(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0068961
(43) 공개일자 2020년06월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 20/26 (2006.01) *B01D 53/02* (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 20/265 (2013.01)
B01D 53/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0155955
(22) 출원일자 2018년12월06일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
계명대학교 산학협력단
대구광역시 달서구 달구벌대로 1095, 계명대학교 산학협력관 201호(신당동)
(72) 발명자
하기룡
대구광역시 수성구 범안로 40, 105동 107호 (범물동, 범물청아타운)
이동규
대구광역시 수성구 용학로 316, 205동 1101호 (범물동, 범물영남보성아파트)
박서숙
대구광역시 남구 앞산순환로 655, 207동 206호 (봉덕동, 보성대덕2차아파트)
(74) 대리인
특허법인태백

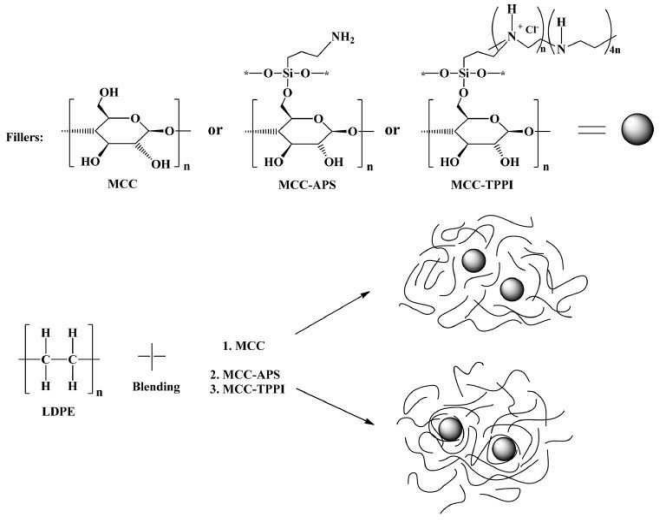
전체 청구항 수 : 총 1 항

(54) 발명의 명칭 **이산화탄소 흡착을 위한 고분자 복합 재료의 제조 방법**

(57) 요 약

본 발명은 이산화탄소 흡착을 위한 고분자 복합 재료의 제조 방법에 관한 것으로, 미결정 셀룰로오스(microcrystalline cellulose;MCC) 표면을 아미노기를 가지는 실란 커플링제로 아민 개질하는 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡착 고분자 복합체를 제조함으로써 이산화탄소 흡착 기능을 갖는 바이오매스 충전제 제조에 적용할 수 있다.

대 표 도 - 도3



(52) CPC특허분류
B01D 2253/202 (2013.01)
B01D 2253/25 (2013.01)
B01D 2257/504 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 815002
부처명 농림축산식품부
연구관리전문기관 농림식품기술기획평가원
연구사업명 기술사업화지원사업
연구과제명 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스 친환경 식품 포장 (발포) 용기 산업화
기 여 율 1/1
주관기관 주식회사 에이유
연구기간 2015.10.23 ~ 2018.10.22

명 세 서

청구범위

청구항 1

미결정 셀룰로오스(microcrystalline cellulose;MCC) 표면을 아미노기를 가지는 실란 커플링제로 아민 개질하는 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡착 고분자 복합체.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 이산화탄소 흡착을 위한 고분자 복합 재료의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 현재 바이오매스 플라스틱이 시트를 이용한 트레이 등과 사출물 및 필름 등 다양한 형태로 적용되고 있으며, 용도적 측면에서 농업용 필름, 쓰레기봉투, 각종 일회용품, 유아용품 및 식품 포장용, 전자제품 케이스 등 다양하게 적용되고 있다.

[0003] 특히 바이오매스 적용 플라스틱을 식품 포장재에 적용할 경우 일반 범용 수지 대비 가격 경쟁력이 높다(일반 범용 수지 가격 2,000원/Kg, 바이오맥스 약 500원/Kg, 전처리 후 1,000원/Kg). 그러나 기존의 바이오매스 플라스틱은 식품 포장재에 대한 적용에 한계를 나타내고 있다. 발효 식품을 대상으로 하는 식품 포장 용기의 경우 발효 과정에서 이산화탄소를 배출하며, 이에 따라 발효가 더 빨라지고 용기의 팽창이 일어나기 때문이다. 따라서, 바이오매스 소재에 이산화탄소 흡착기능을 부여하는 기술에 대한 연구가 진행되어 왔다. 예를 들어 한국공개특허 제2015-0064978호는 셀룰로오스 섬유와 같은 탄소전구체를 이용한 탄소기반 이산화탄소 흡착제를 개시하고 있다.

[0004] 본 발명자들은 이에 대한 연구를 진행한 결과, 기존에 많이 사용되지 않던 폐부산물인 비석유계 바이오매스를 표면개질하여 이산화탄소 흡착 기능성을 부여함으로써 셀룰로오스(cellulose)계 이산화탄소 흡착 기능성 소재를 개발하게 되어 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 1. 한국공개특허 제2015-0064978호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 목적은 바이오매스 기반의 이산화탄소 흡착제 및 그의 제조방법을 제공하는 데에 있다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 미결정 셀룰로오스(microcrystalline cellulose;MCC) 표면을 아미노기를 가지는 실란 커플링제로 아민 개질하는 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡착 고분자 복합체를 제공한다.

발명의 효과

[0008] 본 발명에 따라 생분해성 바이오매스인 미결정 셀룰로오스의 표면개질을 통해 바이오매스 기반의 이산화탄소 흡착 고분자 복합체를 제조함으로써 이산화탄소 흡착 기능을 갖는 바이오매스 충전제 제조에 적용할 수 있다.

[0009] 본 발명의 이산화탄소 흡착 기능을 갖는 바이오매스 충전제는 김치, 장류, 유제품 등의 기능성 포장이 요구되는

식품포장에 널리 적용가능할 수 있어 그 이용가치가 크다.

도면의 간단한 설명

[0010] 도 1은 TPDT 화합물로 실란처리에 의한 MCC 표면의 아민 개질을 나타낸 도면이다.

도 2는 GPTMS와 PEI 화합물에 의한 MCC 표면의 아민 개질을 나타낸 도면이다.

도 3은 APS, TPPI 화합물에 의한 MCC 표면의 개질 및 LDPE/MCC 고분자 복합체의 제조를 나타낸 도면이다.

도 4는 FTIR-DRIFT 스펙트럼을 나타낸 도면으로, (a) 순수 MCC; (b) MCC-APS; (c) MCC-TPPI 이다.

도 5는 XPS 스펙트럼을 나타낸 도면으로, (a) 순수 MCC; (b) MCC-APS; (c) MCC-TPPI 이다.

도 6은 C1s XPS 스펙트럼을 나타낸 도면으로, (a) MCC-APS; (b) MCC-TPPI 이다.

도 7은 60℃, 1bar의 조건에서 이산화탄소 흡착 프로필을 나타낸 도면으로, (a) 순수 MCC; (b) MCC-APS; (c) MCC-TPPI 이다.

도 8은 (a) LDPE; (b) LDPE/MCC 복합체; (c) LDPE/MCC-APS 복합체; (d) LDPE/MCC-TPPI 복합체의 기계적 특성을 나타낸 도면이다.

도 9는 (a) LDPE/MCC-TPPI 1.0 wt% 복합체; (b) LDPE/MCC-TPPI 3.0 wt% 복합체; (c) LDPE/MCC-TPPI 5.0 wt% 복합체; (d) LDPE/MCC-TPPI 10.0 wt% 복합체의 기계적 특성을 나타낸 도면이다.

도 10은 (a) LDPE/MCC 복합체; (b) LDPE/MCC-APS 복합체; (c) LDPE/MCC-TPPI 복합체의 SEM 이미지를 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0011] 이하에서는 본 발명을 구체적으로 설명한다.

[0013] 본 발명자들은 생분해성 바이오매스인 미결정 셀룰로오스(microcrystalline cellulose;MCC) 표면을 아미노기를 가지는 실란 커플링제를 이용해 아민 개질시켜 이산화탄소를 흡착시킬 수 있는 고분자 복합체를 제조함으로써 식품 포장 용기의 충전제로 이용될 수 있음을 밝혀내어 본 발명을 완성하였다.

[0015] 본 발명은 미결정 셀룰로오스(microcrystalline cellulose;MCC) 표면을 아미노기를 가지는 실란 커플링제로 아민 개질하는 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡착 고분자 복합체를 제공한다.

[0016] 이때, 도 1에서와 같이 1 분자 당 1 차 아미노기 1개와 2차 아미노기 2개씩을 가지는 실란 커플링제인(3-트리메톡시실릴프로필)디에틸렌트리아민(3-trimethoxysilylpropyl)diethylenetriamine;TPDT)를 사용하여 MCC 표면에 이산화탄소 흡착 기능이 있는 아미노기를 도입할 수 있으며, 도 2에서와 같이 MCC 표면을 (3-글리시딜옥시프로필)트리메톡실란(3-glycidyloxypropyl)trimethoxysilane;GPTMS)으로 처리하고, 이산화탄소의 흡착 성능을 부가하기 위해 폴리에틸렌이민(polyethylenimine;PEI)을 사용하여 아민 개질할 수 있다. 또한, 도 3과 같이 아미노기를 가지는 실란 커플링제는 (3-아미노프로필)트리에톡실란(3-aminopropyl)triethoxysilane; APS) 및 트리메톡시실릴프로필 모디파이드 폴리에틸렌이민(trimethoxysilylpropyl modified polyethylenimine;TPPI)로 MCC 표면을 개질하여 이산화탄소 흡착 고분자 복합체를 제조할 수도 있으나, 이에 제한되는 것은 아니며 MCC 표면 개질을 위해 아미노기를 가지는 실란 커플링제면 모두 가능하다.

[0018] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 요지에 따라 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되지 않는다는 것은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 있어서 자명할 것이다.

[0020] 1. 시약 및 재료

[0021] 미결정 셀룰로오스(Microcrystalline cellulose, Avicel PH-101, 평균 입자 입경 50 μm, Sigma-Aldrich), 저밀도 폴리에틸렌(low density polyethylene;LDPE, LDF 201FG, Lotte Chemical Titan), 에탄올(ethanol, 99.9%, DUKSAN), 이소프로필알콜(isopropyl alcohol;IPA, 99.9%, DUKSAN), 정제수(D.I. water, MR-RU890, 18.2MΩ-cm, Mirae Sci. Corp., Korea), (3-아미노프로필)트리에톡실란(3-aminopropyl)triethoxysilane; APS, 99%, Sigma-Aldrich), 트리메톡시실릴프로필 모디파이드 폴리에틸렌이민(trimethoxysilylpropyl modified polyethylenimine;TPPI, M. W.=1500~1800, 50% IPA solution, Gelest), 테트라 하이드로퓨란(tetrahydrofuran;THF, 99%, Daejung)와 포타슘 브로마이드(potassium bromide;KBr, FTIR grade, Sigma-Aldrich)는 시약급을 구입하여 별도의 정제 없이 그대로 사용하였다.

[0022] **<실시예 1> MCC 표면 개질**

[0023] 600 mL 반응기에 80% ethanol(APS를 사용한 개질) 및 80% IPA(TPPI를 사용한 개질) 수용액 300mL, 건조된 MCC 5 w/v%를 넣고 기계식 교반기(WISESTIR®, HS-100D)를 사용하여 200 rpm으로 2시간 교반하여 분산시켰다. 또한 MCC를 분산시키는동안, 100 mL 다른 비이커에 80% ethanol(APS를 사용한 개질) 수용액 및 80% IPA(TPPI 를 사용한 개질) 수용액 60 mL와 APS 및 TPPI 4.5 w/v%를 넣고 각각 1시간(APS를 사용한 개질) 및 20분(TPPI를 사용한 개질) 자석교반기(CORNING, PC-420D)로 교반하여 선 가수분해시켰다. APS보다 아미노기가 더 많은 TPPI는 가수분해 반응 후 축합반응이 더 빨리 일어나기 때문에 APS에 비해 가수분해 시간을 짧게 하였다. 그 후, 교반 중인 600 mL 반응기에 100 mL 비이커에서 선 가수 분해시킨 위 용액을 투입하여 50℃에서 2시간 반응시켰다. 반응 후 원심분리기(Hettich®, ROTOFIX 32A)를 이용하여 4000 rpm에서 20분 동안 분리시킨 후, 상등액을 버리고 남은 MCC는 패트리 디쉬(petri dish)에 옮겨 담아 호일로 감싼 후 상온에서 24시간 건조시켰다. 그 후 화학결합을 유도하기 위하여 APS 및 TPPI로 개질된 MCC를 진공오븐(JEOTECH, OV-12)에 넣은 후, 진공오븐의 공기를 질소로 3회 치환한 후 120℃로 상승시켜 2시간 열처리를 진행하고, 진공오븐의 온도를 25℃까지 떨어뜨린 후, MCC 표면과 화학 결합하지 않은 APS 및 TPPI를 제거하기 위하여 속슬렛 추출법을 사용하였다. 500 mL round flask에 THF 250 mL 넣고, 80℃의 water bath(CHANGSHIN SCIENCE, C-WBE-L)를 사용하였다. 시료를 thimble(1.5×33×94mm, Sigma-Aldrich)에 넣고, 10시간 동안 속슬렛 추출을 수행하였다. 추출 후 시료를 건조시키기 위하여, 90℃의 오븐(JEOTECH, ON-22GW)에서 1시간 건조시키고, 90℃의 진공오븐에서 1시간 더 건조시켰다.

[0024] **<실시예 2> LPDE/MCC 고분자 복합체 제조**

[0025] 1.0, 3.0, 5.0 및 10.0 wt% 의 순수 MCC와 표면 개질된 MCC를 충전제로 사용하여 LDPE와 혼합하여 복합체를 제조하였다. Internal mixer(Brabender OHG)의 혼련시간은 10분, 속도는 80 rpm, 내부온도는 130℃, 샘플의 총량은 44.0 g, fill factor는 0.8로 고정하여 LDPE와 혼합하였다.

[0026] **<실예 3> 인장강도 시편 제작**

[0027] 혼합된 시료를 130℃의 핫프레스(Qmesys, QM900S)에 넣고 10분 정도 경과한 후 20 MPa의 압력을 1분간 가하였다. 이를 3회 반복하여 쉬트를 제조하고, 만들어진 쉬트는 한국 산업 규격 KS M 6518 규격의 아령형 2호형 시편으로 제조하여 기계적 물성을 측정하였다.

[0028] **<실시예 4> 분석**

[0029] APS와 TPPI가 MCC의 표면 개질 정도에 미치는 영향을 FTIR(Thermo Scientific, Nicolet iS50), EA(Thermo Scientific, FLASH EA1112) 및 XPS(ThermoFisher Scientific, K-ALPHA) 분석을 통하여 확인하였다. 표면 개질된 충전제의 CO_2 흡착 성능은 TGA(Scinco, TGS N-1000)로 확인하였고, 제조된 LDPE/MCC 고분자 복합체의 기계적 물성 및 MCC의 분산상태를 UTM(Qmesys, QM100SE) 및 SEM(Sec, SNE3200M)으로 각각 확인하였다.

[0030] FTIR 분석은 KBr과 순수 시료를 95:5 wt%(0.95 g:0.05 g)로 갈아서 diffuse reflectance infrared Fourier transform(DRIFT)법으로 측정하였다. Background는 순수 KBr 분말을 사용하고, 4000~400 cm-1 범위에서 4 cm-1 분해능(resolution)으로 100회 scan하여 측정하였다. DRIFT 스펙트럼은 Kubelka-Munk(K-M) 단위를 사용하여야 정량적인 분석이 가능하기 때문에 모두 K-M 단위로 변환하였다. EA 분석으로 시료의 탄소 및 질소 성분의 양을 측정하였다. XPS 분석은 시료를 50 eV pass energy에서 0.82 eV 분해능으로 10회 scan하여 측정하였다. TGA 분석은 질소 기류 하에서 영점을 잡고 시료를 약 10 mg 넣은 후 10℃/min의 승온 속도로 시료 중량 감소를 측정하다가 60℃에서 1시간 안정화를 시키고 난 후 70분간 CO_2 gas를 30 mL/min의 속도로 주입하면서 무게 변화 관찰을 통해 CO_2 흡착 성능 평가를 하였다. UTM 분석은 고분자 복합체의 인장강도, 파단 연신율 및 영률 등의 물성을 측정하였으며 같은 조건의 시편을 5개씩 제작하여, 10 mm/min의 속도로 측정하여 평균값과 표준편차를 계산

하였다. SEM 분석은 고분자 복합체 파단면의 모폴로지를 확인하기 위하여 시편을 액체질소로 냉각시킨 후 파단시켜 1분간, 20 nm 두께의 gold로 코팅하고 15 kV의 가속전압으로 분석하였다.

[0032] **<실험예 1> MCC 표면 개질 반응 유무**

[0033] APS 및 TPPI에 의한 MCC 표면 개질 반응의 유무를 알아보기 위하여 FTIR 분석을 실시하였다. FTIR 측정 결과는 도 4에 나타내었다. 도 4에서 보면, (a)는 순수 MCC, (b)는 APS로 개질된 MCC(MCC-APS) 그리고 (c)는 TPPI로 개질된 MCC(MCCTPPI)이다. 도 4(b)와 4(c)에서 보면, 순수 MCC에서 나타나지 않던 1595 cm-1 및 1034 cm-1에서 1차 아민의 NH2 굽힘 및 Si-O-Si 연신에 의한 새로운 피크들이 나타나는 것을 확인할 수 있어서, APS 및 TPPI의 실란화 반응에 의해 MCC 표면에 아미노기가 도입되었음을 확인하였다.

[0034] 또한 APS 및 TPPI에 의하여 개질된 MCC의 개질 정도를 계산하기 위하여, 1280 cm-1의 MCC의 C-O 피크를 기준 피크로 고정하고, 1595 cm-1의 NH2 피크의 면적 비 변화를 식(1)을 사용하여 계산하였다.

[0035] $$\text{Area Ratio (AR)} = \frac{\text{Area of } 1595\,\text{cm}^{-1} \text{ peak}}{\text{Area of } 1280\,\text{cm}^{-1} \text{ peak}} \qquad (1)$$

[0036] 도 4의 스펙트럼에서 APS 및 TPPI의 1차 아미노기에 의하여 나타나는 1595 cm-1의 피크 면적 값은 0.359 및 0.422로 나타났고, MCC의 C-O에 의하여 나타나는1280 cm-1의 피크 면적 값은 0.069 및 0.070로 각각 나타났다. 위 값들에 대하여 식 (1)을 사용하여 계산한 MCC-APS 및 MCC-TPPI의 AR 값은 각각 5.20 및 6.03으로 나타났다. 따라서 MCCAPS보다 MCC-TPPI로 개질된 MCC에서 AR 값이 큰 것을 확인할 수 있었다. 즉, MCC-APS에 비해서 MCC-TPPI에 아미노기가 더 많이 도입되었음을 알 수 있었다.

[0037] 또한 APS 및 TPPI에 의하여 MCC에 도입되는 N 함량을 정량하기 위하여 EA 분석을 하였다. EA 분석 결과는 MCCAPS의 N/C 비는 0.02이고, MCC-TPPI의 N/C 비는0.08이다. 즉, TPPI에 이산화탄소 흡착이 가능한 아미노기가 APS에 비해 더 많기 때문에 MCC-TPPI가 MCC-APS보다 N/C 비가 더 높은 것으로 판단된다.

[0038] MCC는 무수 글루코스 단위 당 1차 -OH기 1개와 2차 -OH기 2개, 총 3개의 -OH기가 있는 구조이다. APS 및 TPPI가 MCC의 무수 글루코스 단위 당 존재하는 1개, 2개 및 3개의 -OH기와 각각 반응하면 이론적 N/C 비율은 MCC-APS는 0.129, 0.194, 0.233이고 MCC-TPPI는 0.238, 0.294 및 0.333이 된다. EA 분석결과 MCC-APS 및 MCC-TPPI의 N/C 비율은 0.02 및 0.08이므로, 각각의 조건에서 APS 및 TPPI가 MCC 무수 글루코스 단위 당 3개씩 존재하는 -OH기 중에서 약 0.16 및 0.34개의 -OH기와 반응함을 알 수 있었다.

[0039] EA 분석은 시료 전체의 N/C의 비를 측정하지만, APS 및 TPPI는 MCC의 결정 영역을 침투하여 반응하기보다 MCC 표면 혹은 무정형 영역에 존재하는 -OH기와 우선적으로 반응한다고 알려져 있다.

[0040] 따라서 APS 및 TPPI로 개질된 MCC 시료 전체의 N/C 비와 표면의 N/C 비를 비교하기 위하여 표면 10 nm 깊이를 분석할 수 있는 XPS를 사용하여 분석을 행한 survey scan 결과를 도 5에 나타내었다.

[0041] 도 5에서 보면, (a)는 순수 MCC, (b)는 MCC-APS 그리고 (c)는 MCC-TPPI의 survey scan 결과이다. (a)에서 C1s 및 O1s 피크를 확인하였고, (b)와 (c)에서는 C1s와 O1s 피크 외에, N1s와 Si2p 피크를 확인하였다. 즉 (b) 및 (c)에서 순수 MCC에는 나타나지 않는 N1s와 Si2p 피크가 나타났으므로 MCC 표면에 APS 및 TPPI가 도입된 것으로 판단되었다. 도 5의 (a), (b) 및 (c) 스펙트럼에서 나타나는 각각의 atomic concentration(원소농도)를 정리하여 표 1에 나타내었다.

표 1

[0042]

	C(%)	O(%)	N(%)	Si(%)	N/C
Pristine MCC	45.8	54.2	-	-	-
MCC-APS	32.4	52.3	7.2	8.1	0.22
MCC-TPPI	31.2	51.6	13.9	3.3	0.45

[0043] 표 1에서 보면 (a)의 순수 MCC는 C(atomic concentration: 45.8%), O(54.2%), (b)의 MCC-APS는 C(32.4%),

O(52.3%), N(7.2%)와 Si(8.1%), (c)의 MCC-TPPI는 C(31.2%), O(51.6%), N(13.9%)와 Si(3.3%)로 확인되었다. 그리고 APS 및 TPPI로 개질된 MCC의 N/C 비율은 0.22 및 0.45으로 나타났다. 앞의 EA 결과와 마찬가지로, MCC-APS에 비해 MCC-TPPI의 아미노기가 더 많이 도입된 것을 알 수 있었다.

[0044] 또한 XPS 분석결과 MCC-APS 및 MCC-TPPI의 N/C 비율은 0.22 및 0.45이므로, 각각의 조건에서 APS 및 TPPI가 MCC 1개의 무수 글루코스 단위 당 3개씩 존재하는 -OH기 중에서 약 1.71 및 1.89개가 각각 반응함을 알 수 있었다. EA 분석결과에서는 MCC-APS 및 MCC-TPPI의 N/C 비율은 0.16 및 0.34이고, XPS 분석결과는 MCC-APS 및 MCC-TPPI의 N/C 비율은 1.71 및 1.89로 나타났다. 따라서 APS 및 TPPI와 MCC의 반응은 MCC 표면에서 더 잘 일어난 것으로 판단된다.

[0045] APS 및 TPPI로 표면 개질된 MCC의 탄소의 화학상태를 확인하기 위하여, detailed scan하여 curve fitting한 결과를 도 6에 나타내었다.

[0046] 도 6(a)는 MCC-APS, (b)는 MCC-TPPI의 C1s 피크를 detailed scan한 스펙트럼을 curve-fitting한 결과이다. APS 및 TPPI로 표면 개질된 MCC에서 284.32, 285.12, 286.06 및 287.39 eV에서 C-C/C-Si(C1), C-N(C2), C-O/C-OH(C3) 및 O-C-O(C4)의 피크를 각각 확인하였고, C1s XPS 스펙트럼으로부터 계산한 탄소의 화학상태에 따른 탄소의 조성을 표 2에 나타내었다.

표 2

[0047]

	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	60.8	-	34.6	4.6
MCC-APS	23.9	13.8	48.4	13.9
MCC-TPPI	24.2	18.7	44.0	13.1

[0048] 표 2에서 보면 순수 MCC에서 C1(60.8%), C3(34.6%) 및 C4(4.6%)를 확인하였고, APS 및 TPPI로 각각 표면 개질된 MCC에서 C1(23.9% 및 24.2%), C2(13.8% 및 18.7%), C3(48.4% 및 44.0%) 및 C4(13.9% 및 13.1%)를 각각 확인하였다. 또한 MCC 표면에 APS 보다 TPPI를 도입하면, C-C/C-Si 및 C-N 결합에 의한 C1 및 C2 피크가 23.9%에서 24.2%로, 13.8%에서 18.7%로 증가하는 것을 확인하였다. 이는 분자구조상 APS보다 TPPI가 1분자당 아미노기를 더 많이 가지기 때문에 APS보다 TPPI로 표면 개질한 MCC의 아미노기 도입량이 더 많은 것으로 판단된다.

[0049] **<실험예 2> CO_2 흡착 기능 확인**

[0050] CO_2 흡착 기능을 확인하기 위하여 순수 MCC와 표면 개질된 MCC-APS 및 MCC-TPPI 시료들을 CO_2를 주입하여 흡착시키면서 질량 변화를 TGA로 분석한 결과를 도 7에 나타내었다.

[0051] 도 7에서 보면, (a)는 순수 MCC, (b)는 MCC-APS 그리고 (c)는 MCC-TPPI에 대한 CO_2 흡착 결과이다. CO_2 흡착에 의한 70분 후의 질량 증가를 측정한 결과 (a), (b) 및 (c) 각각 0.017, 0.027 mmol/g 및 0.070 mmol/g이 흡착되는 것을 확인하였다. APS는 1 분자당 1차 아미노기 1개, TPPI는 PEI가 결합된 실란 커플링제이다. 따라서 CO_2 흡착이 가능한 아미노기를 많이 가진 MCC-TPPI에서 MCC-APS 보다 CO_2 흡착 능력이 더 높게 나타나는 것으로 판단된다.

[0052] **<실험예 3> 기계적 물성 측정**

[0053] 순수 MCC 및 APS 및 TPPI로 표면 개질된 MCC 충전제가 LDPE/MCC 복합체의 기계적 물성에 미치는 영향을 연구하기 위하여 LDPE/MCC 복합체를 제조하였다. 이때 제조된 복합체의 충전제는 10 wt%로 고정하였다. 제조된 시편들을 UTM으로 측정한 stress-strain curve 결과를 도 8에 나타내었다.

[0054] 도 8에서 보면 (a)는 순수 LDPE, (b)는 LDPE/MCC 복합체, (c)는 LDPE/MCC-APS 복합체 및 (d)는 LDPE/MCCTPPI 복합체이다. Stress-strain curve 결과로부터 인장강도, 파단 연신율 및 영률을 각각 확인할 수 있으며, 상세한 수치는 표 3에 나타내었다.

표 3

[0055]

	LDPE	LDPE/MCC	LDPE/MCC-APS	LDPE/MCC-TPPI
Tensile strength (MPa)	9.8±0.03	8.5±0.02	8.9±0.03	9.6±0.05
Elongation at break (%)	143.6±9.69	72.6±8.57	81.2±4.57	85.3±11.74
Young's modulus (MPa)	213.0±10.13	190.0±3.68	255.0±6.62	268.0±1.29

[0056] 표 3에서 보면 순수 LDPE의 인장강도는 9.8±0.03 MPa 이고, LDPE/MCC, LDPE/MCC-APS 및 LDPE/MCC-TPPI 복합체의 인장강도는 8.5±0.02, 8.9±0.03 및 9.6±0.05 MPa로 순수 LDPE보다 LDPE와 충전제를 혼합한 복합체의 경우 인장강도가 낮아지는 것을 확인할 수 있었다.23 순수 LDPE의 파단 연신율은 143.6±9.69%이고, LDPE/MCC, LDPE/MCCAPS 및 LDPE/MCC-TPPI 복합체의 파단 연신율은 72.6±8.57, 81.2±4.57 및 85.3±11.74%으로 순수 LDPE에 비해 충전제를 혼합했을 때 낮아지는 것을 확인하였다. 순수 LDPE의 영률은 213.0±10.13 MPa이고 LDPE/MCC, LDPE/MCC-APS 및 LDPE/MCC-TPPI 복합체의 영률은 각각 190.0±3.68, 255.0±6.62 및 268.0±1.29 MPa로 나타났다. LDPE/MCC 복합체의 영률에 비해 LDPE/MCC-APS와 LDPE/MCC-TPPI의 영률이 증가한 것으로 보아 LDPE 고분자 매트릭스와 충전제와의 상용성이 높아진 것으로 판단된다.

[0057] 또한 충전제의 함량에 따른 기계적 물성을 연구하기 위하여 충전제를 영률이 가장 높게 측정된 MCC-TPPI로 고정하고, 1.0, 3.0, 5.0 wt% 및 10.0 wt%의 MCC-TPPI를 투입하여 LDPE/MCC-TPPI 복합체로 시편을 제조하고 UTM을 사용하여 측정한 stress-strain curve 결과를 도 9에 나타내었다.

[0058] 도 9에서 보면 (a)는 1.0 wt% 복합체, (b)는 3.0 wt% 복합체, (c)는 5.0 wt% 복합체 및 (d)는 10.0 wt% 복합체이다. Stress-strain curve로 인장강도, 파단 연신율 및 영률을 각각 측정할 수 있으며, 상세한 값들은 표 4에 나타내었다.

표 4

[0059]

	LDPE/MCC-TPPI 1 wt%	LDPE/MCC-TPPI 3 wt%	LDPE/MCC-TPPI 5 wt%	LDPE/MCC-TPPI 10 wt%
Tensile strength (MPa)	9.2±0.03	9.3±0.02	9.4±0.03	9.6±0.05
Elongation at break (%)	119.7±13.71	112.9±8.52	98.3±10.73	85.3±11.74
Young's modulus (MPa)	231.0±2.61	234.0±11.23	240.0±4.74	268.0±1.29

[0060] 표 4에서 보면 인장강도는 1.0, 3.0, 5.0 및 10.0 wt%의 LDPE/MCC-TPPI 복합체의 경우 각각 9.2±0.03, 9.3±0.02, 9.4±0.03 및 9.6±0.05 MPa이고 영률은 각각 231.0±2.61, 234.0±11.23, 240.0±4.74 및 268.0±1.29 MPa로 나타났고, 파단 연신율은 각각 119.7±13.71, 112.9±8.52, 98.3±10.73 및 85.3±11.74%로 감소하는 것을 확인하였다.

[0061] 충전제의 함량이 증가할수록 인장강도와 영률이 조금씩 증가하는 것을 확인하였다. 또한 충전제가 증가할수록 파단 연신율은 감소하는 것을 확인하였다.

[0062] **<실험예 4> LDPE/MCC 고분자 복합체의 충전제 분산상태 확인**

[0063] 제조된 LDPE/MCC 복합체에서 MCC의 분산상태 및 계면에서의 상용성을 확인하기 위하여 SEM을 사용하여 분석한 결과는 도 10에 나타내었다.

[0064] 도 10에서 보면, (a)는 LDPE/MCC 복합체, (b)는 LDPE/MCC-APS 복합체 및 (c)는 LDPE/MCC-TPPI 복합체의 파단면이다. (a)의 결과는 (b)와 (c)의 결과와는 다르게 고분자 매트릭스와 충전제 계면과의 분리가 일어나 crevice (공극)이 (b)와 (c)에 비해 많은 것을 확인할 수 있었다. 이는 친수성인 MCC 계면과 소수성인 LDPE와의 상용성이 낮아 발생되는 현상으로 판단되고, 아미노기를 가지는 APS 및 TPPI 실란 커플링제로 표면 개질된 MCC를 충전제로 사용한 LDPE 복합체 (b)와 (c)는 (a)에 비해 공극이 적은 것으로 보아 고분자 매트릭스와 충전제 사이의 상용성이 높은 것으로 판단된다.

[0066] 본 발명에서는 CO_2 흡착 기능을 가지는 아미노기를 MCC 표면에 도입하고, 이를 충전제로 사용하여 LDPE와 고분자 복합체를 제조한 후, 충전제의 표면 개질이 복합체의 기계적 물성에 미치는 영향에 대한 연구를 수행하였다.

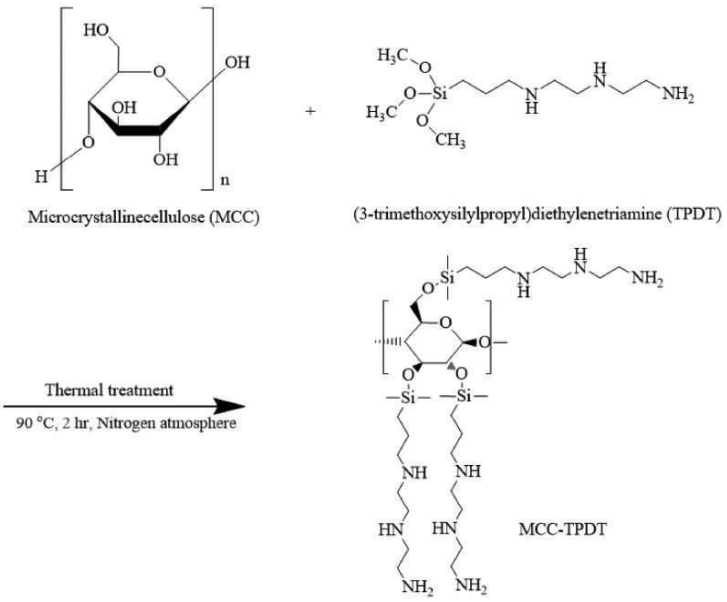
[0067] TGA 분석 결과 순수 MCC, MCC-APS 및 MCC-TPPI 각각 0.017, 0.027 및 0.070 mmol/g의 CO_2을 흡착하여, MCC에 CO_2 흡착이 가능한 아미노기를 많이 가질수록 CO_2 흡착성능이 증가함을 확인하였다.

[0068] 또한, 순수 MCC, MCC-APS 및 MCC-TPPI를 충전제로 사용한 LDPE 복합체를 UTM으로 측정한 결과 LDPE/MCC-TPPI 복합체의 영률이 가장 높게 측정되었으며, 이는 TPPI로 표면개질된 MCC 충전제의 표면에너지 감소로 LDPE 고분자 매트릭스간의 상용성 증가에 따른 현상으로 판단된다.

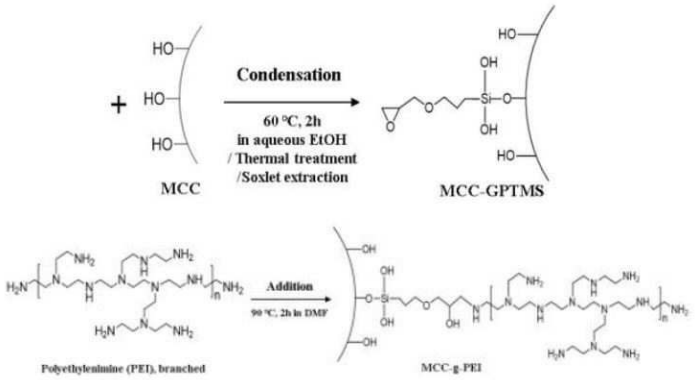
[0069] 또한, LDPE/MCC, LDPE/MCC-APS 및 LDPE/MCC-TPPI 복합체의 파단면을 SEM으로 분석한 결과, LDPE/MCC 복합체에서 보다 LDPE/MCC-APS 및 LDPE/MCC-TPPI 복합체에서 충전제와 LDPE 계면에서의 공극이 감소되는 것을 확인하였다. 이는, APS나 TPPI로 표면 개질된 MCC 충전제의 표면에너지 감소로 LDPE의 상용성이 순수 MCC보다 더 높기 때문으로 판단된다.

도면

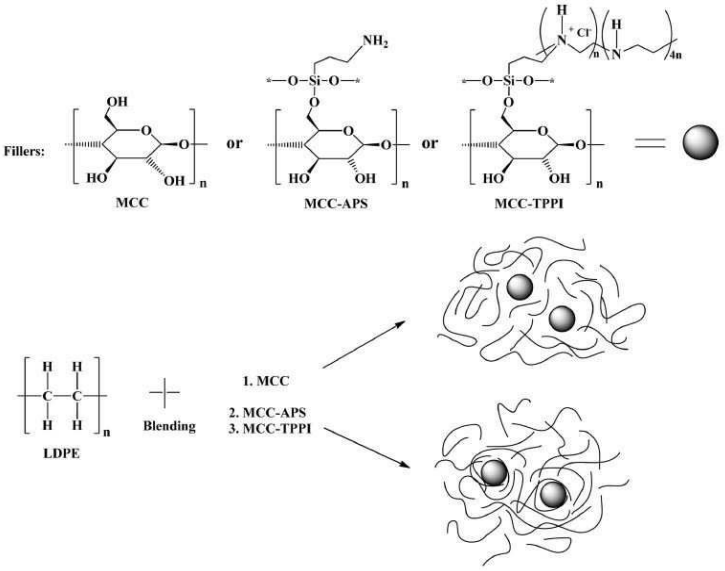
도면1



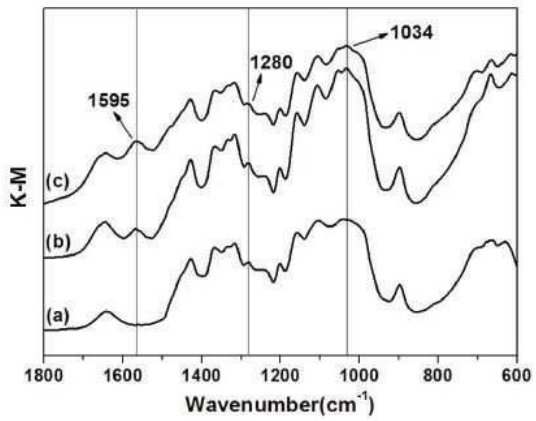
도면2



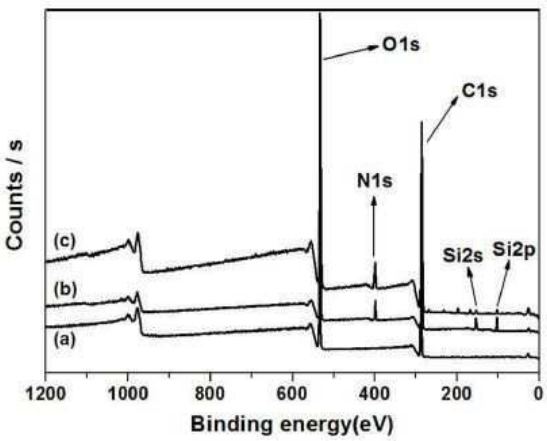
도면3


Fillers:
MCC
or
MCC-APS
or
MCC-TPPI
LDPE
Blending
1. MCC
2. MCC-APS
3. MCC-TPPI

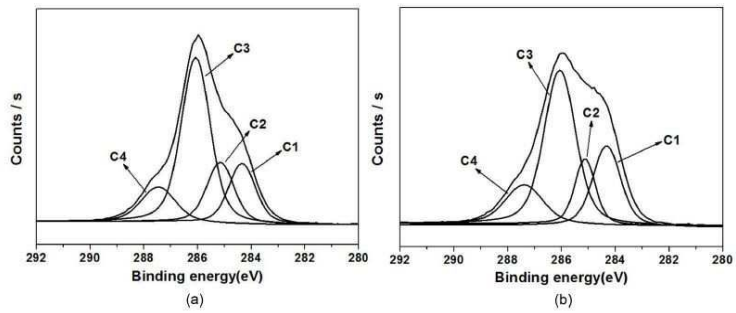
도면4


1034
1280
1595
(c)
(b)
(a)
K-M
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
Wavenumber(cm-1)

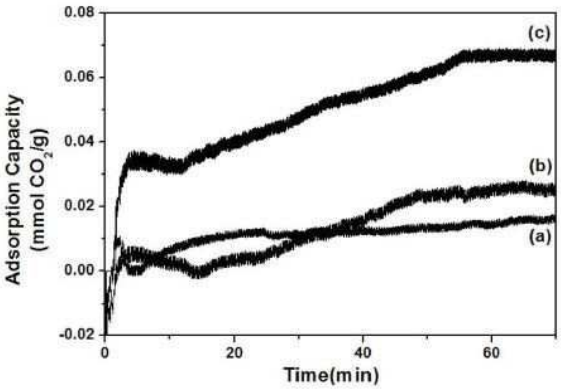
도면5


O1s
C1s
N1s
Si2s
Si2p
(c)
(b)
(a)
Counts / s
1200
1000
800
600
400
200
0
Binding energy(eV)

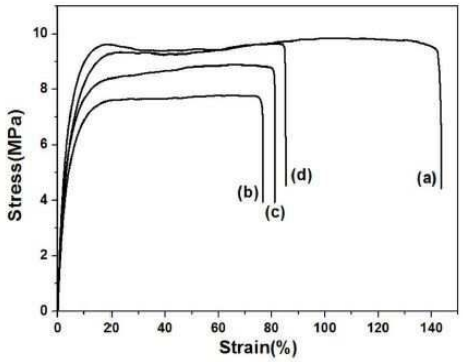
도면6



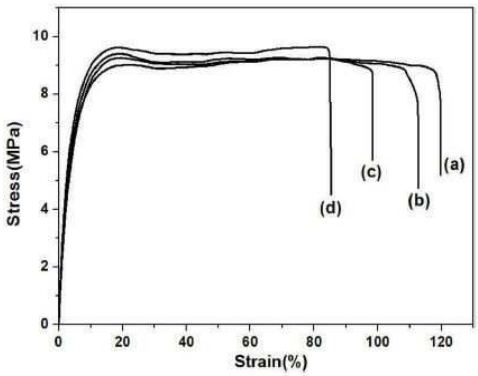
도면7



도면8



도면9



도면10

