

## 표면 개질된 셀룰로오스 나노 결정 충전제가 디알릴 에테르 단량체를 사용한 Thiol-ene 광중합 나노복합체의 기계적 물성에 미치는 영향

박서숙 · 이유나 · 하기룡<sup>†</sup>

계명대학교 공과대학 화학공학과

(2020년 5월 25일 접수, 2020년 6월 4일 수정, 2020년 6월 4일 채택)

## Effect of Surface Modified Cellulose Nanocrystal Fillers on the Mechanical Properties of Thiol-ene Photopolymerized Nanocomposites Using Diallyl Ether Monomer

Seosuk Park, Youna Lee, and KiRyong Ha<sup>†</sup>

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

(Received May 25, 2020; Revised June 4, 2020; Accepted June 4, 2020)

**초록:** 본 연구에서는 (3-mercaptopropyl)trimethoxysilane(MPTS)를 사용하여 cellulose nanocrystal(CNC) 표면에 티올기(-SH)를 도입하였다. 순수 CNC와 MPTS로 개질된 CNC(CNC-MPTS)를 나노충전제로 사용하여 trimethylolpropane tris(3-mercaptopropionate)(TMPTMP)와 trimethylolpropane diallyl ether(TMPAE)를 thiol-ene 광중합법으로 나노복합체를 제조하였다. 5.0 wt%의 순수 CNC 및 CNC-MPTS를 나노충전제로 사용한 나노복합체의 탄성률과  $T_g$ 를 순수 수지 중합체와 비교하면, 탄성률은 1.31 및 1.59배 증가하고,  $T_g$ 는 1.3 및 1.8 °C 증가하는 것을 만능재료시험기(UTM) 및 동적기계분석기(DMA) 측정으로 각각 확인하였다.

**Abstract:** In this study, thiol groups were introduced on the surface of cellulose nanocrystal (CNC) using (3-mercaptopropyl)trimethoxysilane (MPTS). We prepared nanocomposites using pristine CNC and MPTS-modified CNC (CNC-MPTS) as nanofillers and undergoing thiol-ene photopolymerization in trimethylolpropane tris(3-mercaptopropionate) (TMPTMP) and trimethylolpropane diallyl ether (TMPAE). By comparing the modulus and glass transition temperature ( $T_g$ ) of nanocomposites with 5.0 wt% pristine CNC and the CNC-MPTS nanofillers to UV cured resin without filler, this study confirmed an increase in modulus by 1.31 and 1.59 times, and increase in  $T_g$  by 1.3 and 1.8 °C by universal testing machine (UTM) and dynamic mechanical analyzer (DMA), respectively.

**Keywords:** cellulose nanocrystal, (3-mercaptopropyl)trimethoxysilane, thiol-ene photopolymerization, mechanical property, nanocomposites.

## 서 론

셀룰로오스는 전체 식물의 약 33%를 차지하는 지구상에서 가장 풍부한 바이오 폴리머이다.<sup>1</sup> 이러한 셀룰로오스는 목재를 비롯한 다양한 식물세포와 박테리아 셀룰로오스 등으로부터 추출하며, 원료 물질에 따라 결정상태, 결정화 및 분자량 등의 화학적 특성이 결정된다.<sup>2</sup> 전 세계적으로 나노소재에 대한 관심이 증가하면서 셀룰로오스를 기반으로 한 나노셀룰로오스의 제조 및 활용에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있

다.<sup>3</sup> 셀룰로오스로부터 추출하는 나노셀룰로오스는 경제성, 재생성, 저밀도, 뛰어난 강성 및 높은 표면적 등의 고유한 특성을 가지고 있어 잠재적인 응용 분야가 매우 넓다.<sup>4,5</sup>

나노셀룰로오스를 고분자 복합체의 나노충전제로 사용할 경우 기계적 강도가 향상된다고 알려져 있으며, 또한 고분자 매트릭스와 나노셀룰로오스 사이의 계면 접착력을 높이기 위한 나노셀룰로오스의 표면 개질 연구도 활발히 이루어지고 있다.<sup>6,7</sup>

나노셀룰로오스는 바이오매스에서 추출하는 방법에 따라 CNF(cellulose nanofibril)과 CNC(cellulose nanocrystal)로 분류할 수 있으며, 화학적인 방법을 통해 두 영역의 연결을 끊어 결정 영역만을 따로 분리한 것을 CNC라고 부른다. CNC는 직경이 2~20 nm이고 길이가 100~600 nm인 선형의 결정

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
ha.kiryong@gmail.com, ORCID<sup>®</sup> 0000-0002-8198-7673  
©2020 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

으로 알려져 있다.<sup>8-10</sup>

광 경화는 일반적으로 자외선(UV)을 조사하여 광 개시제를 활성화시켜 자유 라디칼 개시반응을 통해 라디칼 반응이 가능한 단량체나 올리고머가 연속적인 반응을 하여 광중합이 진행된다. 기존의 열 경화 방식에 비해 경화속도가 매우 빠르다는 특징을 가지고 있으며, 빛을 이용하기 때문에 열에 약한 물질에도 적용이 가능하다.<sup>11</sup> 광 경화는 일반 코팅 및 잉크, 접착제뿐만 아니라 전자제품, 자동차 부품 등 다양한 산업 분야에서 광범위하게 이용되고 있다.<sup>12</sup> 본 실험에서는 산소에 의한 중합금지 영향을 받지 않으면서 라디칼 단계중합으로 진행되는 것으로 알려진 thiol-ene 단계 성장 광중합법을 적용하고자 한다. 이 방법은 공기 중에서 UV를 조사하여 필름을 제조할 수 있고, 열처리 공정이 필요하지 않아서 공정이 단순하고 빠르게 중합되는 특성을 가지고 있다.<sup>13</sup>

본 연구실에서는 아크릴레이트(acrylate)기를 가지는 단량체를 사용하여 나노복합체 제조에 대한 연구를 수행한 바가 있다.<sup>14</sup> 아크릴레이트기를 가지는 단량체는 thiol-ene 중합뿐만 아니라 자가중합도 가능하므로, 아크릴레이트 단량체가 먼저 소모되어, 중합이 끝난 후에 티올기를 가지는 단량체가 잔류할 수 있다.<sup>15</sup> 비아크릴레이트 계열의 알릴 에테르 단량체는 자가중합을 하지 않으며 낮은 점도, 우수한 내용제성 및 높은 열안정성의 필름을 형성할 수 있기 때문에 thiol-ene 중합에서 유리하다.<sup>16</sup> 따라서 본 연구에서는 아크릴레이트기 대신 알릴 에테르(allyl ether)기를 가지는 단량체를 사용하고, CNC 표면에 티올기를 도입한 나노충전제가 thiol-ene 광중합 반응으로 제조한 나노복합체의 기계적 물성에 미치는 영향을 연구하고자 한다.

본 연구에서는 1분자 당 2개의 알릴 에테르기를 가지는 trimethylolpropane diallyl ether(TMPAE, M.W.=214.30 g/mol)를 사용하고, 1분자 당 3개의 티올기를 가지는 trimethylolpropane

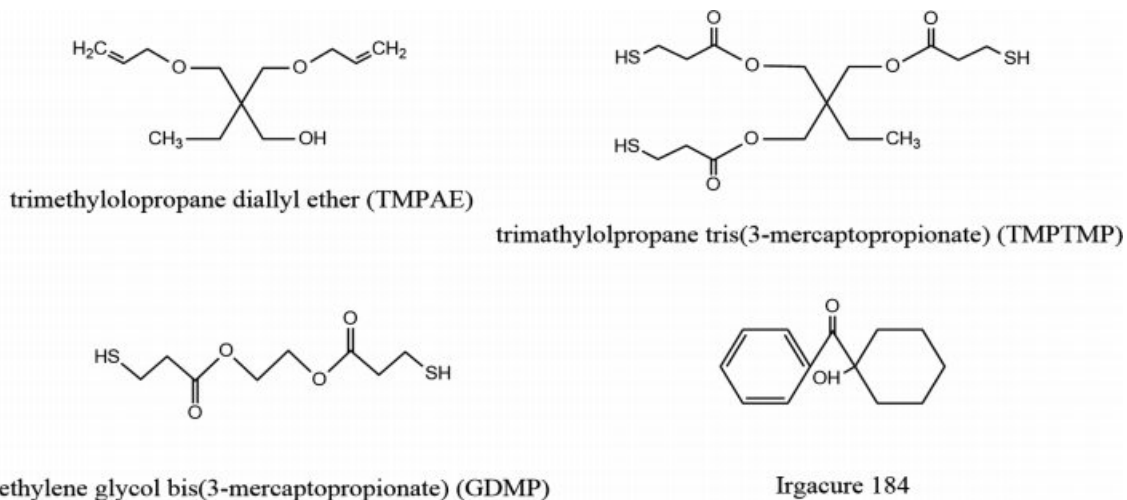
tris(3-mercaptopropionate)(TMPTMP, M.W.=398.56 g/mol)과 나노복합체의 가교밀도 조절을 위하여 1분자 당 2개의 티올기를 가지는 ethylene glycol bis(3-mercaptopropionate)(GDMP, M.W.=238.32 g/mol)를 첨가하여 사용하고, 광 개시제는 Irgacure 184(M.W.=204.30 g/mol)를 사용하였다.

CNC 표면에 자유라디칼 중합 반응이 가능한 티올기를 접목시키기 위하여 실란 커플링제인(3-mercaptopropyl)trimethoxysilane(MPTS, M.W.=196.30 g/mol)을 사용하여 CNC 표면을 개질한 후, 나노충전제로 사용하여 나노복합체를 제조하였다.

이 연구에서는 본 연구실에서 선행된 연구 결과에 따라 MPTS 투입량을 CNC 질량에 대하여 80 wt%로 고정하여 CNC 표면 개질 반응을 진행하였다.<sup>14</sup> Scheme 1에 본 실험에서 사용한 단량체들의 화학 구조식을 나타내었다.

## 실 험

**시약 및 재료.** 본 실험에 사용한 CNC 입자는 CelluForce 사(Canada)의 CelluForce NCC<sup>®</sup>를 사용하였으며, 평균 입경은 7.5 nm, 평균 길이는 150 nm로 각각 알려져 있다.<sup>17</sup> MPTS 실란 커플링제는 Sigma-Aldrich에서 구입하고, 실란 반응의 용매는 에탄올(ethanol, 99.9%, DUKSAN)과 탈이온수(deionized water, H8.PO1S.UV, 18.3 MΩ-cm, Daihan Sci. Corp., Korea)를 혼합하여 사용하였다. 또한 CNC 표면에 화학결합 없이 흡착된 MPTS는 에탄올 용매로 속슬렛(soxhlet)법으로 추출하기 위하여 cellulose thimble(1.5×33×94 mm, Sigma-Aldrich)를 사용하여 제거하였다. 나노복합체의 제조에 사용된 TMPTMP(Sigma-Aldrich), TMPAE(Sigma-Aldrich), GDMP(Tokyo Chemical Industry Co.), 1-hydroxy-cyclohexyl phenyl ketone(photoinitiator, Irgacure<sup>®</sup> 184, Ciba<sup>®</sup> Specialty



**Scheme 1.** Chemical structures of monomers and photoinitiator used in this study.

Chemicals)는 시약급을 구입하여 별도의 정제 없이 사용하였다.

**MPTS에 의한 CNC 표면 개질 반응.** 실란 커플링제를 사용하여 CNC 표면에 티올기를 도입하는 실험은 본 연구실에서 발표한 논문에 따라 수행하였다.<sup>14</sup>

250 mL 비이커에 에탄올:탈이온수=80:20 v/v(%) 조성의 용매 100 mL를 넣은 후 초산(acetic acid, 99.9%, DUKSAN)을 이용하여 pH를 2.9로 맞추는 다음 전체 용매 부피에 대하여 건조된 CNC 2.1 w/v%(2.1 g)을 넣고 자석교반기(CORNING, PC-420D)를 이용하여 200 rpm으로 15분간 분산시켰다. 그 후, 교반 중인 250 mL 비이커에 MPTS를 CNC에 대하여 80 wt%(1.68 g)을 투입하고, 파라필름으로 밀봉한 후 상온에서 300 rpm으로 6시간 동안 반응시켰다. 반응 후 용매제거 및 화학결합을 유도하기 위하여 CNC를 유리 페트리디쉬(petri dish)에 옮겨 담아 100 °C 오븐에서 1시간 동안 건조시켰다.

CNC 표면과 결합하지 못하고 흡착된 상태로 존재하는 MPTS를 제거하기 위하여 속슬렛 추출법을 사용하였다. 500 mL 둥근 바닥 플라스크에 에탄올(b.p.=78 °C) 250 mL를 넣고, 90 °C의 water bath(CHANGSHIN SCIENCE, C-WBE-L)를 사용하여 추출을 진행하였다. 시료를 cellulose thimble에 넣은 후, 6시간 동안 속슬렛 추출을 진행하였다. 속슬렛 추출 후 동결건조 전용 600 mL 비이커(Ilshin BioBase, CF0900)에 담아 동결건조기(Ilshin BioBase, TFD5503)를 사용하여 3일 동안 건조를 진행하였다. 건조시킨 시료에 수분이 흡착되는 것을 방지하기 위해 밀봉하여 데시케이터에 보관하며 사용하였다.<sup>14,18</sup>

**UV 경화용 수지 용액 제조.** 티올기와 thiol-ene 중합을 하는 알릴 에테르기를 갖는 TMPAE는 자가중합을 하지 않으므로 알릴 에테르기와 티올기는 1:1 당량비로 투입하였다.<sup>15</sup>

50 mL 바이알에 티올기와 알릴 에테르기의 당량비가 1:1이 되도록 TMPTMP 및 TMPAE의 배합 비율을 당량비 1:1로 조절하여 총 10.0 g을 투입하였다. TMPTMP 5.54 g(0.0139 mol)을 50 mL 바이알에 넣고, 광 개시제인 Irgacure 184를 전체 혼합 단량체에 대하여 2.0 wt%(0.20 g)을 넣어 가열 자석교반기로 60 °C로 가열하면서 200 rpm으로 교반하며 용해시켰다. 알루미늄 포일로 50 mL 바이알들을 감싸 빛을 차단한 후, TMPAE 4.46 g(0.0208 mol)를 첨가하여 자석 교반기로 상온에서 1시간 더 교반하여 혼합된 단량체를 제조하였다.

또한 나노복합체의 가교밀도를 조절하기 위하여 1 분자당 2개의 티올기를 가지는 GDMP를 1 분자당 3개의 티올기를 가지는 TMPTMP와 혼합하여 사용하는 경우에는, 티올기와 알릴 에테르기의 당량비가 8:2:10이 되도록 TMPTMP 4.48 g(0.0112 mol)을 GDMP 1.00 g(0.0042 mol)과 혼합하여 Irgacure 184를 용해시킨 후 TMPAE 4.52 g(0.0211 mol)을 첨가하여 위와 같은 방법으로 혼합된 단량체를 제조하였다.

순수 CNC와 CNC-MPTS 나노충전제의 보강 효과를 연구하기 위하여, 위에서 제조된 혼합 단량체의 광 개시제를 제

외한 10 g에 대하여 각각 1.0, 3.0, 5.0 및 7.0 wt%의 순수 CNC 혹은 CNC-MPTS를 나노충전제로 넣은 후 자석 교반기를 사용하여 교반하였다. 교반 후 혼(hom) 타입 초음파기(20 kHz, 700 W)를 사용하여, 30% 세기로 10분간 초음파 처리하여 나노충전제를 균일하게 분산시킨 후, 지름이 11 cm인 PFA(Perfluoroalkoxy) 페트리디쉬에 두께 약 1.0 mm가 되도록 부었다. 나노복합체의 광 경화를 위해 UV chamber(Electro-Lite, ELC-500(365 nm, 30 mW/cm<sup>2</sup>))를 사용하여 UV 조사시간을 증가시키면서 광중합을 진행하였다.<sup>14,19</sup>

**측정.** 표면 개질된 CNC-MPTS의 표면 분석을 위하여 XPS(ThermoFisher, NEXSA)를 사용하였다. 단파장의 Al K $\alpha$ 로 50 eV 통과에너지(pass energy)에서 0.82 eV 분해능으로 10회 스캔(scan)하여 측정하였다.

UV 조사시간에 따른 순수 CNC 및 CNC-MPTS를 나노충전제로 사용한 나노복합체의 중합속도 및 중합 완료 시간을 확인하기 위하여 FTIR 분광기(ThermoFisher Scientific, Nicolet is50)를 사용하였다. 투과(transmission)법을 이용하여 근적외선 분광법(near-infrared spectroscopy, NIR)로 7000~4000 cm<sup>-1</sup> 범위에서 4 cm<sup>-1</sup> 분해능으로 128회 스캔하여 측정하였다.

순수 CNC 및 CNC-MPTS를 나노충전제로 사용한 나노복합체의 열적 안정성을 확인하기 위하여 TGA(Scinco, TGA N-1000)를 사용하여 질소분위기 하에서 30 °C에서 800 °C까지 10 °C/min 속도로 승온하여 시료의 무게 변화를 측정하였다.

순수 CNC 및 CNC-MPTS를 나노충전제로 사용한 나노복합체의 기계적 물성을 측정하기 위하여 UTM(Qmesys, QM100SE)을 사용하여 ASTM D 1708 규격으로 시편을 5개씩 제조하여 10 mm/min의 속도로 인장강도, 파단연신율 및 탄성률의 평균값과 표준편차를 구하였다.

저장탄성률, 손실탄성률 및 tan  $\delta$  값은 시편을 10×40×1 mm의 규격으로 제조하여 시료에 인장(tension) 모드로 시료에 변형을 주어 측정하였다. 1 Hz의 주파수에서 -80~50 °C 범위를 3 °C/min의 속도로 승온시키며 DMA(TA, Discovery DMA 850)를 사용하여 측정하였다.

FE-SEM(Hitachi, SU8220)을 사용하여 나노복합체의 나노충전제 분산 상태를 분석하였다. 시편을 액체 질소로 냉각시킨 후 파단시켜 1 분간 약 10 nm 두께의 osmium으로 코팅하고 5 kV의 가속 전압으로 배율을 5만 배로 확대하여 분석하였다.

## 결과 및 토론

**MPTS에 의한 CNC 표면에 티올기 도입 확인.** CNC 질량 대비 80 wt%의 MPTS를 사용한 CNC-MPTS의 개질 여부는 FTIR 분석을 통하여 개질이 성공적으로 이루어진 것을 확인하였으며, 자세한 결과는 이 전에 발표된 논문에 상세히

기술하였다.<sup>14</sup>

또한 표면 10 nm 깊이를 분석할 수 있는 XPS 분석을 통하여 순수 CNC 및 CNC-MPTS 표면의 원소 조성을 측정하여 Figure 1에 나타내었다.

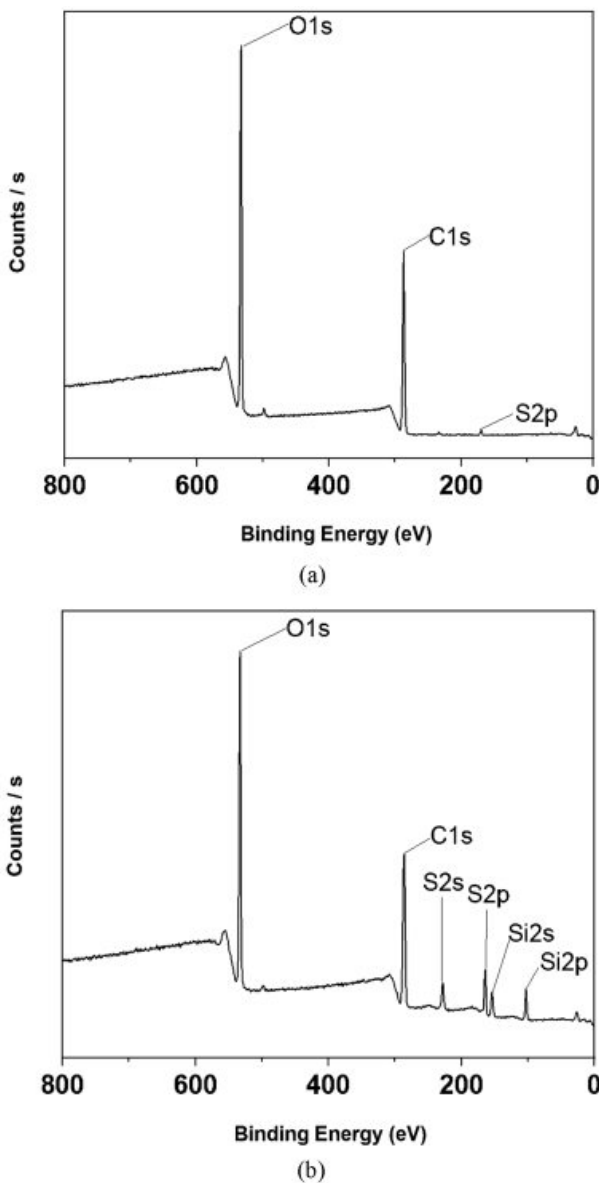
Figure 1(a)는 개질하지 않은 순수 CNC, 1(b)는 CNC-MPTS의 XPS 전체 영역 스캔(survey scan) 스펙트럼이다. Figure 1(a)에서는 O1s, C1s 및 S2p 피크들이 결합에너지(binding energy) 532.6, 286.2 및 168.6 eV에서 각각 나타났다. Figure 1(b)에서는 O1s, C1s 및 S2p 피크들이 532.5, 286.1 및 163.4 eV로 나타났으며, 또한 Figure 1(a)에서 볼 수 없었던 S2s, Si2s 및 Si2p의 피크들을 228.1, 153.1 및 102.2

eV에서 각각 확인할 수 있었다. 특히, 순수 CNC의 S2p 피크는 168.6 eV, CNC-MPTS의 S2p 피크는 163.4 eV에서 나타났다. 순수 CNC의 S2p 피크가 CNC-MPTS의 S2p보다 5.2 eV 높은 결합에너지에서 나타나는 이유는 황산을 사용한 가수분해 반응으로 도입된 S가  $-SO_3H$  형태로 존재하고, CNC-MPTS 표면에서는 S가  $-(CH_2)_3SH$  형태로 존재하기 때문에 화학적 이동(chemical shift)으로 인한 피크의 이동으로 판단된다.

이러한 결과로부터 CNC 표면에 MPTS가 도입됨을 확인하였다. XPS 분석에 의한 원소함량을 Table 1에 나타내었다.

Table 1에서 보면 순수 CNC의 C, O 및 S의 원소함량은 각각 58.10%, 41.26% 및 0.64%로 나타났다. CNC-MPTS의 C, O, S 및 Si의 원소함량은 각각 52.40%, 35.00%, 5.70% 및 6.90%로 측정되었다. XPS 분석 결과 MPTS로 개질된 CNC는 순수 CNC보다 S 함량이 0.64%에서 5.70%로 Si 함량이 0.00%에서 6.90%로 증가한 것을 확인할 수 있었다. CNC는 무수 글루코스 단위체 당 1차  $-OH$ 기 2개와 2차  $-OH$ 기 4개, 총 6개의  $-OH$ 기를 가지는 구조이다. MPTS는 1 분자당  $-OCH_3$ 기가 3개씩 결합되어 있으며, 일반적으로 실란 커플링제는 CNC의 1차  $-OH$ 기와 우선적으로 반응하여 결합을 형성하는 것으로 알려져 있다.<sup>20</sup> 따라서 MPTS에 존재하는  $-OCH_3$ 기가 모두 가수분해 후에 CNC의 무수 글루코스 단위체에 존재하는 1개 및 2개의 1차  $-OH$ 기와 각각 반응하면 이론적 Si/C 비율은 0.067 및 0.111가 되고, 2차  $-OH$ 기 1개가 더 반응하면 Si/C 비율은 0.143이 된다. 본 실험의 XPS 분석결과 CNC-MPTS의 Si/C 비율은 0.132으로 나타났다. 따라서 MPTS는 CNC의 무수 글루코스 단위체에 존재하는 총 6개의  $-OH$ 기 중 약 2.38개와 반응하는 것을 알 수 있었다. 또한 MPTS는 CNC 표면의  $-OH$ 기와 반응할 때 단일 층뿐만 아니라 다층구조(multilayer)를 형성할 수도 있기 때문에,<sup>21</sup> Si/C 원소 비율이 높게 나타난 것으로도 판단할 수 있다.

**광중합 및 전환율 측정.** UV 조사시간에 따른 수지의 중합속도 및 중합완료 시간을 측정하기 위하여 TMPTMP 및 TMPAE의 배합 비율을 당량비 1:1로 조절하여 혼합한 단량체에 5.0 wt%의 CNC-MPTS를 첨가하였다. 2개의 유리 슬라이드 사이에 2 mm 두께의 PTFE spacer를 사용하여 만든 근적외선 스펙트럼 측정용 투과 셀에 위에서 제조한 혼합 단량



**Figure 1.** XPS survey spectra of (a) pristine CNC; (b) modified CNC with 80 wt% MPTS.

**Table 1. Elemental Surface Composition of Pristine and MPTS Modified CNCs from XPS Survey Spectra**

	Pristine CNC	CNC-MPTS
C (at%)	58.10	52.40
O (at%)	41.26	35.00
S (at%)	0.64	5.70
Si (at%)	-	6.90

체를 채워서 UV 조사시간을 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 120, 180, 240, 300, 360, 420, 480, 540 및 600초로 변화시키면서 투과법으로 근적외선 분광법을 사용하여 스펙트럼을 측정하였다. 이러한 스펙트럼의 변화를 선명하게 나타내기 위하여 UV 조사시간 0, 10, 180 및 600초에 대하여 측정한 스펙트럼들을 Figure 2(a)에 나타내었다.

Figure 2(a)에서 보면 6120 및 4344  $\text{cm}^{-1}$ 에서 강한 세기의 피크를 확인할 수 있었다. 6120  $\text{cm}^{-1}$  부근에서 TMPAE의 알릴 에테르기의  $\text{CH}_2=\text{CH}$ - 신축의 1<sup>st</sup> overtone 피크, 4350  $\text{cm}^{-1}$  부근에서 C-H<sub>2</sub> 굽힘과 C-H<sub>2</sub> 신축 혹은 C-O 신축과 O-H 신축의 combination 피크가 나타나는 것으로 알려져 있다.<sup>22,23</sup> Figure 2(b)에는 6120  $\text{cm}^{-1}$ 에서 나타나는 알릴 에테르기의 피

크 면적의 변화를 뚜렷이 관찰하기 위하여 6300~6000  $\text{cm}^{-1}$  영역의 스펙트럼을 확대하여 나타내었다. Figure 2(b)에서 UV 조사시간이 증가할수록 6120  $\text{cm}^{-1}$ 에서 나타나는 알릴 에테르기의 피크 면적이 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 thiol-ene 광중합 반응에 의해 TMPAE의 알릴 에테르기의 농도가 감소하기 때문으로 판단된다. 알릴 에테르기의 농도 감소로부터 전환율을 계산하기 위하여 UV 조사 전과 후의 피크 면적을 기준으로 식 (1)을 사용하여 전환율을 계산하였다.

$$\% \text{ Conversion} = \left( 1 - \frac{(\text{Area of } 6120 \text{ cm}^{-1})_t}{(\text{Area of } 6120 \text{ cm}^{-1})_0} \right) \times 100 \quad (1)$$

식 (1)에서  $(\text{Area of } 6120 \text{ cm}^{-1})_0$ 와  $(\text{Area of } 6120 \text{ cm}^{-1})_t$ 는 각각 UV 조사 전 6120  $\text{cm}^{-1}$  피크의 면적 및 t초 동안 UV 조사 후의 6120  $\text{cm}^{-1}$  피크 면적을 나타낸다. 식 (1)을 사용하여 전환율을 계산하여, 그 결과를 Figure 3에 나타내었다.

Figure 3에서 보면 UV 조사 10초에서 76.8% 전환되고, 10초에서 20초 사이에는 18.4% 더 전환하여 95.2%가 전환되었다. UV 조사시간이 증가할수록 전환율이 계속 증가하였으며, UV 조사시간이 420초일 때 99.4%, 480초일 때 99.5%, 540초일 때 99.5%, 600초일 때 99.5%로 480초 이후에는 전환율의 차이가 거의 없었다. 따라서 본 연구에서는 UV 조사시간을 600초로 고정하여 사용하였다.

**열적 안정성 확인.** 나노복합체들의 열적 안정성을 연구하기 위하여 순수 수지 중합체, 순수 CNC 및 CNC-MPTS 나노충전제 함량을 1.0, 3.0, 5.0 및 7.0 wt%로 투입하여 나노복합체를 제조하여 TGA를 사용하여 분석하였다. 질소분위기

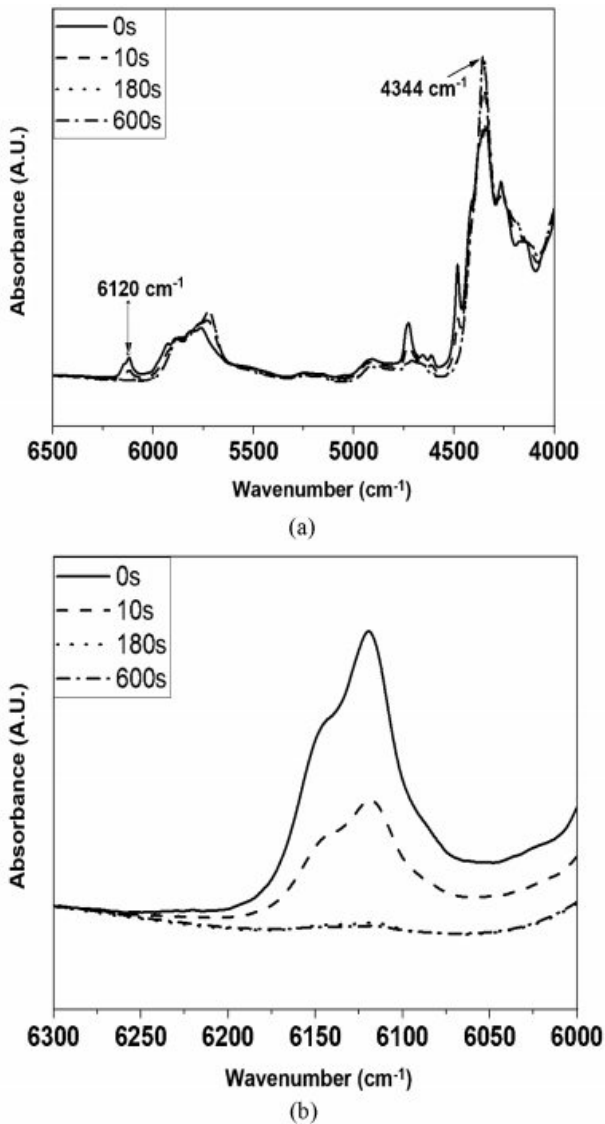


Figure 2. Evolution of FTIR peak intensity with UV irradiation time.

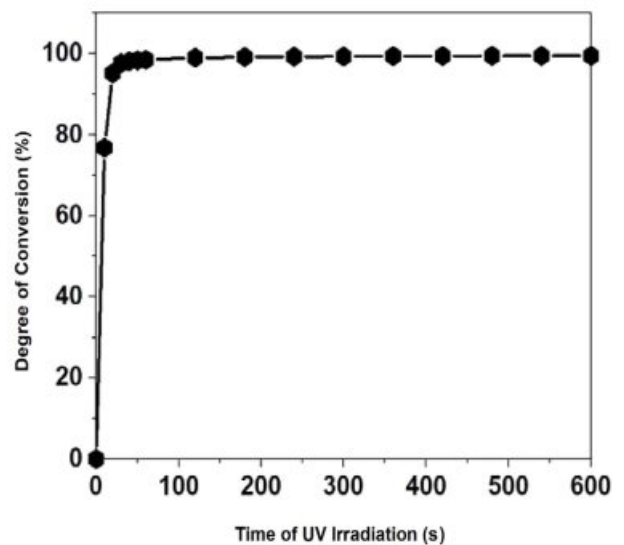
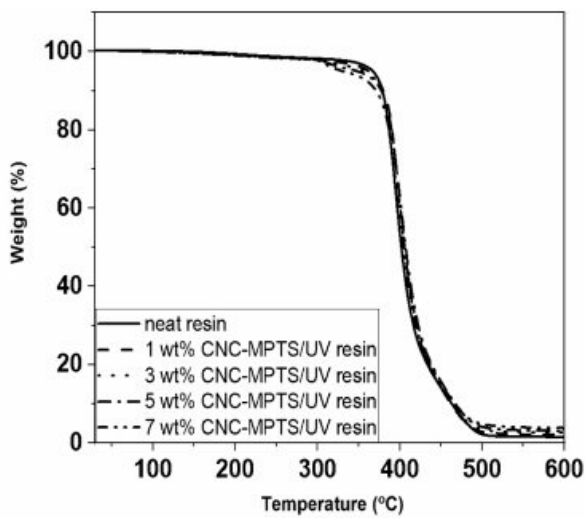


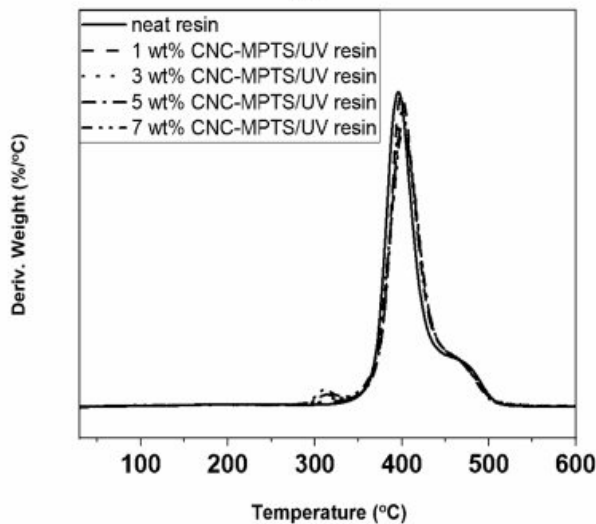
Figure 3. Degree of conversion of 5.0 wt% CNC-MPTS in UV-curable resin with respect to UV irradiation time.

하에서 30~800 °C의 온도범위를 10 °C/min으로 가열하면서 시료의 무게 변화를 측정하여 Figure 4에 나타내었다.

Figure 4(a)는 TMPTMP 및 TMPAE의 배합 비율을 당량비로 1:1로 조절하여 제조한 순수 수지 중합체, CNC-MPTS 1.0, 3.0, 5.0 및 7.0 wt%를 포함하는 복합체의 중량손실곡선이다. 나노복합체의 열분해 시작 온도는 각각 379.4, 383.3, 383.0, 383.5 및 380.2 °C로 큰 차이가 없는 것을 확인하였다. 800 °C에서 잔류량은 각각 1.49, 1.93, 2.48, 2.90 및 3.40%로 CNC-MPTS의 함량이 증가할수록 잔류량도 증가하는 것을 확인하였다. 이러한 결과는 CNC-MPTS에 포함되어 있는 S



(a)



(b)

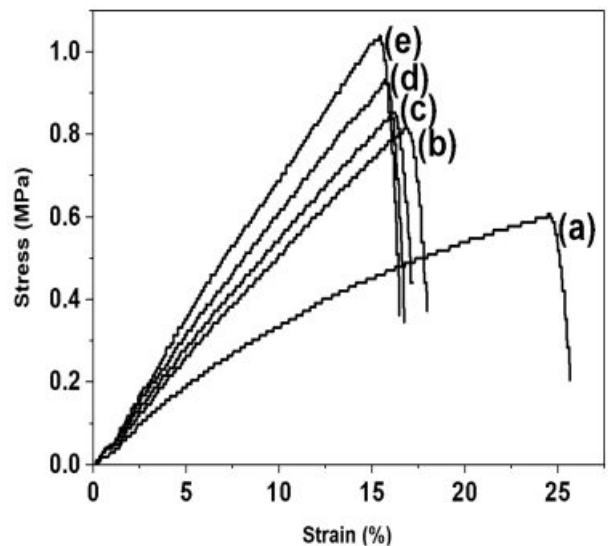
**Figure 4.** TGA thermograms of neat UV-cured resin, 1.0 wt% CNC-MPTS in UV-cured resin, 3.0 wt% CNC-MPTS in UV-cured resin, 5.0 wt% CNC-MPTS in UV-cured resin, and 7.0 wt% CNC-MPTS in UV-cured resin: (a) TGA weight loss curves; (b) DTG curves.

및 Si 원소로 인해 char를 형성하여 순수 수지중합체보다 더 많은 잔류량이 남는 것으로 판단된다.

Figure 4(b)는 4(a)의 결과를 미분형태의 TGA(derivative thermogravimetry, DTG) 곡선으로 나타낸 것이다. 최대 분해 속도를 나타내는 온도는 순수 수지 중합체는 396.0 °C, CNC-MPTS 1.0, 3.0, 5.0 및 7.0 wt%를 포함하는 복합체는 각각 398.8, 399.7, 400.8 및 401.2 °C로 측정되었다. CNC-MPTS의 함량이 증가할수록 최대 분해온도가 증가하는 것을 확인할 수 있으며, 이러한 결과는 CNC-MPTS 표면에 도입되어 있는 티올기와 TMPAE의 알릴 에테르기의 thiol-ene 반응으로 강한 공유결합을 하여 열적 안정성이 증가한 것으로 판단된다. 순수 CNC 및 CNC-MPTS가 포함된 나노복합체의 경우 280~350 °C 사이에 순수 수지 중합체에서 나타나지 않는 분해 피크가 나타났으며, 나노충전제의 함량이 증가할수록 분해 피크의 크기도 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 복합체에 내에 포함된 CNC의 분해로 인한 피크로 판단된다.<sup>24</sup>

**인장 강도 및 탄성률 측정.** 나노충전제가 나노복합체의 기계적 물성에 미치는 영향을 연구하기 위하여 CNC-MPTS 나노충전제 함량을 0, 1.0, 3.0, 5.0 및 7.0 wt%로 투입하여 나노복합체를 제조하였다. ASTM D 1708 규격에 맞춰 시편들을 제조하고 UTM으로 분석하여 응력-변형률 곡선(stress-strain curve)을 측정하여 Figure 5에 나타내었다.

Figure 5에서 보면 CNC-MPTS의 투입량이 0, 1.0, 3.0, 5.0 및 7.0 wt%로 증가하면 인장강도는  $0.76 \pm 0.06$ ,  $0.93 \pm 0.05$ ,  $0.99 \pm 0.05$ ,  $1.10 \pm 0.04$  및  $1.19 \pm 0.03$  MPa, 탄성률은  $4.04 \pm 0.28$ ,  $5.67 \pm 0.20$ ,  $5.94 \pm 0.19$ ,  $6.41 \pm 0.14$  및  $7.54 \pm 0.14$  MPa로



**Figure 5.** Mechanical properties of (a) neat UV-cured resin; (b) 1.0 wt% CNC-MPTS in UV-cured resin; (c) 3.0 wt% CNC-MPTS in UV-cured resin; (d) 5.0 wt% CNC-MPTS in UV-cured resin; (e) 7.0 wt% CNC-MPTS in UV-cured resin.

증가하고, 파단연신율은 26.03±0.77, 18.13±1.36, 17.36±0.17, 16.57±0.33 및 15.44±0.86%로 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이 결과들을 측정된 순수 수지 중합체의 값들과 비교하면 CNC-MPTS의 첨가량이 1.0, 3.0, 5.0 및 7.0 wt% 증가함에 따라 인장강도는 1.21, 1.29, 1.45 및 1.56배, 탄성률은 1.33, 1.47, 1.59 및 1.87배 증가하고 파단연신율은 0.70, 0.67, 0.64 및 0.59배 감소하는 것을 알 수 있었다. 즉 CNC-MPTS 나노충전제 함량이 증가할수록 인장강도 및 탄성률이 증가하고, 파단연신율은 감소하는 것을 확인하였다. 이러한 물성 변화는 단단한(rigid) 충전제를 고분자 매트릭스에 첨가할 때 나타나는 일반적인 현상으로 알려져 있다.

순수 CNC 및 CNC-MPTS 나노충전제가 나노복합체의 기계적 물성에 미치는 영향을 연구하기 위하여, TMPTMP 및 TMPAE의 배합 비율을 당량비로 1:1로 조절하여 제조한 순수 수지 중합체, 5.0 wt%의 순수 CNC 및 CNC-MPTS를 나노충전제로 사용한 나노복합체들의 응력-변형률 곡선을 Figure 6에 나타내었다.

Figure 6에서 보면, 순수 수지 중합체, 5.0 wt%의 순수 CNC 및 CNC-MPTS를 나노충전제로 제조한 나노복합체의 인장강도는 각각 0.76±0.06, 1.04±0.06 및 1.10±0.04 MPa, 탄성률은 4.04±0.28, 5.29±0.04 및 6.41±0.14 MPa, 파단연신율은 26.03±0.77, 24.23±0.40 및 16.57±0.33%로 측정되었다. 이 결과들을 순수 수지 중합체와 비교하면 순수 CNC와 CNC-MPTS를 나노충전제로 사용한 나노복합체의 인장강도는 1.37 및 1.45배, 탄성률은 1.31 및 1.59배로 증가하였으며 파단연신율은 0.93 및 0.64배 감소하였다. 즉, 순수 CNC 및 CNC-MPTS 나노충전제 중에서 CNC-MPTS 나노충전제의 보강 효과

가 순수 CNC보다 우수함을 확인할 수 있었다.

충전제의 첨가량 및 충전제 모양의 영향을 고려한 식 (2)의 Guth 식을 사용하여 충전제에 의한 나노복합체의 보강 효과를 정량적으로 계산하였다.<sup>25</sup>

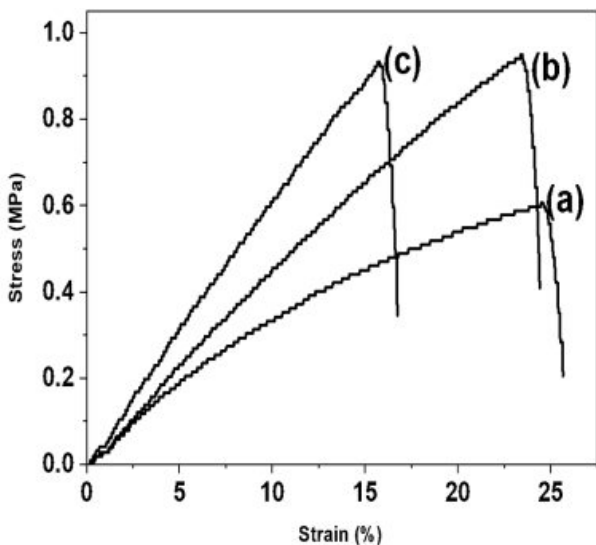
$$\frac{E}{E_0} = 1 + 0.67f\phi + 1.62f^2\phi^2 \quad (2)$$

여기서,  $E$ 는 충전제를 포함하는 나노복합체의 탄성률,  $E_0$ 는 순수 수지 중합체의 탄성률,  $f$ (shape factor)는 CNC 입자의 폭에 대한 길이 비(종횡비),  $\phi$ 는 CNC 입자의 부피 분율을 각각 나타낸다.

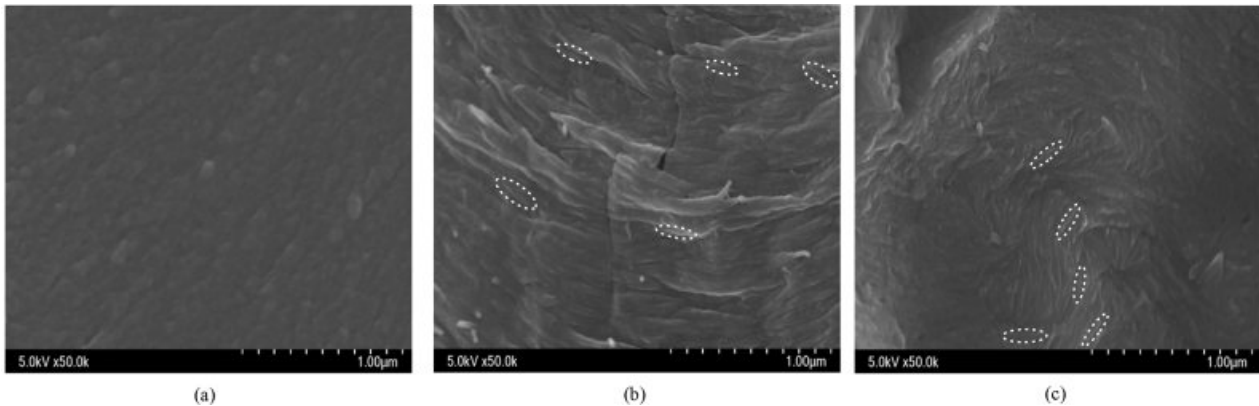
본 연구에서 TMPTMP, TMPAE의 배합 비율을 당량비로 1:1로 조절하여 제조한 순수 수지 중합체의  $E_0$ 는 4.04 MPa, 5.0 wt%의 순수 CNC 및 CNC-MPTS를 투입하여 제조한 나노복합체의 탄성률은 5.29 및 6.41 MPa으로 확인되었다. CNC의 밀도는 1.5 g/cm<sup>3</sup>로 알려져 있으며,<sup>26</sup> 순수 수지 중합체의 밀도는 1.13 g/cm<sup>3</sup>으로 측정되었다. CNC-MPTS의 밀도는 MPTS의 점폭반응으로 CNC 표면만 개질되었으므로 순수 CNC와 같은 밀도를 사용하여 계산하였다. 본 실험에 사용한 순수 CNC의 평균 직경은 7.5 nm, 길이는 150 nm로 알려져 있기 때문에  $f$ 에 20을 대입하여 5.0 wt%의 순수 CNC를 포함하는 복합체의 탄성률을 계산하였다.<sup>26</sup> 계산된 탄성률은 9.72 MPa로 본 연구에서 측정된 값인 5.29 및 6.41 MPa보다 큰 값을 나타내었다. 이는 나노복합체 내에서 나노충전제들끼리의 응집으로 인해 알려진  $f$ 보다 낮은 값을 가지는 것으로 판단되며, 이를 규명하기 위하여 FE-SEM을 사용하여 고분자 내에 분산된 나노충전제 입자들의 크기를 관찰하여 종횡비를 계산하였다.

**나노복합체의 나노충전제 분산상태 확인.** TMPTMP 및 TMPAE의 배합 비율을 당량비로 1:1로 조절하여 제조한 순수 수지 중합체와 순수 CNC 및 CNC-MPTS를 각각 5.0 wt% 나노충전제로 사용한 나노복합체의 나노충전제 분산 상태를 분석하기 위하여 FE-SEM을 사용하여 나노복합체의 파단면을 관찰한 결과를 Figure 7에 나타내었다.

Figure 7(a)는 순수 수지 중합체, 7(b)와 7(c)는 순수 CNC와 CNC-MPTS를 각각 5.0 wt% 첨가하여 제조한 나노복합체의 파단면이다. Figure 7(b)와 7(c)에서는 순수 수지 중합체에서는 관찰되지 않던 CNC와 CNC-MPTS 입자들이 관찰되었다. 관찰된 입자들의 크기를 분석하기 위해 FE-SEM 기기에 설치되어 있는 소프트웨어인 PC-CHEM을 사용하여 막대 모양의 입자 10 개를 측정하여 평균 입자 크기(직경과 길이)와 표준 편차를 계산하였다. Figure 7(b)에서 관찰되는 CNC 입자들의 평균 직경은 32.9±3.1 nm, 평균 길이는 164.2±17.7 nm로 나타났으며 7(c)에서 관찰되는 CNC-MPTS 입자들의 평균 직경은 27.5±2.9 nm, 평균 길이는 172.9±13.7 nm로 나타났다. 본 실험에 사용한 CelluForce 사의 CNC 평균 입자



**Figure 6.** Mechanical properties of 1:1 TMPTMP:TMPAE resins: (a) neat UV-cured resin, (b) 5.0 wt% CNC in UV-cured resin, and (c) 5.0 wt% CNC-MPTS in UV-cured resin.



**Figure 7.** SEM images of 1:1 TMPTMP:TMPAE resins: (a) neat UV-cured resin; (b) 5.0 wt% CNC in UV-cured resin; (c) 5.0 wt% CNC-MPTS in UV-cured resin.

직경은 7.5 nm, 길이는 150 nm로 종횡비 값은 20으로 알려져 있다.<sup>18</sup> 나노복합체 내에서 관찰되는 순수 CNC 나노충전제의 종횡비 값은 5.0, CNC-MPTS 나노충전제의 종횡비 값은 6.3으로 확인되었다. 앞서 말한 것과 같이, 사용한 CNC 입자의 종횡비 값인 20보다 나노복합체 내에서 관찰된 나노충전제 입자들의 종횡비 값이 낮은 이유는 나노복합체 내에서 나노충전제 입자들의 일부가 응집체를 형성하기 때문으로 판단된다. 또한 약 7.5 nm 직경의 CNC에 FE-SEM 분석을 위하여 증착한 10 nm 두께의 전도성 osmium 코팅막도 CNC 직경이 실제 직경보다 큰 값으로 측정되는 원인이 될 수 있다고 판단된다.<sup>27</sup>

CNC-MPTS 입자들은 순수 CNC 입자보다 응집체를 적게 형성하고 분산이 더 균일하게 되는 것을 확인하였다. 이러한 결과는 나노복합체 내에 분산된 CNC-MPTS 나노충전제 입자 표면의 티올기로 인해 표면에 극성이 큰 -OH기가 존재하는 순수 CNC 나노충전제 입자보다 고분자 매트릭스와 상용성이 더 높아 분산이 잘 되기 때문으로 판단된다.

**동역학적 거동 분석.** 티올 단량체의 관능기 수가 나노복합체의 물성에 미치는 영향을 비교하기 위하여, TMPTMP, GDMP 및 TMPAE의 배합 비율을 당량비로 8:2:10 또는 10:0:10의 배합 비율로 조절하여 제조한 순수 수지 중합체와, 5.0 wt%의 순수 CNC 및 CNC-MPTS를 나노충전제를 TMPTMP 및 TMPDA 혼합 단량체에 나노충전제로 사용한 나노복합체의 점탄성 거동을 DMA를 사용하여 측정한 결과를 Figure 8에 나타내었다.

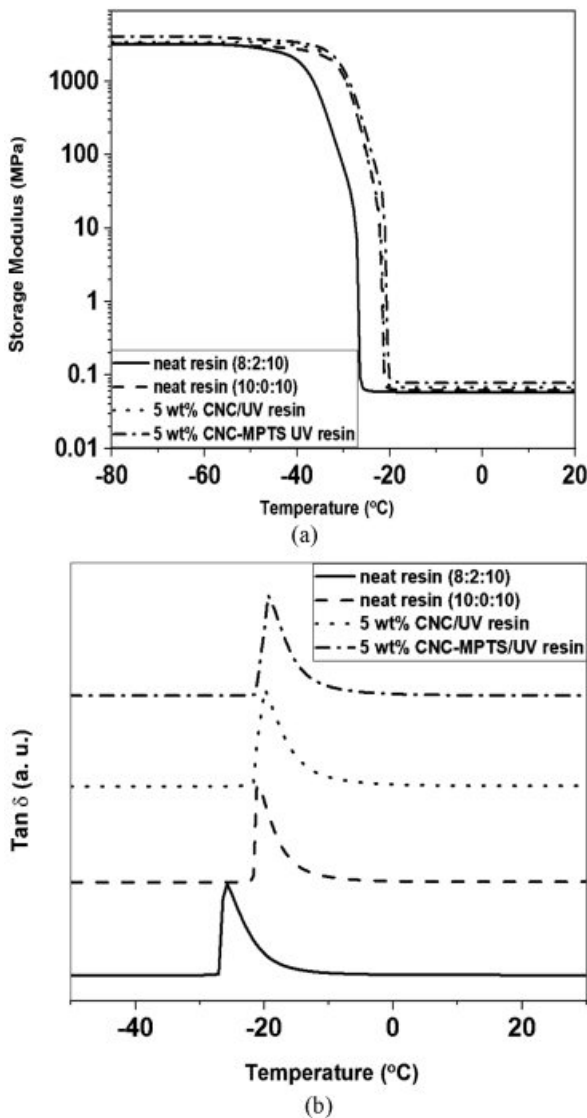
Figure 8(a)에 TMPTMP, GDMP 및 TMPAE의 배합 비율을 당량비로 8:2:10 또는 10:0:10의 배합 비율로 조절하여 제조한 나노복합체들의 저장탄성률을 각각 나타내었다. Figure 8(a)의 당량비를 8:2:10 및 10:0:10으로 조절한 순수 수지 중합체와 5.0 wt%의 순수 CNC 및 CNC-MPTS를 나노충전제로 사용한 나노복합체의 유리상 영역인 -70°C에서의 저장탄

성률은 3172, 3264, 3451 및 4094 MPa로 측정되었으며, 고무상 평탄 영역인 0°C에서는 0.05901, 0.06249, 0.06763 및 0.07802 MPa로 측정되었다. 당량비를 8:2:10로 조절하여 제조한 순수 수지 중합체의 유리상 영역의 저장탄성률은 10:0:10으로 조절한 순수 수지 중합체와 비교하면 0.97배로 나타났으며, 고무상 평탄 영역의 저장탄성률은 0.94배로 나타났다. 이는 1 분자 당 2개의 티올기를 가지는 GDMP를 1 분자 당 3개의 티올기를 가지는 TMPTMP에 혼합하여 TMPAE와 광중합시키면, TMPTMP만 사용하여 TMPAE와 중합시켰을 때보다 가교밀도가 감소하기 때문으로 판단된다.<sup>28</sup>

5.0 wt%의 순수 CNC와 CNC-MPTS를 나노충전제로 사용한 나노복합체의 유리상 영역의 저장탄성률을 순수 수지 중합체와 비교하면 각각 1.06배와 1.25배로 나타났으며, 고무상 평탄 영역의 저장탄성률은 각각 1.08배와 1.25배로 나타났다. 순수 수지 중합체의 유리상 영역과 고무상 평탄 영역의 저장탄성률보다 순수 CNC 및 CNC-MPTS를 나노충전제로 포함한 나노복합체의 저장탄성률이 높게 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 특히 CNC-MPTS를 나노충전제로 포함한 나노복합체의 저장탄성률이 가장 높게 나타나는 것을 확인할 수 있으며, 이는 CNC-MPTS 입자와 수지 간의 강한 계면 결합으로 보강 효과가 증가하였기 때문으로 판단된다.

Figure 8(b)에 당량비를 8:2:10 및 10:0:10으로 조절한 순수 수지 중합체와 순수 CNC 및 CNC-MPTS 5.0 wt% 나노충전제로 사용하여 제조한 나노복합체들의  $\tan \delta$  값을 각각 나타내었다.  $\tan \delta$  값은 손실 탄성률과 저장 탄성률의 비( $E''/E'$ )로서, 고분자의 유리전이온도(glass transition temperature,  $T_g$ )와 연관이 있는 것으로 알려져 있다. Figure 8(b)의 배합 비율을 8:2:10으로 조절하여 제조한 순수 수지 중합체의  $\tan \delta$ 의 피크 값은 -25.8°C로 나타났으며, 당량비를 10:0:10으로 조절한 순수 수지중합체 및 나노복합체들의  $\tan \delta$ 의 피크 값은 각각 -21.2, -19.9 및 -19.4°C로 나타났다. 배합 비율을 8:2:10





**Figure 8.** DMA curves of neat UV-cured resins (8:2:10 and 10:0:10 TMPTMP:GDMP:TMPAE); 5.0 wt% CNC in UV-cured resin; and 5.0 wt% CNC-MPTS in UV-cured resin: (a) storage modulus curves; (b) tan  $\delta$  curves.

으로 조절하여 제조한 순수 수지 중합체의 경우 10:0:10으로 조절하여 제조한 순수 수지 중합체보다  $T_g$  값이 4.6 °C 낮게 측정되었다. 이는 1 분자 당 2개의 티올기를 가지는 GDMP의 함량이 증가하여 나노복합체의 가교밀도가 감소하고 유연성이 증가하여 나타난 결과로 판단된다.<sup>29</sup>

TMPTMP 및 TMPAE의 배합 비율을 당량비로 1:1로 조절하여 5.0 wt%의 순수 CNC 및 CNC-MPTS를 나노충전제로 제조한 나노복합체의  $T_g$  값은 순수 수지 중합체의  $T_g$  값 보다 각각 1.3 및 1.8 °C 증가한 것을 확인하였다. 고분자 매트릭스에 나노충전제가 첨가되면서 고분자 사슬의 거동이 제한을 받기 때문으로 판단되며, 특히 CNC-MPTS 나노충전제의

경우에는 표면에 존재하는 티올기와 수지의 알릴 에테르기 사이의 공유결합이 형성되어 고분자 사슬의 거동이 더 크게 제한을 받아  $T_g$  값이 더 높게 나오는 것으로 판단된다.<sup>30</sup>

## 결론

본 연구에서는 순수 CNC와 CNC-MPTS를 나노충전제로 사용하여 제조한 나노복합체의 물성에 미치는 영향에 대한 연구를 수행하여 다음의 사실들을 확인하였다. 5.0 wt%의 순수 CNC 및 CNC-MPTS를 나노충전제로 사용한 나노복합체의 기계적 물성을 TMPTMP와 TMPAE를 광중합한 순수 수지 중합체와 비교하면, 인장강도는 각각 1.37 및 1.45배, 탄성률은 1.31 및 1.59배 증가하고, 파단연신율은 0.94 및 0.64 배로 감소하였다. CNC-MPTS의 물성보강효과가 높은 이유는 CNC-MPTS 표면의 티올기가 고분자 매트릭스를 형성하는 알릴 에테르기와 계면에서 반응하여 생성되는 공유결합으로 판단된다.

DMA 분석 결과 순수 CNC 및 CNC-MPTS를 나노충전제로 사용한 나노복합체의  $T_g$  값이 순수 수지 중합체의  $T_g$  값 보다 1.3 및 1.8 °C 증가하는 것을 확인하였다. 이는, CNC-MPTS 나노충전제 표면에 존재하는 티올기와 수지 사이에서 강한 공유결합 형성에 의해 고분자 사슬의 거동이 제한받아  $T_g$  값이 더 높게 나오는 것으로 판단된다. 또한 TMPTMP와 GDMP를 당량비로 8:2로 혼합하여 TMPAE와 광중합하여 제조한 나노복합체는  $T_g$ 가 4.6 °C 감소하는 것을 확인하였다. 이는 1 분자 당 관능기 수가 2개인 GDMP로 인해 가교밀도가 감소하여 나타난 결과로 판단된다.

**감사의 글:** 이 논문은 2020년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(No. 2017R1D1A3B03030887).

## 참고 문헌

1. S. Eyley and W. Thielemans, *Nanoscale*, **6**, 7764 (2014).
2. I. Tsekos, N. Orologas, and W. Herth, *Phycologia*, **38**, 217 (1999).
3. J. P. Lagerwall, C. Schutz, M. Salajkova, J. Noh, J. H. Park, G. Scalia, and L. Bergstrom, *NPG Asia Mater.*, **6**, e80 (2014).
4. P. Phanthong, P. Reubroycharoen, X. Hao, G. Xu, A. Abudula, and G. Guan, *Carbon Resour. Convers.*, **1**, 32 (2018).
5. S. J. Eichhorn, A. Dufresne, M. Aranguren, N. E. Marcovich, J. R. Capadona, S. J. Rowan, W. Thielemans, M. Roman, S. Rennekar, W. Gindl, S. Veigel, J. Keches, H. Yano, K. Abe, M. Nogi, A. N. Nakagaito, A. Mangalam, J. Simonsen, A. S. Benight, A. Bismarck, L. A. Berglund, and T. Peijs, *J. Mater. Sci.*, **45**, 1 (2010).
6. H. Kang, Y. Shin, and D. Kim, *Polym. Korea*, **42**, 649 (2018).

7. M. D. O. Taipina, M. M. F. Ferrarezi, I. V. P. Yoshida, and M. D. C. Goncalves, *Cellulose*, **20**, 217 (2013).
8. Z. Zhang, Q. Wu, K. Song, S. Ren, S. Ren, T. Lei, and Q. Zhang, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **3**, 574 (2015).
9. J. H. Shin, *NICE*, **34**, 500 (2016).
10. H. J. Lee, S. K. Kim, Y. H. Kang, and W. S. Kim, *J. Korean Soc. Adv. Comp. Struc.*, **8**, 49 (2017).
11. S. H. Kim, H. S. Chang, S. H. Park, and K. Song, *Polym. Korea*, **34**, 469 (2010).
12. S. H. Kim, D. K. Lee, J. W. Lee, D. G. Oh, I. Son, J. H. Lee, H. Kim, and H. W. Jung, *Polym. Korea*, **44**, 38 (2020).
13. T. M. Roper, T. Kwee, T. Y. Lee, C. A. Guymon, and C. E. Hoyle, *Polymer*, **45**, 2921 (2004).
14. S. Park, Y. Lee, and K. Ha, *Polym. Korea*, **44**, 99 (2020).
15. C. Chen, A. M. Eissa, T. L. Schiller, and N. R. Cameron, *Polymer*, **126**, 395 (2017).
16. I. Carlsson, A. Harden, S. Lundmark, A. Manea, N. Rehnberg, and L. Svensson, *ACS Symp. Ser.*, **847**, 65 (2003).
17. F. Asempour, D. Emadzadeh, T. Matsuura, and B. Kruczek, *Desalination*, **439**, 179 (2018).
18. J. L. Huang, C. J. Li, and D. G. Gray, *RSC Adv.*, **4**, 6965 (2014).
19. D. W. Janes, K. Shanmuganathan, D. Y. Chou, and C. J. Ellison, *ACS Macro Lett.*, **1**, 1138 (2012).
20. H. Kim, S. Park, Y. Yang, K. -H. Lim, and K. Ha, *Polym. Korea*, **40**, 925 (2016).
21. H. Yousefi, T. Nichino, A. Shakeri, M. Faezipour, G. Ebrahimi, and M. Kotera, *J. Adhes. Sci. Technol.*, **27**, 1324 (2013).
22. J. B. Ang, D. J. Hill, P. J. Pomery, and H. Toh, *Polym. Int.*, **52**, 1689 (2003).
23. K. B. Bec, Y. Futami, M. J. Wojcik, T. Nakajima, and Y. Ozaki, *J. Phys. Chem. A*, **120**, 6170 (2016).
24. D. Loof, M. Hiller, H. Oschkinat, and K. Koschek, *Materials*, **9**, 415 (2016).
25. G. Seo, D. I. Kim, S. J. Kim, C. S. Ryu, J. K. Yang, and Y. G. Kang, *Elastomers Compos.*, **52**, 114 (2017).
26. F. Asempour, D. Emadzadeh, T. Matsuura, and B. Kruczek, *Desalination*, **439**, 179 (2018).
27. O. Kwon and S. -J. Shin, *J. Korea TAPPI*, **48**, 5 (2016).
28. T. Y. Lee, Z. Smith, S. K. Reddy, N. B. Cramer, and C. N. Bowman, *Macromolecules*, **40**, 1466 (2007).
29. S. J. Chol, K. H. Yoon, H. S. Kim, S. Y. Yoo, and Y. C. Kim, *Polym. Korea*, **35**, 56 (2011).
30. T. W. Yoo, J. S. Woo, J. Ji, B. M. Lee, and S. S. Kim, *Biomater. Res.*, **16**, 32 (2012).