

Microcrystalline Cellulose(MCC) 표면에 아미노기 도입을 위한 최적 개질 조건 연구

김한나 · 박성환 · 양여경 · 임광희* · 하기룡†

계명대학교 공과대학 화학공학과, *대구대학교 공과대학 화학공학과
(2016년 5월 31일 접수, 2016년 6월 29일 수정, 2016년 6월 30일 채택)

Investigation of Optimum Amino Group Introduction Conditions to Microcrystalline Cellulose (MCC) Surface by Silanization

Hanna Kim, Seonghwan Park, Yeokyung Yang, Kwang-Hee Lim*, and KiRyong Ha†

Department of Chemical Engineering, Keimyung University, Daegu 42601, Korea

*Department of Chemical Engineering, Daegu University, Daegu 38453, Korea

(Received May 31, 2016; Revised June 29, 2016; Accepted June 30, 2016)

초록: 본 연구에서는 microcrystalline cellulose(MCC) 표면에 3-aminopropyltriethoxysilane(APS)를 사용하여 아미노기를 도입하는 연구를 수행하였다. 용매의 조성, APS 투입량, 팽윤시간, 반응시간 및 반응온도를 변화시켜, 각각의 반응조건이 MCC의 표면 개질 정도에 미치는 영향을 연구하였다. APS에 의한 MCC 개질 정도를 Fourier transform infrared spectroscopy(FTIR), elemental analysis(EA), X-ray photoelectron spectroscopy(XPS)와 X-ray diffraction(XRD) 분석법을 사용하여 측정하였다. APS 투입량, 팽윤시간, 반응시간과 반응온도가 증가할수록 MCC 표면에 도입되는 아미노기가 증가함을 확인하였다.

Abstract: In this study, we carried out research to introduce amino groups on the microcrystalline cellulose (MCC) surface using 3-aminopropyltriethoxysilane (APS). We studied effects of solvent composition, concentration of APS, swell time, reaction time and reaction temperature on the degree of surface modification of MCC. We measured the degree of surface modification of MCC using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), elemental analysis (EA), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and X-ray diffraction (XRD) techniques. It was found that the amount of surface modification by amino functional groups increased as the amount of APS, swell time, reaction time and reaction temperature were increased.

Keywords: microcrystalline cellulose (MCC), silane coupling agent, surface modification, (3-aminopropyl)triethoxysilane (APS).

서 론

고분자는 용이한 가공성과 종류의 다양성으로 사용량이 점점 증가하고 있지만, 지구 온난화와 환경오염, 쓰레기 처리 등의 사회적 문제도 발생시키고 있다. 이러한 환경문제를 극복하기 위하여 정부는 친환경 고분자개발, 자원절약 및 대체 자원개발 등 많은 해결책을 제시하고 있고 환경문제에 대한 사람들의 인식도 점점 높아지고 있다.^{1,2}

고분자 복합체의 원료 및 충전제로 친환경소재인 셀룰로오스를 많이 사용하고 있다.³ 그 중에서도 microcrystalline cellulose(MCC)는 화학적 및 구조적 특이성으로 인하여 식품

산업에서 안정제로 널리 사용되어 왔고, 화장품산업 및 제약 산업에서도 보수제, 충전제, 유동특성 향상제와 가공식품의 지방대체용 첨가제 등으로 사용되고 있다.⁴ 자연에서 가장 풍부하고, 경제성, 재생가능성, 생분해성 및 환경친화성을 가진 물질이기 때문에 많은 사람들이 관심을 가지고 있는 바이오 매스 재료이다.⁵ MCC는 고기능성 복합체의 원료 및 충전제로 활용될 수 있으며, 이를 활용하기 위하여 MCC의 표면 개질 연구도 집중적으로 이루어지고 있다.⁶⁻⁸

실란 커플링제는 무기물 및 고분자를 연결할 수 있는 기를 동시에 가지고 있으며, 일반 구조식은 R-Si-X₃으로 나타난다. R은 고분자 매트릭스와 상용성 혹은 결합이 가능한 유기기, X는 가수분해되어 -OH기를 생성 가능한 기이다. 수용액 하에서 가수분해될 때, -X(-OCH₃ 혹은 -OC₂H₅)는 -OH기로 가수분해 된다. 실란 커플링제는 산성이나 알칼리성에서 가수

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ryongi@kmu.ac.kr

©2016 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

분해 반응이 잘 일어나며, 산성에서는 단량체 형태가 안정하고, 알칼리성에서는 단량체가 이량체, 삼량체 및 사량체와 같은 올리고머화된 형태가 안정한 것으로 알려져 있다.⁹ 일반적으로는 실란 커플링제는 pH 4~5 범위에서 단량체 형태가 가장 안정한 것으로 알려져 있다.¹⁰

표면 개질되지 않은 MCC는 표면에 존재하는 극성의 -OH 기로 인하여 친수성이기 때문에 소수성인 고분자 매트릭스와 상용성이 낮아서 고분자 매트릭스에 대한 분산이 어렵고, 계면접착력이 약한 것으로 알려져 있다.¹¹ MCC를 고분자복합체의 충전제로 사용하기 위하여서는 MCC 표면을 실란 커플링제로 개질하여 MCC의 표면 극성을 감소시키고, 고분자 매트릭스와 계면에서의 화학결합 형성이 중요하다.

3-aminopropyltriethoxysilane(APS)는 아미노기를 가지는 화합물로서 현재 가장 널리 사용되는 실란 커플링제 중 하나이며, 에폭시 수지의 충전제로 사용하는 물질을 개질 반응할 때 널리 사용되고 있다.^{12,13} 현재 MCC 표면에 다양한 실란 커플링제(APS, MPS(3-methacryloxypropyltrimethoxysilane), TAS(3-trimethoxysilylpropyldiethylenetriamine) 등)를 도입하여 비교하는 연구는 다수 이루어져 있지만,^{14,15} 여러 가지 반응 조건(용매의 조성, APS 투입량, 팽윤시간, 반응시간, 반응온도)의 변화가 개질 정도에 미치는 영향에 대한 체계적인 연구가 부족하여 본 연구를 수행하였다.

따라서 본 연구에서는 1분자 당 1차 아미노기를 1개씩 가지는 실란 커플링제인 APS를 사용하여, MCC 표면에 아미노기를 도입하는 표면 개질 반응을 체계적으로 수행하였다. MCC 표면을 APS로 개질할 때, 다양한 개질 조건(용매의 조성, APS 투입량, 팽윤시간, 반응시간 및 반응온도)의 변화가 MCC의 표면 개질 정도에 미치는 영향을 FTIR(Fourier transform infrared spectroscopy, Jasco, FT/IR-620), EA(elemental analysis, Thermo Scientific, FLASH EA1112) 및 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy, ThermoFisher Scientific, K-ALPHA) 분석을 통하여 확인하였다. 또한 MCC의 결정영역과 무정형 영역 중 APS와 반응이 일어나는 영역을 확인하기 위하여 XRD(X-ray diffraction, PANalytical,

X'Pert PRO) 분석을 수행하였다. Scheme 1에 MCC를 APS로 개질하는 반응을 나타내었다.

실 험

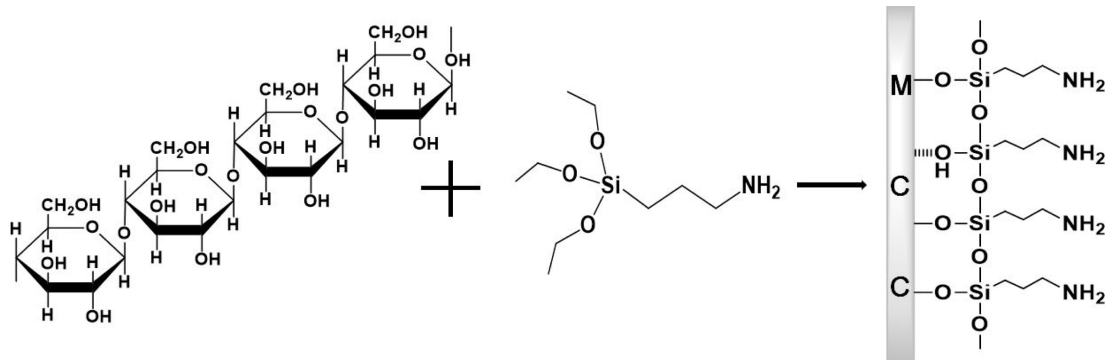
시약 및 재료. Microcrystalline cellulose(Avicel® PH-101, 평균 입자 입경 50 μm, Sigma-Aldrich), ethanol(99.9%, DUKSAN), D.I. water(deionized water, MR-RU890, 18.2 MΩ-cm, Mirae Sci. Corp., Korea), (3-aminopropyl)triethoxysilane(APS, 99%, Sigma-Aldrich), tetrahydrofuran(THF, 99%, Daejung), potassium bromide(KBr, FTIR grade, Sigma-Aldrich)는 별도의 정제 없이 그대로 사용하였다. 또한 MCC 표면에 화학결합 없이 흡착된 APS를 속슬렛(soxhlet) 법으로 추출하기 위하여 cellulose thimble(1.5×33×94 mm, Sigma-Aldrich)을 사용하였다.

APS에 의한 MCC 표면 개질 반응. 용매 조성의 영향을 연구하기 위하여, 순수 ethanol과 D.I. water를 95:5 및 80:20 (v:v%)으로 혼합하여 MCC 표면의 개질 정도를 비교하였다.

팽윤시간, 반응시간 및 반응온도에 의한 영향을 연구하기 위하여, 팽윤시간을 1, 2, 4, 및 6시간, 반응시간을 1, 2 및 3시간, 반응온도를 25 °C 및 50 °C로 각각 다르게 하여 APS와 MCC 표면의 개질 정도를 비교하였다.

APS 투입량의 영향을 연구하기 위하여, 전체 용매의 부피에 대하여 APS 투입량을 1.5, 3.0, 4.5 및 9.0 w/v%(5.4, 10.8, 16.2 및 32.4 g)로 변화하면서 MCC 표면의 개질 정도를 비교하였다. APS는 자기 촉매 물질이기 때문에 선 가수분해 시 pH 조절은 하지 않고, 선 가수분해 시간은 1시간으로 고정하였다.¹⁶

600 mL 반응기에 ethanol 수용액 300 mL, 건조된 MCC 5 w/v%(18 g)를 넣고 기계식 교반기(WISESTIR®, HS-100D)로 200 rpm으로 2시간 교반하여 분산시켰다. 또한 MCC를 분산시키는 동안, 100 mL 비이커에 ethanol 수용액 60 mL와 APS 4.5 w/v%(16.2 g)를 넣고 1시간 자석교반기(CORNING, PC-420D)로 교반하여 선 가수분해시켰다.



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

그 후, 기계식 교반 중인 600 mL 반응기에 100 mL 비이커에서 선 가수분해시킨 위 용액을 투입하여 25 °C에서 2시간 반응시켰다. 반응 후 원심분리기(Hettich®, ROTOFIX 32A)를 이용하여 4000 rpm에서 20분 동안 분리시킨 후, 상등액을 버리고 남은 MCC는 페트리 디쉬(petri dish)에 옮겨 담아 호일로 감싼 후 상온에서 24시간 건조시켰다.

APS로 개질된 MCC의 열처리. APS로 개질한 MCC는 MCC 표면에 APS가 흡착된 상태이다. 따라서 가수분해된 APS와 MCC 표면의 -OH기와 화학결합을 유도하기 위하여 다음과 같이 열처리를 수행하였다.^{16,17}

먼저, APS로 개질된 MCC를 진공오븐(JEOTECH, OV-12)에 넣은 후, 진공오븐의 공기를 질소로 3회 치환한 후 120 °C로 상승시켰다. 120 °C에서 2시간 열처리를 진행하고 시료에 수분이 흡착되는 것을 방지하기 위하여 진공오븐의 온도를 25 °C까지 떨어뜨린 후 시료를 꺼내어 다음 분석 때까지 desiccator에 넣어서 보관하였다.

흡착된 APS 제거. 열처리 후에도 MCC 표면과 화학 결합하지 않은 APS를 제거하기 위하여 속슬렛 추출법을 사용하였다. 500 mL round flask에 THF(b.p.=66~68°C)를 250 mL 넣고, 80 °C의 water bath(CHANGSHIN SCIENCE, C-WBE-L)를 사용하였다. 시료 8~9 g을 thimble에 넣고, 10시간 동안 속슬렛 추출을 수행하였다. 추출 후 시료를 건조시키기 위하여, 90 °C의 건조로(JEOTECH, ON-22GW)에서 1시간 건조시키고, 90 °C의 진공오븐에서 1시간 더 건조시켰다.

분석. APS를 사용하여 표면 개질된 MCC의 분석을 위하여 FTIR, EA, XPS 및 XRD 분석을 실시하였다.

FTIR 분석은 KBr과 순수 시료를 95:5 wt%(0.95 g:0.05 g)로 갈아서 diffuse reflectance infrared fourier transform (DRIFT)법으로 background는 순수 KBr을 사용하여 4000~400 cm⁻¹ 파장에서 4 cm⁻¹ resolution으로 100회 scan하여 측정하였다. DRIFT 스펙트럼은 Kubelka-Munk function(K-M)을 사용하여야 정량적인 분석이 가능하기 때문에 모두 K-M으로 변환하였다. EA 분석으로 시료의 탄소 및 질소 성분의 양을 분석하였다. XPS 분석은 시료를 50 eV pass energy에서 0.82 eV resolution으로 10회 scan하여 측정하였다. XRD 분석은 10~40 degree 범위에서 Al K α radiation은 40 kV와 30 mA로 고정하고 step size는 0.02°로 scan하여 측정하였다.

결과 및 토론

APS에 의한 MCC 표면 개질 반응 유무. APS에 의한 MCC 표면 개질 반응의 유무를 알아 보기 위하여 용매 조성 ethanol:D.I. water = 80:20 v/v(%), APS 4.5 w/v(%), 팽윤 2시간, 반응 2시간 및 반응온도 25 °C로 실험하여 FTIR 분석을 실시하였다. FTIR 분석결과는 Figure 1에 나타내었다.

Figure 1에서 보면, (a)는 순수 MCC, (b)는 APS 개질 반응

후 1 day 건조한 MCC-APS, (c)는 건조 후 열처리한 MCC-APS 그리고 (d)는 열처리와 속슬렛 추출 후 건조한 MCC-APS이다. Figure 1(b), (c) 및 (d)에서 보면, 순수 MCC에서 볼 수 없었던 1595 cm⁻¹에서 N-H 굽힘 피크 및 1034 cm⁻¹에서 Si-O-Si 연신에 의한 새로운 피크들이 나타나는 것을 확인할 수 있었다.¹⁸

또한 APS에 의하여 개질된 MCC의 개질 정도를 계산하기 위하여, 1280 cm⁻¹의 C-O 피크를 기준 피크로 고정하고, 1595 cm⁻¹의 N-H 피크의 면적 비 변화를 식 (1)로 계산하여 Table 1에 각각 나타내었다.

$$\text{Area Ratio(AR)} = \frac{\text{Area of } 1595 \text{ cm}^{-1} \text{ peak}}{\text{Area of } 1280 \text{ cm}^{-1} \text{ peak}} \quad (1)$$

Table 1에서 보면, 24시간 건조 후, 열처리 후 및 속슬렛 추출 후에 MCC에 도입된 APS의 N-H에 의하여 나타나는 1595 cm⁻¹의 피크 면적 값은 0.444, 0.431 및 0.359로 나타났고, MCC의 C-O에 의하여 나타나는 1280 cm⁻¹의 피크 면적 값은 0.071, 0.069 및 0.069로 각각 나타났다. 위 값들에 대하여 식 (1)을 사용하여 계산한 AR 값은 24시간 건조 후, 열처리 후 및 속슬렛 추출 후에서 각각 6.11, 6.10 및 5.28로 나타났다.

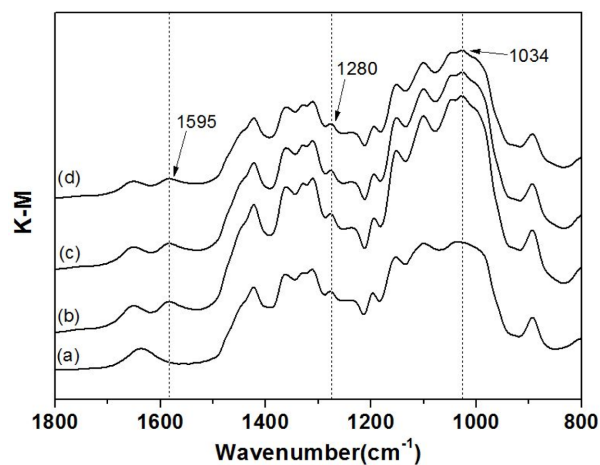


Figure 1. FTIR-DRIFT spectra; (a) pristine MCC; (b) after drying for 24 h; (c) after thermal treatment; (d) after soxhlet extraction.

Table 1. Peak Area Ratios of Pristine MCC, after Drying for 24 h, after Thermal Treatment and after Soxhlet Extraction

	Area (1595 cm ⁻¹)	Area (1280 cm ⁻¹)	Area ratio (1595 cm ⁻¹ /1280 cm ⁻¹)
Pristine MCC	-	0.070	-
After drying for 24 h	0.444	0.071	6.25
After thermal treatment	0.431	0.069	6.24
After soxhlet extraction	0.359	0.069	5.20

따라서 24시간 건조 후와 열처리 후에는 면적 비 변화가 거의 없고, 속슬렛 추출 후에는 화학 결합된 APS는 남아 있지만, 흡착된 APS는 THF에 의하여 제거되어서 AR 값이 줄어드는 것을 알 수 있었다.

용매 조성에 따른 영향. 용매의 조성에 따른 MCC 표면 개질 정도를 비교하기 위하여 APS 투입량, 팽윤시간, 반응시간 및 반응온도는 4.5 w/v(%), 2시간, 2시간 및 25 °C로 각각 고정하고, 용매의 조성을 ethanol:D.I. water = 95:5 v/v(%) 및 ethanol:D.I. water = 80:20 v/v(%)로 변화시키면서 실험 후, EA 분석결과를 Table 2에 나타내었다.

Table 2에서 보면 용매 조성을 ethanol:D.I. water = 95:5 v/v(%)로 실험하였을 때 N/C의 비율은 0.018이고, ethanol:D.I. water = 80:20 v/v(%)일 때 N/C 비율은 0.021로, ethanol:D.I. water = 95:5 v/v(%)로 실험했을 때보다 ethanol:D.I. water = 80:20 v/v(%)로 실험했을 때 N/C 비율이 증가하였다. 개질된 MCC의 EA 분석 결과에서의 N의 함량은 APS에서부터 나오기 때문에, N/C 함량 증가는 MCC에 대한 APS의 결합이 증가하였음을 나타낸다.

MCC는 유기용매(methanol, ethanol, aniline, benzaldehyde 및 nitrobenzene 등) < 물 < 염 < 산 < 염기 순으로 팽윤이 더 잘 일어난다고 알려져 있다.¹⁹ 따라서 ethanol:D.I. water의 비가 80:20인 용매에서 95:5보다 실란화 반응이 더 많이 일어나는 것은 D.I. water의 비율이 증가하면, MCC의 결정 영역 사이의 무정형 영역의 팽윤이 증가하여,¹⁹ APS의 MCC에 대한 침투가 용이하기 때문으로 판단된다. 따라서 용매의 조성은 ethanol과 D.I. water를 80:20 v/v(%)로 고정하여 사용하였다.

APS의 투입량에 대한 영향. APS의 투입량에 대한 MCC 표면 개질 정도를 비교하기 위하여 ethanol:D.I. water = 80:20 v/v(%), 팽윤 2시간, 반응 2시간과 반응온도는 25 °C로 고정하고 APS의 투입량을 1.5, 3.0, 4.5 및 9.0 w/v(%)로 증가시키면서 실험하여 EA 분석을 수행하였다.

EA 분석 결과, APS 투입량이 1.5, 3.0, 4.5 및 9.0 w/v(%)로 증가할수록 N/C 비율은 0.011, 0.017, 0.021, 0.032로 증가하였다. 따라서 APS 투입량이 증가할수록 MCC 표면에 도입되는 아미노기가 많아져서 N/C 비율이 증가함을 확인할 수 있었다.

MCC는 무수 글루코스 단위 당 -OH기 3개가 있는 구조이다. APS는 1분자 당 -OC₂H₅기가 3개씩 결합되어 있고, 보통

Table 2. N/C Ratios of MCCs Modified with Different Solution Compositions

	C	N	N/C
Ethanol:D.I. water = 95:5 v/v(%)	42.55%	0.76%	0.018
Ethanol:D.I. water = 80:20 v/v(%)	41.54%	0.89%	0.021

은 실란 커플링제의 각 실리콘은 기질(substrate) 표면과 1개의 결합을 형성하는 것으로 알려져 있다.²⁰ 따라서 가수분해된 APS가 MCC의 1개의 무수 글루코스 단위 당 존재하는 1개, 2개 및 3개의 -OH기와 각각 반응하면 이론적 N/C 비율은 0.129, 0.194 및 0.233이 된다. 본 실험의 EA 분석결과 N/C 비율은 각각 0.011, 0.017, 0.021 및 0.032이므로, 각각의 조건에서 MCC 1개의 무수 글루코스 단위 당 약 0.085, 0.132, 0.163 및 0.248개의 APS가 반응함을 알 수 있었다. 이렇게 N/C의 비율이 낮은 이유는, EA 분석은 시료 전체의 N/C의 비를 측정하지만, APS가 MCC의 결정 영역을 침투하여 반응하지 않고, MCC 표면 혹은 무정형 영역에 존재하는 -OH기만 반응하기 때문으로 판단된다. 따라서 APS로 개질된 MCC 시료 전체의 N/C 비와 표면의 N/C 비를 비교하기 위하여 표면 10 nm 깊이를 분석할 수 있는 XPS를 사용한 분석을 수행하였다.

팽윤시간, 반응시간, 반응온도에 대한 영향. 팽윤시간에 따른 MCC 표면 개질 정도를 비교하기 위하여, ethanol:D.I. water = 80:20 v/v(%), APS 4.5 w/v(%), 반응시간 2시간과 반응온도 25 °C로 고정하고, 팽윤시간을 1, 2, 4 및 6시간으로 조절하여 실험한 시료들을 분석한 FTIR 스펙트럼들을 Figure 2에 나타내었다.

Figure 2에서 보면, (a)는 순수 MCC (b), (c), (d) 및 (e)는 팽윤시간을 1, 2, 4 및 6시간으로 증가시켜 실험한 결과이다. 팽윤시간이 1, 2, 4 및 6시간으로 증가할수록 도입된 APS의 N-H에 의하여 나타나는 1595 cm⁻¹의 피크 면적 값은 0.209, 0.359, 0.417 및 0.449로 나타났고, MCC의 C-O기에 의하여 나타나는 1280 cm⁻¹의 피크 면적 값은 0.059, 0.069, 0.080 및 0.086로 각각 나타났다. 위 값들에 대하여 식 (1)을 사용하여 계산한 AR 값은 팽윤시간이 1, 2, 4 및 6시간으로 증가하면, 3.54, 5.20, 5.21 및 5.22으로 계산되었다. 즉, 팽윤시간

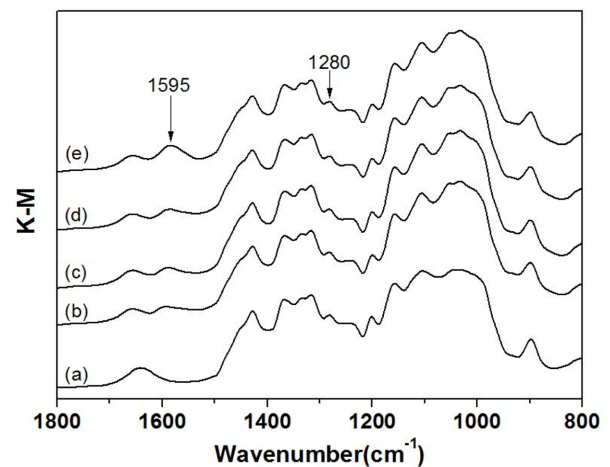


Figure 2. FTIR-DRIFT spectra with different swelling times: (a) pristine MCC; (b) 1 h; (c) 2 h; (d) 4 h; (e) 6 h.

이 증가할수록 2시간까지는 AR 값이 증가하지만, 2시간 이후에는 AR 값의 변화가 거의 없었다. 따라서 팽윤시간을 2시간으로 고정하여 사용하였다.

반응시간에 따른 MCC 표면 개질 정도를 비교하기 위하여, ethanol:D.I. water = 80:20 v/v(%), APS 4.5 w/v(%), 팽윤시간 2시간과 반응온도 25 °C로 고정하고, 반응시간을 1, 2 및 3 시간 조절하여 실험한 시료들을 분석한 FTIR 스펙트럼들을 Figure 3에 나타내었다.

Figure 3에서 보면, (a), (b) 및 (c)는 반응시간을 1, 2 및 3 시간으로 증가시켜 실험한 결과이다. 반응시간이 1, 2 및 3 시간으로 변화하면, 1595 cm⁻¹의 피크 면적 값은 0.282, 0.359 및 0.475로 각각 나타났고, 1280 cm⁻¹의 피크 면적 값은 0.075, 0.069 및 0.091로 각각 나타났다.

위 값들에 대하여 식 (1)을 사용하여 계산한 AR 값은 3.76,

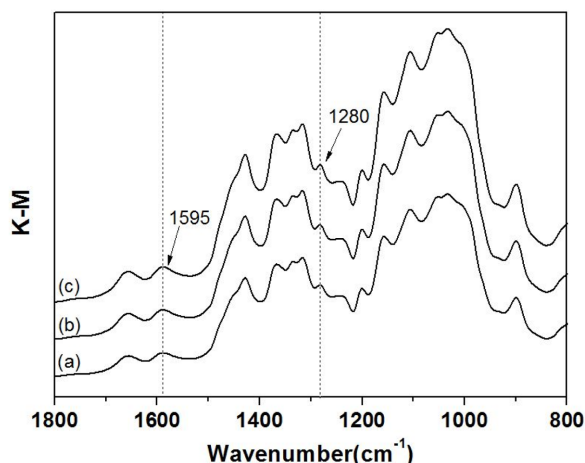


Figure 3. FTIR-DRIFT spectra with increasing reaction time: (a) 1 h; (b) 2 h; (c) 3 h.

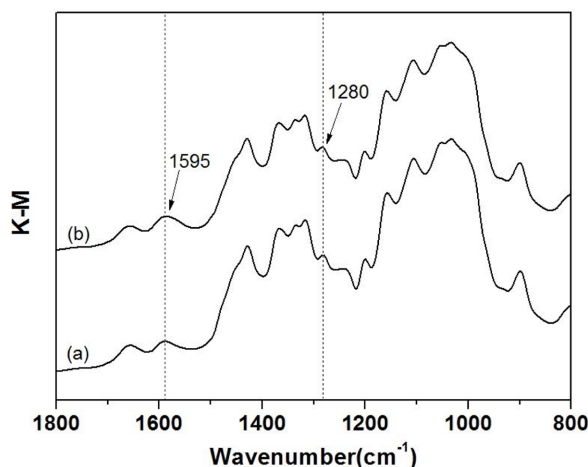


Figure 4. FTIR-DRIFT spectra with different reaction temperature: (a) 25 °C; (b) 50 °C.

5.20 및 5.22로 각각 나타났다. 즉, 반응시간이 2시간까지는 반응이 빠르게 일어났지만, 2시간 이후부터는 반응이 매우 느리게 일어났다. 따라서 반응시간을 2시간으로 고정하여 사용하였다.

반응온도에 대한 MCC 표면 개질 정도를 비교하기 위하여, ethanol:D.I. water = 80:20 v/v(%), APS 4.5 w/v(%), 팽윤시간 2시간, 반응시간을 2시간으로 고정하고, 반응온도를 25 및 50 °C로 조절하여 실험한 시료들을 분석한 FTIR 스펙트럼들을 Figure 4에 나타내었다.

Figure 4에서 보면, (a) 및 (b)는 반응온도를 25 °C 및 50 °C로 변화시키면서 실험한 결과이다. 반응온도가 25 °C 및 50 °C로 변화하였을 때 1595 cm⁻¹의 피크 면적 값은 0.359 및 0.442로 나타났고, 1280 cm⁻¹의 피크 면적 값은 0.069 및 0.073으로 나타났다. 식 (1)을 사용하여 계산한 AR 값은 각각 5.20 및 6.05로 나타났다. 즉, 반응온도를 25에서 50 °C로 증가시키면, AR값이 증가함을 확인하였다. 즉, MCC 표면에 도입되는 APS의 양이 더 많아지는 것으로 판단된다.

MCC에 도입된 APS 확인. MCC 표면에 도입되는 APS를 MCC 표면 10 nm 깊이에 대하여 분석하기 위하여 XPS를 사용하여 분석하였다. 순수 MCC와 ethanol:D.I. water = 80:20 v/v(%), 팽윤 2시간, 반응 2시간과 반응온도 25 °C로 고정하고 APS 투입량을 4.5 w/v(%) 및 9.0 w/v(%)로 각각 다르게 하여 개질된 MCC를 속슬렛 추출한 시료에 대한 survey scan 결과를 Figure 5에 나타내었다.

Figure 5(a)는 순수 MCC를 나타내고, (b)와 (c)는 4.5 w/v(%) 및 9.0 w/v(%)의 APS로 개질된 MCC에 대한 분석결과이다. (a)에서 결합에너지(binding energy) 286.83과 532.39 eV에서 C1s 및 O1s 피크를 확인하였고, (b)와 (c)에서는 286.83와 532.39 eV에서의 C1s와 O1s 피크 외에, 399.18, 153.87 및 102.43 eV에서 N1s, Si2s 및 Si2p 피크를 확인하였다. 즉, (b) 및 (c)에서 순수 MCC에는 나타나지 않는 N1s와 Si2p 피크가 나타나는 것으로부터 MCC 표면에 APS가 도입되는 것으로 판단된다. Figure 5(a), (b) 및 (c) 스펙트럼에서 나타나는 각각의 원소함량을 Table 3에 나타내었다.

Table 3에서 보면 (a)의 순수 MCC는 C1s(원소함량: 54.18%), O1s(45.82%), (b)의 4.5 w/v(%)의 APS로 표면 개질된 MCC는 C1s(52.18%), O1s(32.35%), N1s(7.34%)와 Si2p(8.13%), (c)의 9.0 w/v(%)의 APS로 표면 개질된 MCC는 C1s(50.53%), O1s(32.73%), N1s(7.92%)와 Si2p(8.82%)로 확인되었다. 그리고 4.5 w/v(%)와 9.0 w/v(%)의 APS로 개질된 MCC의 N/C 비율은 0.140 및 0.157으로 나타났다. 즉, APS의 투입량이 4.5 w/v(%)에서 9.0 w/v(%)로 높아지면, MCC에 결합되는 APS의 함량도 높아짐을 알 수 있었다.

앞서 말한 것과 같이, APS가 MCC 1개의 무수 글루코스 단위 당 존재하는 3개의 -OH기 중 1개, 2개 및 3개의 -OH기와 각각 반응하면 이론적 N/C 비율은 0.129, 0.194 및

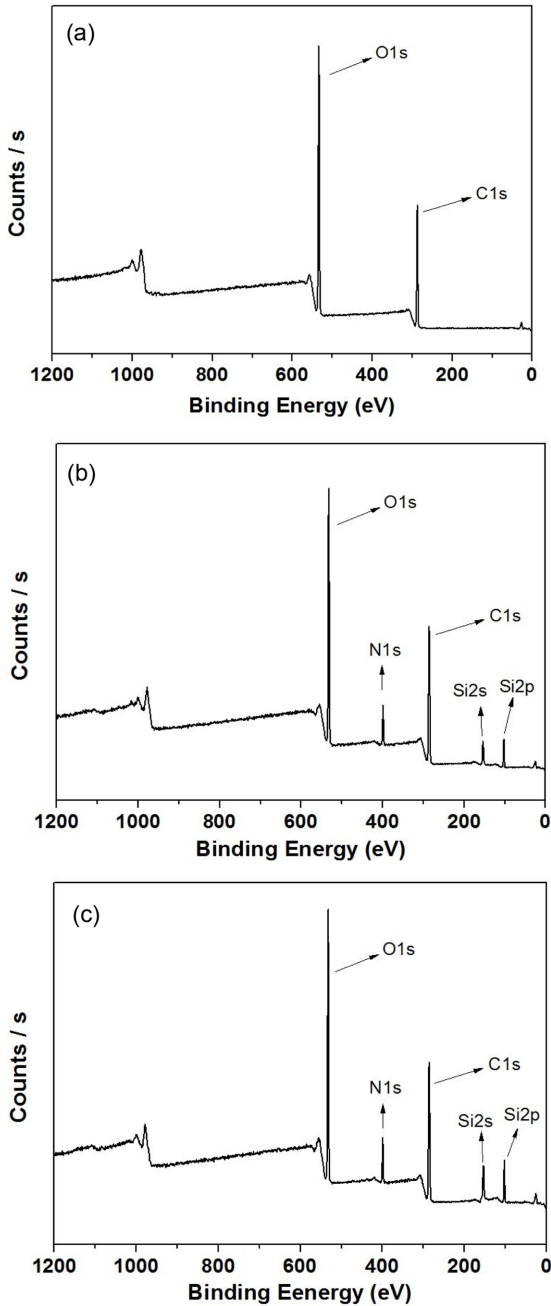


Figure 5. The XPS survey spectra of: (a) pristine MCC; (b) MCC treated with 4.5 w/v(%) APS; (c) MCC treated with 9.0 w/v(%) APS.

0.233로 되어야 한다. 본 실험의 Table 3 결과에서 보면 N/C 비율이 각각 0.140 및 0.157이므로, MCC의 1개의 무수 글루코스 단위 당 존재하는 3개의 -OH기 중에서 약 1.09 및 1.22개가 반응함을 알 수 있었다. 따라서 APS 투입량이 증가할수록 N/C 비율이 증가하기 때문에 MCC 표면에 대한 APS 도입량도 증가하는 것을 확인하였다.

순수 MCC와 표면 개질된 MCC의 화학 상태에 대한 정보를 확인하기 위하여 detailed scan한 C1s 피크를 curve-fitting한 결과를 Figure 6에 나타내었다.

Figure 6(a)는 순수 MCC의 C1s detailed scan이고, (b)와 (c)는 ethanol:D.I. water = 80:20 v/v(%), 팽윤 2시간, 반응 2시간과 반응온도 25 °C로 고정하고 APS 투입량이 4.5 w/v(%) 및 9.0 w/v(%)로 각각 다르게 하여 개질된 MCC에 대한 결과이다. 순수 MCC는 결합에너지 284.32, 286.06와 287.39 eV에서 C1(C-C), C3(C-O/C-OH) 및 C4(O-C-O)의 피크를 확인하였고, APS 4.5 w/v(%) 및 9.0 w/v(%)로 표면 개질된 MCC는 284.32, 285.12, 286.06 및 287.39 eV에서 C1(C-C/Si), C2(C-N), C3(C-O/C-OH) 및 C4(O-C-O)의 피크를 각각 확인하였다. Figure 6의 C1s XPS 스펙트럼으로부터 curve-fitting하여 계산한 원소함량을 Table 4에 나타내었다.

Table 4에서 보면, 순수 MCC에서 C1(원소함량: 60.76%), C3(34.62%) 및 C4(4.62%)를 확인하였고, APS 4.5 w/v(%) 및 9.0 w/v(%)로 표면 개질된 MCC에서 C1(23.91% 및 25.19%), C2(13.77% 및 17.51%), C3(48.39% 및 45.82%) 및 C4(13.93% 및 11.48%)를 각각 확인하였다. 또한 MCC 표면에 APS 투입량을 4.5 w/v(%)에서 9.0 w/v(%)로 증가시켰을 때, C-C/C-Si 및 C-N 결합에 의한 C1 및 C2 피크가 23.91%에서 25.19%로, 13.77%에서 17.51%로 증가하는 것을 확인하였다. 즉, APS의 투입량을 증가시킬수록 MCC 표면에 도입되는 APS의 함량이 증가하는 것으로 판단된다.

MCC 결정 영역. MCC의 결정 영역과 무정형 영역 중 어느 영역에서 APS와 개질 반응이 일어나는지 확인하기 위하여 XRD를 사용하여 분석한 결과를 Figure 7에 나타내었다.

Figure 7에서 보면, (a)는 순수 MCC, (b)와 (c)는 ethanol:D.I. water = 80:20 v/v(%), 팽윤 2시간, 반응 2시간과 반응온도 25 °C로 고정하고 APS 투입량이 3.0 w/v(%) 및 9.0 w/v(%)로 각각 다르게 하여 개질된 MCC이다.

Figure 7(a), (b) 및 (c)의 XRD 스펙트럼에서 15, 16.4,

Table 3. XPS Elemental Analysis for Pristine and APS Treated MCCs

	C1s	O1s	N1s	Si2p	N/C
	532.39 eV	286.83 eV	399.18 eV	102.43 eV	
Pristine MCC	54.18	45.82	-	-	-
MCC-APS(4.5 w/v%)	52.18	32.35	7.34	8.13	0.140
MCC-APS(9.0 w/v%)	50.53	32.73	7.92	8.82	0.157

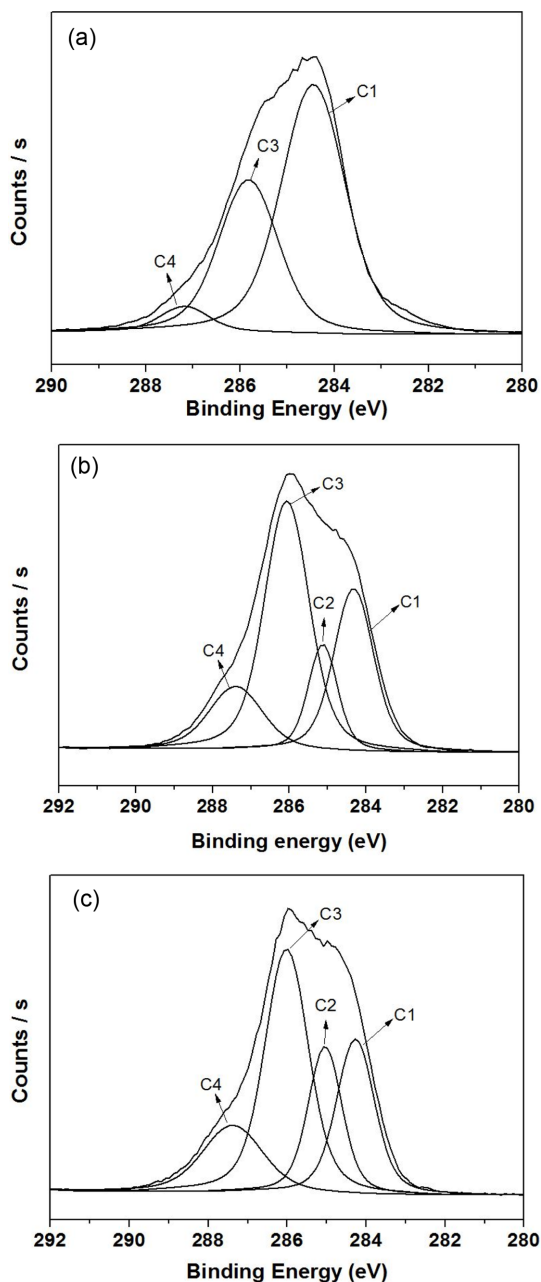


Figure 6. Detailed C1s XPS spectra of: (a) pristine MCC; (b) MCC treated with 4.5 w/v(%) APS; (c) MCC treated with 9.0 w/v(%) APS.

Table 4. XPS Surface Chemical State Analysis for Pristine and APS Treated MCCs

	C1	C2	C3	C4
	C-C, C-Si	C-N	C-O, C-OH	O-C-O
	284.32 eV	285.12 eV	286.06 eV	287.39 eV
Pristine MCC	60.76	-	34.62	4.62
MCC-APS(4.5 w/v%)	23.91	13.77	48.39	13.93
MCC-APS(9.0 w/v%)	25.19	17.51	45.82	11.48

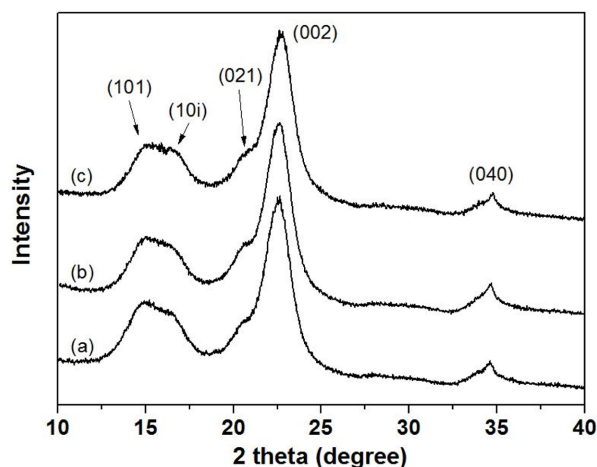


Figure 7. XRD spectra of: (a) pristine MCC; (b) MCC treated with 3 w/v(%) APS; (c) MCC treated with 9 w/v(%) APS.

20.5, 22.8 및 34.8 degree에서 결정 피크가 나타나는 것을 확인하였고, 각각 (101), (10 $\bar{1}$), (021), (002) 및 (040)의 밀러 지수로 나타낸 격자면을 나타낸다.²¹ XRD 스펙트럼으로부터 결정화도를 구하는 방법은 peak height, peak deconvolution 및 amorphous subtraction 방법들이 사용될 수 있으며, Avicel PH-101의 결정화도는 방법에 따라 91.7~60.6%로 계산된다고 알려져 있다.²² 즉, 본 실험에서 사용한 Avicel PH-101의 무정형 영역은 39.6~8.3% 범위에 있음을 알 수 있었다. 또한 Figure 7(a), (b) 및 (c)의 XRD 스펙트럼의 회절 패턴 변화가 없는 것으로 보아 MCC는 결정과 결정사이, 즉 무정형 영역에서 대부분의 반응이 일어나는 것으로 판단된다.

결론

본 연구에서는 용매의 조성, APS 도입량, 팽윤시간, 반응 시간 및 반응온도의 변화가 MCC의 표면개질에 미치는 영향에 대하여 FTIR, EA, XPS 및 XRD 분석법을 사용하여 체계적으로 수행하였다.

Ethanol:D.I. water = 80:20 v/v(%)의 용매 조성이 ethanol:D.I. water = 95:5 v/v(%)일 때보다 MCC의 무정형 영역의 팽윤이 더 많이 되어, MCC에 대한 APS의 아미노기 도입이 더

증가함을 알 수 있었다. 또한 APS 투입량, 팽윤시간, 반응시간 및 반응온도가 증가할수록 MCC 표면에 도입되는 APS의 아미노기의 도입량도 증가하였다.

Ethanol:D.I. water = 80:20 v/v(%), 팽윤 2시간, 반응 2시간 및 반응온도를 25 °C로 고정하고 APS의 투입량을 4.5 w/v(%) 및 9.0 w/v(%)로 실험하여 EA 분석 결과 N/C 비율은 0.021 및 0.032이고, XPS 분석 결과 N/C 비율은 0.140 및 0.157로 나타났다. 즉, EA 분석 결과는 MCC의 1개의 무수 글루코스 단위 당 존재하는 3개의 -OH기 중 약 0.163 및 0.248개, XPS 분석결과는 1.09 및 1.22개의 -OH기가 반응하는 것을 알 수 있었다. 따라서 EA 및 XPS 분석결과 APS와 MCC의 반응은 MCC 표면에서 더 잘 일어나는 것으로 판단된다.

순수 MCC, ethanol:D.I. water = 80:20 v/v(%), 팽윤 2시간, 반응 2시간과 반응온도 25 °C로 고정하고 APS 투입량이 3.0 w/v(%) 및 9.0 w/v(%)로 각각 다르게 하여 개질된 MCC의 XRD 스펙트럼의 회절 패턴 변화가 없는 것을 확인하였다. 따라서 APS의 MCC에 대한 개질반응은 MCC의 무정형 영역에서 대부분의 반응이 일어난다고 판단된다.

감사의 글: 본 연구는 한국산업기술평가관리원(No. 10053875)의 지원을 받아 수행되어 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. S. H. Ahn and D. S. Kim, *Polym. Korea*, **38**, 129 (2013).
2. S. Y. Jang and D. S. Kim, *Polym. Korea*, **39**, 130 (2014).
3. A. K. Bledzki and J. Gassan, *Prog. Polym. Sci.*, **24**, 221 (1999).
4. Y. J. Sung, Y.-J. Lee, J.-W. Lee, S.-B. Kim, G.-S. Park, and S.-J. Shin, *Polym. Korea*, **42**, 56 (2010).
5. J.-H. Lee, J.-H. Lim, K.-Y. Kim, and K.-M. Kim, *Polym. Korea*, **38**, 74 (2013).
6. O. Paquet, M. Krouit, J. Bras, W. Thielemans, and M. N. Belgacem, *Acta Mater.*, **58**, 792 (2010).
7. M. N. Belgacem, M. C. Salon-Brochier, and M. Krouit & J. Bras, *J. Adhes. Sci. Technol.*, **25**, 661 (2011).
8. T. Motokawa, M. Makino, Y. Enomoto-Rogers, T. Kawaguchi, T. Ohura, T. Iwata, and M. Sakaguchi, *Adv. Powder Technol.*, **26**, 1383 (2015).
9. S. Lee and K. Ha, *Polym. Korea*, **37**, 777 (2013).
10. S. K. Song, J.-H. Kim, K.-S. Hwang, and K. Ha, *Polym. Korea*, **49**, 181 (2010).
11. J.-S. Yeo, D.-W. Seong, and S.-H. Hwang, *Elast. Compos.*, **50**, 62 (2015).
12. T. W. Yoo, J. S. Woo, J. Ji, B. M. Lee, and S. S. Kim, *Biomater. Res.*, **16**, 32 (2012).
13. M. Abdelmouleh, S. Boufi, M. N. Belgacem, A. Dufresne, and A. Gandini, *J. Appl. Polym. Sci.*, **98**, 974 (2005).
14. M. Abdelmouleh, S. Boufi, A. B. Salah, M. N. Belgacem, and A. Gandini, *Langmuir*, **18**, 3203 (2002).
15. M.-C. B. Salon, G. Gerbaud, M. Abdelmouleh, C. Bruzzese, S. Boufi, and M. N. Belgacem, *Magn. Reson. Chem.*, **45**, 473 (2007).
16. J. Girones, J. A. Mendez, S. Boufi, F. Vilaseca, and P. Mutje, *J. Appl. Polym. Sci.*, **103**, 3706 (2007).
17. M. J. Oh, H. Lee, and K.-H. Paik, *J. Korea TAPPI*, **42**, 1 (2010).
18. M. Abdelmouleh, S. Boufi, M. N. Belgacem, A. P. Duarte, A. B. Salah, and A. Gandini, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **24**, 43 (2004).
19. S. P. Mishra, *A Textbook of Fibre Science and Technology*, New Age International Pvt. Ltd. Publishers, New Delhi, p 59 (2000).
20. B. Arkles, *Silane Coupling Agents: Connecting Across Boundaries*, 3rd Edition, Gelest, Inc., p 3 (2014).
21. N. Terinte, F. Ibbett, and K. C. Schuster, *Lenzinger Berichte*, **89**, 118 (2011).
22. S. Park, J. O. Baker, M. E. Himmel, P. A. Parilla, and D. K. Johnson, *Biotechnol. Biofuels*, **3**, 10 (2010).