

표면 개질된 마이크로피브릴화 셀룰로오스를 이용한 폴리아마이드 섬유와의 복합페이퍼 제조 및 특성평가

이종희 · 임정혁 · 김기영*[†] · 김경민[†]

한국교통대학교 나노고분자공학과, *한국생산기술연구원 바이오나노섬유융합연구그룹
(2013년 8월 30일 접수, 2013년 10월 7일 수정, 2013년 10월 8일 채택)

Synthesis and Characterization of Composite Paper Using Polyamide Fiber and Surface Modified Microfibrillated Cellulose

Jong-Hee Lee, Jung-Hyurk Lim, Ki-Young Kim*[†], and Kyung-Min Kim[†]

Department of Polymer Science and Engineering, Korea National University of Transportation,
Chungju, Chungbuk 380-702, Korea

*Department of Textile Convergence of Biotechnology & Nanotechnology,
Korea Institute of Industrial Technology, Ansan 426-171, Korea

(Received August 30, 2013; Revised October 7, 2013; Accepted October 8, 2013)

초록: 두 가지 서로 다른 실란 화합물인 3-aminopropyltriethoxysilane(APS)과 3-mercaptopropyltriethoxysilane(MRPS) 그리고 lauroyl chloride를 이용하여 마이크로피브릴화 셀룰로오스(MFC) 표면을 화학적으로 개질하였다. 화학적으로 표면 처리한 MFC의 구조 및 특성은 FTIR, EDX, TGA, 접촉각 등을 측정하여 분석하였다. 이렇게 유기 관능기로 치환된 MFC와 폴리아마이드(PA) 섬유를 사용하여 복합 페이퍼를 제조하였다. MFC의 표면 개질은 MFC 사이의 응집을 막아줄 뿐만 아니라 PA 섬유와의 접착성을 향상시켜 주는 역할을 한다. 단섬유인 PA 섬유를 연결시켜주는 바인더 역할을 하는 MFC 없이는 페이퍼를 제조할 수가 없었다. 즉, 표면 개질된 MFC는 PA 섬유 내에서 분산되어 PA 섬유들을 연결시켜 복합페이퍼의 제조를 가능하게 하였다. 두 가지 실란 화합물로 개질된 MFC를 이용한 복합 페이퍼의 인장강도와 인장탄성률의 기계적 물성은 lauroyl 그룹으로 치환된 MFC를 이용한 복합페이퍼에 비하여 우수하였다. 화학적으로 표면 처리한 MFC와 PA 섬유로 제조된 복합페이퍼의 모폴로지와 기계적 물성은 SEM과 UTM을 통하여 분석하였다.

Abstract: Microfibrillated cellulose (MFC) was chemically modified with two different silane coupling agents (3-aminopropyltriethoxysilane and 3-mercaptopropyltriethoxysilane) and lauroyl chloride. The surface modification of MFC was confirmed by infrared spectroscopy (FTIR), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX), and contact angle measurements. Composite paper was successfully prepared with surface modified MFC and polyamide (PA) fiber. The surface modification of MFC not only prevented aggregation of MFC but also improved adhesive property between PA fiber and surface modified MFC. It was impossible to prepare papers of only PA fiber because there is no binder to connect PA fibers. That is, surface modified MFC as a binder in PA fiber played a crucial role in making composite paper. Composite paper with silane modified MFC showed higher tensile strength and modulus than composite paper with lauroyl moiety modified MFC. The structure, morphology, and mechanical properties of composite paper were analyzed by scanning electron microscope (SEM) and universal testing machine (UTM).

Keywords: microfibrillated cellulose, polyamide fiber, adhesive property, composite paper.

서 론

폴리아마이드(PA) 섬유는 합성섬유로 강도, 탄성 및 내마모성이 우수하고 비중, 흡습성이 낮고 염색가공성, 내화학성,

내약품성 등 화학적으로 우수한 특성을 많이 가지고 있어 거미줄보다 가늘고 강철보다 강한 섬유라고 불릴 정도로 20세기 섬유산업에 있어서 가장 큰 발명 중 하나로 전 세계의 관심을 가지는 재료였다.¹⁻³ PA 섬유의 종류는 제조방법에 따라 PA6, PA6,6, PA6,10 등이 있으며 아라비아 숫자는 중합하기 전 단량체의 탄소 원자의 숫자이다. PA 섬유는 지방족 아미드 결합으로 연결되어 있기 때문에 반응성이 좋아 다른 가

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: kkim@kitech.re.kr; kmkim@ut.ac.kr

공제와 혼합이 잘 되어 스포츠 제품이나 코팅제품 등에 사용이 가능하고 코팅하지 않은 PA 섬유는 부드러운 내의로 많이 사용된다.⁴⁷ 그러나 최근에는 PA 섬유가 필링과 정전기가 잘 발생하고 햇빛에 노출되면 황변이 일어나는 단점을 가지고 있고, 폴리에스터와 아크릴 섬유의 출현으로 점차 산업용 자재로의 사용량이 줄어들고 있다.

셀룰로오스는 지구상에서 풍부하게 존재하는 천연고분자이며 제지 및 섬유산업을 비롯해 전자산업 등 다양한 분야에서 사용되고 있다.⁸⁻¹¹ 셀룰로오스는 주로 펄프와 같은 천연 식물 재료로부터 얻어졌으나 원료의 공급과 환경 문제로 최근에는 미생물에 의하여 생성되는 셀룰로오스에 대한 관심이 높아지고 있으며 식물 셀룰로오스에서는 찾아볼 수 없는 새로운 기능성 재료로서 기대를 모으고 있다. 이러한 나노 구조의 피브릴화된 셀룰로오스는 복합재료의 보강재료로서 고탄성률, 고강도 및 열팽창계수는 작고, 일반 탄소섬유와 유리섬유에 비하여 나노 크기이며, 경제적이며 재사용이 가능하고 가벼우며 에너지 소비가 적고 공정이 매우 우수하다.¹²⁻¹⁵ 그러나 나노 구조의 셀룰로오스는 초기에는 수용성 현탁액 형태로 존재하다가 건조되면, 셀룰로오스 섬유가 서로 엉켜 덩어리를 형성하게 되면서 기존의 우수한 성질을 잃어버리게 되는 단점을 가지고 있다.

본 연구에서는 위에서 언급한 우수한 특성을 가지는 마이크로피브릴화 셀룰로오스(MFC)와 PA 섬유의 복합페이퍼를 제조하기 위하여 MFC의 표면을 두 가지 종류의 실란 화합물과 알킬 사슬이 긴 lauroyl chloride를 이용하여 개질시켰다.¹⁶⁻¹⁹ 이와 같이 다양한 화합물로 표면을 개질시킨 MFC와 PA 섬유를 중량비 4:6 비율로 mixing하여 처음으로 복합페이퍼를 제조하였다. 두 종류의 실란 화합물로 개질된 MFC는 MFC 표면의 -OH기와 실란 화합물의 triethoxysilyl 그룹과의 축합 반응을 통한 새로운 화학결합으로 합성되고, lauroyl chloride로 개질된 MFC는 치환반응을 통하여 HCl이 제거되면서 새로운 결합이 생겨 합성되었다. 단섬유인 PA 섬유 단독으로는 페이퍼를 제조할 수 없으나 표면 개질된 MFC를 이용하면 PA 섬유와의 접착성 향상 및 PA 섬유 사이에서 바인더 역할을 하여 효과적으로 복합페이퍼를 제조할 수 있었다. 지금까지 셀룰로오스 관련 연구는 주로 셀룰로오스를 고분자 수지 등에 첨가하여 복합재료를 만드는 연구가 많았으나 본 연구와 같이 표면을 개질시킨 MFC를 이용하여 PA섬유와 새로운 방법으로 복합페이퍼를 제조하는 연구는 처음이라고 판단된다. 제조된 복합페이퍼의 기계적 물성과 모폴로지는 주사전자현미경과 만능재료시험기를 통하여 분석하였다. 이러한 다양한 유기 화합물로 개질시킨 MFC와 PA 섬유를 mixing하여 생성된 새롭고 기계적 물성이 우수한 복합페이퍼는 MFC 표면을 개질하여 MFC의 응집 현상을 극복하고 효과적인 바인더 및 강화제로서 이를 이용한 친환경적이고 기계적 물성이 우수한 바이오 컴포지트 및 습식 부직포 등의 응용분야에

적용이 기대된다.

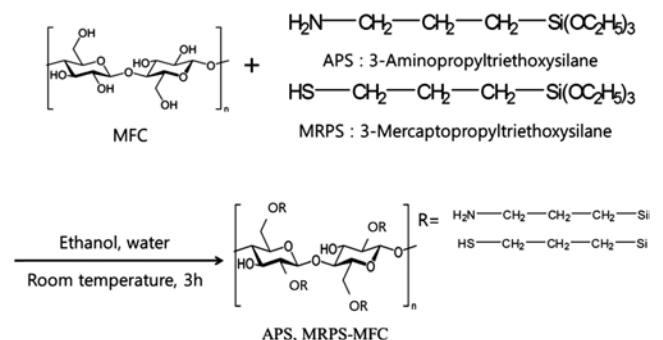
실 험

재료. MFC는 한국생산기술연구원에서 펄프 원료를 고해과정과 효소를 이용해 가수분해를 통한 전 처리 후 고압 homogenizer를 이용하여 균질화시켜 제조한 것을 사용하였다. 3-Aminopropyltriethoxysilane(APS), 3-mercaptopropyltriethoxysilane(MRPS)은 TCI사에서 구입하여 정제 없이 사용하였다. Ethanol은 B&J사, methyl ethyl ketone(MEK)는 Mallinckrodt사에서 1급 시약을 구매하여 사용하였다. Lauroyl chloride와 triethylamine은 Aldrich사에서 구입하여 정제 없이 사용하였다. PA 섬유(0.4 mm, 1.5 denier)는 효성에서 구매하였다.

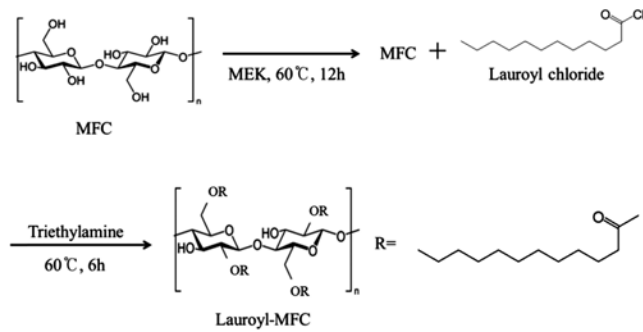
분석. 합성된 물질들의 구조는 FTIR(Nicolet IR 200, Thermo)을 사용하여 분석하였다. 다양한 화합물로 표면처리한 MFC의 열적 안정성은 TGA(TGA S-1000, SCINCO)(승온 속도 10 °C/min)를 사용하여 산소기류 하에서 측정하였고, 모폴로지는 SEM(JSM-6700/LV, JEOL) 분석을 통하여 확인하였다. 화학적으로 개질된 MFC와 PA섬유로 제조된 복합페이퍼의 물성은 UTM(3343 Q4198, Instron)으로 측정하였고, 모폴로지는 FE-SEM(SU8010, HITACHI) 분석을 통해 확인하였다.

실란 화합물로 표면을 개질시킨 MFC의 제조(APS, MRPS-MFC). MFC 45 g과 실란 화합물(APS, MRPS) (0.6 mL)을 에탄올과 물을 섞은 혼합용액(80/20 v/v)에 같이 넣고 3시간 동안 상온에서 반응시키고 세척 후 원심분리기 (2500 rpm, 20 min)를 이용하여 하층부만을 얻어 내 동결건조기를 이용해 실란으로 표면 처리한 MFC를 얻을 수 있었다 (Scheme 1).

Lauroyl Chloride로 표면을 개질시킨 MFC의 제조 (Lauroyl-MFC). 수용액상의 MFC 45 g을 MEK 용매로 변화시켜준 뒤 lauroyl chloride(1.15 mL), triethylamine(0.7 mL)을 MEK 300 mL에 혼합하여 질소 기류 하에서 60 °C로 48시간



Scheme 1. Synthesis of APS, MRPS-MFC.



Scheme 2. Synthesis of lauroyl-MFC.

반응시켜 준 뒤 다시 기본용매인 물로 용매를 변화시켜준 뒤 세척 후 동결건조기를 이용하여 lauroyl 그룹으로 표면을 개질시킨 MFC를 얻을 수 있었다(Scheme 2).

다양한 화합물로 표면 처리된 MFC와 PA 섬유와의 복합 페이퍼 제조(APS, MRPS, Lauroyl-MFC/PA Paper). 유기 화합물로 표면 처리한 MFC를 물에 분산시킨 상태에서 PA 섬유 1.8 g을 넣고 혼합하여 준 뒤 hand sheet former를 사용해 균일하게 펴준다. 그 이후 80°C에서 2시간 동안 hot-press에서 8 ton의 압력을 가한 다음 convection oven에서 건조시켜준 뒤 온도는 200°C, 압력은 500 psi calendaring을 이용하여 5 m/min의 속도로 양면을 가압시켜 MFC/PA 복합페이퍼를 제조할 수 있었다. MFC와 PA섬유와의 비율은 중량비 4:6으로 고정하였다.

결과 및 토론

펄프로부터 얻어낸 MFC는 현탁액 상태로 존재하다가 건조시키면 셀룰로오스 섬유가 서로 엉겨 붙어 본래의 우수한 기계적 성질을 잃어버리며 물 속에서 다시 분산되지 않는다. 따라서 이러한 단점을 극복하기 위하여 두 가지 종류의 실란 화합물과 lauroyl chloride를 이용하여 MFC 표면을 개질시킨 후 PA 섬유와 혼합하여 복합페이퍼를 제조하였다. 실란 화합물로 치환된 MFC(APS, MRPS-MFC)는 MFC의 -OH기와 실란 화합물의 triethoxysilyl 그룹과의 반응을 통하여 표면을 개질시켰고, lauroyl chloride로 치환된 MFC(lauroyl-MFC)는 MFC의 -OH기와 lauroyl chloride의 -Cl기와 반응하여 MFC 표면을 개질시켰다. 이렇게 표면을 개질시킨 MFC의 구조를 확인하기 위하여 FTIR을 측정하여 Figure 1에 나타내었다.

Figure 1에서 lauroyl chloride로 표면을 개질시킨 MFC에서는 pristine MFC에서 볼 수 없는 1730 cm⁻¹ 부분의 carbonyl group에서 유래하는 피크가 나타났다. 실란 화합물로 표면을 개질시킨 MFC의 경우에는 -C-O-Si- 피크에서 유래하는 1100~1000 cm⁻¹ 부분이 pristine MFC에 나타나는 피크와 오버랩되어 있고, APS의 대략 3400 cm⁻¹에서 나타나는 1차 아민 피크는 pristine MFC의 -OH 피크에, MRPS의 약 2900 cm⁻¹

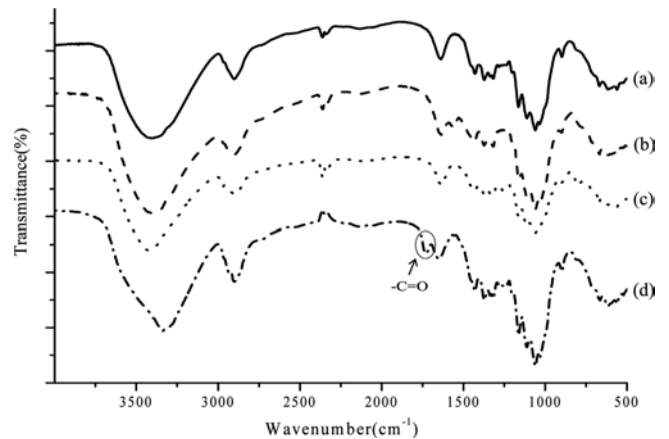


Figure 1. FTIR spectra of (a) pristine MFC; (b) APS-MFC; (c) MRPS-MFC; (d) lauroyl-MFC.

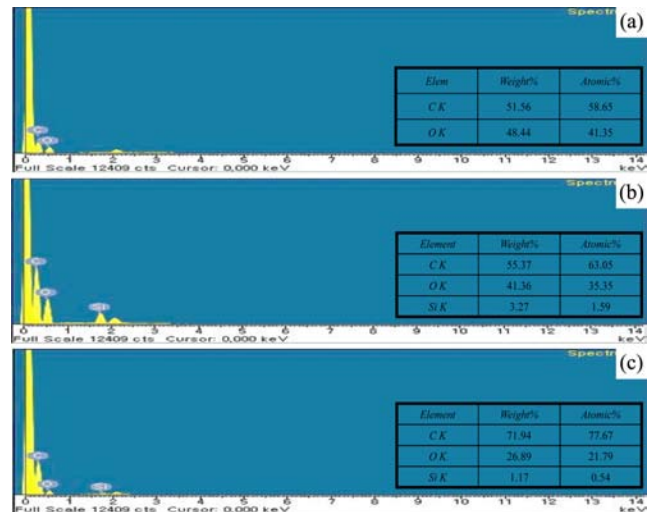


Figure 2. EDX analysis of (a) pristine MFC; (b) APS-MFC; (c) MRPS-MFC.

에서 약하게 나타나는 mercapto 피크는 pristine MFC의 C-H 피크에 가려진 것으로 나타나서 정확한 분석이 불가능하여 Figure 2의 EDX를 통하여 성분분석을 시행하였다.

EDX 측정 결과 실란 화합물로 표면을 개질시킨 MFC의 경우에는 pristine MFC와 다르게 1.73 keV에서 실리콘 피크가 나타난 것으로 확인되어 실란 화합물로 MFC 표면이 개질된 것을 확인할 수 있었다.

Figure 3에서는 실란으로 표면을 개질시킨 MFC 표면에 친수성 용매인 물을 떨어뜨려 접촉각을 측정한 결과 APS-MFC와 MRPS-MFC에서의 접촉각이 각각 26.7, 16.9°로 측정된 것으로 보아 pristine MFC 보다는 소수성을 띠는 것이 확인되어 위의 EDX와 접촉각 결과로부터 실란 화합물을 이용한 MFC 표면 개질이 성공적으로 이루어졌다고 판단된다.

Figure 4는 표면이 개질된 MFC의 SEM 이미지로 pristine

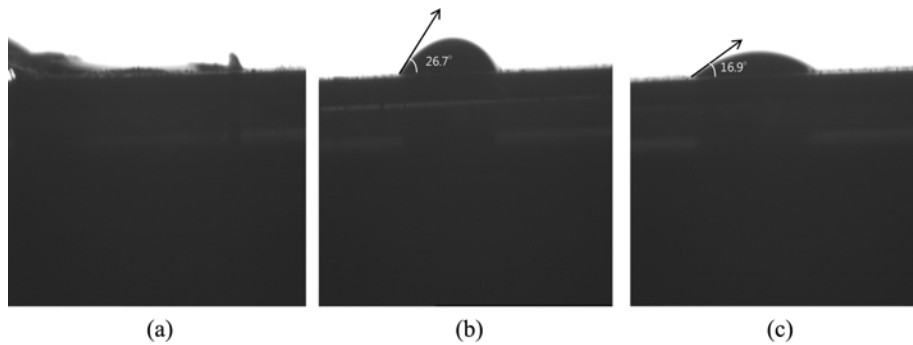


Figure 3. Contact angle images of (a) pristine MFC; (b) APS-MFC; (c) MRPS-MFC on Si-wafer.

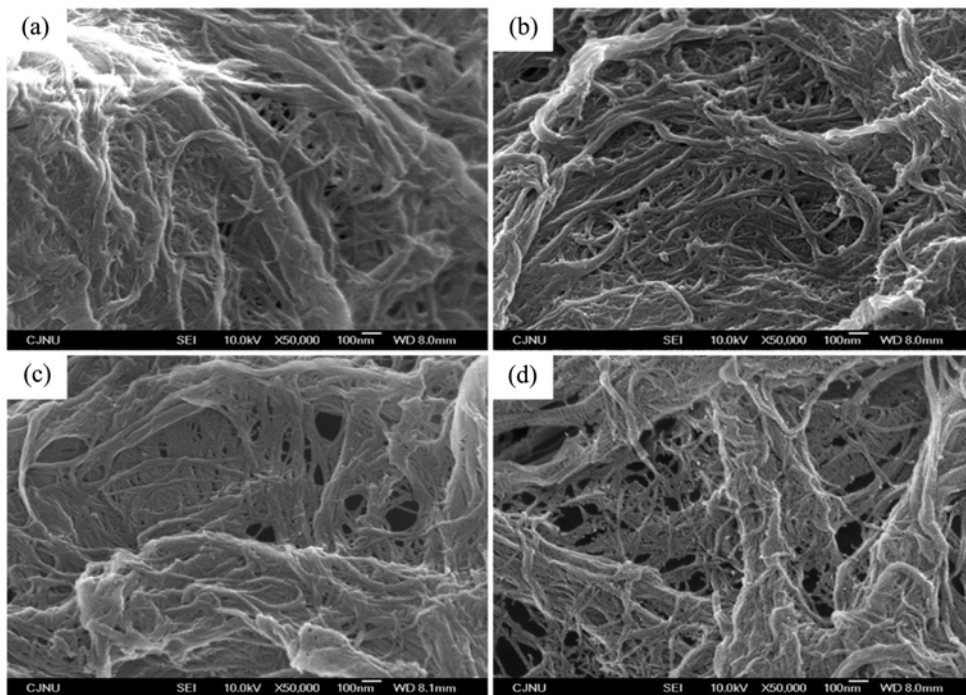


Figure 4. FE-SEM images of (a) pristine MFC; (b) APS-MFC; (c) MRPS-MFC; (d) lauroyl-MFC.

MFC에 비하여 실란 및 lauroyl chloride로 개질된 MFC의 이미지가 표면 처리로 인한 MFC의 응집현상이 줄어들어 분산성이 향상되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 즉, pristine MFC의 경우에는 셀룰로오스 섬유 분자 사이에서 수소결합을 통한 네트워크를 형성하여 번들 형태로 서로 뭉쳐져 있는 현상이 나타났으나, 실란 및 lauroyl chloride로 표면 개질 후 수소결합 네트워크를 감소시켜 응집현상이 줄어들었다.

Figure 5는 산소 기류 하에서 승온 속도를 10 °C/min으로 측정된 TGA curve를 나타낸 것으로 표면을 개질한 MFC의 열적 안정성이 pristine MFC에 비하여 다소 떨어지는 것을 확인할 수 있었다. 즉, 10% 분해온도를 비교해 보면 pristine MFC가 표면이 개질된 MFC에 비하여 높은 온도인 것을 확인할 수 있다. 이러한 이유는 개질된 MFC의 유기성분이

pristine MFC에 비하여 낮은 온도에서 분해가 되기 때문인 것으로 판단된다. 또한 APS로 개질시킨 MFC가 MRPS 및 lauroyl chloride로 개질시킨 MFC보다 잔류량이 높게 측정된 것을 확인할 수 있는데 이는 APS가 MRPS 및 lauroyl chloride에 비하여 많은 양이 MFC 표면에 개질되어 존재하는 것을 알 수 있었다. 위의 모든 분석결과로부터 MFC의 표면이 2가지 종류의 실란 화합물과 lauroyl chloride로 개질되었다는 것을 확인할 수 있었다.

위와 같이 다양한 화합물로 표면처리한 MFC를 이용하여 PA 섬유와의 복합페이퍼를 제조하였다. MFC와 PA 섬유간의 최적의 중량 비율(weight ratio)을 확인하기 위하여 선행연구에서 다양한 비율로 실험한 결과 MFC 없이 PA 섬유 단독으로는 페이퍼를 제조할 수 없었다. 또한 MFC와 PA의 중량 비

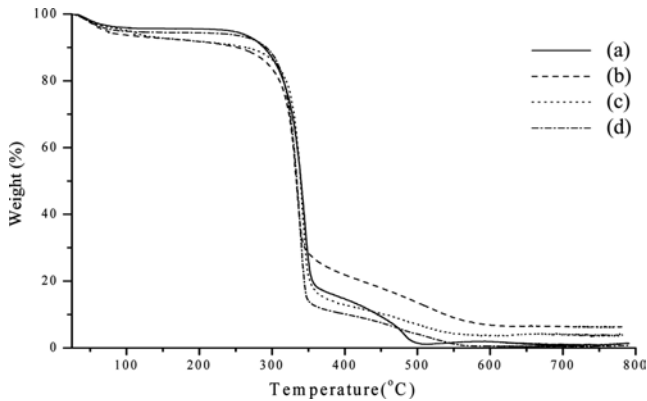


Figure 5. TGA thermograms of (a) pristine MFC; (b) APS-MFC; (c) MRPS-MFC; (d) lauroyl-MFC.

율이 5:5일 경우에는 배수가 잘 되지 않으며 건조 후 curling 현상이 발생하며 우수한 복합페이퍼 제조가 불가능하였다. 따라서 MFC와 PA의 중량 비율이 2:8, 3:7, 4:6일 때 MFC가 양호한 분산성을 가지며 효과적으로 바인더 역할을 하여 안정적인 복합페이퍼 형태 제조가 가능했다. 이러한 결과로 MFC 함량이 증가함에 따라 인장강도 및 탄성률의 기계적 물성이 증가하고 MFC와 PA 섬유의 중량비율이 4:6일 때 복합페이퍼가 가장 잘 만들어 졌으며, 물성이 가장 높게 나왔다. Table 1에서는 3가지 종류의 표면 처리한 MFC와 PA 섬유 (중량비 4:6)로 한국생산기술연구원의 복합페이퍼를 제조하는 장비를 이용하여 복합페이퍼를 제조하고 미국재료시험협회 ASTM D790 규격에 맞게 UTM을 이용하여 인장강도와 탄성률을 측정하였다.

Table 1에 나타난 것과 같이 APS-MFC와 PA 섬유를 이용한 복합페이퍼의 경우는 인장강도 31 MPa, 탄성률 2968 MPa로 가장 높게 나타났으며, MRPS-MFC의 경우에는 인장강도 31 MPa, 탄성률 2750 MPa로 나타났다. Lauroyl-MFC의 경우에는 각각 17, 2146 MPa로 가장 낮게 나타났다. 즉, 두 가지 종류의 실란 화합물로 개질된 MFC와 PA 섬유의 복합페이

Table 1. Tensile Properties of APS, MRPS, Lauroyl-MFC/PA Paper

	Thickness (mm)	Tensile strength (MPa)	Modulus (MPa)
APS-MFC/PA	0.14	31	2968
MRPS-MFC/PA	0.16	31	2750
Lauroyl-MFC/PA	0.13	17	2146

퍼가 lauroyl-MFC를 이용한 복합페이퍼보다 우수한 물성을 나타내었다. 이러한 이유는 실란으로 표면처리한 MFC가 lauroyl chloride로 개질한 MFC에 비하여 더 많은 양의 개질이 이루어져 응집현상을 낮추어 주고 PA 섬유 내에서 분산성이 향상되어 계면접착이 우수한 바인더 역할을 lauroyl-MFC 보다는 효과적으로 하였다고 판단된다.

Figure 6에서는 APS-MFC와 PA섬유를 이용하여 복합페이퍼를 제조한 후 SEM 분석을 통하여 표면 및 단면 분석을 측정한 사진이다. 표면측정에서는 PA 섬유 사이에 표면 개질된 APS-MFC가 바인더 역할을 하며 고르게 분포되어 서로 잘 mixing되어 있는 것을 확인할 수 있고, 단면측정에서는 APS-MFC가 PA 섬유 주위를 감싸는 것처럼 보이는 것을 확인할 수 있었다.

결 론

실란 화합물과 lauroyl chloride와 같은 유기화합물로 MFC 표면을 개질하고, 개질된 MFC를 이용하여 PA 섬유와 복합페이퍼를 제조하였다. MFC의 표면을 개질한 이유는 PA 섬유와의 계면접착력을 향상시키고, 잘 분산되어 효과적인 바인더 역할을 하기 위함이다. 이렇게 표면을 개질시킨 3종류의 MFC는 FTIR, FE-SEM, EDX, TGA를 통하여 구조 및 형태를 분석하였고, MFC 표면을 다양한 화합물로 성공적으로 개질시킨 것을 확인할 수 있었다. 표면을 개질시킨 MFC와 PA 섬유를 이용하여 새로운 방법으로 복합페이퍼를 제조한

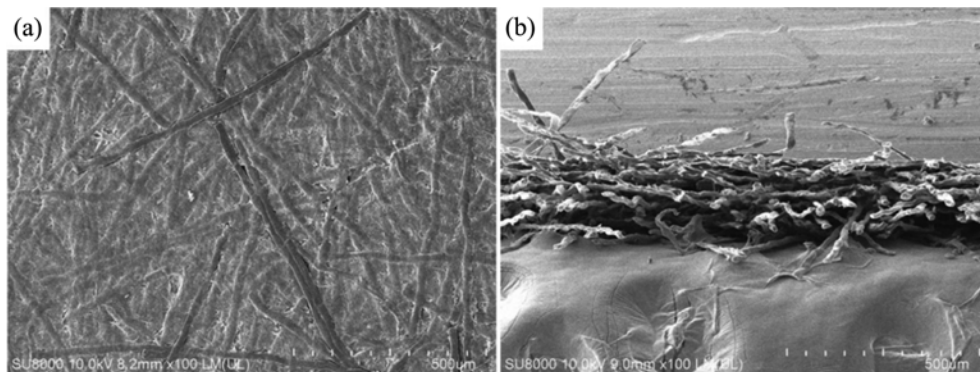


Figure 6. FE-SEM images of (a) surface; (b) cross section of APS-MFC/PA.

후 UTM을 통하여 복합페이퍼의 인장강도와 탄성률을 측정하여 비교 분석하였다. 실란 화합물로 표면을 개질시킨 MFC를 이용한 복합페이퍼의 인장강도 및 탄성률이 lauroyl chloride로 표면을 개질시킨 MFC에 비하여 우수한 것을 확인하였다.

감사의 글: 본 연구는 한국연구재단의 지역혁신인력양성사업과 기본연구지원사업(2012R1A1A2042629)의 지원을 받아 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. H. Li, Y. Wu, H. Sato, L. Kong, C. Zhang, K. Huang, D. Tao, K. Chen, X. Liu, Y. Zhao, Y. Xu, J. Wu, and Y. Ozaki, *Macromolecules*, **42**, 1175 (2009).
2. O. K. Muratoglu, A. S. Argon, and R. E. Cohen, *Polymer*, **36**, 2143 (1995).
3. B. S. Shin, J. P. Jeun, H. B. Kim, and P. H. Kang, *Polymer(Korea)*, **35**, 30 (2011).
4. T. Beeskow, K. H. Kroner, and F. B. Anspach, *J. Colloid Interface Sci.*, **196**, 278 (1997).
5. X. Jia, M. Herrera-Alonso, and T. J. McCarthy, *Polymer*, **47**, 4916 (2006).
6. M. Herrera-Alonso, T. J. McCarthy, and X. Jia, *Langmuir*, **22**, 1646 (2006).
7. F. J. Xu, J. P. Zhao, E. T. Kang, K. G. Neoh, and J. Li, *Langmuir*, **23**, 8585 (2007).
8. A. Kljun, T. A. S. Benians, F. Goubet, F. Meulewaeter, H. P. Knox, and R. S. Blackburn, *Biomacromolecules*, **12**, 4121 (2011).
9. J. K. Kang, S. S. Im, Y. M. Lee, and J. R. Haw, *Polymer(Korea)*, **19**, 292 (1995).
10. S. Iwamoto, A. Isogai, and T. Iwata, *Biomacromolecules*, **12**, 831 (2011).
11. H. Qi, J. Cai, L. Zhang, and S. Kuga, *Biomacromolecules*, **10**, 1597 (2009).
12. J. H. Kim, S. G. Yun, and Z. Ounaies, *Macromolecules*, **39**, 4202 (2006).
13. S. C. Fox, B. Li, D. Wu, and K. J. Edgar, *Biomacromolecules*, **12**, 1956 (2011).
14. Q. Zhao, S. Wang, X. Cheng, R. C. M. Yam, D. Kong, and R. K. Y. Li, *Biomacromolecules*, **11**, 1364 (2010).
15. J. S. Oh, S. H. Lee, S. H. Bumm, and K. J. Kim, *Polymer(Korea)*, **37**, 613 (2013).
16. M. Abdelmouleh, S. Boufi, A. B. Salah, M. N. Belgacem, and A. Gandini, *Langmuir*, **18**, 3203 (2002).
17. M. Abdelmouleh, S. Boufi, M. N. Belgacem, A. Dufresne, and A. Gandini, *J. Appl. Polym. Sci.*, **98**, 974 (2005).
18. M. C. B. Salon, M. Abdelmouleh, S. Boufi, M. N. Belgacem, and A. Gandini, *J. Colloid Interface Sci.*, **289**, 249 (2005).
19. P. Tingaut, T. Zimmermann, and F. Lopez-Suevos, *Biomacromolecules*, **11**, 454 (2010).