

Halloysite Nanotube 개질에 따른 미세결정질 셀룰로오스/Halloysite Nanotube 상호작용 고찰

김선유*** · 김태호**** · 김형섭***†

*건국대학교 재료공학 첨단소재융합 전공, **건국대학교 공과대학 재료공학과

***현소속: SK 이노베이션

(2024년 10월 7일 접수, 2024년 11월 22일 수정, 2024년 11월 25일 채택)

Effect of Halloysite Nanotube Modification and Its Interaction with Microcrystalline Cellulose

Suhnue Kim***, Taeho Kim****, and Hyungsup Kim***†

*Advanced Materials Program, Department of Materials Science and Engineering, Konkuk University, Seoul 05029, Korea

**Department of Materials Science and Engineering, Konkuk University, Seoul 05029, Korea

***Current Address: SK Innovation, Daejeon 34124, Korea

(Received October 7, 2024; Revised November 22, 2024; Accepted November 25, 2024)

초록: 본 연구에서는 나노입자가 용액 내에서 미세결정질 셀룰로오스(MCC) 사슬의 거동과 상호작용에 미치는 영향을 관찰하였다. 이를 위하여 sodium dodecanoate(NaL)로 개질된 halloysite nanotube(HNT)와 개질되지 않은 HNT를 각각 MCC 용액에 첨가하여 유변거동을 고찰하였다. 개질되지 않은 HNT는 MCC 사슬 간·사슬 내 수소결합을 방해하여 순수 MCC 용액과 다른 상전이 및 유변거동을 보였으나, NaL로 개질된 HNT의 경우 MCC의 수소결합에 미치는 영향이 적어 순수 MCC 용액과 유사한 물리적 상태를 보여주었다. 본 연구결과는 이방성 나노입자 도입에 따른 MCC의 기능성 조절 연구에 기초자료로 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

Abstract: In this study, the effect of nanoparticles on the interaction between cellulose chains in solution state was investigated. Halloysite nanotube (HNT) and HNT modified with sodium dodecanoate (NaL) were added to cellulose solutions, respectively, and the rheological behaviors of each solution were investigated. The pristine HNT interrupted the inter- and intra-molecular hydrogen bonding between cellulose chains and the solutions showed different phase transitions and rheological behaviors compared to homo-cellulose solution. However, the NaL modified HNT merely affected the hydrogen bonding between cellulose chains and showed similar physical state with homo-cellulose solution. This study is expected to be helpful for the research on functionalization of cellulose products by introducing anisotropic fillers.

Keywords: microcrystalline cellulose, halloysite nanotube, phase transition, physical state, rheology.

서 론

셀룰로오스는 자연계에 존재하는 가장 풍부한 천연고분자로, 특유의 역학적 강도, 생체 적합성, 생분해성을 가지고 있어 의류, 필터, 제지 등의 분야에서 많은 관심을 받고 있다.¹⁻³ 또한, 강직한 분자 구조와 풍부한 분자 간 상호작용으로 인하여 농도에 따라 액정을 형성하는 유방성 상전이를 보이며, 이러한 특성을 활용한 연구들이 많이 진행되어왔다.^{2,4,5} 그러나 셀룰로오스는 강한 분자 간·분자 내 수소결합으로 인한 제한

된 용매 그리고 부족한 기능성으로 인하여 더욱 더 다양한 분야로의 확장이 어려운 실정이다.^{6,7}

셀룰로오스에 기능성을 도입하기 위하여 탄소점, 탄소나노튜브, 나노클레이 등의 다양한 나노입자와의 복합화를 통한 고분자의 기능화 및 성능 향상 연구와 응용 개발은 아직까지도 활발하게 진행되고 있다. Qi 등은 셀룰로오스와 탄소나노튜브를 복합화하여 우수한 역학적 강도를 가지는 전도성 섬유를 제조하였으며,⁸ Sheykhnazari 등의 연구에서 셀룰로오스와 SiO₂ 나노입자를 혼합하여 열적 특성을 향상시킨 결과를 보여주었다.⁹ 또한 금이나 은과 같은 금속 나노입자들을 도입하여 플라즈몬닉 효과(plasmonic effect)를 활용한 연구 결과가 보고되었다.¹⁰ 이와 같이 나노입자와의 복합화는 사용되는 입자의 종류에 따라 역학적·광학적·열적·전기적 특성 등 다양한 기능

†To whom correspondence should be addressed.
iconclast@konkuk.ac.kr, ORCID[®] 0000-0003-3017-6296
©2025 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

성을 부여할 수 있으며, 그 조절이 용이하다는 장점을 갖는다. 셀룰로오스의 화학적 처리를 통하여 얻어지는 미세결정질 셀룰로오스(MCC)는 기존 셀룰로오스 대비 높은 결정화도로 인하여 많은 관심을 받고 있으나, 낮은 분자량으로 인하여 충분한 역학적 강도를 가지지 못하며, 이를 보완할 필요성이 있다.

다양한 나노입자들 중 천연 광물의 일종인 halloysite nanotube(HNT)는 높은 비표면적, 경제성, 생체 적합성 등의 장점을 가진 이방성 필러로, 역학적 강도를 향상시킬 수 있는 첨가제로 각광받고 있다.^{11,12} 또한, HNT가 가지고 있는 풍부한 하이드록시기와 내부의 lumen으로 인하여 HNT를 물리·화학적으로 개질하는 것이 용이하며, 이에 따라 다양한 기능을 부여할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 하이드록시기로부터 기인한 음전하를 띠고 있는 HNT의 외부 표면은 양이온성 계면활성제 혹은 silane을 이용하여 개질할 수 있고,^{13,14} 반대로 양전하를 띠는 내부 lumen은 음이온성 계면활성제 혹은 고분자로 개질하는 것이 용이하다.^{15,16} 그러나, HNT와 같은 이방성 나노필러는 MCC와의 상호작용을 통하여 상전이 거동에 영향을 미치게 되며, 이는 나아가 최종 제품의 물성에 까지 영향을 줄 수 있다. 따라서 이방성 나노 필러 도입에 따른 MCC와의 상호작용 및 상전이에 대한 연구는 중요하지만, 아직 충분히 다루어지지 않았다.

유변학적 분석은 이러한 고분자 사슬의 배좌(conformation) 변화를 확인하기 위한 유용한 측정 방법 중 하나이다. 고분자와 필러 사이의 상호작용에 대한 기초적인 정보를 제공할 뿐만 아니라, 측정 과정 중 가해진 전단은 실제 공정 조건을 모사할 수 있으며, 최종 제품의 물성을 조절하고 예측하기에 용이하다. 그러나 HNT 혹은 개질된 HNT의 도입에 따른 MCC의 상전이 거동 및 유변학적 거동에 대한 연구가 부족한 실정이다.

본 연구에서는 sodium dodecanoate(NaL) 개질을 통하여 물리적 상태가 다른 HNT를 제조하고, 개질 유무에 따른 HNT와 MCC 간의 상호작용과 MCC의 물리적 거동 변화를 관찰하였다. 편광현미경 측정과 유변학적 분석을 통하여 MCC 용액의 물리적 상태를 고찰하였으며, 이를 필름으로 제조하여 HNT가 제품의 최종 물성에 미치는 영향을 확인하였다.

실 험

재료 및 시료 제조. HNT(Diameter 30-70 nm, Length 1-3 μm , Sigma Aldrich, USA) 첨가에 따른 MCC(DP 200, Sigma Aldrich, USA)용액의 물리적 거동을 살펴보기 위하여 MCC를 이온성 액체인 1-allyl-3-methylimidazolium chloride(AmimCl, Purity $\geq 97\%$, Sigma Aldrich, USA)에 다양한 농도(5-18 wt%)로 용해시켰다. HNT의 표면성질을 조절하기 위하여 증류수 500 mL에 NaL(Purity $\geq 99\%$, Sigma Aldrich, USA) 1 g과 HNT 3 g을 첨가하여 2일 동안 교반한 후, 평형에 도달하도록 8일

간 방치하여 안정화하였다. 여과를 통하여 개질된 HNT를 수득하였고, 증류수로 3회 수세하여 사용하였다.

용액 제조 과정에서 NaL로 처리된 HNT와 미처리 HNT를 각각 MCC 대비 9 wt% 첨가한 후, 90 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1시간 교반하여 용액을 제조하였다. 수분 흡수에 따른 영향을 제거하기 위하여 사용 전까지 MCC와 HNT는 70 $^{\circ}\text{C}$ 오븐에, AmimCl은 영하 20 $^{\circ}\text{C}$ 에 냉장 보관하였다.

용액 내에서 HNT 첨가에 따른 MCC의 거동 변화가 고화된 필름의 역학적 특성에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 준비된 MCC 용액 2 mL를 유리판 위에 유리 막대로 캐스팅하여 필름으로 제조한 후 잔존 용매를 제거하기 위하여 증류수에 12시간 동안 담지하였다. 이후 상온에서 48시간 건조하여 필름을 수득하였다.

특성분석. HNT의 개질과 HNT가 MCC 간의 수소결합에 미치는 영향을 확인하기 위하여 푸리에 변환 분광 분석법(Fourier-transform infrared spectroscopy, FTIR-4100, attenuated total reflectance mode, Jasco, Japan)을 이용하여 특성피크를 비교하였다. 개질된 HNT 내 NaL의 잔량을 계산하기 위하여 HNT, NaL, 그리고 개질된 HNT의 열중량분석기(thermogravimetric analyzer, TGA 8000, PerkinElmer, USA) 분석을 진행하였다. 25-900 $^{\circ}\text{C}$ 범위에서 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도로 측정을 진행하였다. 개질에 의한 HNT의 표면전위 변화와 분산 상태는 제타 전위 분석기와 입도 분석기(zeta potential analyzer, dynamic light scattering analyzer, ELSZ-2000S, Otsuka Electronics Co., Japan) 측정으로 확인하였다.

편광현미경(polarized optical microscopy, BX-41, Olympus, Japan)을 통하여 제조된 용액의 상전이 거동을 관찰하였으며, 사진의 명시성을 높이기 위하여 530 nm 틴트 플레이트(U-TP530, Olympus, Japan)를 이용하였다. 응력 조절형 유변 분석 장치(stress-controlled rheometer, RS-1, HAAKE, USA)로 30 $^{\circ}\text{C}$ 에서 20 mm 직경의 평행판을 사용하여 용액의 유변거동을 측정하였으며, 측정 과정 중 수분의 영향을 차단하기 위하여 실리콘 오일(KF-96-10CS, Shin-Etsu Chemical Co., Japan)을 도포한 후 측정을 진행하였다. 정적 유동 시험(steady shear flow test)과 동적 유동 시험(dynamic shear flow test)은 각각 0.01-100 s^{-1} , 0.1-100 $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$ 의 범위에서 측정하였다. 정적 유동 시험 결과를 Cross model(식 (1))에 적용하여 영단 점도(η_0)를 계산하였다.

$$\eta = \eta_{\infty} + \frac{(\eta_0 - \eta_{\infty})}{\left(1 + \left(\frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_p}\right)^2\right)} \quad (1)$$

필름의 역학적 특성 분석을 위하여 만능시험기(universal testing machine, UTM5900, Instron, USA)를 활용하여 5 mm/min 속도로 측정하였다. 시편은 5 \times 40 mm^2 (너비 \times 길이)의 직사각형 모양으로 제조하였으며, 각 실험은 3 회 반복하여 평균을 구하였다.

결과 및 토론

HNT의 NaL 개질 확인 및 특성 분석. NaL 흡착에 의한 HNT의 개질을 확인하기 위하여 사용된 NaL, HNT 그리고 개질된 HNT의 기능을 FTIR을 이용하여 측정하였다. Figure 1(a)에서 확인할 수 있듯이 NaL에서 C-H의 신축 특성 피크(2918과 2852 cm^{-1})와 카르복실기의 대칭 진동 피크(1557 cm^{-1})가 관찰되었다.¹⁷ HNT의 경우 하이드록시기의 신축 진동 피크(3695와 3624 cm^{-1})와 lumen에 함침된 물에 의한 특성 피크(1651 cm^{-1})를 보였다.¹⁷ NaL로 처리된 HNT(HNT/NaL)에서는 HNT와 NaL의 특성 피크가 함께 관찰되었다. 이는 충분한 수세 이후에도 NaL이 정전기적 인력에 의하여 HNT에 비교적 안정적으로 고정되어 있으며 HNT의 분산 안정성을 확보할 수 있는 가능성을 보여주는 것이다.

HNT 내 NaL의 잔량을 계산하기 위하여 TGA 측정을 진행하였고, 결과를 Figure 1(b)에 나타내었다. HNT는 500 $^{\circ}\text{C}$ 부근에서 kaolinite로 탈수산화(dehydroxylation) 되는 과정에서 분해 피크를 보였으며, NaL은 480 $^{\circ}\text{C}$ 에서 탄소 사슬의 절단에 의한 피크가 나타났다. HNT/NaL의 경우 NaL과 HNT의 유사한 분해 온도와 낮은 NaL 함량으로 인하여 개질되지 않은 HNT와 비슷한 분해 거동을 보였다. NaL의 잔량은 혼합 법칙(rule of mixture)에 의하여 식 (2)와 식 (3)을 이용하여 계산하였다.

$$DM_{900} = 100 - (RM_{900} + ML_{120}) \quad (2)$$

$$DM_{900} = 10^{-2} \cdot C_f (DM_{f900} - DM_{p900}) + DM_{p900} \quad (3)$$

RM_{900} , ML_{120} , DM_{f900} , DM_{p900} 그리고 C_f 는 각각 900 $^{\circ}\text{C}$ 에서의 잔량, 120 $^{\circ}\text{C}$ 에서의 수분 증발량, 900 $^{\circ}\text{C}$ 에서 NaL-HNT의 분해량, 그리고 복합체 내 NaL의 함량을 의미한다. TGA 그래프로부터 도출된 각 파라미터들을 Table 1에 나타내었으며, C_f 를 계산한 결과 약 4.4%의 NaL이 포함되어 있는 것으로 확인하였다. 이는 수세 이후에도 NaL이 안정적으로 HNT 내에 고정되어 있음을 반증한다.

Table 1. Thermal Parameters of HNT, NaL, and HNT/NaL

(Unit: %)

	RM_{900}	ML_{120}
HNT	85.11	1.025
NaL	23.30	1.728
HNT/NaL	82.21	1.231

NaL 개질에 따른 HNT의 표면 전위와 분산성의 변화를 살펴보기 위하여 개질 전후의 제타 전위와 입자 크기를 측정하였다. Figure 2(a)에서 확인할 수 있듯이 NaL의 개질 이후 HNT의 표면전위는 약 -29에서 -42 mV로 음의 방향으로 크게 증가하였다. 잘 알려져 있듯이 HNT는 평면의 montmorillonite (MMT) 나노 plate가 일정한 조건 하에서 말려 나노 막대기 형태를 가지는 것으로 lumen 내부는 약 +8 mV의 양전하를, 표면은 -48 mV의 음전하를 가지고 있다.¹⁸ 따라서 음전하를 띠고 있는 NaL이 같은 음전하를 가지는 HNT의 표면에 흡착되어 고정되기 보다는 양전하를 띠는 HNT의 lumen 내부로 고정화되는 것이 용이할 것으로 추정된다.¹⁵ 이로 인하여 lumen 내부는 보다 전기적으로 중성이 되고 그 결과 표면의 음전하는 lumen 내부와의 전하균형(charge balance)에 의하여 더 높은 음전하를 가지게 된 것으로 판단된다. 이와 같은 표면 음전하의 증가는 HNT 입자 간의 반발력을 증대하여 분산성을 향상시킬 수 있을 것으로 생각된다. 비교를 위하여 본 연구에서 사용된 MCC의 표면전하를 측정하였다. 일반적으로 알려진 바와 같이 셀룰로오스는 -29 mV 정도의 표면전위를 가지고 있으며 본 연구에 사용된 HNT와 유사한 표면 전하를 가지고 있는 것으로 확인되었다. 셀룰로오스 분자는 각 glucose unit의 2, 4, 그리고 6번 탄소에 하이드록시기가 존재하여 음전하를 띤다. 이러한 화학적 구조로 인하여 용해 이후에도 유사한 음전하를 가질 것으로 예상되며, 이에 따라 개질되지 않은 HNT와 MCC 간의 상호작용은 각각의 입자(HNT) 혹은 용질(MCC)과 크게 다르지 않을 것으로 예상된다. 이러한 유사한

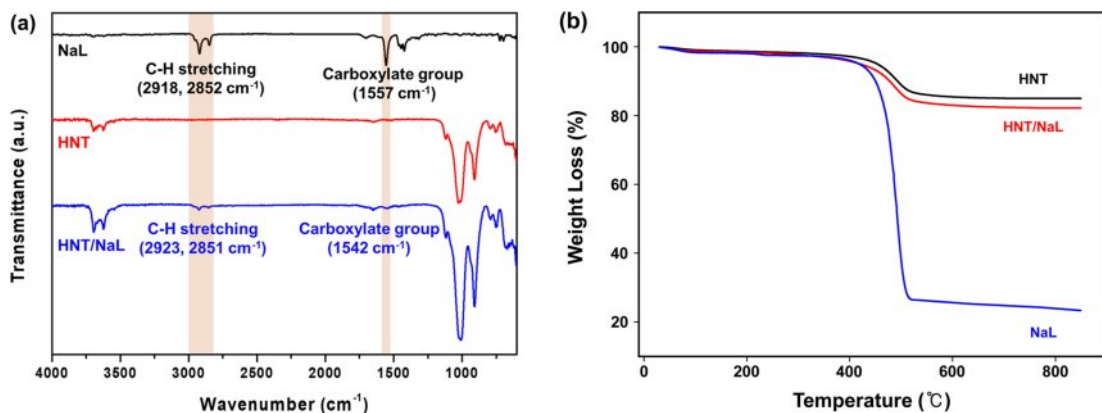


Figure 1. (a) FTIR spectra; (b) TGA results of NaL, HNT, and HNT/NaL.

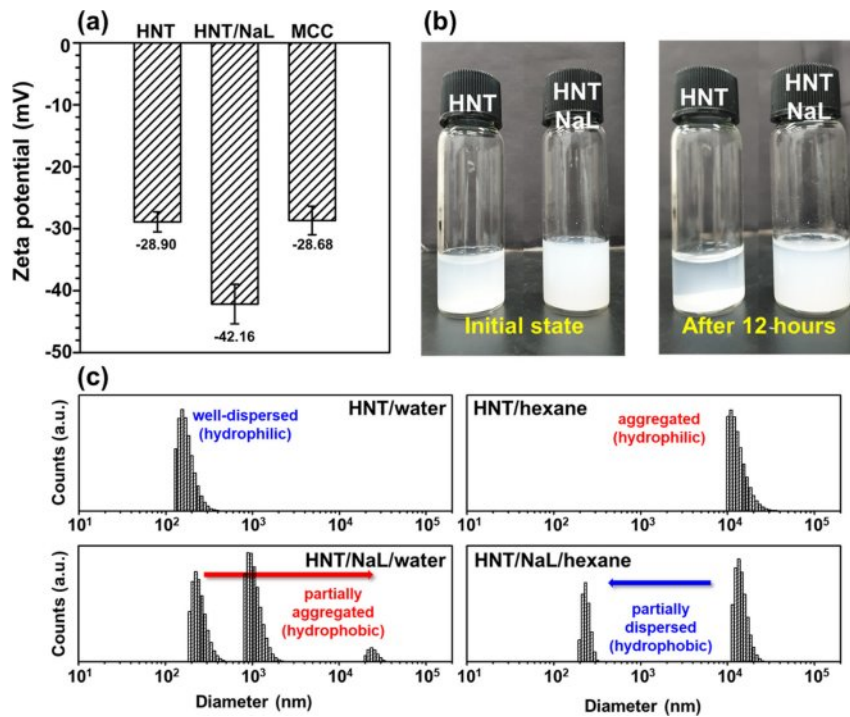


Figure 2. (a) Zeta potential of HNT, HNT/NaL and MCC; (b) Dispersibility of HNTs in distilled water; (c) Particle size distributions of HNT and HNT/NaL in water and hexane, respectively.

상호작용은 일정 수준의 분산성을 제공할 수 있을 것으로 예상되지만 나노 입자의 높은 상호 인력으로 인하여 응집을 근본적으로 방지하기는 어려울 것으로 추정된다. 반면 HNT/NaL의 경우 50% 이상 표면 전위 크기가 증가됨에 따라 개질된 HNT 간의 상호 반발력이 급격하게 증가하고, 그 결과 수분산 혹은 극성을 가지는 MCC 용액에서도 안정적인 분산상을 유지할 수 있을 것이다. 이를 확인하기 위하여 개질 전 후의 HNT를 격렬한 교반을 통하여 균일한 수분산상을 얻고, 이를 12시간 동안 방치한 후 분산성을 평가하였다. Figure 2(b)에서 보여준 바와 같이 개질되지 않은 HNT는 침전이 발생하였지만 개질된 HNT는 12시간 이후에도 안정적인 분산상을 유지하고 있음을 확인하였다.

Figure 2(c)는 분산매의 성질에 따른 HNT 입자 간의 응집을 입도 분석기를 이용하여 확인한 결과이다. 개질되지 않은 HNT의 경우 분산매질이 물일 경우 약 200 nm의 입자 크기를 보여준 반면, 매질이 소수성을 가지는 헥산에서는 매우 심각한 응집이 발생하여 입자의 크기가 4000 nm로 증가되었음을 확인하였다. 이는 표면에 풍부한 하이드록시기로 인하여 높은 친수성을 가지는 HNT의 표면 특성으로부터 기인한 것으로 생각된다. NaL로 개질된 HNT의 수분산 상태에서 HNT 일부가 응집되어 1000 nm 부근의 mode를 가지는 것이 관측되었으며, 반대로 헥산에서는 응집된 일부의 HNT가 분산되면서 입자의 크기가 200-300 nm를 가지는 mode가 확인되었다.

이는 긴 탄소 사슬로 인하여 소수성을 띠는 NaL이 HNT의 표면에 흡착되어 일부 HNT의 표면이 소수화된 것으로 판단된다. NaL과의 혼합 과정에서 NaL이 HNT의 lumen 내부로 침투할 뿐만 아니라 일부는 lumen 밖으로 돌출되거나, 소량의 NaL이 HNT의 표면에 흡착되어 HNT 표면이 소수성을 띠게 된 것으로 생각된다. 이와 같은 표면 성질의 변화는 MCC와의 상호작용을 크게 변화시킬 것으로 사료된다.

제조된 용액의 유변학적 거동. MCC 용액 내에서 미개질 HNT와 개질된 HNT의 영향을 살펴보기 위하여 MCC를 이온성액체에 다양한 농도(5-18 wt%)로 용해시킨 후 MCC 무게 대비 9 wt%의 HNT를 첨가하여 용액을 제조한 후 각 특성을 관찰하였다. Figure 3(a)-(c)에 MCC가 이방성을 보이는 농도 범위(12-16 wt%)에서의 순수 MCC 용액과 HNT 혹은 HNT/NaL이 첨가된 용액의 편광현미경 이미지를 보여주었다. HNT가 첨가되지 않은 MCC 용액의 경우 MCC의 농도 12 wt%까지는 등방성을 보이는 반면, 14 wt% 이상에서는 액정이 형성되어 polynematic 상을 나타냈다. 많은 연구에서 보고된 바와 같이 MCC는 두 개의 glucose unit이 산소(O)로 결합되어 다소 간의 유연성을 가지고 있지만 glucose ring 구조와 분자 간-분자 내 강력한 수소결합으로 인하여 강직한 사슬을 가지게 되어 임계농도 이상에서 액정상을 발현하는 유방성을 가진다.⁵ MCC의 임계농도는 Flory 등이 설명한 바와 같이 용매의 종류, 분자량 등에 따라 다소 간의 차이를 보이지만 일반적으로 이온성

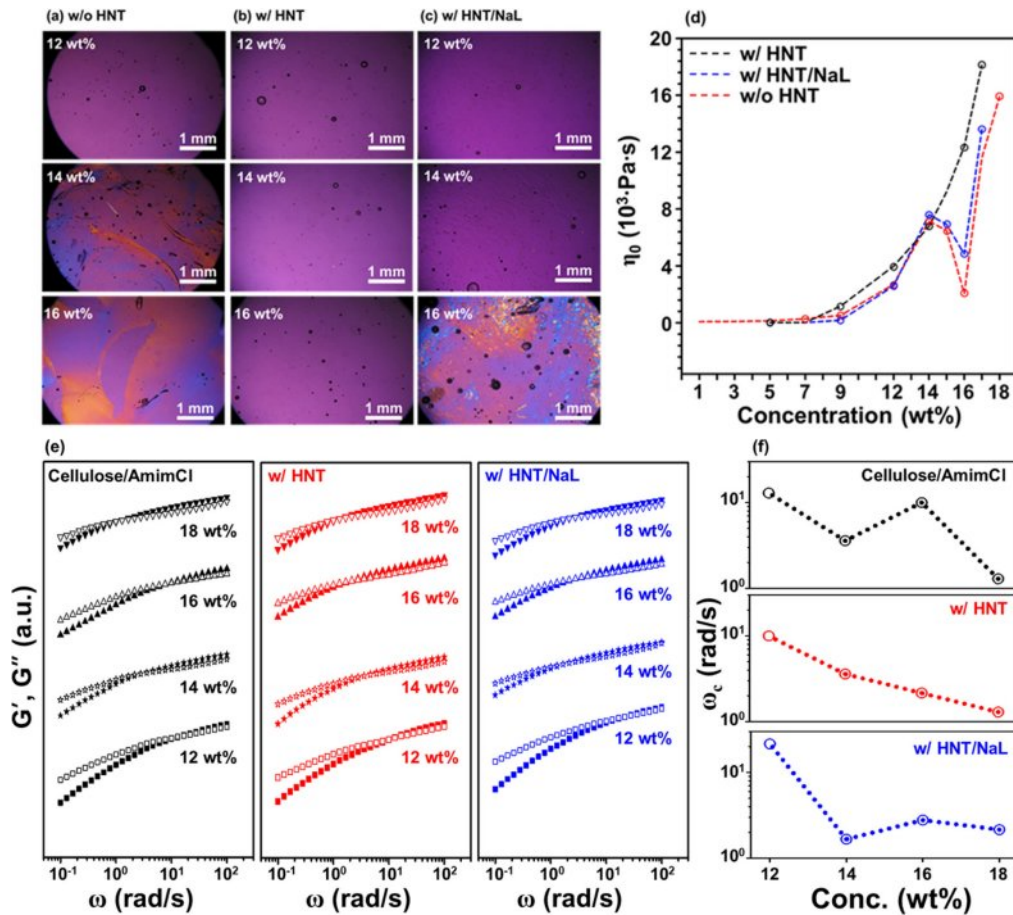


Figure 3. Polarized optical micrographs of (a) homo-MCC solution; (b) HNT added solution; (c) HNT/NaL added solution, respectively; (d) Zero-shear viscosity change by shear rate (e) Changes of storage (solid symbol) and loss (open symbol) moduli as a function of angular frequency; (f) Crossover frequency (ω_c) along the concentration.

액체 용액에서는 10-14 wt%의 값을 가지는 것으로 알려져 있고 본 연구의 결과도 이에 상응한다.² 미개질 HNT를 첨가한 경우 본 연구에 적용된 MCC 농도 전 구간에서 이방성 상이 관찰되지 않은 반면, NaL로 개질된 HNT를 첨가하였을 경우 16 wt%에서 이방성 상이 관찰되었다. 서로 다른 HNT 첨가에 따라 서로 다른 상변이가 발생한 원인과 과정에 대하여서는 심도 깊은 별도의 연구가 필요할 것으로 판단된다. 개질 여부에 따른 상이한 상전이 거동은 HNT와 MCC 간의 상호작용으로부터 기인한 것으로 예상된다. 미개질 HNT의 경우 친수성을 가져 하이드록시기가 풍부한 MCC 표면과 활발한 수소결합이 가능하며, MCC 분자 간-분자 내 수소결합을 약화시켰다. 선행 연구 결과에 따르면 셀룰로오스 glucose unit의 3번 탄소(C-3)에 존재하는 하이드록시기가 인접한 산소(O)와 형성하는 수소결합이 사슬의 강직도와 연관되어 있는 것으로 알려져 있다.^{19,20} MCC 사슬 3번 탄소의 하이드록시기가 HNT와 결합을 형성하며 MCC 사슬 자체의 강직도가 감소하였을 것으로 판단된다. 유연성이 증가된 MCC 사슬은 용액 내에서 더 이상 이방성 상 형성이 어려워진다. 반면 소

수성 표면을 갖는 일부 HNT/NaL은 MCC와 수소결합을 형성하지 못하면서 사슬의 강직도에 큰 영향을 미치지 못하여 MCC가 이방성을 보인 것으로 해석된다. 다만, 대다수의 HNT/NaL이 MCC와 수소결합을 형성하며 MCC 사슬의 유연성이 다소 증가되어 임계농도가 약 2 wt% 정도 높아지는 결과를 나타낸 것으로 추정된다.

HNT 첨가에 따른 MCC 용액의 점탄성 특성을 정적 모드와 동적 모드로 관찰하여 Figure 3(d)-(f)에 보여주었다. Figure 3(d)는 정적 유동 상태 내에서 고분자 사슬 간의 상호작용을 이해하기 위하여 정적 유변 측정으로 얻어진 농도 별 영단 점도를 보여준다. 영단 점도는 위의 식 (1)에 의하여 구하였고 이는 점탄성을 가지는 고분자 용액의 농도 별 고유 특성으로 여겨지고 있다. 일반적으로 MCC/이온성액체 용액은 농도에 따라 비점축 영역(1-9 wt%), 엉킴 영역(9-14 wt%), 이방성 영역(14-16 wt%), 그리고 겔 영역(16-18 wt%) 등의 네 개의 범위로 나뉘어지며 이는 본 연구에서도 동일하게 관찰되었다.² HNT 첨가 및 개질 여부와 관계없이 MCC 용액의 영단 점도는 큰 차이를 보여주지 않았다. 이는 첨가된 HNT의

양이 MCC의 양에 비해 매우 적어 용액의 유변거동에 직접적으로 영향을 주지 않았음을 의미한다. HNT가 첨가되지 않은 순수 MCC 용액의 경우 14 wt% 이상 농도가 증가됨에 따라 급격한 점도 하락이 관찰되었다. 이미 많은 문헌에서 보고된 바와 같이 임계 농도 이상에서는 polynematic 상이 형성되고 전단 변형에 의하여 nematic 상으로 바뀌게 된다.²¹ 이러한 nematic 상 내의 MCC 사슬은 방향규칙성을 가지고 있어 전단 흐름 중에 사슬 간의 마찰이 감소되며 이에 따라 영단 점도가 하락하게 된다. 개질되지 않은 HNT를 첨가한 경우 이러한 특정 농도 부근에서의 점도 하락이 관찰되지 않고 농도가 증가함에 따라 영단 점도가 증가하였다. 반면 NaL로 개질된 HNT를 첨가하였을 경우 순수 MCC 용액과 마찬가지로 임계농도 이상에서 급격한 점도 감소가 관찰되었다. 이는 앞서 편광현미경 측정 결과(Figure 3(a)-(c))에서 설명한 바와 마찬가지로 HNT 개질 여부에 따라 MCC와 HNT 간의 상호작용이 다르게 발생한 결과이다. 미개질 HNT는 MCC와의 수소결합을 형성하며 MCC 사슬의 유연성이 증가되었고 그 결과 액정 형성에 따른 점도 하락이 관찰되지 않았다. NaL로 개질된 HNT는 소수성을 가져 MCC 분자와 상호작용이 줄어들어 사슬의 강직성을 일정 수준 유지했고 액정 형성에 따른 점도 하락이 나타났다. 일반적인 유방성 액정 용액에서 관찰되듯이 이러한 점도하락 이후 농도가 증가됨에 따라 점도는 급격하게 상승하였다. 이전 연구에서 설명한 바와 같이 이러한 급격한 점도 상승은 주로 MCC 분자 간의 강한 수소결합에 의한 겔화로부터 기인한 것이다.²

Figure 3(e)는 HNT 첨가에 따른 분자 간의 상호작용과 점탄성 특성을 확인하기 위하여 임계 농도 주변 농도(12-18

wt%)에서 용액의 동적 유변 거동을 나타낸 것이다. 모든 조건의 용액에서 저장탄성률과 손실탄성률의 교차가 관찰되었으며 이는 해당 농도는 분자간 엉킴이 존재하는 농도 구간으로 전단변형의 각속도가 증가함에 따라 저장탄성률이 손실탄성률보다 급격하게 상승하여 발생하였다. Figure 3(e)의 관찰을 바탕으로 교차점의 각속도(ω_c)를 Figure 3(f)에 다시 정리하여 나타내었다. 교차점의 각속도는 용액의 점탄성 거동을 설명하는 중요한 인자로, time-temperature superposition(TTS) 원리에 따르면 시간과 온도에 상응한다.²² 앞서 관찰과 마찬가지로 순수 MCC 용액과 개질된 HNT가 첨가된 용액에서는 액정 상이 발현됨에 따라 농도 증가에 따른 ω_c 의 상승과 그 이상의 농도에서 ω_c 의 하강이 관찰된 반면, 개질되지 않은 HNT가 첨가된 용액에서는 ω_c 는 농도 증가에 따라 단순 감소하였다. 이방성 상의 형성에 따른 각속도 상승을 비교하여 보면 순수 MCC 용액에 비하여 개질된 HNT가 첨가된 용액의 각속도 상승 정도가 낮았다. 이는 일부 HNT가 MCC와의 수소결합을 형성하여 MCC의 액정 발현을 다소 방해한 결과로 추정된다. 앞서 설명한 것과 마찬가지로 18 wt% 농도를 가지는 모든 용액에서 MCC 사슬 간의 3차원 네트워킹이 생성되어 고체와 같은 거동을 보였으며, 이에 따라 교차점이 낮은 각속도로 이동하였다.

제조된 필름의 특성 분석. MCC 용액이 고화되었을 때 두 가지 상태의 HNT의 영향을 조사하기 위하여 필름으로 제조하고 그 특성 분석을 진행하였다. Figure 4는 HNT 첨가에 따른 제조된 필름의 디지털 이미지를 보여준다. MCC의 농도나 HNT 첨가 및 개질 여부에 관계없이 모든 필름들은 일정 수준 이상의 투명도를 유지하였다. 다만 HNT 혹은 HNT/NaL이 첨가된 필름은 순수 MCC 필름 대비 투명도가 감소하였

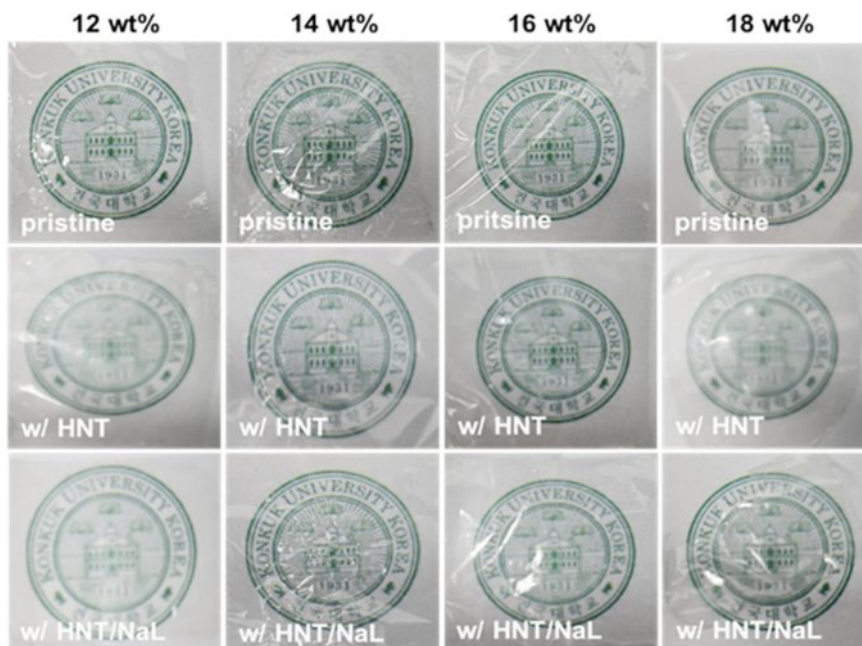


Figure 4. Digital images of the MCC films.

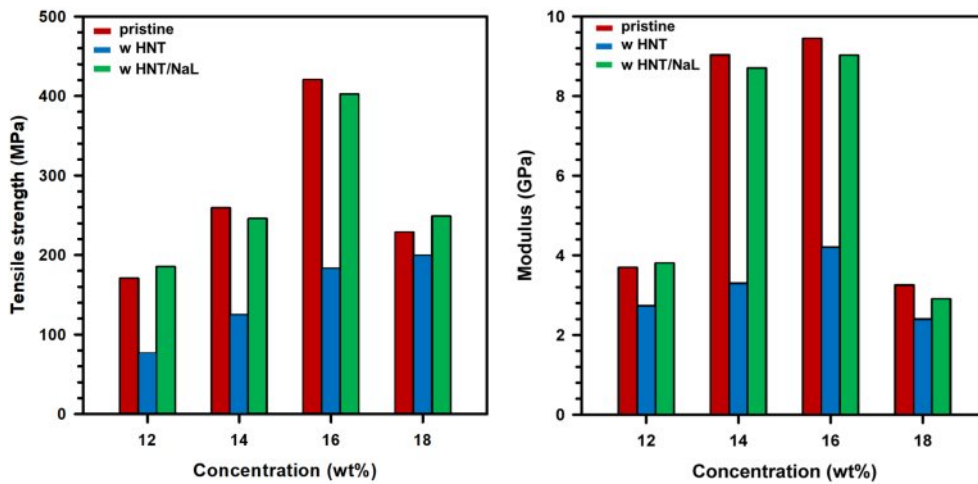


Figure 5. Mechanical properties of the MCC films.

으며, 이는 HNT의 빛 산란에 의한 결과로 해석된다. HNT의 구조상 빛이 HNT의 길이방향과 평행한 방향으로 들어올 때는 Rayleigh 산란이 지배적으로 나타나며, HNT의 길이 방향과 수직 방향으로 빛이 입사될 때에는 Mie 산란이 발생하게 된다.²³ 이에 따라 HNT에 의한 활발한 빛 산란으로 인하여 개질 여부에 관계없이 HNT가 첨가된 필름의 투명도가 일부 감소한 것으로 판단된다.

Figure 5는 각 필름의 UTM 측정 결과를 보여준다. 인장 강도와 초기 탄성계수는 MCC 사슬 간의 상호작용과 관련 있으며, MCC 사슬의 배좌를 이해하는데 도움을 줄 수 있다.²⁴ 순수 MCC 필름은 16 wt%까지 인장강도와 초기 탄성계수가 증가하였으며, 18 wt%에서 감소하였다. 농도가 증가됨에 따라 MCC 사슬 간의 엉킴이 증가하였으며, 그 결과 인장 강도가 상승한 것으로 판단된다. 특히 14 wt%에서 초기 탄성계수가 급격하게 높아졌으며, 이는 필름 제조 과정에서 MCC 액정이 polynematic에서 nematic 상으로 변환되어 MCC 사슬들이 일축 방향으로 배열됨에 따라 인장시험 과정 동안 더 큰 변형에 저항한 결과이다. 18 wt%에서는 농도가 매우 높아 MCC 사슬들의 움직임이 제한되었으며, 그 결과 일축 방향으로 배열되지 않아 필름의 역학적 강도가 감소하였다. 개질되지 않은 HNT 첨가 필름은 순수 MCC 필름 대비 낮은 역학적 강도를 보였다. HNT가 MCC 사슬의 강직도를 떨어트려 인장 강도 및 초기 탄성 계수가 감소한 것으로 사료된다. 이에 반해 개질된 HNT가 첨가된 필름의 경우 순수 MCC 필름과 비슷한 역학적 강도를 보였으며, 이는 앞선 유변 분석 결과와 마찬가지로 HNT/NaL 중 일부 소수성을 갖는 HNT가 존재해 MCC 고유의 물리적 거동에 미치는 영향이 적게 발생한 결과로 판단된다.

미개질 HNT와 개질된 HNT가 MCC 간의 수소결합에 미치는 영향을 확인하기 위하여 12 wt% MCC와 HNT 첨가 필름들의 FTIR 측정을 진행하였다. Figure 6에 보이는 것과 같

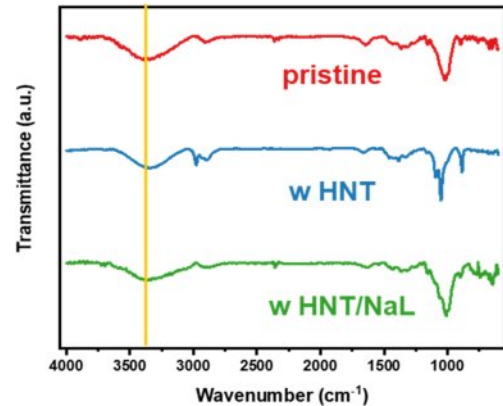


Figure 6. FTIR spectra of 12 wt% MCC and HNT added films.

이 하이드록시기에 의한 피크가 순수 MCC 필름과 개질되지 않은 HNT가 첨가된 필름의 경우 3345 cm^{-1} 에서 나타난 반면, 개질된 HNT가 첨가된 필름은 red shift가 발생하여 3335 cm^{-1} 에서 피크를 보였다. 이는 HNT 첨가에 따라 MCC 간의 수소결합이 약화되며, 그 결과 MCC의 하이드록시기에 더 낮은 에너지에도 공명을 일으킨 결과로 해석된다.

결론

본 연구에서는 MCC 용액에 HNT와 NaL로 개질된 HNT를 첨가하여 MCC와 HNT의 물리적 상호작용을 비교 관찰하였다. NaL의 개질로 HNT 표면전위는 음의 방향으로 증가하였으며 일부의 표면이 소수성으로 바뀌었다. 개질되지 않은 HNT는 MCC 사슬 간·사슬 내 수소결합을 방해하여 사슬의 강직도를 떨어뜨렸고 그 결과 임계농도 이상에서도 액정 상이 형성되지 못하였다. 반면, HNT/NaL이 첨가된 MCC 용액의 경우 HNT의 표면특성으로 인하여 순수 MCC의 물리적 특

성과 비교적 유사한 특성을 보여주었다. 이러한 MCC와의 상호작용 변화는 제조된 필름의 물성에도 영향을 미쳤다. HNT가 첨가된 필름은 MCC 사슬의 강직도 하락으로 인하여 순수 MCC 필름 대비 낮은 역학적 강도를 보였으나, 개질된 HNT가 첨가된 필름은 순수 MCC 필름과 비슷한 수준의 역학적 강도를 나타냈다. 본 연구 결과는 이방성 필러의 개질을 통하여 MCC와의 상호작용을 변화시키고 이를 토대로 제품의 물성을 조절할 수 있음을 보여준다.

감사의 글: 본 연구는 2024학년도 건국대학교 연구년교원 지원으로 진행되었음. 본 연구는 2020년 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(과제번호: 2020R1I1A2069032).

이해상충: 저자들은 이해상충이 없음을 선언합니다.

참고문헌

- Chiellini, E.; Solaro, R. Biodegradable Polymeric Materials. *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 305-313.
- Kim, T.; Song, Y.; Ahn, J.; Kim, M.; Ko, E.; Kim, H. Rheological Interpretation of Intermediate Physical State of Gel and Liquid Crystalline Phases In Cellulose Solution and Their Synergetic Effects on the Mechanical Property. *Cellulose* **2021**, *28*, 10863-10874.
- Tanpichai, S.; Boonmahitthisud, A.; Soykeabkaew, N.; Ongthip, L. Review of the Recent Developments in All-cellulose Nanocomposites: Properties and Applications. *Carbohydr. Polym.* **2022**, *286*, 119192.
- Song, H.; Niu, Y.; Wang, Z.; Zhang, J. Liquid Crystalline Phase and Gel-sol Transitions for Concentrated Microcrystalline Cellulose (MCC)/1-Ethyl-3-methylimidazolium Acetate (EMIMAc) Solutions. *Biomacromolecules* **2011**, *12*, 1087-1096.
- Gilbert, R.-D.; Patton, P. Liquid Crystal Formation in Cellulose and Cellulose Derivatives. *Prog. Polym. Sci.* **1983**, *9*, 115-131.
- Parthasarathi, R.; Bellesia, G.; Chundawat, S.; Dale, B.; Langan, P.; Gnanakaran, S. Insights Into Hydrogen Bonding and Stacking Interactions in Cellulose. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 14191-14202.
- Liebert, T. Cellulose Solvents—remarkable History, Bright Future. In *Cellulose Solvents: for Analysis, Shaping and Chemical Modification*; ACS Publications: Washington, DC, 2010; pp 3-54.
- Qi, H.; Schulz, B. r.; Vad, T.; Liu, J.; Mäder, E.; Seide, G.; Gries, T. Novel Carbon Nanotube/cellulose Composite Fibers as Multifunctional Materials. *ACS App. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 22404-22412.
- Sheykhnazari, S.; Tabarsa, T.; Ashori, A.; Ghanbari, A. Bacterial Cellulose Composites Loaded with SiO₂ Nanoparticles: Dynamic-mechanical and Thermal Properties. *Int. J. Biological Macromol.* **2016**, *93*, 672-677.
- Eskilson, O.; Lindström, S. B.; Sepulveda, B.; Shahjamali, M. M.; Güell-Grau, P.; Sivilér, P.; Skog, M.; Aronsson, C.; Björk, E. M.; Nyberg, N. Self-assembly of Mechanoplasmonic Bacterial Cellulose-metal nanoparticle composites. *Adv. Functional Mater.* **2020**, *30*, 2004766.
- Rawtani, D.; Agrawal, Y. Multifarious Applications of Halloysite Nanotubes: a Review. *Rev. Adv. Mater. Sci* **2012**, *30*, 282-295.
- Kamble, R.; Ghag, M.; Gaikawad, S.; Panda, B. K. Halloysite Nanotubes and Applications: a Review. *J. Adv. Scientific Res.* **2012**, *3*, 25-29.
- Cavallaro, G.; Lazzara, G.; Milioto, S.; Parisi, F. Hydrophobically Modified Halloysite Nanotubes as Reverse Micelles for Water-in-oil Emulsion. *Langmuir* **2015**, *31*, 7472-7478.
- Riela, S.; Massaro, M.; Colletti, C. G.; Bommarito, A.; Giordano, C.; Milioto, S.; Noto, R.; Poma, P.; Lazzara, G. Development and Characterization of Co-loaded Curcumin/triazole-halloysite Systems and Evaluation of Their Potential Anticancer Activity. *Int. J. Pharmaceutics* **2014**, *475*, 613-623.
- Cavallaro, G.; Lazzara, G.; Milioto, S.; Parisi, F.; Sanzillo, V. Modified Halloysite Nanotubes: Nanoarchitectures for Enhancing the Capture of Oils from Vapor and Liquid Phases. *ACS App. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 606-612.
- Bertolino, V.; Cavallaro, G.; Lazzara, G.; Merli, M.; Milioto, S.; Parisi, F.; Sciascia, L. Effect of the Biopolymer Charge and the Nanoclay Morphology on Nanocomposite Materials. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2016**, *55*, 7373-7380.
- Gradzik, B.; Stenzel, A.; Boccaccini, A. R.; El Fray, M. Influence of Functionalized Halloysite Clays (HNT) on Selected Properties of Multiblock (e) PBS-EG Copolymer Obtained by Enzymatic Catalysis. *Designed Monomers and Polym.* **2015**, *18*, 501-511.
- Tari, G.; Bobos, I.; Gomes, C. S.; Ferreira, J. M. Modification of Surface Charge Properties During Kaolinite to Halloysite-7Å Transformation. *J. Colloid Interface Sci.* **1999**, *210*, 360-366.
- Liu, X. Y.; Sawant, P. D.; Tan, W. B.; Noor, I.; Pramesti, C.; Chen, B. Creating New Supramolecular Materials by Architecture of Three-dimensional Nanocrystal Fiber Networks. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 15055-15063.
- Kondo, T.; Miyamoto, T. The Influence of Intramolecular Hydrogen Bonds on Handedness in Ethylcellulose/CH₂Cl₂ Liquid Crystalline Mesophases. *Polymer* **1998**, *39*, 1123-1127.
- Kim, M.; Kim, T.; Kim, H. Rheological Analysis of Physical States of Cellulose Nanocrystal Suspension and Synergetic Effect of Aligned Gel State. *Carbohydr. Polym.* **2022**, *284*, 119170.
- Ahn, Y.; Kwak, S.-Y.; Song, Y.; Kim, H. Physical State of Cellulose in BmimCl: Dependence of Molar Mass on Viscoelasticity and Sol-gel Transition. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 1460-1469.
- Kim, Y.; Song, Y.; Kim, H. Preparation of Transparent Cellulose Film with Controlled Haze Using Halloysite Nanotubes. *Cellulose* **2018**, *25*, 1239-1248.
- He, T. Polymer Strength and Chain Conformation. *Die Makromolekulare Chem. Macromol. Chem. Phys.* **1987**, *188*, 2489-2494.

출판자 공지사항: 한국고분자학회는 게재된 논문 및 기관 소속의 관할권 주장과 관련하여 중립을 유지합니다.