 위해 본 연구에서는 결정형 나노셀룰로오스(CNC)와 실란커플링제의 반응 조건을 달리하여 표면작용기개질을 하였으며, 이는 하이브리드 나노셀룰로오스(HNC)가 되었다. HNC를 이용하여 LDPE와의 새로운 고분자 복합체를 형성하였으며, HNC의 석유기반 고분자와의 상용성에 대한 연구를 진행하였다.

Sol상태의 GPTMS와 나노셀룰로오스의 직접적인 표면작용기개질이 가능하며, 나노셀룰로오스의 표면작용기개질은 산성과 염기성에서 잘 이루어지는 것을 확인하였다. 특히 pH 14에서 약 $0.3 \times 10^{-7} \text{ g}^2 \text{ s}^{-1}$ 로 물 흡수도가 최하가 되는 것을 볼 수 있다. 이는 pH 14에서 반응한 HNC의 표면작용기개질이 잘 이루어졌고, 매우 높은 친유성을 띤다고 볼 수 있다. 석유기반 고분자와의 상용성을 확인하기 위해 HNC/LDPE 필름을 제조하였고, 이를 이용하여 친수화/친유화도(접촉각), 인장강도, 투명도를 비교하였다. HNC의 함유량이 높을수록 접촉각이 증가하고 친유화도가 높았으며, pH 14에서 반응한 HNC가 함유량이 1 wt%일 때 91.7°, 3 wt%일 때 90.47°, 5 wt%일 때 116.71°로 가장 높았다. 인장강도도 pH 14에서 반응한 HNC가 함유된 LDPE 필름이 5.057, 4.873, 4.769 kgf cm²로 가장 높았다. 하지만 투명도를 비교하였을 때, 1 wt%가 가장 투명하였다. HNC의 함유량에 따른 상용성을 LDPE 필름으로 확인하였을 때, 1 wt%가 우수한 것으로 예상된다.

친환경 고분자로서의 대체 연구가 활발히 진행되면서 실란커플링제를 이용한 나노셀룰로오스의 표면작용기개질이 탄소중립을 위한 화석연료의 사용량을 줄일 수 있는 방안이 될 수 있을 것이라고 판단되며, 친환경고분자의 물성도 향상시킬 수 있는 방법이 될 것이라 예상된다.

References

1. Olah, G. A., Goepfert, A., and Prakash, G. K. S., "Chemical Recycling of Carbon Dioxide to Methanol and Dimethyl Ether: from Greenhouse Gas to Renewable, Environmentally

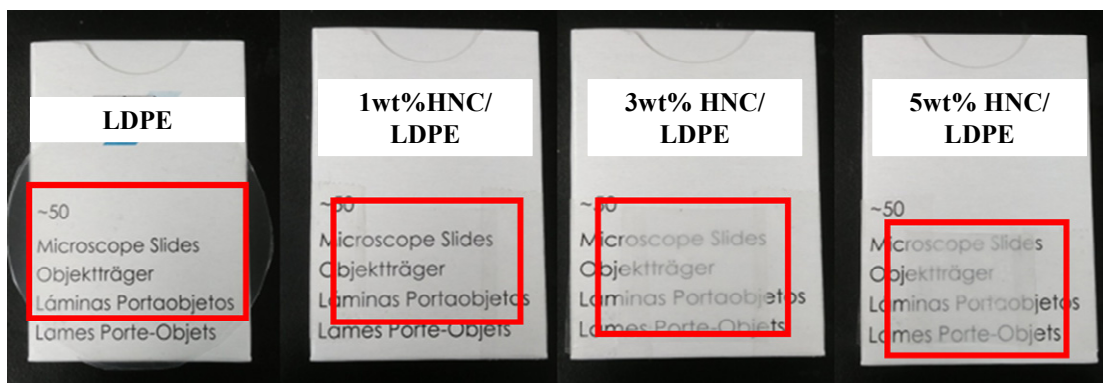


Figure 7. Film transparency comparison by HNC content.

- Carbon Neutral Fuels and Synthetic Hydrocarbons,” *J. Org. Chem.*, **74**(2), 487-498 (2009).
2. Ching, Y. C., Rahman, A., Ching, K. Y., Sukiman, N. L., and Cheng, H. C., “Preparation and Characterization of Polyvinyl Alcohol-Based Composite Reinforced with Nanocellulose and Nanosilica,” *BioRes.*, **10**(2), 3364-3377 (2015).
 3. Li, W., Wu, Q., Zhao, X., Huang, Z., Cao, J., Li, J., and Liu, S., “Enhanced Thermal and Mechanical Properties of PVA Composites Formed with Filamentous Nanocellulose Fibrils,” *Carbohydr. Polym.*, **113**, 403-410 (2014).
 4. Field, C. B., Campbell, J. E., and Lobell, D. B., “Biomass Energy: the Scale of the Potential Resource,” *Trends Ecol. Evol.*, **23**(2), 65-72 (2008).
 5. Ching, Y. C., and Ng, T. S., “Effect of Preparation Conditions on Cellulose from Oil Palm Empty Fruit Bunch Fiber,” *BioRes.*, **9**(4), 6373-6385 (2014).
 6. Cho, M. J., and Park, B.-D., “Tensile and Thermal Properties of Nanocellulose-Reinforced Poly (Vinyl Alcohol) Nanocomposites,” *J. Ind. Eng. Chem.*, **17**(1), 36-40, (2011).
 7. Choo, K., Ching, Y. C., Chuah, C. H., Julai, S., and Liou, N.-S., “Preparation and Characterization of Polyvinyl Alcohol-Chitosan Composite Films Reinforced with Cellulose Nanofiber,” *Materials*, **9**(8), 644 (2016).
 8. Sirviö, J. A., Honkaniemi, S., Visanko, M., and Liimatainen, H., “Composite Films of Poly (Vinyl Alcohol) and Bifunctional Cross-Linking Cellulose Nanocrystals,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**(35), 19691-19699 (2015).
 9. Moon, R. J., Martini, A., Nairn, J., and Youngblood, J., “Cellulose Nanomaterials Review: Structure, Properties and Nanocomposites,” *Chem. Soc. Rev.*, **40**(7), 3941-3994 (2011).
 10. Nogi, M., Iwamoto, S., Nakagaito, A. N., and Yano, H., “Optically Transparent Nanofiber Paper,” *Adv. Mater.*, **21**(16), 1595-1598 (2009).
 11. Roohani, M., Habibi, Y., Belgacem, N. M., Ebrahim, G., Karimi, A. N., and Dufresne, A., “Cellulose Whiskers Reinforced Polyvinyl Alcohol Copolymers Nanocomposites,” *Eur. Polym. J.*, **44**(8), 2489-2498 (2008).
 12. Khalil, H. P. S. A., Davoudpour, Y., Islam, M. N., Mustapha, A., Sudech, K., Dungani, R., and Jawaid, M., “Production and Modification of Nanofibrillated Cellulose Using Various Mechanical Processes: a Review,” *Carbohydr. Polym.*, **99**, 649-665 (2014).
 13. Habibi, Y., Lucia, L. A., and Rojas, O. J., “Cellulose Nanocrystals: Chemistry, Self-Assembly, and Applications,” *Chem. Rev.*, **110**(6), 3479-3500 (2010).
 14. Stevanic, J. S., Joly, C., Mikkonen, K. S., Pirkkalainen, K., Serimaa, R., Rémond, C., Toriz, G., Gatenholm, P., Tenkanen, M., and Salmén, L., “Bacterial Nanocellulose-Reinforced Arabinoxylan Films,” *J. Appl. Polym. Sci.*, **122**(2), 1030-1039 (2011).
 15. Missoum, K., Belgacem, M. N., and Bras, J., “Nanofibrillated Cellulose Surface Modification: a Review,” *Materials*, **6**(5), 1745-1766 (2013).
 16. Oksman, K., Aitomäki, Y., Mathew, A. P., Siqueira, G., Zhou, Q., Butylina, S., Tanpichai, S., Zhou, X., and Hooshmand, S., “Review of the Recent Developments in Cellulose Nanocomposite Processing,” *Composites, Part A*, **83**, 2-18 (2016).
 17. John, M. J., and Thomas, S., “Biofibres and Biocomposites,” *Carbohydr. Polym.*, **71**(3), 343-364 (2008).
 18. Saito, T., Hirota, M., Tamura, N., Kimura, S., Fukuzumi, H., Heux, L., and Isogai, A., “Individualization of Nano-Sized Plant Cellulose Fibrils by Direct Surface Carboxylation Using TEMPO Catalyst under Neutral Conditions,” *Biomacromolecules*, **10**(7), 1992-1996 (2009).
 19. Abraham, E., Deepa, B., Pothan, L. A., Jacob, M., Thomas, S., Cvelbar, U., and Anandjiwala, R., “Extraction of Nanocellulose Fibrils from Lignocellulosic Fibres: A Novel Approach,” *Carbohydr. Polym.*, **86**(4), 1468-1475 (2011).
 20. Ashori, A., Sheykhnazari, S., Tabarsa, T., Shakeri, A., and Golalipour, M., “Bacterial Cellulose/Silica Nanocomposites: Preparation and Characterization,” *Carbohydr. Polym.*, **90**(1), 413-418 (2012).
 21. Lathe, S. S., Imai, H., Ganesan, V., Kappenstein, C., and Rao, A., “Optically Transparent Superhydrophobic TEOS-Derived Silica Films by Surface Silylation Method,” *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **53**(2), 208-215 (2010).
 22. Naghsh, M., Sadeghi, M., Moheb, A., Chenar, M. P., and Mohagheghian, M., “Separation of Ethylene/ethane and Propylene/Propane by Cellulose Acetate-Silica Nanocomposite Membranes,” *J. Membr. Sci.*, **423**, 97-106 (2012).
 22. Raabe, J., de Souza Fonseca, A., Bufalino, L., Ribeiro, C., Martins, M. A., Marconcini, J. M., and Tonoli, G. H. D., “Evaluation of Reaction Factors for Deposition of Silica (SiO₂) Nanoparticles on Cellulose Fibers,” *Carbohydr. Polym.*, **114**, 424-431 (2014).
 24. Shi, J., Lu, L., Guo, W., Zhang, J., and Cao, Y., “Heat Insulation Performance, Mechanics and Hydrophobic Modification of Cellulose-SiO₂ Composite Aerogels,” *Carbohydr. Polym.*, **98**(1), 282-289 (2013).
 25. Le, D., Kongparakul, S., Samart, C., Phanthong, P., Karnjanakom, S., Abudula, A., and Guan, G., “Preparing Hydrophobic Nanocellulose-Silica Film by a Facile One-Pot Method,” *Carbohydr. Polym.*, **153**, 266-274 (2016).
 26. Gonçalves, G., Marques, P. A. A. P., Trindade, T., Neto, C. P., and Gandini, A., “Superhydrophobic Cellulose Nanocomposites,” *J. Colloid Interface Sci.*, **324**(1-2), 42-46 (2008).
 27. Chaichi, M., Hashemi, M., Badii, F., and Mohammadi, A., “Preparation and Characterization of a Novel Bionanocomposite Edible Film Based on Pectin and Crystalline Nanocellulose,” *Carbohydr. Polym.*, **157**, 167-175 (2017).

28. Samir, M. A. S. A., Alloin, F., Sanchez, J.-Y., and Dufresne, A., "Cellulose Nanocrystals Reinforced Poly (Oxyethylene)," *Polymer*, **45**(12), 4149-4157 (2004).
29. Abdollahi, M., Alboofetileh, M., Behrooz, R., Rezaei, M., and Miraki, R., "Reducing Water Sensitivity of a Alginate Bio-Nanocomposite Film Using Cellulose Nanoparticles," *Int. J. Biol. Macromol.*, **54**, 166-173 (2013).
30. Agustin, M. B., Ahmmad, B., De Leon, E. R. P., Buenaobra, J. L., Salazar, J. R., and Hirose, F., "Starch-Based Biocomposite Films Reinforced with Cellulose Nanocrystals From Garlic Stalks," *Polym. Compos.*, **34**(8), 1325-1332 (2013).
31. Azeredo, H. M. C., Mattoso, L. H. C., Avena-Bustillos, R. J., Filho, G. C., Munford, M. L., Wood, D., and McHugh, T. H., "Nanocellulose Reinforced Chitosan Composite Films as Affected by Nanofiller Loading and Plasticizer Content," *J. Food Sci.*, **75**(1), N1-N7 (2010).
32. Wan, Y., Luo, H., He, F., Liang, H., Huang, Y., and Li, X. L., "Mechanical, Moisture Absorption, and Biodegradation Behaviours of Bacterial Cellulose Fibre-Reinforced Starch Biocomposites," *Compos. Sci. Technol.*, **69**(7-8), 1212-1217 (2009).
33. Ljungberg, N., Bonini, C., Bortolussi, F., Boisson, C., Heux, L., and Cavaillé, J. Y., "New Nanocomposite Materials Reinforced with Cellulose Whiskers in Atactic Polypropylene: Effect of Surface and Dispersion Characteristics," *Biomacromolecules*, **6**(5), 2732-2739 (2005).