



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사학위논문

수평형 원심캐스팅을 통한 대면적 천연고분자
나노섬유 복합체 필름 제작

Fabrication of Large-area Natural Polymer Nanofiber
Composite Film via Horizontal Centrifugal Casting

울산대학교 대학원

첨단소재공학과

황 현 빈

수평형 원심캐스팅을 통한 대면적
천연고분자 나노섬유 복합체 필름 제작

지도교수 진 정 호

이 논문을 공학석사학위 논문으로 제출함

2020년 2월

울산대학교 대학원

첨단소재공학과

황 현 빈

황현빈의 공학석사학위 논문을 인준함

심사위원장 전 은 채 (인)

심사위원 진 정 호 (인)

심사위원 신 건 철 (인)

울산대학교 대학원

2020년 2월

국문

최근 합성고분자로 인한 환경문제가 대두되고 있는 가운데 천연고분자에 대한 관심이 높아지고 있다. 그러나 기존 합성고분자에 비해 천연 고분자는 낮은 기계적, 열적 특성 등이 단점으로 지적되고 있다. 이를 보완하기 위해 천연 고분자 복합체에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 기존 천연 고분자 복합체 제작 방식으로는 주조(casting), 딥코팅(dip coating), 스프레이 코팅(spray coating), 스펀 코팅(spin coating), 진공 여과(vacuum filtration), 닥터 블레이딩(doctor blading) 등이 있다. 최근에 새로운 제작 방법으로 등장한 수직형 원심 캐스팅 (vertical centrifugal casting) 방법도 있다. 그러나 활용성을 증가시키기 위해서는 대면적을 가지는 필름을 제작하는 것이 필수적인 요소이다. 따라서 대면적의 필름을 제작하기 위해서 새로운 제작 방식인 수평형 원심 캐스팅 (horizontal centrifugal casting, HCC) 방법을 도입하여 다양한 천연고분자 복합체를 제작하였다. HCC 방법은 원통형의 캐스팅 몰드에 원하는 용액을 일정량 주입한 후 몰드가 수평축을 중심으로 일정한 회전속도로 회전하면서 필름을 캐스팅하는 방식이다. 본 연구에서는 HCC 방법을 이용하여 키틴 및 키틴-실크 복합체 필름과 nacre 모방 복합체 필름 제작하였다. 투명하고 유연한 키틴 필름과 절지동물 큐티클을 모방하여 실크 피브로인 매트릭스에 키틴 나노섬유를 포함하는 키틴-실크 복합체 필름을 대면적으로 제작하고 분석하였다. 또한 천연구조 재료 중 높은 강도를 가지는 nacre의 구조를 모방하여 복합체를 제작하였는데, nacre 구조는 고분자 매트릭스와 판상의 무기물로 구성된다. 우리는 투명하면서 높은 강도와 인성을 가지는 속신산 무수물로 화학적 개질한 셀룰로오스(SA CNF)를 고분자 매트릭스로 사용하였고 박리된 clay 나노 시트 (Na MMT)를 판상의 무기물 강화재로 사용하였다. 제작된 대면적 nacre 모방 복합체 필름의 물성을 분석하였다.

핵심 낱말: 대면적 필름, 수평형 원심 캐스팅, 키틴, 키틴-실크 복합체, Nacre 모방 복합체

목차

1. 서론	11
2. 문헌조사	13
2.1 천연고분자 나노 섬유 및 복합체	13
2.1.1 키틴.....	13
2.1.2 실크.....	15
2.1.3 키틴 및 키틴-실크 복합체 필름	16
2.1.4 셀룰로오스	18
2.2 Nacre 모방 복합체.....	20
2.2.1 Nacre 구조	20
2.2.2 Nacre 모방 복합체 제작.....	21
2.2.6 Nacre 모방 복합체 제작 방법	24
3. 실험 방법	27
3.1 키틴 및 키틴-실크 용액 제조	27
3.2 Nacre 모방 복합체 분산액 제조.....	29
3.2.1 Na MMT (Sodium Montmorillonite) 분산액 제조.....	29
3.2.2 숙신산 무수물 개질 셀룰로오스 분산액 제조	30
3.2.3 Nacre 모방 복합 분산액 제조	31
3.3 천연 복합체 필름 캐스팅.....	32
3.3.1 수평형 원심캐스팅 장비 (Horizontal Centrifugal Casting).....	32

3.3.2	대면적 키틴 및 키틴-실크 복합체 필름 제작.....	34
3.3.3	대면적 Nacre 모방 복합체 필름 제작.....	35
3.4	특성평가.....	37
3.4.1	Atomic Force Microscopy (AFM).....	37
3.4.2	Scanning Electron Microscope (SEM).....	37
3.4.3	X-ray diffraction (XRD).....	37
3.4.4	Fourier-transform Infrared spectroscopy (FT-IR).....	37
3.4.5	Optical analysis (UV-vis).....	37
3.4.6	Thermogravimetric Analysis (TGA).....	37
3.4.7	Thermomechanical Analysis (TMA).....	38
3.4.8	Tensile test	38
4.	결과 및 고찰	39
4.1	키틴 및 키틴-실크 복합체	39
4.1.1	Atomic Force Microscopy (AFM).....	39
4.1.2	X-ray diffraction (XRD).....	42
4.1.3	Fourier-transform Infrared spectroscopy (FT-IR).....	43
4.1.4	UV-visible (UV-Vis).....	44
4.1.5	Thermogravimetric Analysis (TGA).....	46
4.1.6	Thermomechanical Analysis (TMA).....	47

4.1.7 Tensile test	48
4.2 Nacre 모방 복합체	50
4.2.1 Scanning electron microscope (SEM).....	50
4.2.2 Energy Dispersion X-ray Spectroscopy (EDS)	52
4.2.3 X-ray Diffraction (XRD).....	54
4.2.4 Fourier-transform Infrared spectroscopy (FT-IR).....	55
4.2.5 UV-visible (UV-Vis)	57
4.2.6 Tensile test	58
4.2.7 Thermogravimetric Analysis (TGA).....	60
4.2.8 Flame retardant.....	61
5. 결론.....	65
6. 참고문헌.....	67
7. Abstract.....	70

그림 목차

<그림 2-1> 키틴 화학식 구조.....	13
<그림 2-2> (a) α -키틴 분자구조, (b) β -키틴 분자구조.....	14
<그림 2-3> 실크 피브로인 1 차 구조.....	15
<그림 2-4> 실크 피브로인, 세리신 구조.....	16
<그림 2-5> 키틴-실크 복합체 필름.....	17
<그림 2-6> 수직형 원심 주조 캐스팅 공정 모식도.....	18
<그림 2-7> 셀룰로오스 내, 분자 간 수소결합구조.....	18
<그림 2-8> 숙신산 무수물 처리 셀룰로오스 화학반응.....	19
<그림 2-9> Nacre 구조.....	20
<그림 2-10> Clay 종류.....	21
<그림 2-11> Sodium montmorillonite(Na MMT)의 분자 구조.....	23
<그림 2-12> Nacre 구조 제작 방법.....	24
<그림 2-13> Nacre 구조 제작 방법 (Doctor blading).....	26
<그림 3-1> 키틴 및 키틴-실크 용액 사진.....	27
<그림 3-2> 실크 피브로인 추출 프로토콜.....	28
<그림 3-3> Na MMT 분산액 제조.....	29
<그림 3-4> 박리된 Na MMT AFM 이미지.....	30
<그림 3-5> SA CNF 수중대향충돌 방식 패스 별 분산액 이미지.....	31

<그림 3-6> Nacre 모방 분산액 제조.....	32
<그림 3-7> 수평형 원심 캐스팅 장비 모식도.....	33
<그림 3-8> 수평형 원심캐스팅 장비.....	33
<그림 3-9> 키틴 대면적 필름.....	34
<그림 3-10> Nacre 모방 필름 제작 모식도.....	35
<그림 3-11> 비율별로 제작한 Nacre 모방 film.....	36
<그림 4-1> (a) ChNF, (b) CS31, (c) CS β 31 의 AFM 이미지.....	40
<그림 4-2> ChNF, CS31, CS β 31 의 Root-mean-square (RMS) 거칠기.....	41
<그림 4-3> 키틴 및 키틴-실크 복합체의 XRD 패턴.....	42
<그림 4-4> 키틴 및 키틴-실크 복합체의 FT-IR 스펙트럼.....	44
<그림 4-5> 키틴 및 키틴-실크 복합체의 parallel, total transmittance.....	45
<그림 4-6> 키틴 및 키틴-실크 복합체의 TGA 곡선.....	46
<그림 4-7> 키틴 및 키틴-실크 복합체의 TMA 곡선.....	47
<그림 4-8> 키틴 및 키틴-실크 복합체의 tensile test.....	49
<그림 4-9> SA CNF 와 비율 별 Nacre 모방 복합체 단면 SEM 이미지.....	51
<그림 4-10> Nacre 모방 복합체 비율 별 EDS mapping 이미지와 원소 스펙트럼.....	53
<그림 4-11> Nacre 모방 복합체 비율 별 XRD 패턴.....	54
<그림 4-12> Nacre 모방 복합체 비율 별 total transmittance.....	56

<그림 4-13> SA CNF, Na MMT, Nacre 모방 복합체 비율 별 FT-IR 스펙트럼	57
<그림 4-14> SA CNF 및 Nacre 모방 복합체 비율 별 tensile test.....	59
<그림 4-15> SA CNF 및 Nacre 모방 복합체 비율 별 TGA 곡선	60
<그림 4-16> (a) SA CNF 및 Nacre 모방 복합체(b) SA CNF rich, (c) 1:1, (d) Na MMT rich 의 난연성 test	62
<그림 4-15> 난연성 test 후의 복합체 필름 (a) SA CNF rich, (b) 1:1, (c) Na MMT rich 단면 SEM 이미지	63
<그림 4-16> 난연성 test 전후의 복합체 필름 (a) SA CNF rich, (b) 1:1, (c) Na MMT rich EDS 성분 분석.....	64

표 목차

[표 4-1] 키틴 및 키틴-실크 복합체의 optical value	45
[표 4-2] 키틴 및 키틴-실크 복합체의 중량 5% 감소 온도	46
[표 4-3] 키틴 및 키틴-실크 복합체의 열팽창 계수	48
[표 4-4] XRD 에서 시트 간 (001) 반사에 대해 인덱싱 된 2θ 각도의 값, 분석 및 브래그 법칙에 의해 계산된 면간 간격.....	55
[표 4-5] FT-IR 피크의 구조	57
[표 4-6] SA CNF 및 비율 별 Nacre 모방 복합체의 Mechanical properties.....	59

1. 서론

자연계에는 첨단 구조재료 및 복합 재료에 대한 영감을 제공하는 다양한 천연 바이오복합소재들이 존재한다. 천연 구조 재료 및 생 복합 재료는 절묘한 계층 구조로 자기 조립되는 환경적으로 양성이며 지구상에 풍부하고 자연적인 빌딩 블록(단백질, 바이오 미네랄, 탄수화물 등)을 가진다. 이러한 재료들은 뛰어난 기계적 특성을 지니고 있으며 경량 및 지속가능성을 가진다. 자연계에 존재하는 구조재료 중 지구상에서 두 번째로 많은 키틴은 갑각류 외골격, 곤충 큐티클, 연체동물의 껍질 등에 존재한다. 이러한 생물학적 구조에서 키틴 나노섬유는 단독으로 존재하지 않고 β -sheet 를 포함하는 단백질과 결합한 빌딩 블록으로 존재하며, ChNF와 실크 유사 단백질 사이의 결합은 분자 수준 차원 적합성에 기인하고 이들 상호 작용은 주로 수소결합에 의해 일어난다. (1-3) (1-3) 키틴-실크 복합체는 전반적인 기계적 인성, 인장 강도 및 구조적 완전성에 기여함으로써 생 복합체에 핵심적인 역할을 한다. 또한, 기계적 성질 이외의 기능적 관점에서 볼 때, 키틴-단백질 복합체의 나노섬유는 가시광선 산란을 최소화하여 광학적 투명성을 제공할 수 있다.

자연계에 존재하는 강한 구조재료 중 하나인 천연 진주층(Nacre)은 나노/마이크로 스케일의 계층 구조와 무기 유기 계면을 가지고 있어 경량, 뛰어난 강도 및 인성을 가진다. 기계적 관점에서 nacre 는 2 개의 복합체로 단순화되는데, 단단한 판상인 아라고나이트와 부드러운 천연 고분자층이 번갈아 존재한다. 다양한 판상 무기물 및 고분자 매트릭스를 조립함으로써, nacre 의 벽돌 및 모르타르 미세 구조를 모방하기 위한 노력이 집중되어왔다. 판상 무기물로는 박리 과정을 통해 판상의 형태를 가지는 clay, graphene oxide, 알루미나 등을 사용하고 고분자 매트릭스로는 PVA, 셀룰로오스 등을 사용한다. 이러한 자연에서 영감을 받은 층상구조의 복합체는 뛰어난 강도를 나타낸다.

천연 고분자 복합체 필름을 제작하는 방법으로는 주조 (casting), dip coating (Layer-by-Layer, LBL), 스프레이 코팅(spray coating), 스핀 코팅 (spin coating) 진공 여과 (vacuum filtration), doctor blading 등의 방법이 있다. 이에 더하여 최근에 등장한 방법으로 필름의 건조 과정에서 원심력을

가하여 필름의 수축을 방지하는 수직형 원심 주조 캐스팅 방법도 있다. 이러한 방법들로 제작된 천연 고분자 복합체 필름은 다양한 분야에서 응용되고 있다. 천연 고분자 필름을 제작하는 경우 대면적의 필름을 제작하는 것이 스케일업을 하기 위한 중요한 부분 중 하나이다. 기존의 방법들은 대면적의 필름을 제작하기 위해서는 부적절하다. 대면적의 필름을 제작하기 위한 새로운 방법이 필요하다.

본 연구에서는 용액공정(HFIP)을 통해 제작된 키틴과 키틴-실크 용액을 수직형 원심 캐스팅(HCC) 장비를 이용하여 균일한 필름으로 제작하고 분석한다. 이에 더하여 속신산 무수물로 화학적 개질한 셀룰로오스와 박리된 clay 로 nacre 구조를 모방한 층상구조의 복합체 필름을 제작하고 분석하였다.

2. 문헌조사

2.1 천연고분자 나노 섬유 및 복합체

2.1.1 키틴

키틴은 셀룰로오스와 함께 자연으로부터 쉽게 볼 수 있는 천연고분자로서 새우, 게, 나비, 파리 등 갑각류 및 곤충과 같은 많은 생물에서 찾아볼 수 있다. 갑각류 및 곤충 등 많은 생물에서 키틴은 외골격을 구성하는 중추적 구조체로서 다양한 장점(생체 적합성, 무독성, 지속 가능성, 항균성 등)이 있다. 외골격을 구성하는 구조체인 만큼 우수한 기계적 특성 또한 가지고 있다. 이러한 키틴의 재료적 특성-기계적 및 화학적 특성을 이용하여 적용 분야에 대한 많은 연구가 이루어졌다. [1, 2]

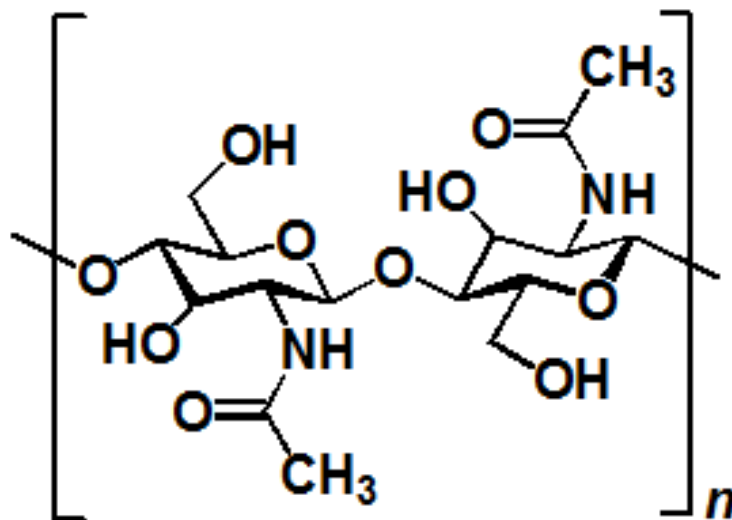


그림 2-1. 키틴 화학식 구조

키틴은 N-아세틸글루코사민이 사슬 형태로 길게 결합한 다당류(polysaccharide)이다. (그림 2-1) 키틴 고분자 사이에는 공유 결합이 존재하며 이는 키틴의 기계적 강도를 증가시킨다. 자연에 존재하는 키틴은 알파, 베타, 감마 상으로 존재한다. 감마 상은 드물게 존재하는 반면 알파, 베타

상은 쉽게 찾아볼 수 있는데 이 두 구조의 차이는 알파 상은 분자간의 결합이 역평형(anti parallel)구조를 이루고 있고 베타 상은 분자간의 결합이 평형(parallel) 구조를 이루고 있다는 점이다. 따라서 알파 상은 분자 내에도 수소결합이 존재할 뿐만 아니라 분자 간에도 존재하고 베타상은 분자 내에만 수소결합이 존재한다. [3]

강한 수소결합으로 이루어진 키틴은 나노 섬유화 과정이 필수적이다. 키틴을 나노 섬유화 시키기 위한 방법으로는 top-down 및 bottom-up 방식이 있다. Top-down 방식으로는 키틴 수성 부유액을 고압균질기나 고속분쇄기로 반복하여 처리함으로써 키틴 나노 섬유를 제조하는 방식이 있는데 [4, 5], 이는 나노 섬유화가 제한적이기 때문에 TEMPO[6], acetylation 처리와 같은 화학적 처리를 추가로 도입하거나 이온성 용매를 사용해야 한다. 이와는 반대로 bottom-up 방식은 용매를 사용하여 나노 섬유화하는 방식인데 NaOH/Urea, LiCl/DMAc 와 같은 혼합용매와 HFIP(Hexafluoro isopropanol)와 같은 불소계 용매 등이 알려져 있다. [7-9] 특히, HFIP 를 용매로 사용하는 경우 반응매(antisolvent)를 이용한 응고(coagulation) 과정이 없이 단순히 용매의 휘발을 통한 키틴 나노 섬유의 자기조립을 유도할 수 있기 때문에 일반 고분자의 용액공정과 호환이 가능한 film casting, fiber spinning, imprinting, micro molding 등의 기법을 통한 필름, 섬유, 3 차원 미세구조의 제조가 상대적으로 용이하다. [10, 11]

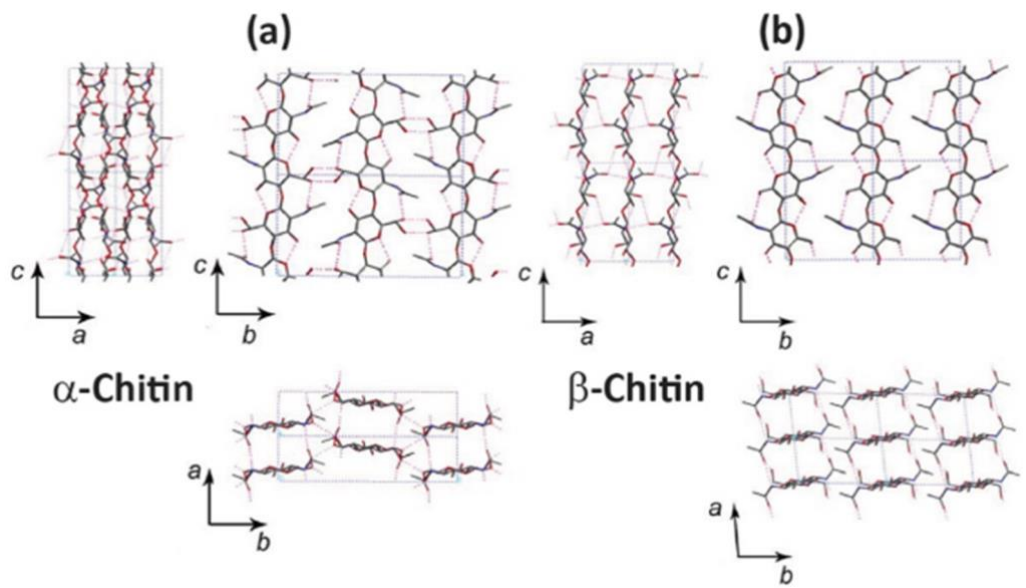


그림 2-2. (a) α -키틴 분자구조, (b) β -키틴 분자구조 [12]

2.1.2 실크

실크는 세리신과 피브로인으로 구성된 섬유 모양의 천연고분자 단백질이다. 주 생산원은 누에고치로, 고분자의 단백질은 아미노산으로 이루어져 있으며, 아미노산은 탄소에 아미노기(-NH)와 카르복실기(-COOH)가 결합되어 아미노산으로 구성된다. 그리고 수많은 아미노산이 사슬고리를 가지고 연결된 고분자를 폴리펩타이드라 한다. [13, 14]

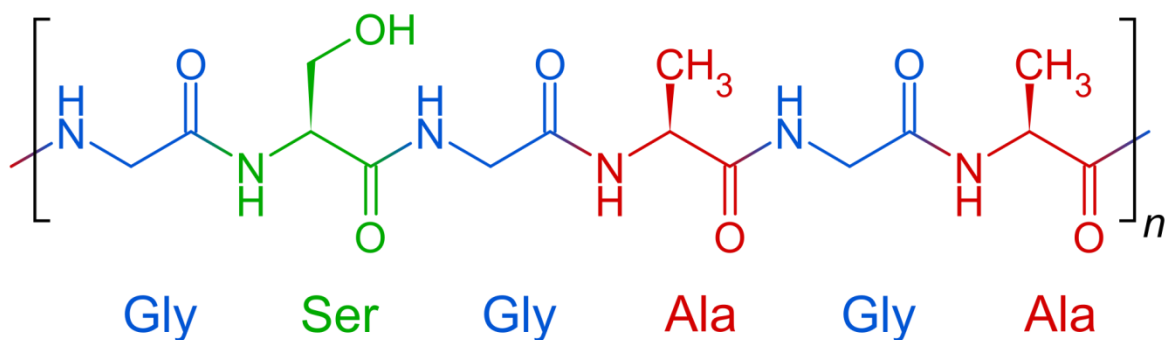


그림 2-3 실크 피브로인 1차구조

실크는 누에고치에서 주로 생산하며 두 가닥의 피브로인을 세리신이 둘러싸고 있는 형태이다. 피브로인과 세리신의 이중 구조는 다른 천연 섬유에서 볼 수 없는 실크만의 특징으로 세리신은 가공되는 과정에서 대부분 용해, 제거된다. 피브로인은 다른 재료로 추가 처리될 수 있는 수용액에 용해된다.

실크 피브로인은 분자 내, 분자 간에 강한 수소결합으로 이루어진 재료로써, 생체 적합성과 생분해성이 뛰어나다. 많은 재료의 구조적, 생물학적 특성에 다양성을 제공하는 실크는 견섬유로 이용하기 보다는 화학적 개질을 통해 regenerated silk fibroin 으로 제조하여 이용된다. Regenerated silk fibroin 은 동결건조, 방사함으로써 powder, gel, fiber, film 등 다양하게 제조할 수 있고 regenerated silk 는 성형됨에 따라 random coil(2 차 구조)이 유기용매 (alcohol), 온도, 습도, 방사될 때의 구경 등에 의해 분자 내, 분자 간의 수소결합을 끊고 재형성하여 β -sheet 구조로 재결정화를 이루게 되는데 이러한 구조변화는 regenerated silk fibroin 의 물성에 큰 영향을 미치게

된다. 이 실크는 위와 같은 특성으로 생체적합성, 생분해성, 우수한 기능들을 바탕으로 하여 suture, biosensor, wound dressing, cosmetic, 소자용 기판 등에 연구, 응용되고 있다. [15-17]

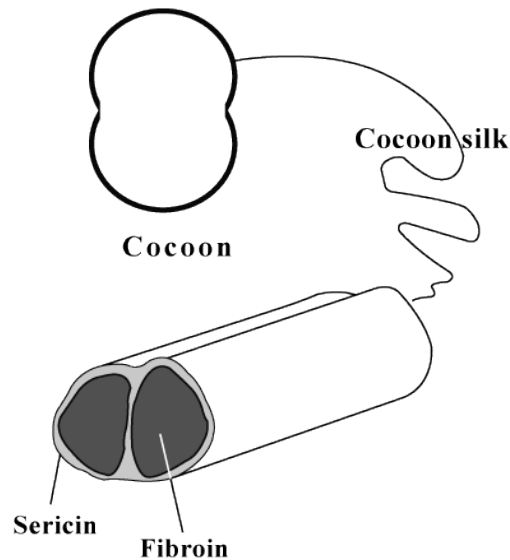


그림 2-4 실크 피브로인, 세리신 구조

2.1.3 키틴 및 키틴-실크 복합체 필름

키틴을 나노 섬유화하는 방법 중 가장 간단한 방법으로 유기용매 HFIP(Hexafluoroisopropanol)를 이용하여 키틴의 분자 간 수소결합을 끊어 나노 섬유화 할 수 있다. 나노 섬유화된 키틴은 자가조립을 통해 키틴 나노 섬유 필름을 제작할 수 있다. [10] 세리신을 제거한 실크 피브로인 또한 HFIP 에 녹여 사용할 수 있다. 따라서, HFIP 의 단일 용액공정을 통해 키틴과 실크 공동조립으로 뛰어난 특성을 가진 투명 복합체 필름을 제작할 수 있다. 메탄올을 이용한 화학적 처리를 통한 실크의 구조 변이 (α -helix, random coils \rightarrow β -sheet)를 통해 뛰어난 기계적, 열안정성을 가지는 복합체 필름을 만들었다. 키틴-실크 복합체는 콘택트 렌즈 제작을 통한 무선 센서로의 응용, 필름형 무선 히터 및 투명 디스플레이 커버 플라스틱의 제조 등 생체 적합성, 웨어러블 장치 및 첨단 전자 장치를 위한 구조 플랫폼으로써 응용할 수 있다. [10, 18]



그림 2-5 키틴-실크 복합체 필름

선행연구에서는 키틴과 키틴-실크 복합체 필름을 제작하기 위해 수직형 원심캐스팅 장비를 이용하였다. 수직형 원심 주조 캐스팅은 HFIP 단일용액 공정으로 제작된 키틴, 키틴-실크 용액으로 균일하고 평평한 필름을 제조할 수 있는 필름 캐스팅 방법이다. 이 방법은 휘발성이 높은 용매를 사용할 때 적합한 방법이다. 이 방법은 키틴과 실크 원료를 HFIP 를 이용하여 용액화하고 실온에서 HFIP 를 증발시켜 알코 겔로 농축시킨 후 원심력을 가하면서 필름을 건조하면 구겨지거나 불균일하게 되는 것을 방지할 수 있다. 키틴-실크 용액, 분산액 또는 키틴 알코젤 중에서 하나의 용매를 휘발시킬 때 발생하는 필름의 수축 원인인 캐필러리 응력 (Capillary stress)을 원심 캐스팅 공정의 원심력에 의해 상쇄시켜 수축되지 않고 뽀뽀한 필름을 생성할 수 있다.[8]

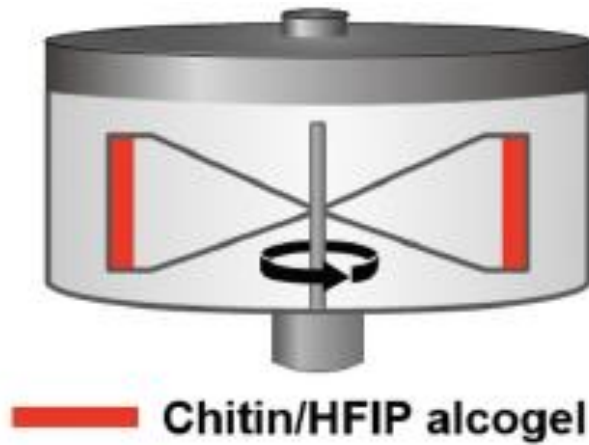


그림 2-6 수직형 원심 주조 캐스팅 공정 모식도[9]

2.1.4 셀룰로오스

셀룰로오스는 자연계에서 가장 풍부한 천연고분자 재료로서 나무, 면화, 삼 등 많은 식물체에서 발견되는 물질이며 전 세계적으로 많은 연구가 진행되고 있다. 셀룰로오스는 분자 내, 분자간 수소결합에 의해 규칙적인 배열로 강한 결정구조를 이루고 있어 물이나 유기용매에 용해가 되지 않아 가공 및 사용이 쉽지 않다. 선행연구에서 화학적 개질이나 물리적인 힘을 가하여 나노 섬유화 하는 연구가 진행되었다. [19]

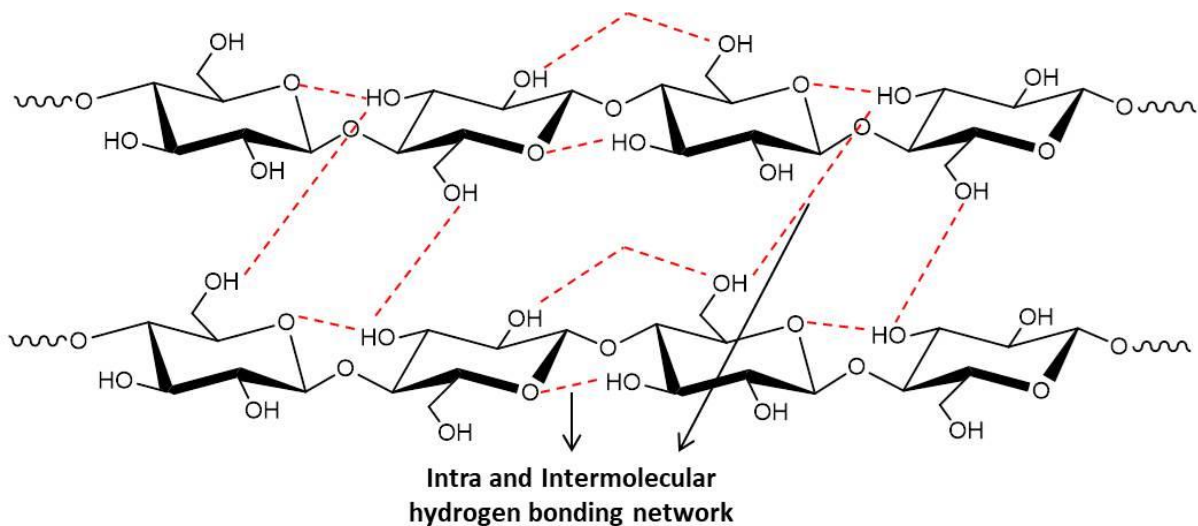
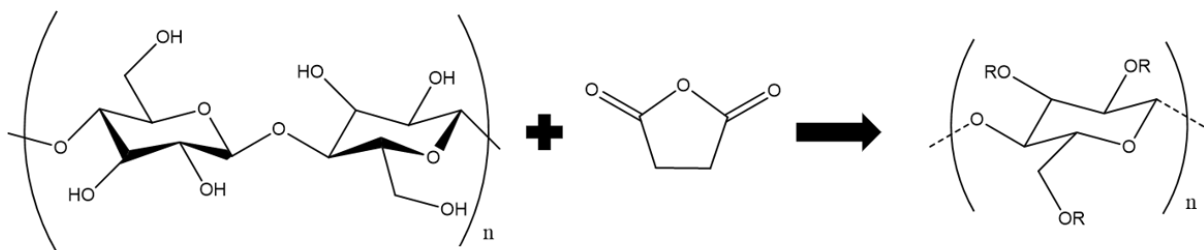


그림 2-7 셀룰로오스 분자 내, 분자 간 수소결합구조

셀룰로오스에서 얻어지는 셀룰로오스 나노 섬유는 그 활용 가능성이 무한하며, 고분자 복합재로 사용하여 고분자의 기계적 강도를 크게 개선할 수 있고, 낮은 공기 투과도와 우수한 기계적 성질, 투명한 광학적 성질로 인해 식용 및 의약품 포장재로 널리 이용 가능성이 있다. 또한 낮은 열팽창 계수와 높은 강도로 리튬이온 전지용 분리막, 디스플레이, 태양전지, 전자종이, 센서 등에도 이용 가능성이 높다고 예상된다. 전 세계에서 많은 연구가 되고 있는 증거는 근래에 증가한 셀룰로오스의 논문의 수를 보면 알 수 있다. 2005년부터 2014년까지 셀룰로오스 주제로 출판된 논문이 급격히 증가한 것으로 보아 셀룰로오스의 관심도가 증가하여 연구가 활발히 진행되고 있다.

셀룰로오스 표면에는 다수의 수산기(-OH)가 존재하기 때문에 정전기적 인력에 의한 흡착방법 뿐만 아니라 화학적 처리에 의해서 표면의 이온성을 조절할 수 있다. 셀룰로오스 섬유 표면의 음이온성을 높이기 위해 선행 연구에서는 카르복시메틸화(Carboxymethylation)하여 셀룰로오스 섬유의 수산기 위치에 카르복시메틸기(-CH₂COOH)를 개질 하였다. 또한 셀룰로오스 표면 수산기를 용도에 맞는 작용기로 치환하여 표면 개질 셀룰로오스를 제작할 수 있다. 표면 개질을 위한 대표적인 방법은 TEMPO 산화반응, 이온성 용매인 NaOH/Urea, 아세틸기(CH₃CO-), 카르복실기(COOH-) 등을 치환하는 것이 있다. 또한 ring 형태인 anhydride 종류를 셀룰로오스 수산기에 개질하여 물에 분산이 잘되고 셀룰로오스 간의 수소 결합을 약화시켜 약간의 기계적 처리만으로 나노 섬유화 하는 표면 개질이 있다. Ring 형태 anhydride 표면 개질 종류에는 숙신산 무수물(Succinic anhydride), Maleic, Phtalic anhydride 등을 표면 개질로 사용될 수 있다.



Succinic anhydride cellulose reaction

그림 2-8 숙신산 무수물 처리 셀룰로오스

2.2 Nacre 모방 복합체

2.2.1 Nacre 구조

Nacre (진주의 껍데기)는 일부 연체동물의 무지개 빛의 내부 껍질 층이다. 대부분의 천연 재료와 마찬가지로 nacre 는 계층구조를 나타낸다. Nacre 는 각기 다른 미세구조를 갖는 2 개의 층을 가지는데 이는 brick-and-mortar 와 같은 구조로 구성되어 있으며 95 wt %의 아라고나이트 (aragonite, CaCO_3 의 결정형태)가 5 wt %의 부드러운 유기 물질(단백질 및 다당류)과 결합하여 타일을 형성한다. 단일 판상의 아라고나이트는 폭이 약 $5\mu\text{m}$ 이고 두께가 200-900nm 이며 세로 c 축 [001] 방향을 따라 균일하게 정렬됩니다. 판상 사이의 유기 물질은 주로 고도로 배향된 키틴 피브릴로 구성된다. 아라고나이트는 단단한 무기물이며 강도를 제공하는 부분이고 유기 물질은 연성이며 균열 에너지를 감소시키며 무기물을 붙여 인성과 내충격성을 제공하는 역할을 한다. 이러한 구조는 서로 다른 계층적 수준에 걸쳐 층간 경계에서 균열 방지 능력이 향상되어 우수한 기계적 특징에 영향을 주며 가벼운 중량, 높은 강도, 높은 인성을 가지게 한다. 많은 장점을 가지는 구조적 특징으로 인해 많은 문헌에서 이를 모방하여 복합체를 제조하였다. [20]

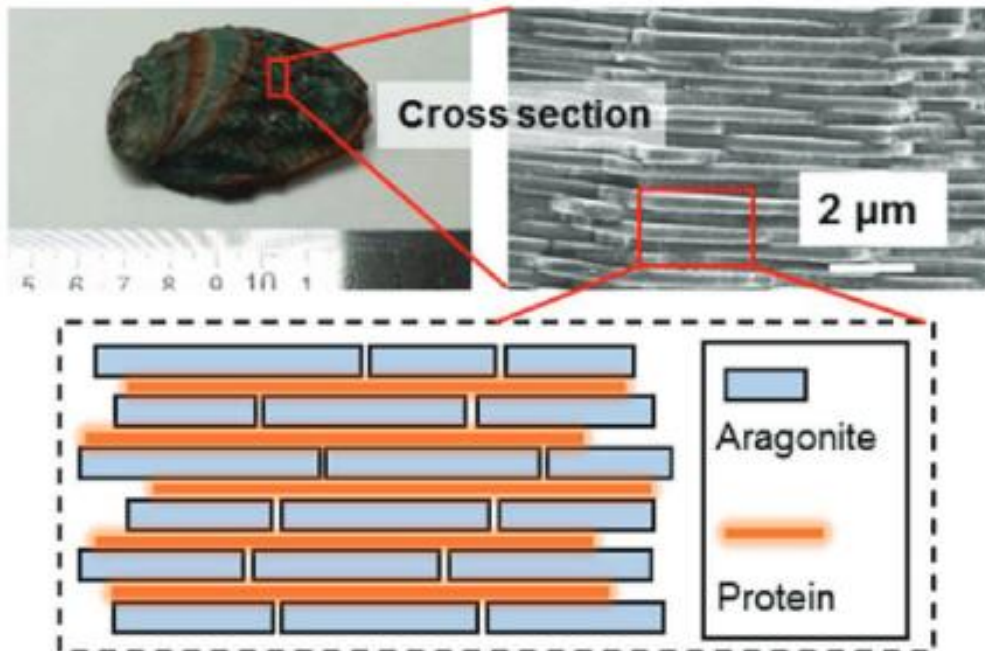


그림 2-9 Nacre 구조[21]

2.2.2 Nacre 모방 복합체 제작

강철 및 다른 금속 합금은 구조적 적용을 위한 강하고 유연 물질의 제조에 오랫동안 사용되어왔다. 금속과 달리, 세라믹 및 폴리머 재료는 고강도 및 내결함성의 고유한 조합을 나타내지 않는다. 세라믹은 일반적으로 강하지만 표면 결함 및 균열에 견딜 수 없는 반면, 대부분의 폴리머는 결함에 견딜 수 있지만, 인장 응력이 낮을 때에도 광범위하게 변형된다. 따라서 nacre 구조를 모방하여 강도를 제공하는 판상 형태인 세라믹 빌딩 블록과 충격을 흡수하고 연성을 제공하는 폴리머 매트릭스를 결합하여 강력하고 내결함성이 있는 하이브리드 재료를 만들어 딜레마를 극복했습니다. 이전의 많은 문헌에서 다양한 고분자재료와 판상 재료를 사용하여 복합체를 제작하였다. 폴리머 매트릭스 인공 복합 재료의 제조를 위한 무기물 강화재로 Graphene, graphene oxide (GO), AlB₂, 운모, 활석 및 clay 등의 여러 가지 판상 재료가 사용될 수 있다. [21] 앞선 논문에서 고분자 기재로 polyvinylalcohol (PVA) [22], poly(diallyldimethylammonium chloride) (PDDA)[23], chitosan[24], cellulose[25] 등의 합성고분자 뿐만 아니라 천연고분자도 많이 사용되고 있다. 일반적으로는 PVA 와 clay 를 재료로 하여 복합체를 제작하는데 이는 다양한 방식의 제조방법으로 조립될 수 있다. [26, 27] 제조방식에 따라 강도의 차이가 있지만 매우 높은 인장강도와 영률을 가진다.

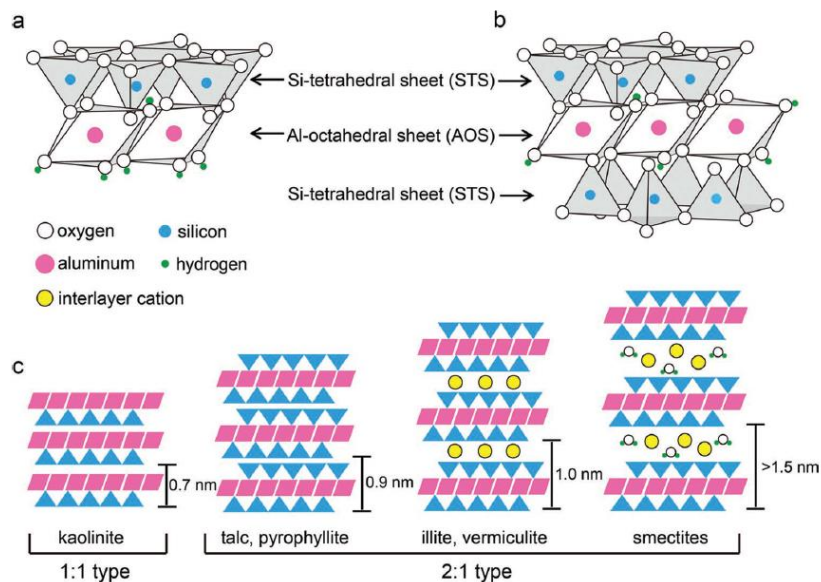


그림 2-10 Clay 종류[28]

여러가지 판상 재료 중 Clay 는 판상을 가지는 천연 재료 중 가장 많이 사용된다. 자연계에는 다양한 clay 종류가 존재하는데 clay 는 사면체 및 팔면체의 두 가지 형태로 배열된 구조 시트 층으로 구성되며, 이들은 산소 원자 평면을 공유함으로써 함께 유지된다. 사면체 및 팔면체 시트의 비에 따르면, 층상 규산염 광물의 기본 구조는 1 : 1 또는 2 : 1 유형으로 분류될 수 있다. (그림 2-7) 1 : 1 유형인 층상 caly(카올리나이트, 나크라이트 등)의 경우, 단위 셀의 적층에는 하나의 Si- 사면체 시트(STS)와 하나의 Al- 팔면체 시트(AOS)가 포함된다(그림 2-7 a). 2 : 1 유형 층상 clay(스멕타이트, 파이로 필 라이트 등)의 경우, 단위 셀의 적층은 2 개의 STS 와 1 개의 AOS 를 포함합니다 (그림 2-7 b). [29]가장 일반적인 판형 몬트모릴로나이트 (MMT) 나노 클레이 (스멕타이트)는 금속 양이온으로 표면 치환된 약 1nm 두께의 알루미늄 실리케이트 층으로 구성되며 약 10um 크기의 다층 스택으로 쌓인다.[30] MMT 는 충전제/첨가제로서 고분자 기재에 분산되어 기계적 재료 향상, 난연성 재료, 증점제 및 겔화제, 폐수 처리 및 가스투과성 향상 과 같은 응용분야에서 고분자-나노 클레이 복합체를 형성할 수 있다. [31-33]

높은 양이온 교환용량을 갖는 MMT 나노 클레이는 실록산 표면에 양이온 교환 부를 가지며, 이는 유기 또는 생물학적 분자와 같은 이종 물질과 결합될 수 있다. MMT 나노 클레이는 폴리머 기재에 분산되어 폴리머/나노 클레이 복합체를 형성할 수 있으며, 이는 높은 양이온 교환 용량, 팽윤 거동 및 넓은 표면적으로 인해 널리 연구되어 왔다.

새로운 폴리머/나노 클레이 재료의 연구와 개발은 최근 몇 년 동안 재료 화학 분야에서 발전하고 있다. 딱딱한 나노 클레이는 필러로 사용될 수 있으며 폴리머 구조를 강화하고 필러에 인접한 폴리머 체인의 자유로운 움직임을 방해할 수 있습니다. 또한, 필러와 체인 사이의 계면 접착이 이루어질 때 하중을 지탱하는 성분으로 작용한다. MMT 의 종류 중 교환 양이온 자리에 Na+를 함유하는 sodium MMT 를 강화재를 주로 사용한다. Na MMT 는 자연계에는 덩어리 형태로 존재하여 판상의 형태로 박리하는 과정이 필요하여 박리 후에 강화제로 사용한다.

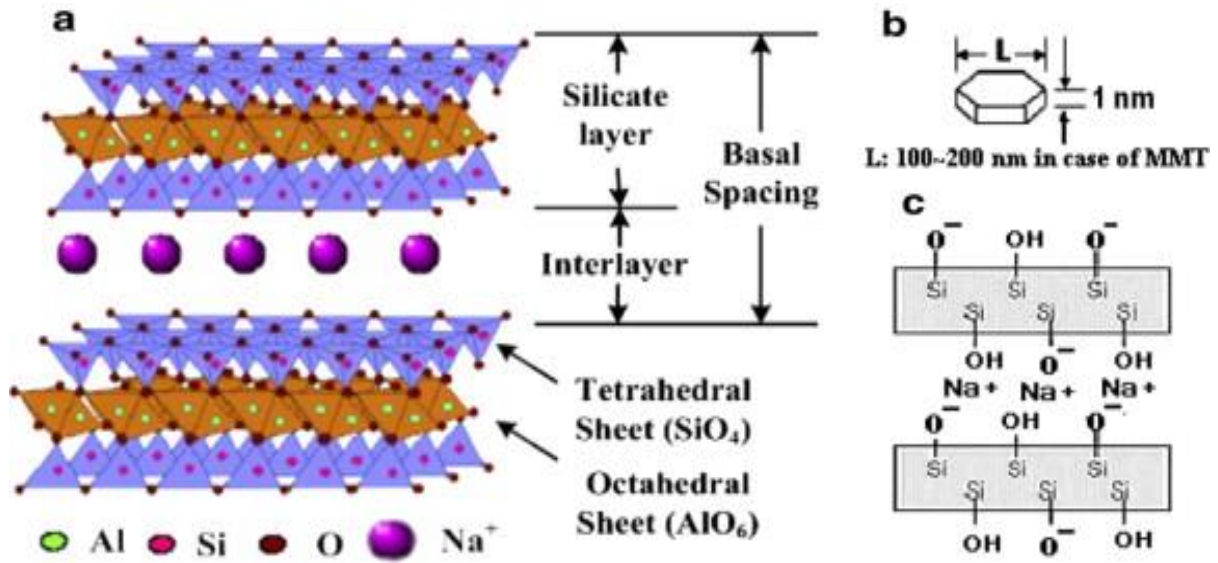


그림 2-11 Sodium montmorillonite(Na MMT)의 분자 구조 [34]

Clay 는 평면 외 상호작용이 약하기 때문에 여러 유형의 점토는 2D 나노 시트로 박리될 수 있다. [35] Clay 덩어리의 박리는 비표면적을 현저하게 증가시키고 표면 활성을 극적으로 향상시켜 폴리머의 강화재 및 독립형 필름을 위한 무기 빌딩 블록과 같은 보다 중요한 응용분야로 이어질 수 있다. 교반 및 초음파 처리는 가장 간단한 박리방법으로 점토를 박리하는 가장 쉽고 효율적인 방법이다. 주로 교환 가능한 양이온으로 Na^+ 를 함유하는 sodium MMT 의 경우 박리는 일반적으로 수성 분산액에서 일주일 동안 격렬하게 교반함으로써 거의 100% 박리에 도달할 수 있다. [36] 초음파 방법은 클레이 현탁액이 초음파에 의해 고에너지가 가해져 층상구조가 단일 나노 시트로 박리된다. 이와 같이 초음파 처리는 일반적으로 박리 과정을 상당히 촉진시킨다

2.2.3 Nacre 모방 복합체 제작 방법

천연 clay가 2D 나노 시트로 박리되면 다양한 고분자 기재와 함께 nacre 구조를 모방한 복합체를 제작할 수 있다. 이렇게 제작된 복합체는 높은 강도, 가벼운 중량, 높은 강도, 높은 인성, 난연성, 낮은 기체 투과도를 가진다. 복합체를 제작하기 위한 다양한 제작 방법이 있다. 대표적인 방법으로는 주조, dip coating, 스프레이 코팅, 진공여과, doctor blading 등의 방법이 있다.

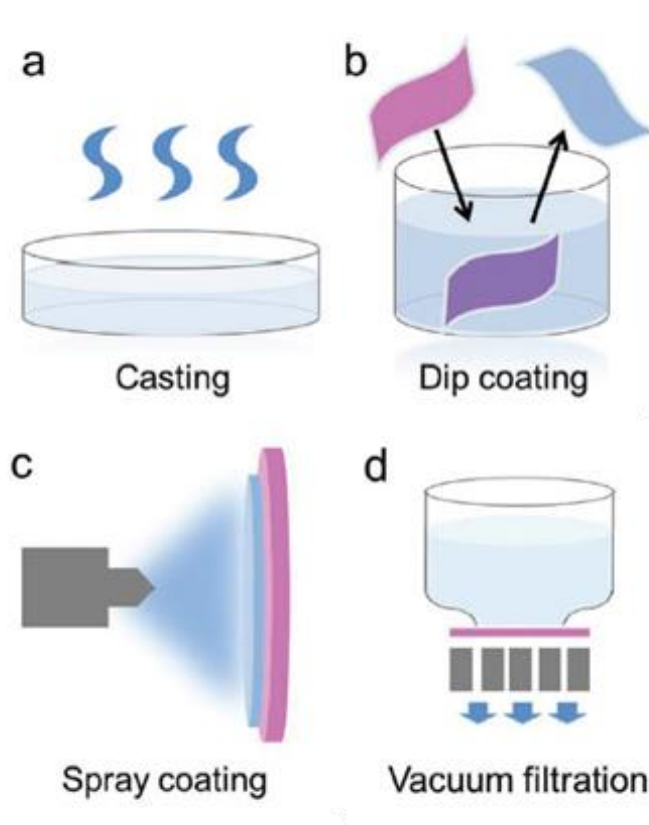


그림 2-12 Nacre 구조 제작 방법

주조 방법(Casting)은 나노 시트의 자가조립을 위한 쉽고 제어 가능한 방법이다. 최종 분산액은 일반적으로 페트리 디쉬 또는 다른 몰드에 채워진 후 상온 조건에서 건조된다. (그림 2-22 a) Walther 그룹은 나트륨 카복시 메틸 셀룰로오스와 MMT 나노 시트의 균일한 분산액을 주조함으로써 현저한 기계적 특성을 가지는 고도로 배향된 대면적 막을 제조했다. [37] 이 방법은

큰 나노 시트를 만들기는 용이하지만 두꺼운 필름을 만들기 위해서는 많은 시간이 소요된다. 또한 coffee ring effect 로 인해 두께가 균일한 필름을 형성하기에는 어렵다는 단점을 가진다.

딤 코팅 (Dip coating)은 기판을 원하는 분산액에 담그고 처리한 후 건조함으로써 필름을 형성하는 가장 널리 사용되는 방법 중 하나이다. (그림 2-22 b) 매우 간단한 dip coating 공정을 통해 큰 면적의 나노 구조를 가지는 PVA/MMT 하이브리드 나노 복합체를 제작한 많은 선행연구가 존재한다. 건조하기 전에, PVA/MMT 분산액은 중력으로 인해 필름 표면에 흐르고, 표면을 따라 전단 응력을 생성하여, MMT 나노 시트의 초기 및 거친 배향을 유도하는데 도움을 준다. [26] 한편, 매우 혼잡 한 나노 시트는 코팅이 건조되기 전에 이웃하는 것을 수용하기 위해 서로 배향 된 상태를 유지한다. 한층 한층 정렬된 재료를 코팅할 수 있다는 장점이 있지만 두꺼운 필름을 제작하기 위해서는 많은 공정이 필요하므로 비효율적인 공정이다.

스프레이 코팅(spray coating) 방법은 스프레이 장치를 통해 진행된다. 분산액을 에어로졸화 하여 선택된 기판에 분무하는 방식이다. [38] (그림 2-22 c) 이 방법은 저용량, 빠른 건조, 확장이 쉽다는 장점을 가지며, 기존의 주조 방법에 비해 coffee ring effect 를 최소화하여 준비과정에서 높은 균일도로 증착하여 균일 한 색상 분포와 광 투과를 보장할 수 있다. 그러나 잘 배향된 계층구조를 얻기는 어려우며 필름을 형성하기에는 어렵다는 단점이 있다.

진공여과 (vacuum filtration) 방법은 2D 점토 나노 시트를 조립하는 데 가장 널리 사용되는 방법 중 하나이다. 쉽고, 비용 효율적이며 확장 가능합니다. 이 방법은 분산액을 압력을 가하면서 여과하며 필름을 형성한다. (그림 2-22 d) 분산액 내의 나노 시트는 외부 압력 하에서 매우 균일하고 규칙적인 구조로 재구성된다. 생성된 막의 두께는 점토 분산액 및 점토 농도의 양을 조절함으로써 조정될 수 있으며, 일반적으로 수 마이크로 미터 내지 수십 마이크로 미터의 범위이다. 진공 여과 방법은 간단하며 쉽게 복합체를 제조할 수 있으며 2D 구조를 가지는 필름을 만드는 공정에 적합하다. 그러나 막 크기의 조절이 어렵고 추가적인 기판이 요구되며 여과 속도가 구조에 영향을 미친다는 단점을 가진다.[39]

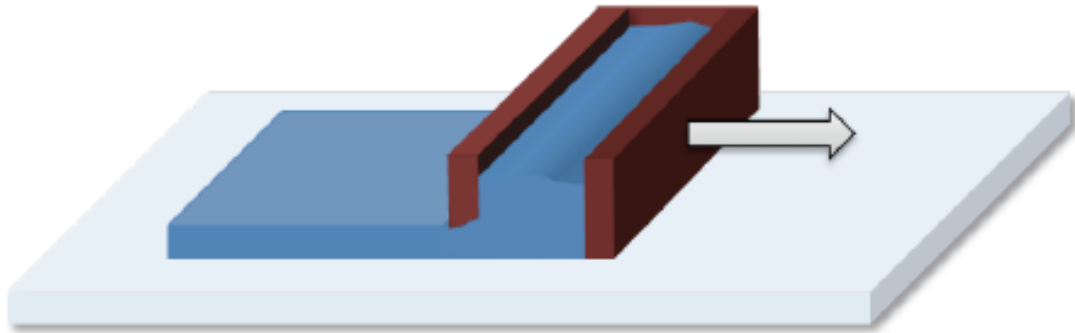


그림 2-13 Nacre 구조 제작 방법 (Doctor blading)

마지막으로 닥터 블레이드(Doctor blading)를 이용한 코팅 방법은 넓은 시트를 만들 때 사용하는 방법이다. 슬러리를 부어 놓고 바닥과 일정한 간격을 유지하도록 설계된 칼날(블레이드)를 위로 지나가게 하여 시트를 만들지만 바닥에 코팅 대상 물체를 놓아두면 코팅도 가능하다. (그림 2-23) 이 방법은 균일하고 정렬된 나노 시트를 가지는 복합체를 제작하기 용이하다. 막의 두께는 바닥과 칼날의 간격, 칼날의 이동 속도, 현탁액의 점도 등에 의해서 결정된다. 스프레이 코팅보다 정밀한 두께의 막을 얻을 수 있지만 스프레이 코팅 장비보다 비싸며 박막을 만들 수 없다는 약점이 있다. 고농도의 분산액이 필요하다는 단점 또한 존재한다. [40]

3. 실험 방법

3.1 키틴 및 키틴-실크 용액 제조

키틴 및 키틴-실크 복합체 필름을 제작하기 위해서 키틴과 키틴-실크 용액이 필요하므로 각각 HFIP(Hexafluoroisopropanol)에 0.6 % w/v 로 용해시킨다. 선행연구에서 사용하였던 0.4 % w/v 은 농도가 낮아서 필름 제작 시 더 많은 수축이 발생하므로 0.6% w/v 의 농도로 고정하였다. 본 연구에서는 베타-키틴을 사용하였는데 이는 알파-키틴보다 분자 간 수소 결합의 치밀함이 낮기 때문에 투명한 용액으로 용액화 하기 수월하다. 실크는 누에고치로부터 얻을 수 있는데 누에고치는 피브로인 단백질과 세리신으로 이루어져 있어 불필요한 세리신을 제거하는 공정이 필요하다. 누에고치로부터 피브로인을 추출하는 과정은 그림 3-2 에서 나타낸 프로토콜과 같다. [41] 이 공정에 따라 추출된 피브로인은 동결건조하여 고체화한 후에 HFIP(Hexafluoroisopropanol)에 0.6 % w/v 로 용해시킨다.

각각의 키틴 및 실크 단일 용액을 키틴과 실크를 일정한 비율로 혼합한다. 본 연구에서는 선행연구의 결과에 따라 키틴-실크 비율을 3:1 로 고정한 후 실험을 진행하였다. [10] 이를 본 논문에서는 CS31 로 명명한다. (CSXY, 키틴: 실크 중량비)

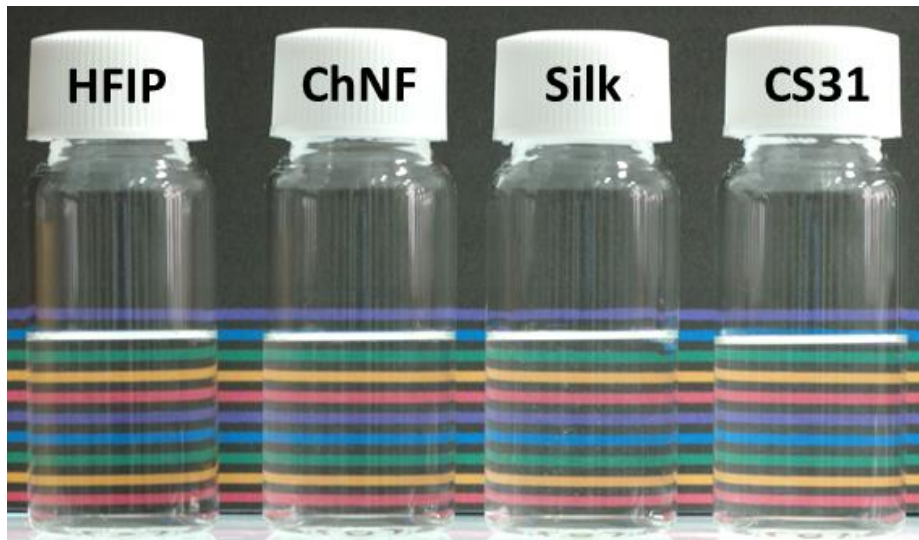


그림 3-1 키틴 및 키틴-실크 용액 사진 (대체 예정)

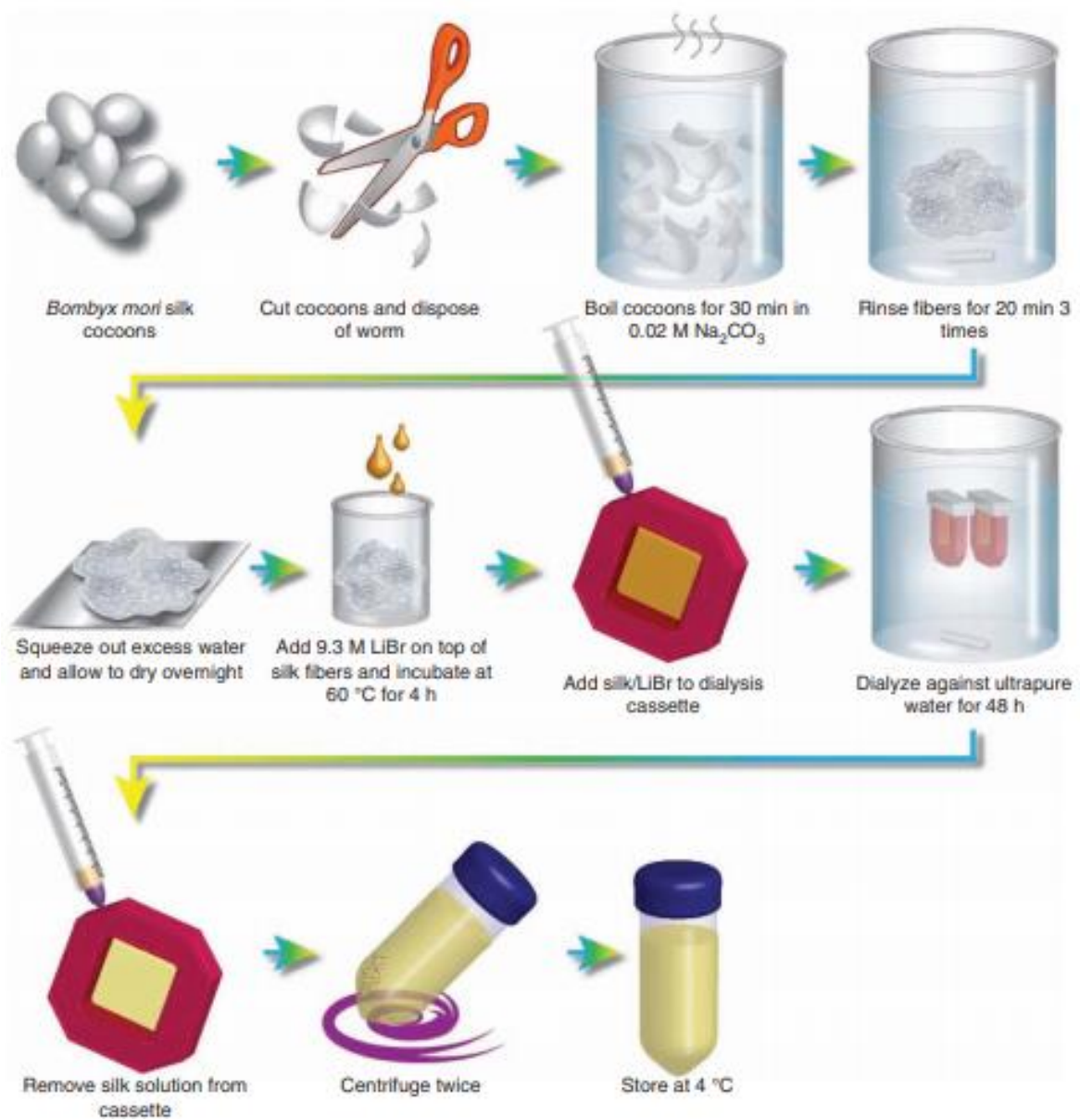


그림 3-2 실크 피브로인 추출 프로토콜[41]

3.2 Nacre 모방 복합체 분산액 제조

3.2.1 Na MMT(Montmorillonite) 분산액 제조

많은 종류의 판상 형태를 가지는 점토의 종류 중 Na MMT를 본 연구에서 사용하였다. Na MMT는 가루 형태이며 이는 덩어리의 형태이다. Nacre 구조를 이루기 위해서는 판상인 점토가 필요하므로 Na MMT의 박리 과정은 필수적이다. 본 연구에서는 여러 가지 박리 방법 중 가장 간단한 직접 박리 (direct delamination) 방법을 사용하였다. Na MMT를 물에 1 wt %로 분산시키기 위해 30분간 초음파 처리를 한다. 초음파 처리한 후 약 일주일간 스테링 시킨다. 대부분의 Na MMT가 박리되었지만, 여전히 박리되지 않은 큰 덩어리가 존재한다. 이를 제거하기 위해 9000 rpm의 회전속도로 10분간 원심 분리하여 가라 앉은 침전물은 제거하고 상층액을 사용한다. 상층액의 농도는 대략 0.5 wt %이며 셀룰로오스 용액과 혼합하기 위해 rotary evaporator로 1 wt %로 농축시킨 후 사용한다.

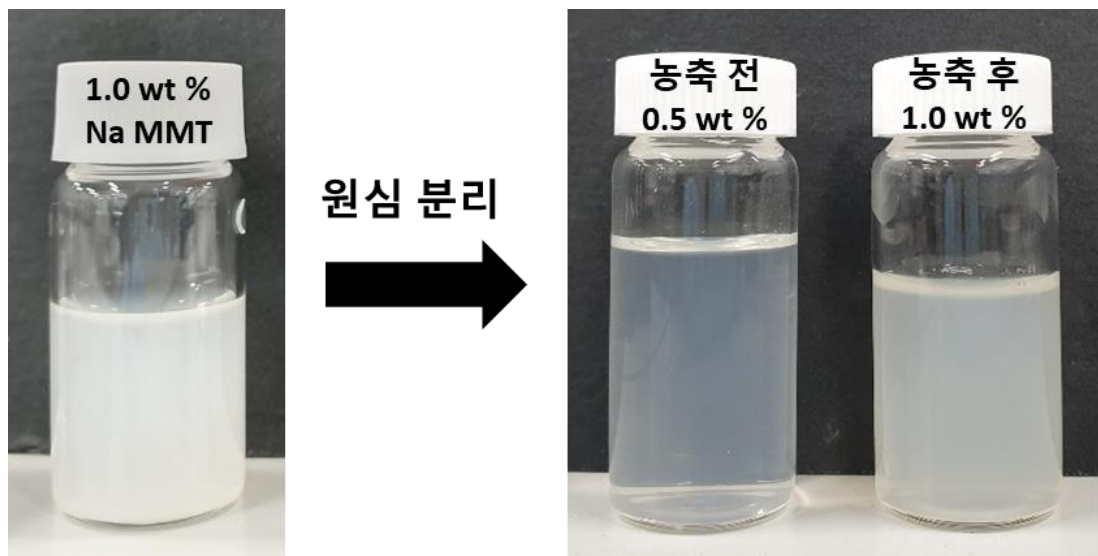


그림 3-3 Na MMT 분산액 제조

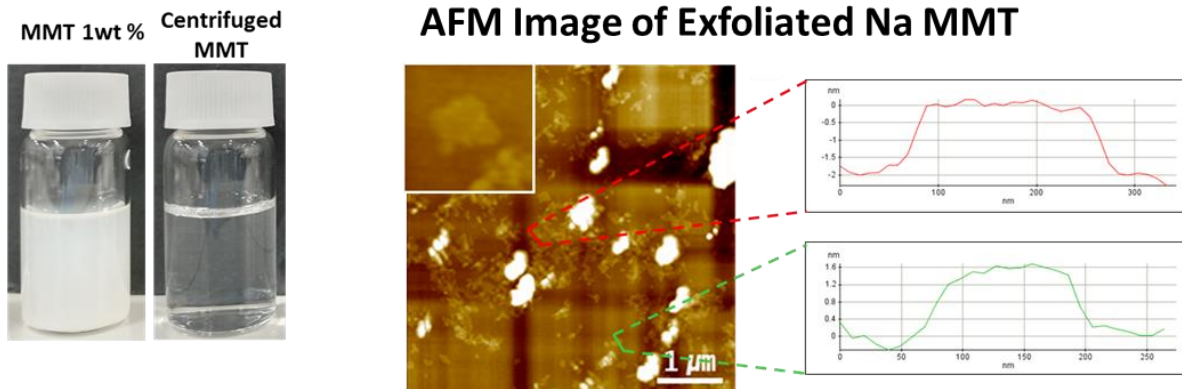


그림 3-4 박리된 Na MMT AFM 이미지

3.2.2 숙신산 무수물 개질 셀룰로오스 분산액 제조

숙신산 무수물 개질 셀룰로오스 분산액을 제조하기 위해 우선 Dimethylformamide(DMF) 300ml 에 숙신산 무수물 0.26 mol (26 g)을 넣은 후 교반 하여 녹인다. 숙신산 무수물이 녹아 있는 용액에 펄프를 투입한 후 촉매인 pyridine 을 3ml 추가한다. 이 분산액을 4 넥 플라스크에 넣은 후 스티러를 연결한 후 반응을 진행한다. 110 °C 오일 배스에서 500rpm 의 속도로 6 시간 동안 반응을 보낸다. 반응이 끝난 펄프는 진한 갈색을 띄고 이 펄프가 하얀색이 될 때까지 증류수 4회, pyridine 을 제거하기 위해 에탄올로 1 회, 마지막으로 증류수로 세척한다.

세척이 완료된 숙신산 무수물 개질 셀룰로오스를 증류수에 1 wt %로 분산시킨 후 1M NaOH 를 사용하여 pH 7 로 조정한다. 숙신산 무수물로 개질된 셀룰로오스를 나노 섬유화하기 위해서는 물리적 개질이 필요한데 본 연구에서는 수중대향충돌 방식(Aqueous counter collision, ACC) 장비를 이용하였다. 분산액을 0.3 wt%로 희석한 후 수중대향충돌 방식에 투입하여 100 패스로 공정을 진행하면 투명한 용액을 얻을 수 있다. 본 논문에서는 숙신산 개질 셀룰로오스 분산액을 SA CNF 로 명명한다. 용액을 공정에 사용하기 위해 rotary evaporator 로 1 wt % 로 농축시킨 후 사용한다.

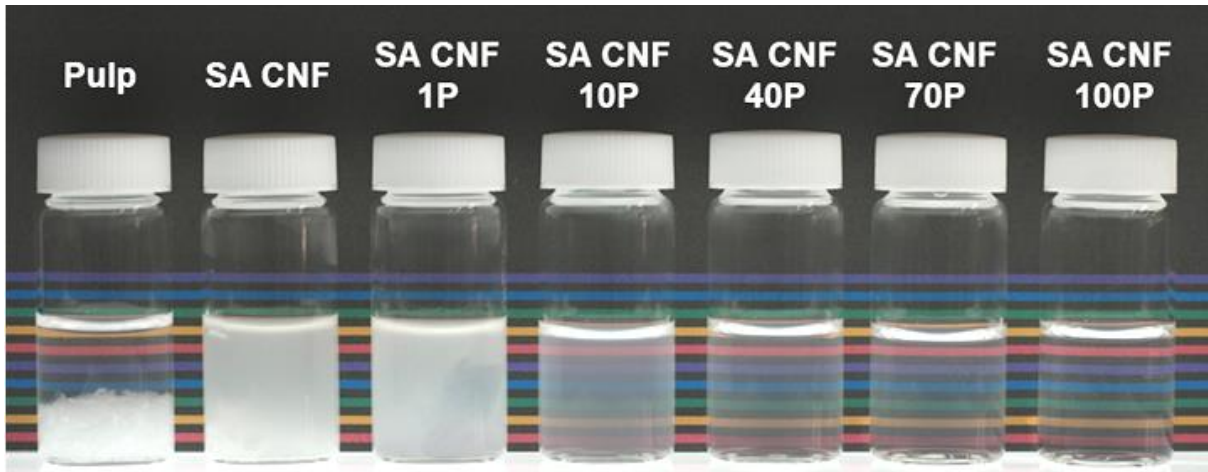


그림 3-5 SA CNF 수중대향충돌 방식 패스 별 분산액 이미지

3.2.3 Nacre 모방 분산액 제조

본 연구에서는 Nacre 구조인 brick and mortar 구조를 모방하기 위해서 판상인 아라고나이트를 대신하여 2D 나노 재료인 Na MMT 를 사용하고 아라고나이트를 붙여주는 역할을 하는 단백질 및 고분자 구조를 대신하여 숙신산 무수물 개질 셀룰로오스(SA CNF)를 사용하였다. Na MMT 와 SA CNF 분산액을 각각 준비한 후 단순한 스테링으로 혼합 용액을 비율별로 제조한다. 용액을 Na MMT : SA CNF 비율을 1:2 (SA CNF rich), 1:1, 2:1 (Na MMT rich)의 비율로 혼합한다. 용액은 약 하루 정도 스테링 시킨 후 사용할 수 있다.

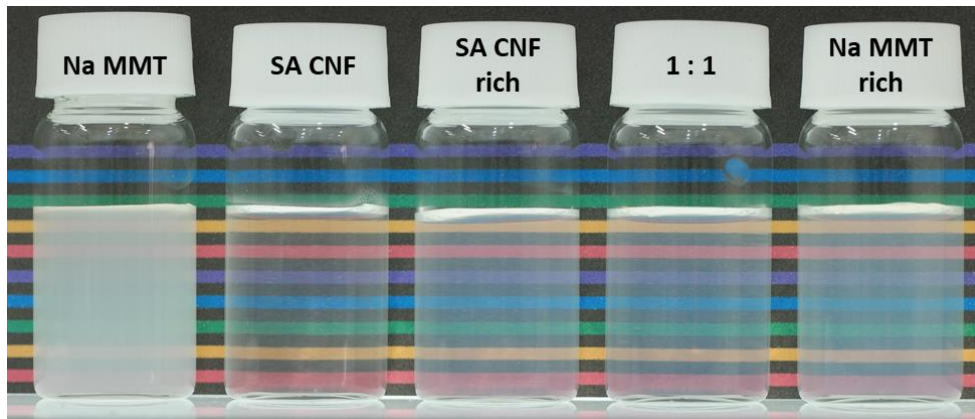


그림 3-6 Nacre 모방 분산액 제조

3.3 천연 복합체 필름 캐스팅

3.3.1 수평형 원심캐스팅 장비 (Horizontal Centrifugal casting)

기존의 많은 천연 고분자 필름 캐스팅 방법이 존재하는데 각각은 장단점이 존재한다. 본 연구에서는 각각의 단점을 보완하여 새로운 필름 제작 방법인 수평형 원심캐스팅 방법(Horizontal Centrifugal Casting, HCC)을 도입하였다. 이 방법은 선행연구에서 사용하던 수직형 원심 캐스팅 방법(Vertical Centrifugal Casting, VCC)과 동일하게 필름을 건조하는 동안 원심력을 가하여 필름이 수축하지 않도록 하면서 필름을 제작한다. 기존의 방식은 수직인 축을 중심으로 플레이트가 회전하는 방식이다. 반면, HCC 방법은 원통형의 몰드를 가지며 입구가 구멍이 뚫린 유리로 막혀 있다. 원통형의 몰드에 일정 양의 용액을 주입하고 일정한 속도로 수평축을 중심으로 회전시키면서 필름을 제작한다. 각 용액의 종류에 따라 회전속도, 용액 건조 시간, 용액의 양 등의 조건을 조절하여 캐스팅한다.

Horizontal centrifugal casting

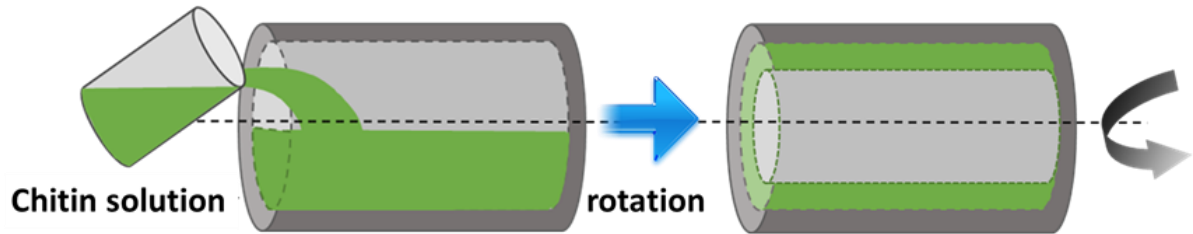


그림 3-7 수평형 원심 캐스팅 장비 모식도

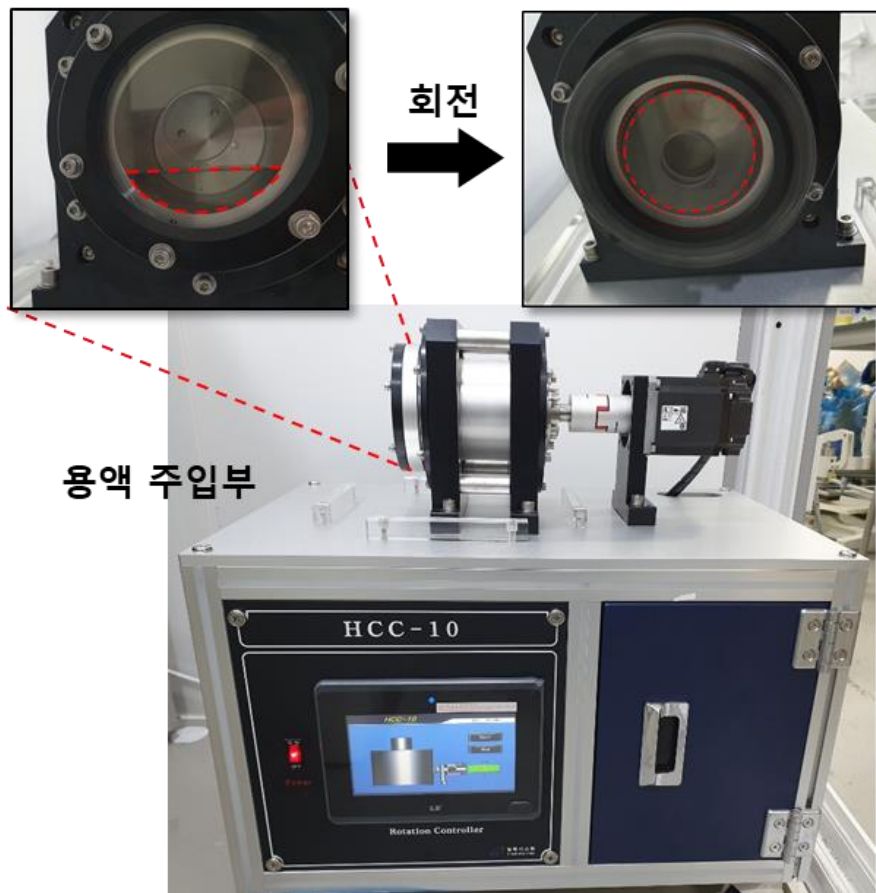


그림 3-8 수평형 원심캐스팅 장비

3.3.2 대면적 키틴 및 키틴-실크 복합체 필름 제작

키틴과 키틴-실크는 HFIP 라는 용매로 용해되는데 HFIP 는 휘발성이 매우 좋다는 특징을 가진다. 이 용액으로 필름을 만드는 경우 capillary 응력에 의해 수축하여 일반적인 주조 방법으로는 균일한 필름을 얻기 힘들다. 따라서 기존의 필름 만드는 방법인 수직형 원심 캐스팅 방법처럼 원심력을 작용하면서 필름을 제작해야 한다. 본 연구에서는 동일하게 원심력을 작용시키면서 더 큰 면적을 가지는 필름을 제작하기 위해 HCC 방법을 도입하였다. 기존의 제작 방법으로는 플레이트의 크기 제약으로 인해 최대 5 inch 크기의 필름을 제작할 수 있었지만 새로운 HCC 방법으로는 10 inch 의 대면적 필름을 제작할 수 있다. 필름을 제작할 때 가장 큰 변수는 몰드의 회전속도이다. 필름을 제작하기 위해 적절한 회전속도와 용액의 농도 및 양을 조절하여 균일하고 대면적의 필름을 제작할 수 있다. 키틴 및 키틴 실크 용액의 농도는 0.6 % w/v, 150 ml, 회전속도는 2000 rpm 에서 제작하였다. 필름 제작 시간은 대략 5 시간 정도 소요된다. 기존의 방법은 필름 제작 시간이 약 5 일 정도 소요되는 것과 비교해보면 필름 제작 시간이 빠르다. 이렇게 제작된 필름은 더 평평한 필름을 얻기 위해 캘린더링 프로세스를 사용할 수 있다. 또한 CS31 복합체 필름은 실크의 구조 변화를 위해 메탄올에 10 분 처리한다.

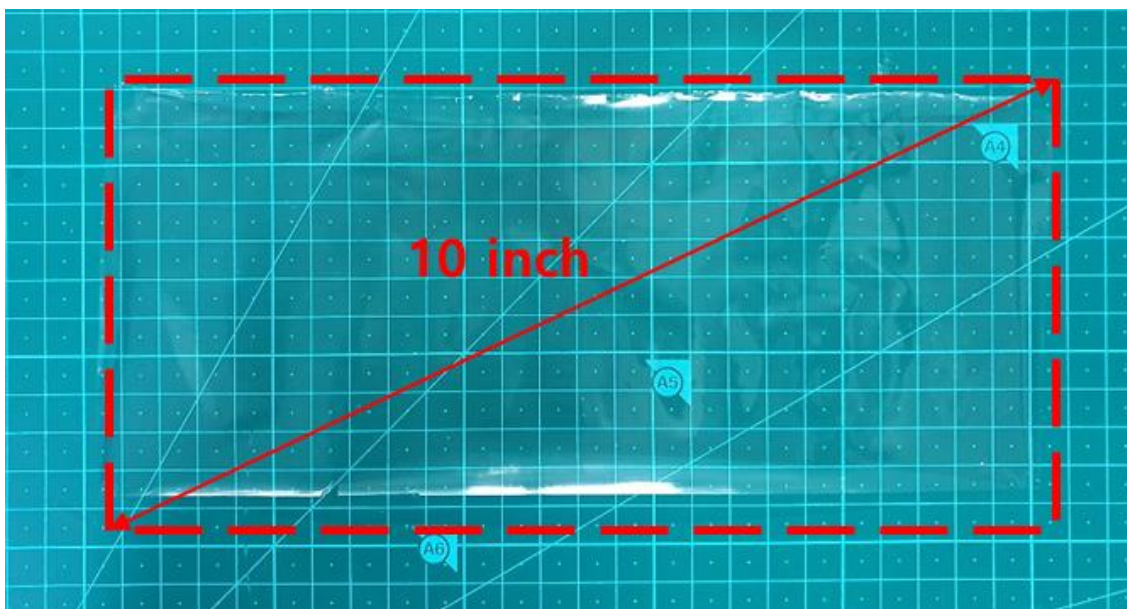


그림 3-9 키틴 대면적 필름

3.3.3 대면적 Nacre 모방 복합체 필름 제작

선행연구에서 많은 종류의 nacre 모방 복합체 필름을 제작하였는데 주로 주조(casting), dip coating (layer-by-layer, LBL), vacuum filtration 방법을 사용하는데 각각의 방법을 대면적의 후막필름을 제조하기에는 시간이 오래 소요되고 균일하지 못하며 대면적 필름 자체를 형성하기 어렵다는 단점을 가지고 있다. 본 연구에서는 기존 방법들의 단점을 보완하여 균일하고 10 inch 크기를 가지는 대면적 필름을 제조할 수 있는 HCC 방법을 사용하였다. 균일하게 혼합된 Na MMT 와 SA CNF 분산액 150ml 를 원통형 몰드에 주입한 후 3000 rpm 의 회전속도로 몰드를 회전시켜 균일한 필름을 제조할 수 있다. 필름 제작 시간은 대략 12 시간 소요되며 건조 시간을 단축시키기 위해서는 온도를 높여 공정을 진행하여도 동일한 특성을 가지는 필름을 형성할 수 있다. 이 프로세스는 매우 간단하며 일반적인 주조 방법보다 매우 짧은 시간이 소요된다.

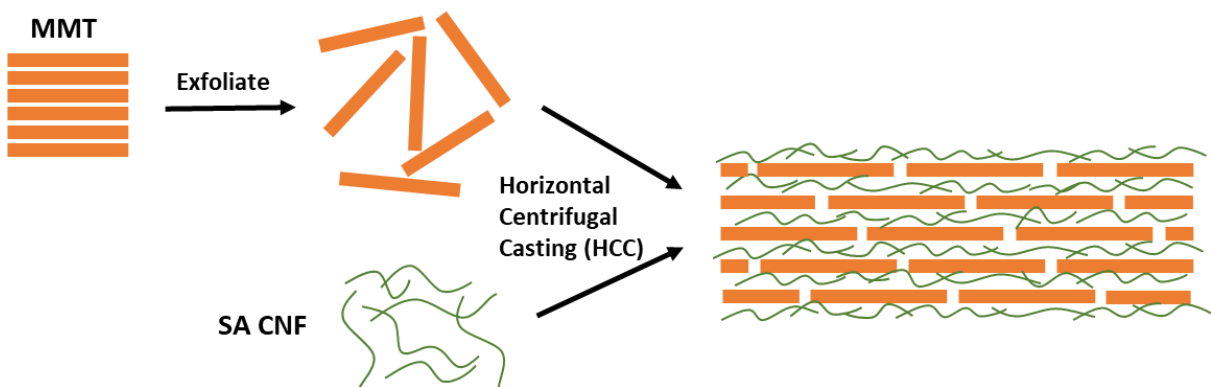


그림 3-10 Nacre 모방 필름 제작 모식도



SA CNF



Na MMT : SA CNF = 1 : 2 (cellulose rich)



Na MMT : SA CNF = 1 : 1



Na MMT : SA CNF = 2 : 1 (Na MMT rich)

그림 3-11 비율별로 제작한 Nacre 모방 film

3.4 특성 평가

3.4.1 Atomic Force Microscopy (AFM)

키티ن, 키티ن-실크 복합체의 표면 morphology 를 확인하기 위해 topographic image, phase image 를 PPE-NCHR 비접촉 캔틸레버 (Park system, Korea)가 장착된 XE-100 (Park Systems, Korea)을 사용하여 얻었다

3.4.2 Scanning Electron Microscope (SEM)

Nacre 모방 복합체의 단면 층상구조를 확인하기 위해 JSM6500F (Jeol, Japan)를 사용하였다

3.4.3 X-ray diffraction (XRD)

키티น 및 키티ن 실크 복합체, nacre 모방 복합체의 X-ray diffraction 을 조사하기 위해 Ultima 4 (Rigaku, Japan)를 사용하여 분석했다.

3.4.4 Fourier-transform Infrared spectroscopy (FT-IR)

키티น 및 키티น 실크 복합체, nacre 모방 복합체의 구조 분석을 위한 FT_IR 스펙트럼을 확인하기 위해 Nicolet 6700 (Thermo scientific, USA)을 사용했다.

3.4.5 Optical analysis (UV-vis)

키티น 및 키티น 실크 복합체, nacre 모방 복합체의 광투과도를 확인하기 위해 전체투과도, 평행투과도를 측정하기 위해 Solidspec-3700 (Shimadzu, Japan)를 사용하였다.

3.4.6 Thermogravimetric Analysis (TGA)

키티น 및 키티น 실크 복합체, nacre 모방 복합체의 열안정성을 확인하기 위해 TGA/Pyris 1 TGA (PerkinElmer, USA)를 사용하였다. 측정 전 시료의 수분을 제거하기 위해 100 °C에서 30 분간 유지한 후 분석을 진행하였다. 상온에서 700 °C 까지 승온 속도를 분당 5 °C로 측정하였다.

3.4.7 Thermomechanical Analysis (TMA)

키틴 및 키틴 실크 복합체의 열기계적 안정성을 확인하기 위해 TMA / SS 6100 (Seiko Instruments, Japan)를 사용하여 얻었다.

3.4.8 Tensile test

키틴 및 키틴 실크 복합체, nacre 모방 복합체의 기계적 강도를 측정하기 위해 UTM(Universal Testing Machine)/LS5(AMETEK, USA)을 사용하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1 키틴 및 키틴-실크 복합체

4.1.1 Atomic Force Microscopy (AFM)

수평형 원심 캐스팅 방법으로 제작한 투명 키틴 및 키틴-실크 복합체는 실크 피브로인 매트릭스에 미세 키틴 나노 섬유로 이루어져 있다. 본 연구에서는 선행연구에서 가장 뛰어난 특성을 가진 chitin 과 CS31 을 대면적 필름으로 제작하였다. 실크 단일 필름의 표면은 나노 섬유를 형성하지 않아 키틴과 복합체를 제작하여 사용하였다. AFM 을 통해 키틴 및 키틴-실크 복합체의 나노 섬유화를 확인하였다. 공동 조립된 키틴-실크 복합체 내의 키틴 나노 섬유는 키틴 단독 HFIP 용액으로부터 자가조립된 키틴 나노 섬유와 동일한 얇은 구조를 갖는다.[18] 또한 키틴-실크 복합체 필름은 메탄올 처리 후의 형상에는 거의 영향을 받지 않음을 확인하였다. AFM 분석으로 키틴 및 키틴-실크의 표면 조도를 확인하였다. RMS (root-mean-square) 표면 조도가 모두 2.5nm 미만이므로 낮은 표면 거칠기를 가진다. HCC 방법으로 제작된 키틴 필름은 자가 조립된 키틴 섬유가 확인되었고 키틴-실크 복합체 필름 또한 공동 조립된 균일한 형상을 나타냄을 확인하였다.

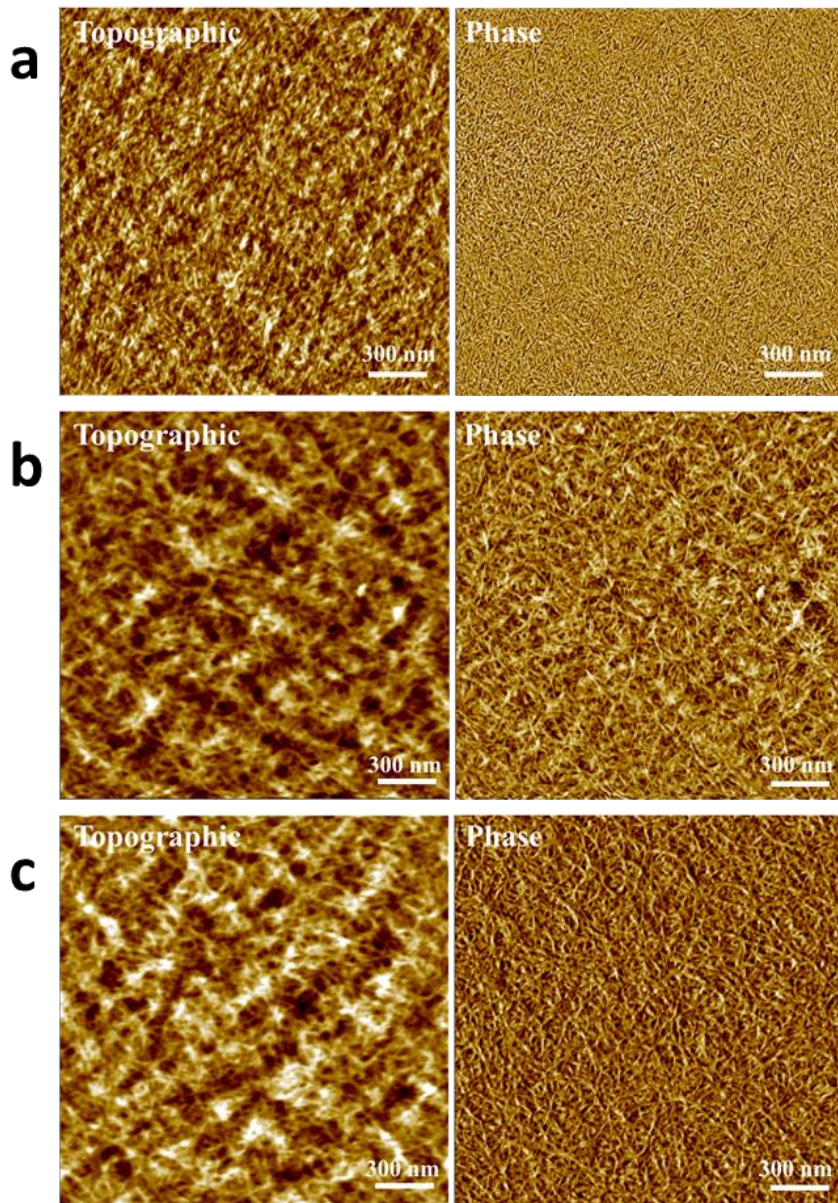
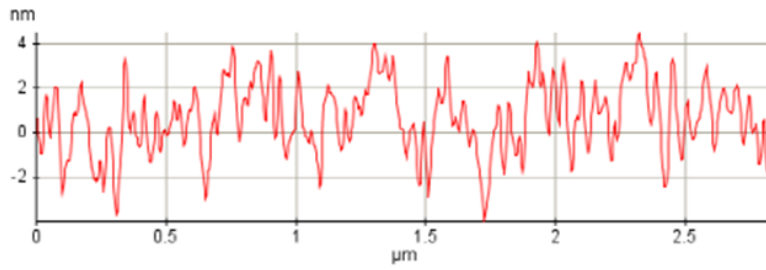


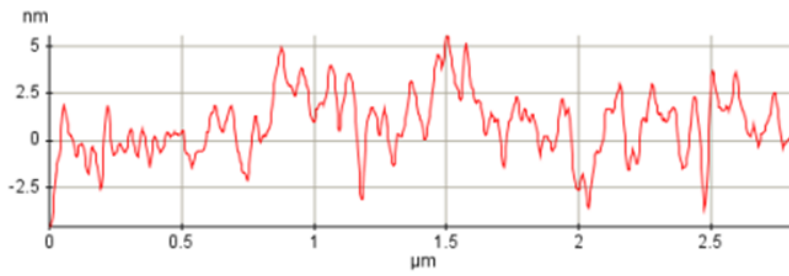
그림 4-1 (a) ChNF, (b) CS31, (c) CS β 31 의 AFM 이미지

ChNF



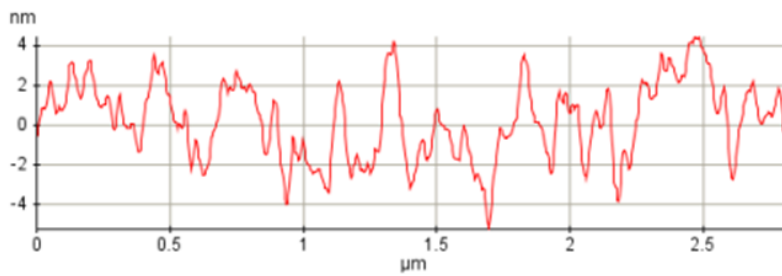
2.412

CS31



2.351

CS β 31



2.243

그림 4-2 ChNF, CS31, CS β 31 의 Root-mean-square (RMS) 거칠기

4.1.2 X-ray diffraction (XRD)

본 연구에서는 투명한 필름을 만드는 키틴으로 베타-키틴을 사용하였는데 베타-키틴(HFIP) 용액은 휘발하면서 알파-키틴 나노 섬유로 자가조립 된다. 알파-키틴은 베타-키틴보다 강한 수소결합을 가지며 열역학적으로 더 안정하기 때문에 필름화 하는 경우 알파-키틴 나노 섬유로의 결정화가 발생한다. XRD 패턴에서 확인할 수 있듯이 두 개의 주요 피크가 관찰되는데 inter-sheet(베타-키틴의 경우 $2\theta=8.1^\circ$, 알파-키틴의 경우 $2\theta=9.4^\circ$) 와 intra-sheet(알파-, 베타-키틴 모두 $2\theta=19.5^\circ$)이 있으며 결정학적 평면 (020) 및 (110)의 반사 피크라고 할 수 있다. 이때 HCC 방식으로 제작된 ChNF 필름은 inter-sheet 회절이 일어나는 각도가 $2\theta=8.4^\circ$ 로서 알파-키틴과 베타-키틴의 inter-sheet 각도 사이이므로 알파-키틴과 베타-키틴 중간의 특성을 가진다고 할 수 있다. 일부의 베타-키틴 결정이 알파-키틴으로 결정화되었다는 것을 확인할 수 있다. [18]

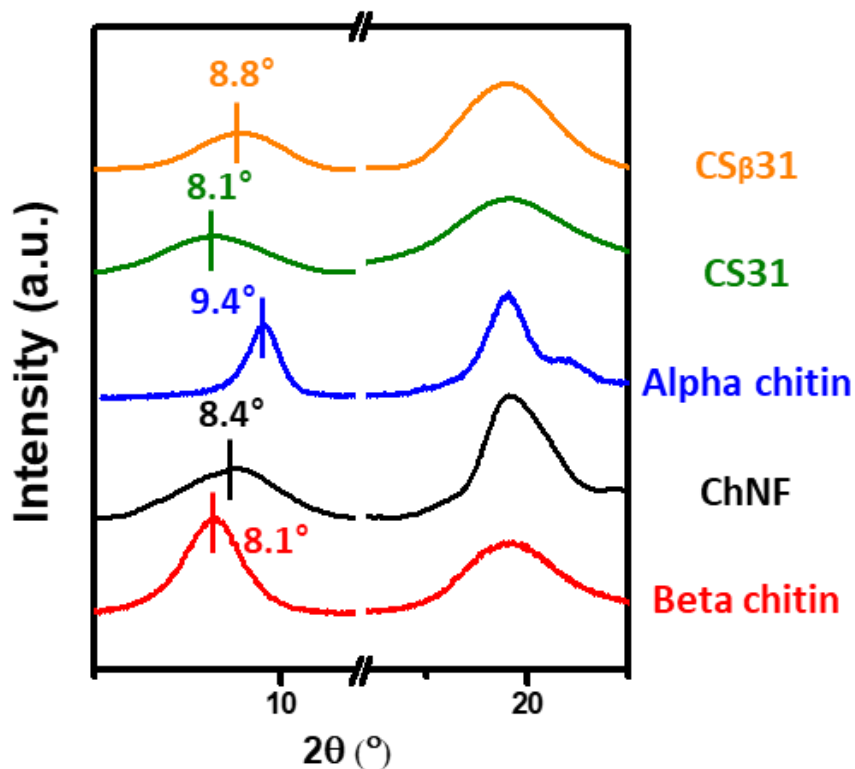


그림 4-3 키틴 및 키틴-실크 복합체의 XRD 패턴

키틴이 실크와 함께 조립될 때, (020)을 나타내는 2θ 값이 작아지므로 Bragg 법칙에 의해 시트 간 거리가 증가한다는 것을 확인할 수 있다. (020) 피크가 넓어진 것을 통해 결정도의 감소도 관찰되었다. 공동 조립과정에서 실크 피브로인 분자가 키틴 나노 섬유 분자시트 사이에 삽입되어 두 천연 고분자 사이의 상호작용이 이루어졌다고 판단할 수 있으며 수소결합의 정도를 극대화한다고 선행 연구에서 논의되었다. 또한 2θ를 더 낮은 값으로 이동시키는 것은 실크의 α-helix 와 random coil 키틴으로의 상호작용하는 동안에 발생하며, 메탄올 처리 동안 α-helix 와 random coil 이 β-sheet 으로 구조 전이되며 키틴의 비정질 영역에 있는 키틴 분자를 α-chitin 의 역평행 형태로 재배열할 수 있다고 제안한다. 이것은 알파-키틴이 베타-키틴보다 열역학적으로 더 안정적일 뿐만 아니라 β-sheet 과 키틴 분자 사이의 차원면에 기인한다.[10]

4.1.3 Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR)

FT-IR 은 분자 결합 과정에 대한 더 많은 정보를 제공한다. 베타-키틴은 분자 내에서 C=O 와 OH 기 사이에서 존재하는 수소결합에서 나타나는 1630cm⁻¹ 의 단일 넓은 흡수 피크를 특징으로 한다. 알파-키틴의 경우 분자내 수소 결합 1620 cm⁻¹ 과 시트 간 수소결합 (CO 와 NH) 1660 cm⁻¹ 이 동시에 나타나므로 분할된 두 개의 피크가 나타난다. 알파-키틴이 열역학적으로 안정한 것으로 알려져 있으므로 FT-IR 분석 결과는 HCC 방식으로 제작한 키틴 필름 역시 두 개의 미세한 피크 존재하므로 베타에서 알파로 변형이 약간 일어났다고 할 수 있다. [9]

HCC 방식으로 제작한 키틴-실크 복합체의 분자구조 또한 FT-IR 로 분석하였다. 일반적으로 실크는 amide I 에서 random coil(1640 cm⁻¹), α-helix(1656-1662 cm⁻¹)의 넓은 혼합 흡수 밴드를 나타낸다. 또한 키틴-실크 수소 결합을 나타내는 증거로는 amide II 밴드의 이동 (1557 cm⁻¹)이 있다. 본 연구에서는 CS31 복합체의 실크의 구조 변이를 위해 메탄올 처리를 진행하였다. 메탄올 처리 시 amide I 에서의 β-sheet (1620 cm⁻¹)으로의 흡수 peak 이 나타나는 것을 확인할 수 있다. 이는 실크 피브로인뿐 아니라 키틴-실크 피브로인 복합체 역시 β-sheet 으로 구조 변이가 가능하다는 것을 의미한다. [10]

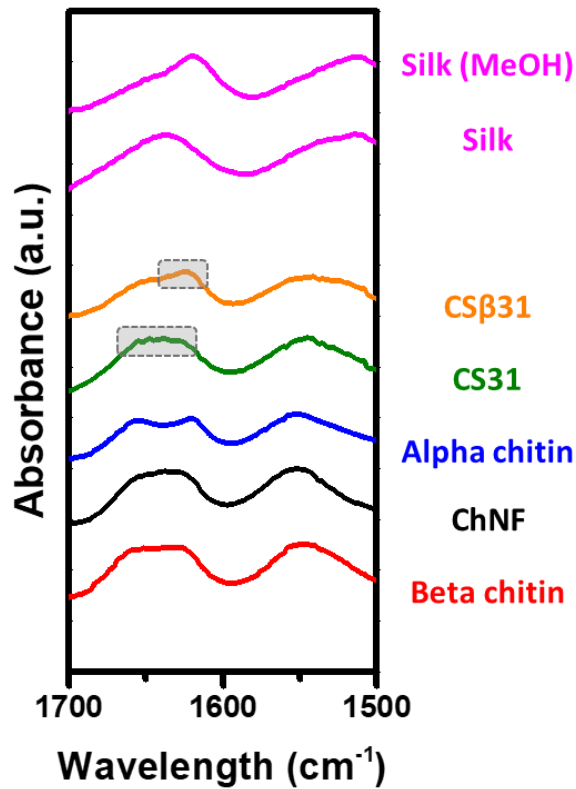


그림 4-4 키틴 및 키틴-실크 복합체의 FT-IR 스펙트럼

4.1.4 UV-visible (UV-vis)

키틴과 키틴-실크 복합체의 광 투과도를 측정하기 위해 UV-Vis 스펙트럼을 나타냈고 550 nm 에서 Total, parallel transmittance, haze 를 비교하였다. HCC 방식으로 제작된 키틴과 키틴-실크 복합체는 모두 약 90 % 정도의 높은 투과도를 가지며 낮은 헤이즈를 가진다. 이렇게 높은 투명성을 가지는 필름은 디스플레이 분야에서 매우 중요한 요소이다. HCC 방식으로 제작된 필름을 충분한 투과도를 만족시키므로 많은 응용분야에서 사용될 수 있다. 또한 키틴-실크의 메탄올 처리 시에도 투과도에는 거의 영향이 없다. 이는 키틴의 높은 패킹 밀도뿐만 아니라 나노 섬유 직경이 가시광선의 파장보다 훨씬 작기 때문에 투명하다. 또한 키틴-실크 복합체에서 키틴 나노 섬유가

실크의 2 차 구조의 빛의 산란을 방지할 수 있을 만큼 균일하게 분포되어 있기 때문에 충분한 투명성을 가진다.

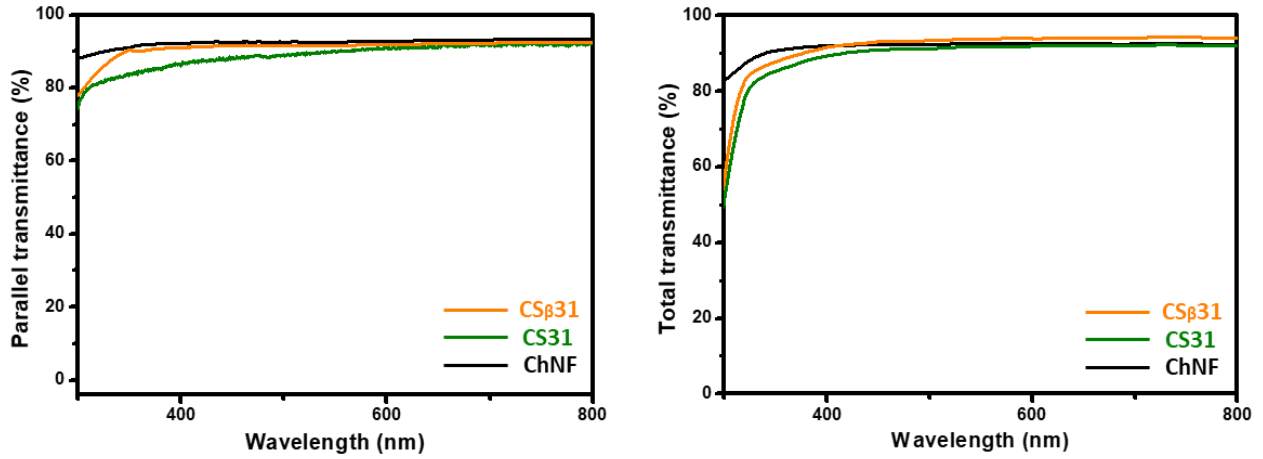


그림 4-5 키틴 및 키틴-실크 복합체의 parallel, total transmittance

표 4-1 키틴 및 키틴-실크 복합체의 optical value

Smample	ChNF	CS31	CS β 31
Parallel transmittance (%) (550 nm)	91.6	90.5	91.8
Total transmittance (%) (550 nm)	92.8	91.7	93.2
Haze (%) (550 nm)	1.2	1.2	1.4

4.1.5 Thermogravimetric analysis (TGA)

HCC 방식으로 제작한 키틴 과 키틴-실크 복합체의 열안정성을 측정하기 위해 TGA 를 측정하였다. 그림 4-6 에 TGA 프로파일(5 °C/min ramp, N₂ atmosphere) 이다. 키틴 및 키틴-실크 복합체의 T_{d5} (5% 중량 손실온도)를 비교하였다. 키틴 필름의 경우 T_{d5} 는 280°C 이고 키틴-실크 복합체는 T_{d5} 는 243°C 비교적 낮은 열안정성을 가진다. 이는 실크의 열안정성이 키틴에 비해 낮기 때문이다. 하지만 선행 연구에서 실크가 메탄올 처리를 통해 열안정성이 좋아짐을 확인하였고 이는 키틴-실크 복합체에도 적용된다는 것이 확인되었다. 메탄올 처리를 한 키틴-실크 복합체의 T_{d5} 는 275°C로 열안정성이 높아짐을 확인하였다.[10]

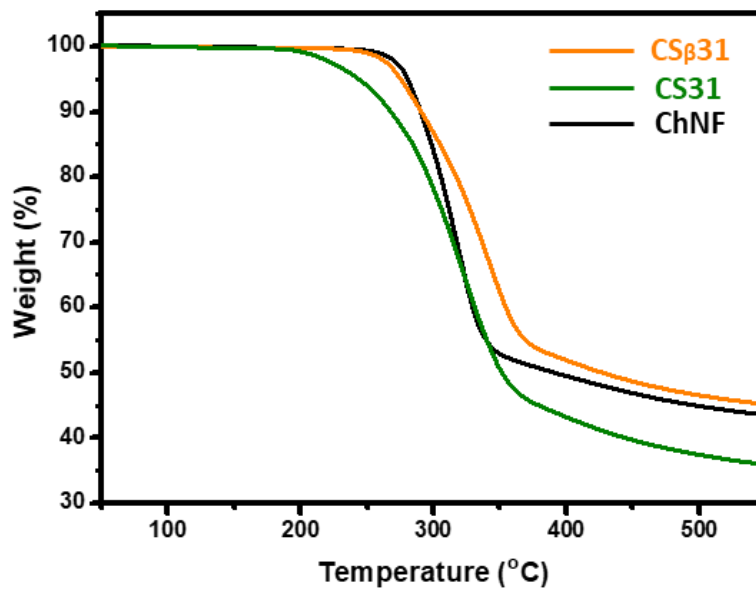


그림 4-6 키틴 및 키틴-실크 복합체의 TGA 곡선

표 4-2 키틴 및 키틴-실크 복합체의 중량 5% 감소 온도

Sample	T _{d5} (°C)
ChNF	280
CS31	243
CS _β 31	275

4.1.6 Thermomechanical analysis (TMA)

HCC 로 제작한 필름의 열팽창 계수(CTE)를 측정하기 위해 TMA 를 사용하였다. 키틴 필름의 열팽창 계수는 20.1 ppm K^{-1} 로 낮은 열팽창 계수를 가진다. 그러나 실크 피브로인의 열팽창 계수는 50 ppm K^{-1} 로 비교적 높은 수치를 나타낸다. 그러나 키틴과 실크를 복합할 경우에는 키틴의 영향으로 열팽창 계수가 25.7으로 낮은 수치를 나타낸다. 그러나 키틴에 비해서는 복합화 할 경우 약간 높은 열팽창 계수를 가진다, 그러나 키틴-실크 복합체를 메탄올 처리함으로써 열팽창 계수가 낮아지는 것을 확인할 수 있다. 이는 실크 피브로인이 구조변이를 통해 열, 기계적 안정성이 좋아진 것이라고 판단된다. 또한 메탄올 처리에 의해 강화된 키틴-실크 복합체는 모든 샘플에서 메탄올 처리 전 샘플보다 CTE 값이 낮은 것이 확인된다. 이는 키틴과 실크상 사이의 복합화가 잘 이루어 졌다는 것을 확인할 수 있다.

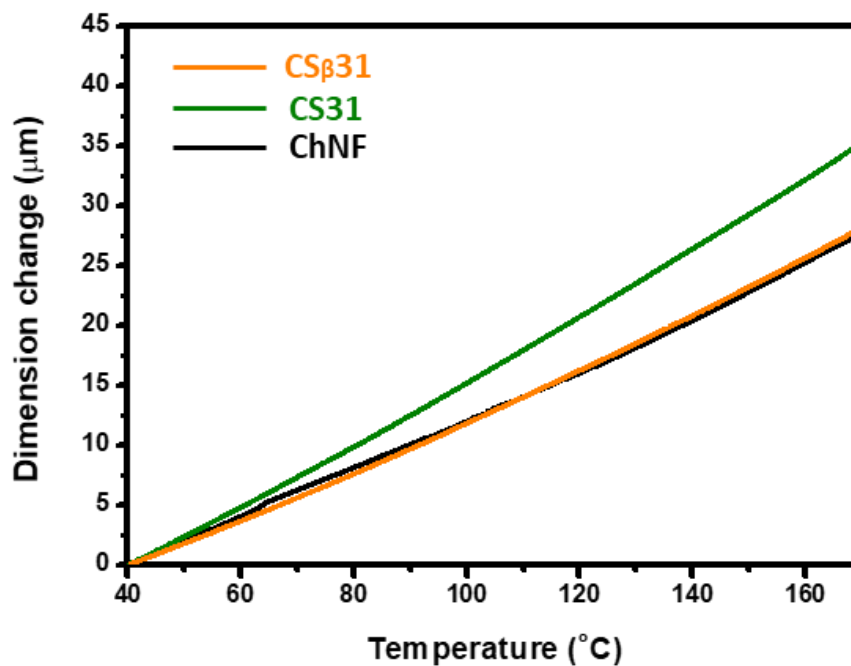


그림 4-7 키틴 및 키틴-실크 복합체의 TMA 곡선

표 4-3 키틴 및 키틴-실크 복합체의 열팽창 계수

Sample	CTE (ppm/K)
ChNF	20.1
CS31	25.7
CS _β 31	19.6

4.1.7 Tensile test

HCC 방식으로 제작한 키틴과 키틴-실크 복합체의 기계적 물성을 측정하기 위해 UTM (Universal testing machine)을 이용하였다. 순수한 키틴 필름도 높은 기계적 강도를 가지지만 키틴을 실크와 복합화 하는 경우 키틴 나노 섬유와 실크 매트릭스 사이에 강력한 상호작용으로 인해 높은 시너지 효과를 나타낸다. ChNF의 Elastic modulus는 3.5GPa, CS31은 3.1 GPa, CS_β31은 4.3 GPa로 메탄올 처리한 키틴-실크 복합체는 순수한 키틴 필름보다 Elastic modulus가 높고 키틴이나 메탄올 처리 전 필름보다 높은 값의 인장강도를 갖는 것을 확인할 수 있다.

키틴 나노 섬유를 둘러싼 실크는 구조변이를 통해 복합체의 강도와 인성을 증가시키고 키틴과 실크의 결합성이 중요한 역할을 한다. 또한 이는 복합체의 강성에 중요한 역할을 한다. 메탄올 처리에 의한 β-sheet의 형성이 무작위로 얽혀있는 키틴 네트워크의 결합을 줄이면서 추가적인 수소결합을 제공함을 예상할 수 있다.[10]

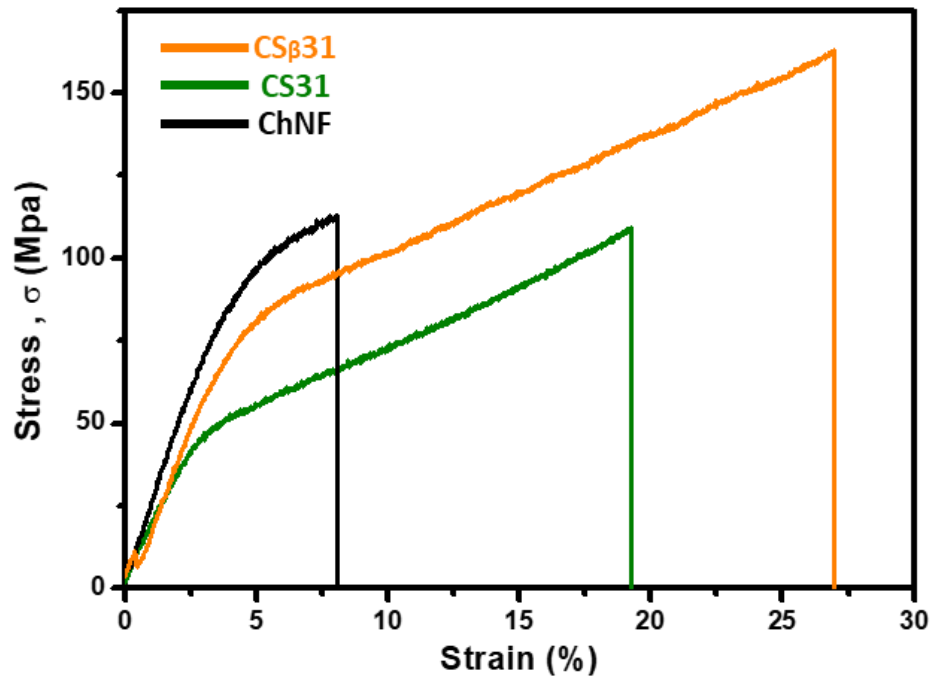


그림 4-8 키틴 및 키틴-실크 복합체의 tensile test

4.2 Nacre 모방 복합체

4.2.1 Scanning electron microscope (SEM)

Nacre 구조를 모방한 복합체의 단면 이미지를 관찰하기 위해 SEM 장비를 사용하였다. SEM 이미지를 보면 SA CNF 단면과는 다르게 복합체는 SA CNF와 Na MMT(clay)관계없이 넓은 영역에 걸쳐 층상구조를 가진다는 것을 명확하게 보여준다. 모든 비율에서 Nacre 구조와 유사한 부드러운 고분자와 단단한 판상의 Na MMT가 번갈아 존재하는 층상 구조가 나타난다. Na MMT 비율이 낮은 경우에는 판상 구조 사이에 SA CNF 기체가 두껍게 존재하는 것을 알 수 있으며 Na MMT 비율이 높아지는 경우에는 판상 사이에 공간에 SA CNF의 양이 적어지고 큰 판상들이 맞닿아 있는 것을 확인할 수 있다. 나노 clay의 크기가 크기 때문에 한 층에서 다른 층으로 뺀 형태로 인해 촘촘하게 맞물릴 수 있다. [37]

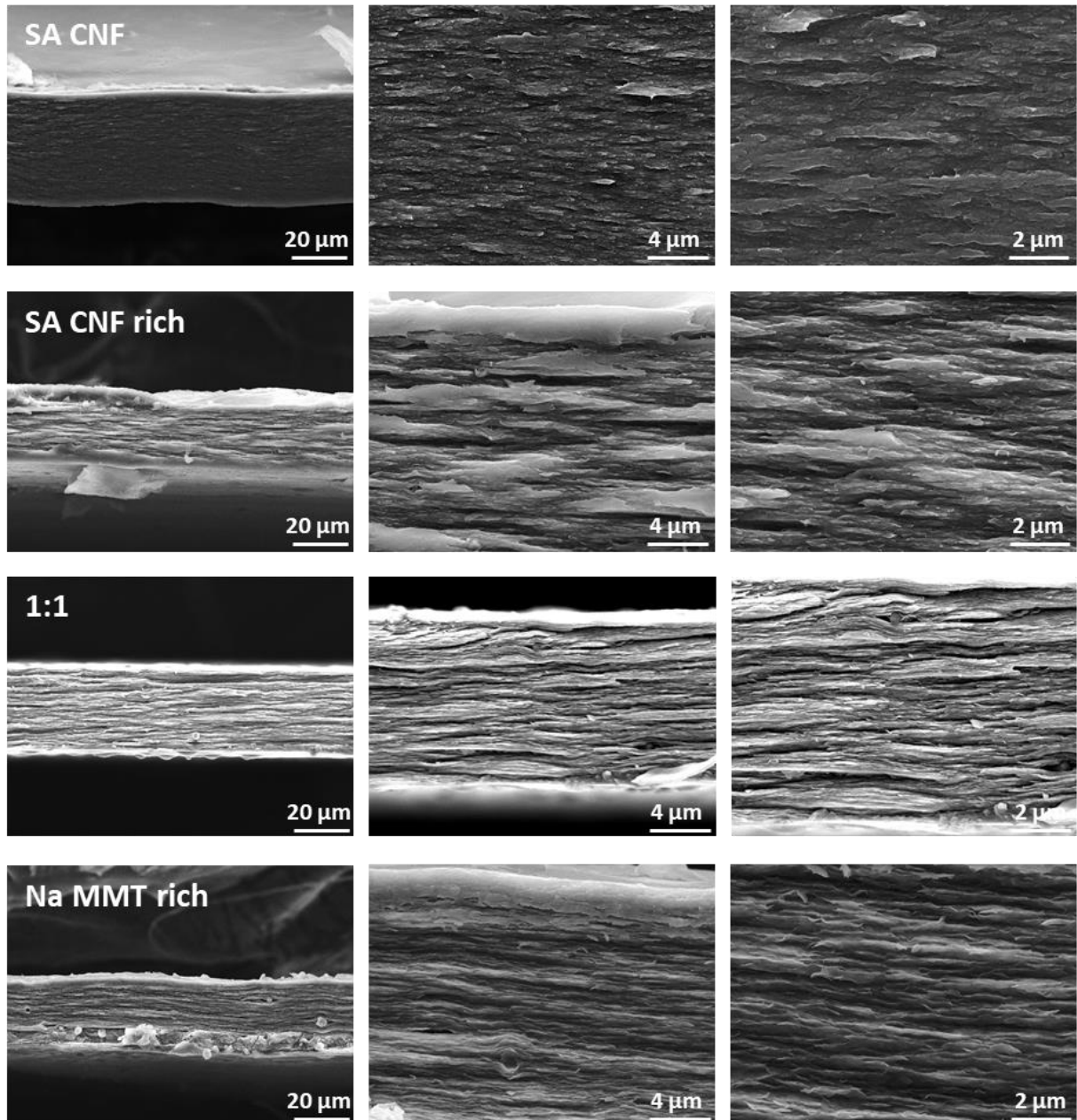


그림 4-9 SA CNF 와 비울 별 Nacre 모방 복합체 단면 SEM 이미지

4.2.2 Energy Dispersion X-ray Spectroscopy (EDS)

고분자 매트릭스인 SA CNF와 세라믹 강화제인 Na MMT의 균일한 분포를 알아보기 위해 EDS를 통해 매핑하여 원소들의 분포를 분석하였다. 그림 4-10에서 nacre 모방 복합체의 비율 별 매핑 이미지와 원소 스펙트럼을 각각 나타냈다. 나타낸 이미지는 SA CNF에 존재하는 탄소 (C) 원소를 빨간색으로 표시하였고 Na MMT에서 존재하는 실리콘 (Si) 원소를 주황색으로 매핑했다. 두 가지 재료에서 모두 존재하는 원소인 산소 (O) 원소를 녹색으로 나타냈다. 비율 별로 매핑 이미지를 확인해 보면 SA CNF의 비율이 적어질수록 산소를 나타내는 빨간색 이미지를 확인하여 빨간색이 적어지는 것이 확연하게 나타난다. 또한 구성 원소를 나타내는 스펙트럼을 비교해 보면 탄소 원소의 비율이 점점 낮아지는 것을 확인할 수 있다. 모든 비율에서 원소들이 균일하게 분포되어 있다는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 HCC 방식으로 제작한 Nacre 모방 복합체 필름은 자가 조립되어 균일한 층상 구조를 나타낸다는 것을 알 수 있다.[40]

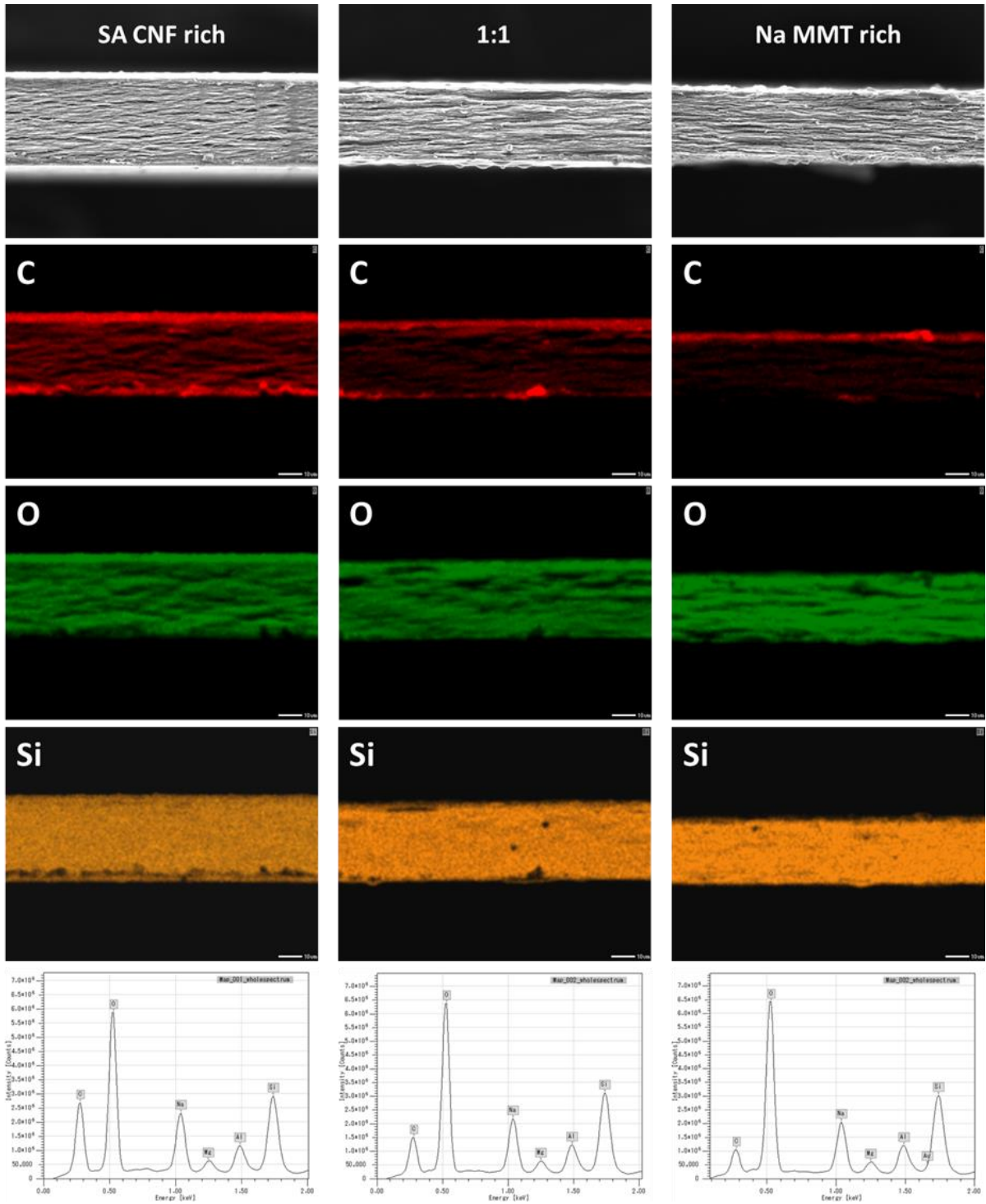


그림 4-10 Nacre 모방 복합체 비율 별 EDS mapping 이미지와 원소 스펙트럼

4.2.3 X-ray diffraction (XRD)

Na MMT 나노 시트의 배향 수준은 형성된 복합체의 중요한 요소이며 이는 XRD 로 분석하였다. 그림 4-12 에 따른 XRD 피크를 통해 Na MMT 의 비율이 1:1 이상인 경우 나노 시트가 잘 배향되었다고 생각된다. 패턴에서는 명백한 경향이 나타난다. Na MMT 의 비율이 증가함에 따라 층간 거리가 감소하였다. 층간 거리는 표 4-4 에 계산하여 나타냈다. SA CNF rich, 1:1, Na MMT rich, Na MMT 의 2θ 피크는 각각 3.47° , 4.12° , 5.3° , 6.43° 이며 이 피크는 (001) 결정면을 나타낸다. 이로부터 계산한 층간 거리는 2.72 nm, 2.34 nm, 1.88 nm, 1.37 nm 로 Na MMT 의 양이 증가할수록 작아진다. 이는 간단하게 말해서 Na MMT 나노 시트 내의 SA CNF 의 양이 감소했기 때문에 이에 방해받지 않고 나노 시트가 충분히 배열될 수 있었다. XRD 의 그래프는 곡률이 적고 매끈한 그래프를 형성하였지만 SEM 과 EDS 에서 관찰할 수 있듯이 SA CNF rich 복합체의 경우에는 나노 시트 사이에 많은 SA CNF 가 존재하는 것이 분석되었으므로 층간 거리도 비교적 넓었다. 1:1 과 Na MMT rich 복합체는 비교적 좁은 층간 거리를 가지며 충분히 배열되었다고 할 수 있다. 단순한 HCC 공정을 통한 필름 제작으로도 정렬된 Nacre 모방 복합체를 제작할 수 있다는 것을 확인하였다. [26]

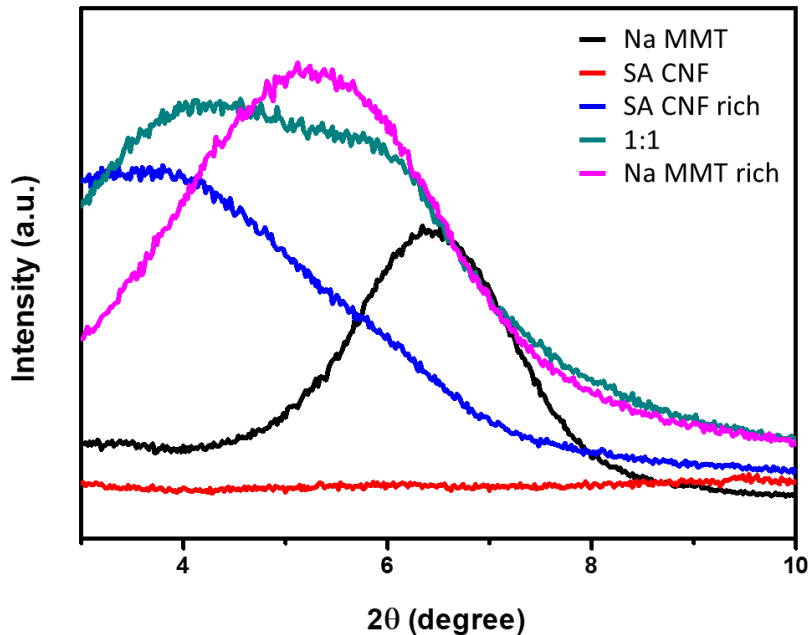


그림 4-11 Nacre 모방 복합체 비율 별 XRD 패턴

표 4-4 XRD 에서 시트 간 (001) 반사에 대해 인덱싱 된 2 θ 각도의 값, 분석 및 브래그 법칙에 의해 계산된 면간 간격.

	SA CNF rich	1:1	Na MMT rich	Na MMT
2θ(degrees)	3.47	4.12	5.3	6.43
Plane (hkl)	(001)	(001)	(001)	(001)
The wavelength of X-ray beam, λ	1.54			
Interlater distance, d_{001} (nm)	2.72	2.34	1.88	1.37

4.2.4 Fourier transfer infrared spectroscopy (FT-IR)

SA CNF 와 Na MMT 사이의 분자 상호작용을 분석하기 위해서 FT-IR 로 분석하였다. 그림 4-13 은 SA CNF 와 Na MMT 의 비율 별 복합체와 SA CNF, Na MMT 의 FT-IR 스펙트럼을 보여준다. Na MMT 에서 나타나는 3610 cm^{-1} 피크는 MMT 의 수소결합에 해당하고 3330 cm^{-1} 피크는 셀룰로오스 (SA CNF)의 수소 결합에 해당한다. 피크의 강도는 고밀도의 hydroxyl 그룹으로 인해 SA CNF 의 수소결합이 강하게 나타난다. 그러나 Na MMT 의 비율이 높아지면서 SA CNF 의 수소결합의 피크가 감소하므로 수소결합이 약해지고 피크가 약간 높은 frequency 값으로 이동한다. 이는 SA CNF 비율의 감소 때문이지만 SA CNF 의 섬유간 수소결합이 Na MMT 나노 시트에 의해 영향을 받는다는 것을 나타낸다. 이는 SA CNF 가 Na MMT 나노 시트에 흡착되어 섬유 간 수소결합의 정도가 감소된다고 선행연구에서 제안한다. 또한 Al-O-C 의 진동에 해당하는 843 cm^{-1} 에서 매우 약한 피크가 관찰된다. Na MMT 나노시트의 표면에 있는 Al 과 상호작용하는 SA CNF 의 hydroxyl

그림을 통한 Al-SA CNF 의 결합 형성을 나타낸다. 피트가 존재하지만 이는 강한 상호 작용으로 해석할 수는 없다.[25]

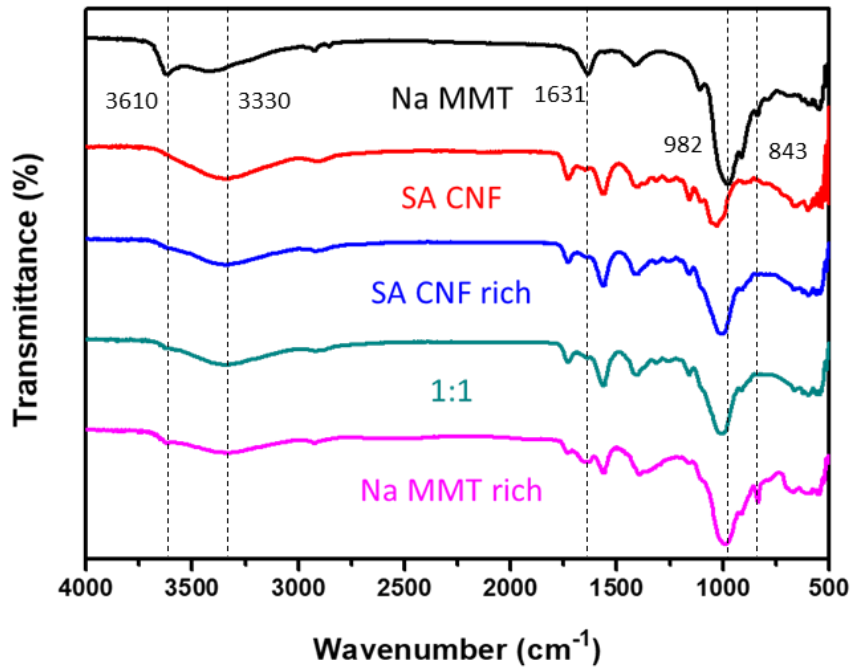


그림 4-13 SA CNF, Na MMT, Nacre 모방 복합체 비율 별 FT-IR 스펙트럼

표 4-5 FT-IR 피크의 구조

	Wavenumber (cm ⁻¹)	
MMT	3610	Hydrogen bonding
	1631	H-OH bending
	982	Si-O-Si stretching
	843	Vibration of Al-O-C
SA CNF	3330	Hydrogen bonding

4.2.5 UV Visible (UV-Vis)

HCC 방식으로 제작한 SA CNF 와 Nacre 모방 복합체의 광 투과도를 알아보기 위해 UV-vis 장비를 분석하였다. 기존의 SA CNF 필름은 550nm 파장에서 88.6 %의 높은 투과도를 가진다. SA CNF의 양이 많은 (Na MMT:SA CNF = 1:2) 복합체의 투과도는 SA 와 거의 비슷한 투과도를 가진다. 반면 비율이 1:1로 동일한 비율로 섞이면 거의 약간 낮아진 83.4 %의 광 투과도를 나타낸다. 또한 Na MMT의 양이 많은 (Na MMT:SA CNF = 2:1) 복합체는 더 낮아진 광 투과도를 가진다. Na MMT의 비율이 높아질수록 복합체 필름의 광 투과도는 낮아진다. 이러한 MMT의 낮은 광 투과도는 Na MMT의 자연으로부터의 기원과 관련이 있으며 일부 오염 물질이 포함되어 있어 약간의 황색을 띄는 나노 복합물을 형성한다. 이러한 Na MMT의 문제점을 극복하기 위해서는 투명한 고분자와 복합화를 통해 극복할 수 있지만 우수한 기계적 특성을 위해서는 특성을 위해서는 Na MMT의 사용이 요구되므로 제한적이다.

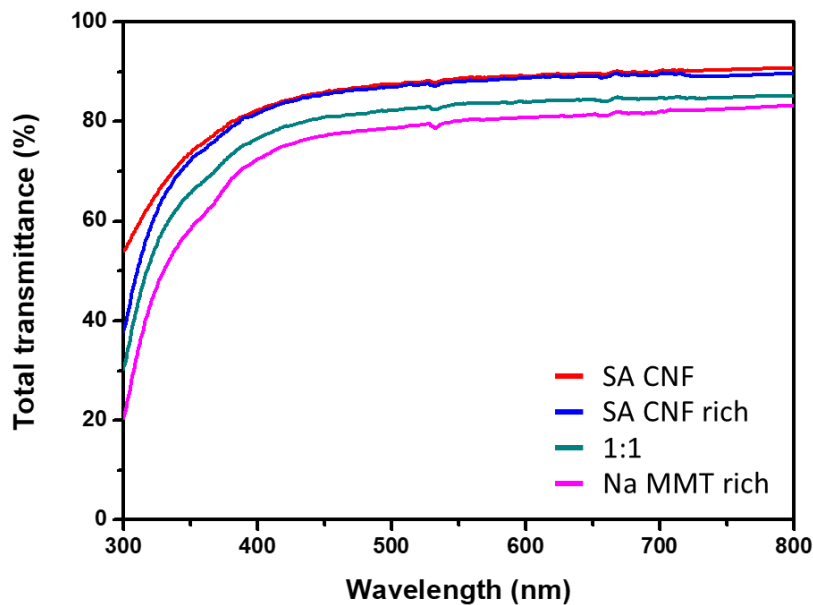


그림 4-12 Nacre 모방 복합체 비율 별 total transmittance

4.2.6 Tensile test

Na MMT 필름은 매우 잘 부서지기 때문에 많은 응용분야에서 방해가 된다. 또한 Na MMT 함량이 어느 정도 이상이 되면 복합체는 매우 취성이 된다. 그러나 적당한 비율의 Nacre 모방 복합 필름은 SA CNF 로 인해 연성거동을 일으킬 수 있다. SA CNF 필름은 약 150 MPa 의 인장강도와 13.5 %의 strain 을 가지는 비교적 강한 강도를 가지는 재료이다. 따라서, SA CNF 와 Na MMT 복합체를 위한 섬유 재료의 본질적인 강함을 이용하여 강한 매트릭스 재료를 제공할 것으로 예상하였다. 그림 4-14 에서는 Nacre 모방 복합체의 비율 별 응력-변형률 곡선이 나타나 있다. 높은 Na MMT 함량에도 6-8% 범위의 변형률과 비선형 곡선 형태의 연성을 나타낸다. 이 그래프로 봤을 때 SA CNF 와 Na MMT 가 동일한 비율로 존재하는 경우 최상의 조합이라고 할 수 있다. 1:1 의 비율에 경우 SA CNF 와 층상 Na MMT 나노 시트 사이의 분자 상호작용이 SA CNF 매트릭스로부터 Na MMT 혈소판으로의 효과적인 부하전달을 위해 충분하다고 판단된다. 기존의 SA CNF 의 강도 150MPa 에 비해 277MPa 의 높은 강도를 가지는 복합체를 형성할 수 있었다. Nacre 모방 복합체의 강도는 천연 Nacre 와 비교했을 때 2 배 장도 높은 값을 가진다. 앞선 분석을 통해 MMT 나노 시트와 SA CNF 의 균일한 분산을 통해 높은 강도를 가지며 연성인 SA CNF 를 통해 비교적 높은 변형률을 가지는 연성 거동을 한다. [21, 42]

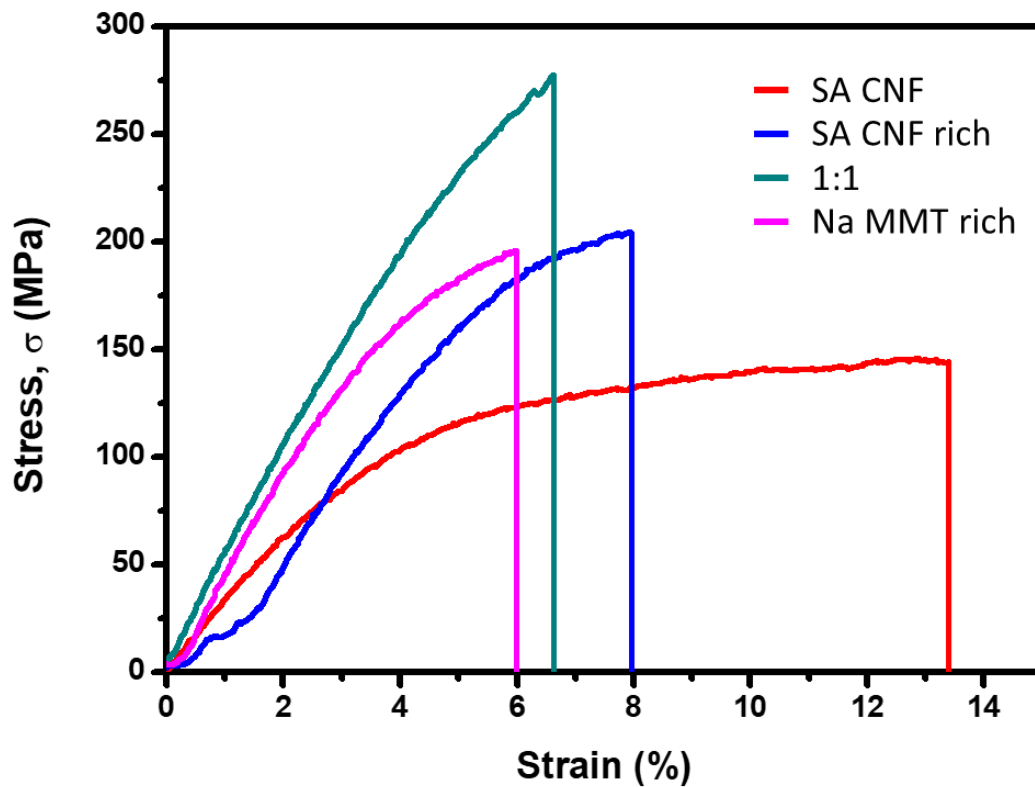


그림 4-14 SA CNF 및 Nacre 모방 복합체 비율 별 tensile test

표 4-6 SA CNF 및 비율 별 Nacre 모방 복합체의 Mechanical properties

	SA CNF	SA CNF rich	1:1	Na MMT rich
Young's modulus (MPa)	3906	4895	6370	5872
Tensile strength (MPa)	146	204	277	195
Strain (%)	13.2	7.9	6.7	6.1

4.2.7 Thermogravimetric analysis (TGA)

SA CNF 및 Nacre 모방 복합체의 열안정성은 TGA 에 의해 분석되었다, 그림 4-15 에 SA CNF 와 비율 별 복합체의 온도에 따른 중량을 나타냈다. SA CNF 와 Na MMT 를 복합화 하는 경우 고분자의 열안정성이 향상되는 것을 확인할 수 있다. SA CNF 의 경우 2 개의 분해 단계가 있으며 이는 230-300 °C에서 열분해와 350-500 °C에서의 탄화로 나눌 수 있다. 두 단계의 분해율은 SA CNF 의 함량이 높을수록 증가하고 높은 무기물의 함량은 명백하게 열안정성에 유익하다는 것을 알 수 있다. 세라믹의 함량이 높아져도 충분한 유연성 및 기계적 강도를 가지므로 일반적인 나노 종이와 유사하다. TGA 곡선에 따르면 Nacre 복합체의 분해 속도가 SA CNF 필름에 비해 훨씬 느리다는 것을 입증한다. 또한 이는 열방출이 매우 느려서 SA CNF 의 연소를 방지할 수 있다. Na MMT 는 무기질이며 이는 산소의 이동 분해산물의 확산을 방해하여 연소에 대한 물질의 저항성을 향상시킨다.[25]

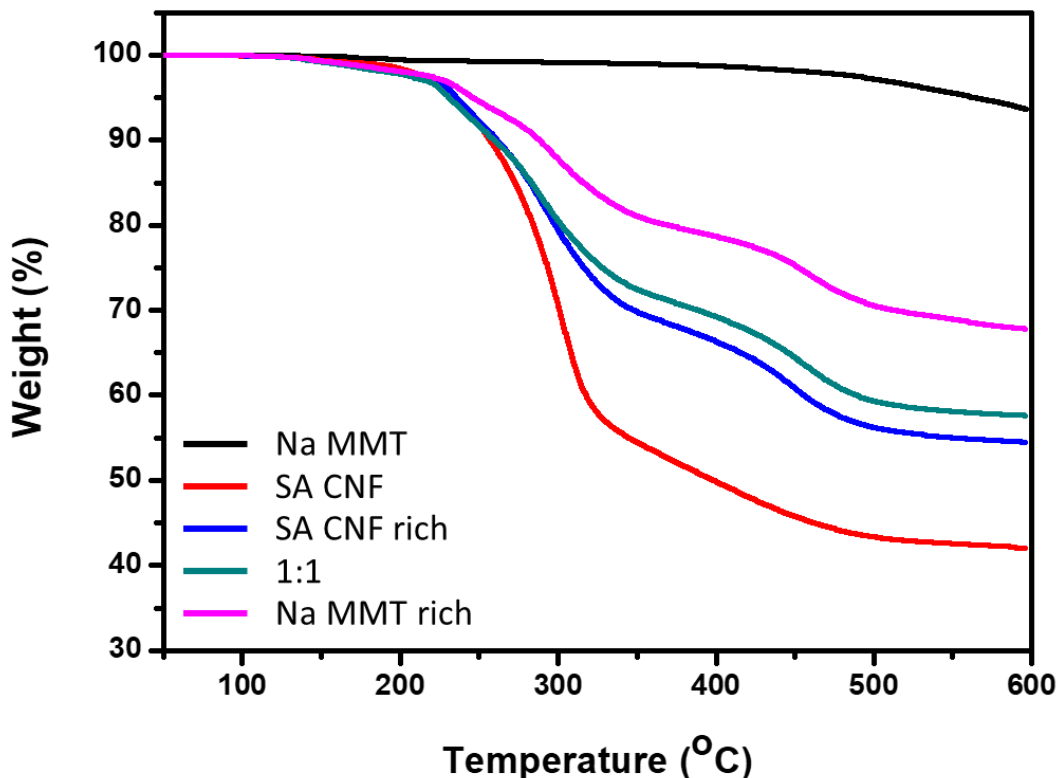


그림 4-15 SA CNF 및 Nacre 모방 복합체 비율 별 TGA 곡선

4.2.8 Flame retardant

고밀도로 충전된 나노 시트의 수백 층이 우수한 가스 차단 특성을 가지기 때문에 이러한 구조는 열 및 산소 전달을 상당히 낮출 수 있고 따라서 난연에도 효과적이다. 가연성 고분자인 셀룰로오스로 만든 순수한 SA CNF 필름은 점화 시 매우 빠르게 연소되어 그림 4-16 a 처럼 형태를 유지하지 못하였다. 그러나 Nacre 모방 복합체의 경우 모든 비율에서 난연 특성을 나타낸다. 복합체 점화 시 우선 Na MMT 나노 시트 사이에 존재하는 SA CNF 로 인해 재료가 먼저 매우 짧게 연소되지만 바로 불꽃이 수축되면서 즉시 자체 소화된다. SA CNF 가 제거된 후 시편은 더 이상 불꽃이 나타나지 않으며 매우 높은 온도의 화염에도 장시간 노출 시 비활성 상태를 유지한다. 또한 복합체는 불꽃에 장시간 반복 노출되어도 모양이 변하지 않고 유지된다. 100s 노출 후에도 복합체는 형태를 그대로 유지하는 것을 확인할 수 있었다. [37, 40, 43]

가연성 시험 후의 복합체 필름 단면을 SEM 으로 관찰하였다. Na MMT 나노 시트가 가연성 시험 후에 밀접하게 패킹된 채로 남아 있음을 보여준다. 그러나 층간 거리는 더 커졌는데 이것은 Na MMT 층 내의 SA CNF 의 분해에 의한 것이며 약간의 층층 팽창을 초래하여 난연성을 향상시킨다. 수백층의 Na MMT 로 구성된 밀도 높은 구조는 뛰어난 난연 특성의 원인이다. 또한 복합체의 가연성 시험 전후의 성분차이를 분석하기 위해 EDS 를 이용하였다. 연소 전에는 비교적 높은 비율로 탄소 원소가 존재하였지만 연소 후에는 탄소 원자의 비율이 매우 줄어든 것을 확인할 수 있다. 이는 연소 시에 탄소를 가지고 있는 고분자인 SA CNF 가 분해되었다는 것을 의미하며 연소 후에는 거의 제거되었다는 것을 의미한다.

이러한 복합 필름은 간단한 HCC 방식으로 제조할 수 있으며 이는 내열성 세라믹과 유사한 효율적인 열 및 화염 보호막 역할을 한다. 이 재료는 간단하게 제조할 수 있으며 운송, 건축 및 단열재에 매우 유용하다.

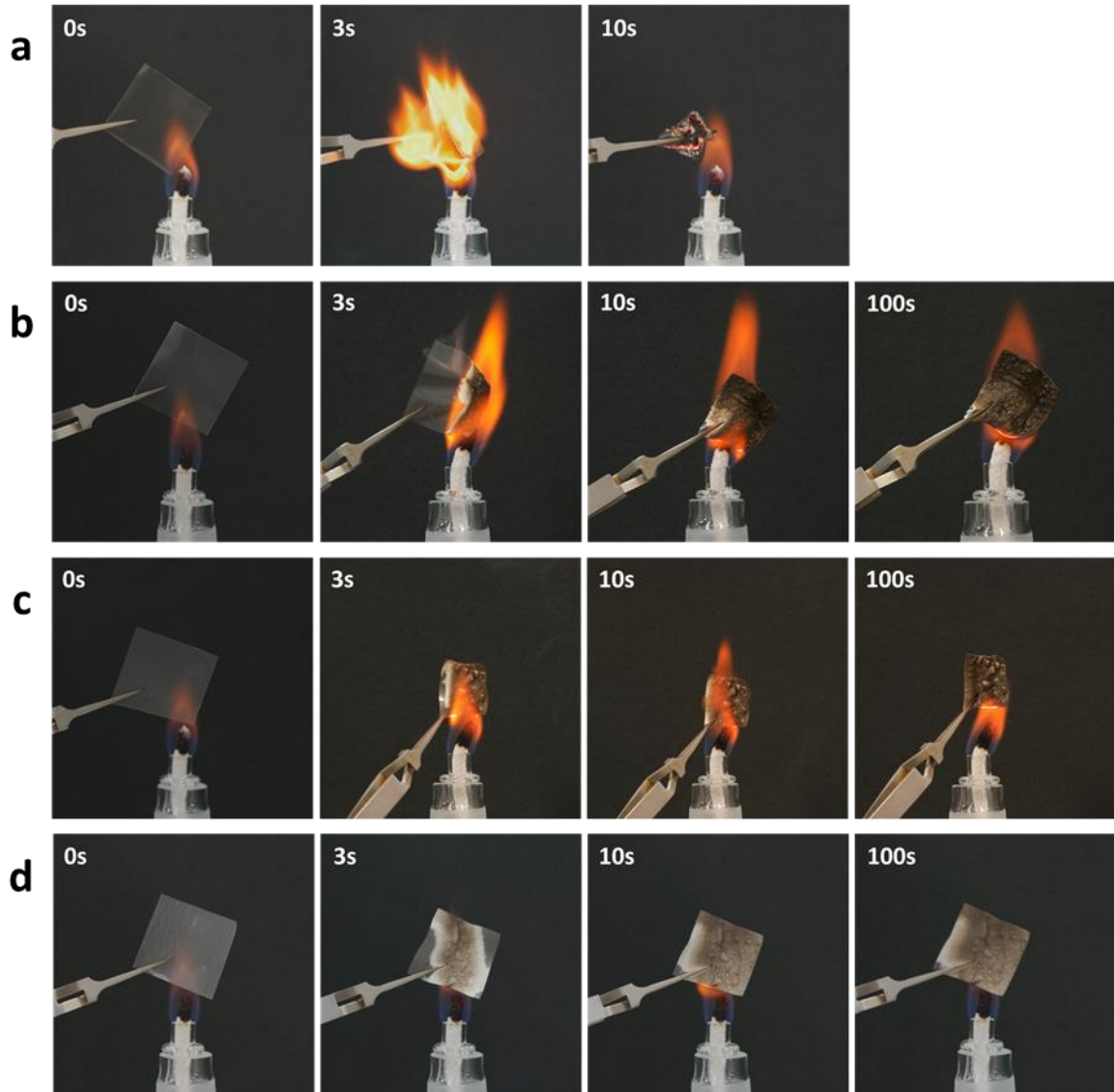


그림 4-16 (a) SA CNF 및 Nacre 모방 복합체(b) SA CNF rich, (c) 1:1, (d) Na MMT rich 의 난연성

test

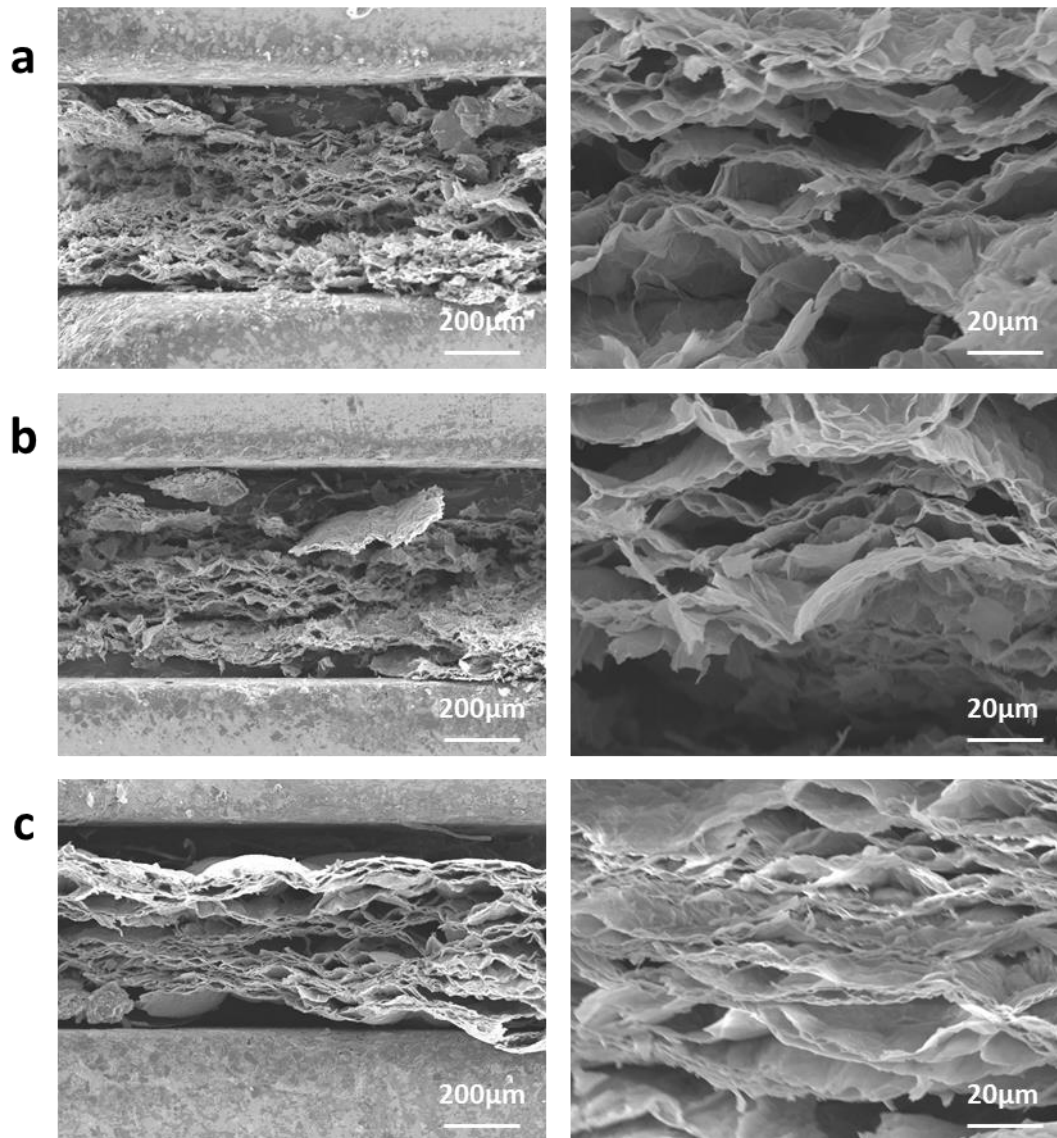


그림 4-17 난연성 test 후의 복합체 필름 (a) SA/CNF rich, (b) 1:1, (c) Na/MMT rich 단면 SEM 이미지

연소 전

연소 후

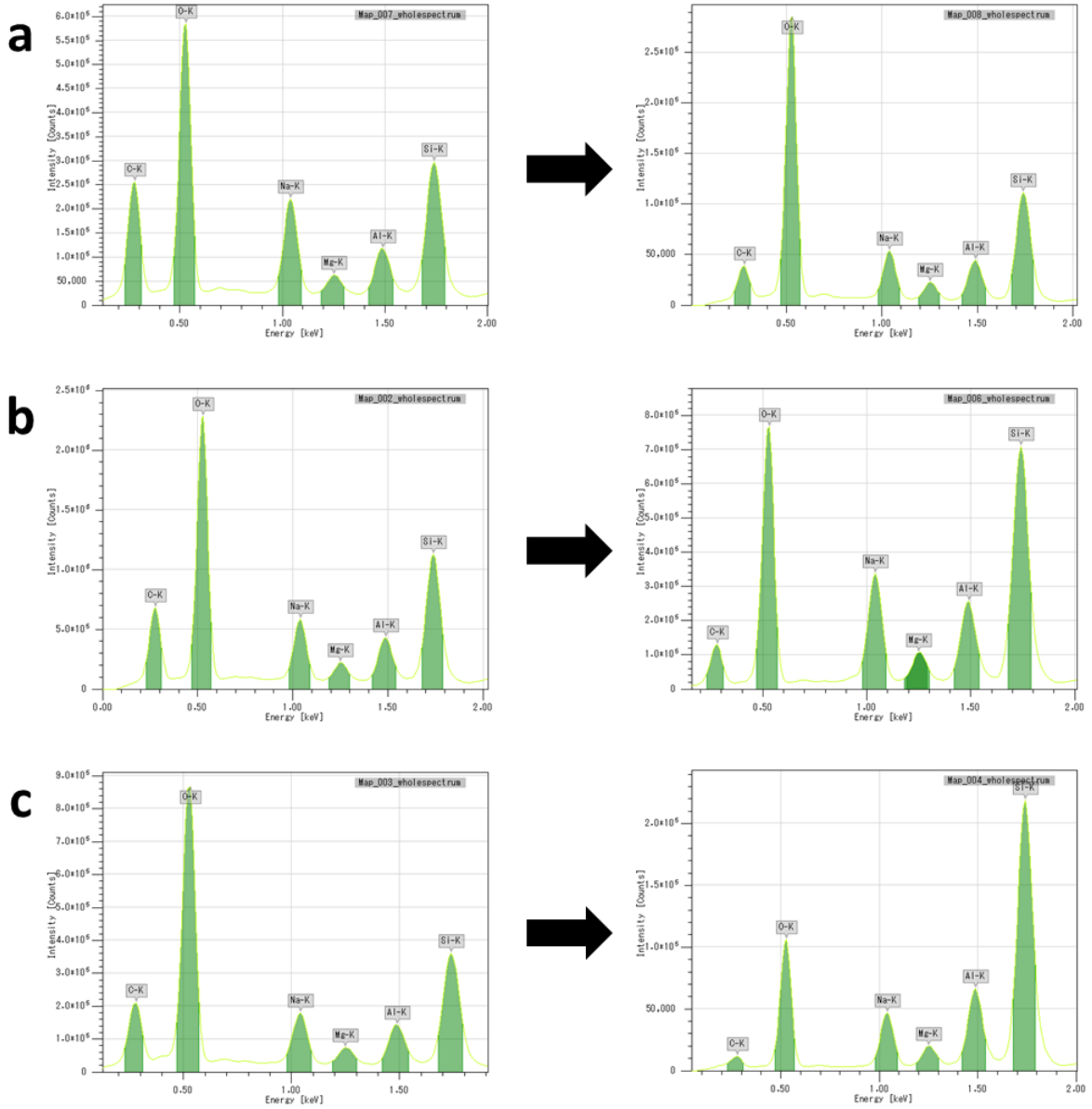


그림 4-18 난연성 test 전후의 복합체 필름 (a) SA CNF rich, (b) 1:1, (c) Na MMT rich EDS 성분

분석

5. 결론

1. 본 연구에서는 지구상에서 두번째로 많이 존재하는 천연 고분자인 키틴과 절지 동물의 큐티클에서 발견되는 구조적 성분에 의해 영감을 받은 키틴-실크 복합체 필름을 수평형 원심 캐스팅 방식을 이용하여 제작하였다.
2. 키틴 및 키틴-실크 용액을 단일용액공정(HFIP)으로 제작한 후 필름으로 제작하여 10 inch의 크기를 가지는 대면적의 투명한 복합체 필름을 제작에 성공하였다.
3. 키틴 및 키틴-실크 복합체 필름의 표면 AFM을 통해 관찰하였고 FT-IR, XRD 분석을 통해 키틴 및 실크 피브로인의 구조에 대해 분석하였으며 메탄올에 의한 구조변이를 확인할 수 있었다.
4. 키틴 및 키틴-실크의 다양한 특성 평가를 진행하였는데 HCC 방식으로 제작한 필름의 투과도를 UV-vis을 통해 측정하였으며 여전히 높은 투과도를 가진다는 것을 확인하였고, TGA를 통해 열안정성, TMA를 통해 열기계적 안정성을 확인하였다.
5. 본 연구에서는 Nacre의 높은 강도를 가지는 구조에서 영감을 받아 이 구조를 모방한 복합체를 수평형 원심 캐스팅 방식을 이용하여 제작하였다. 고분자 기재로 SA CNF를 사용하였고 세라믹 필러로 Na MMT 나노 시트를 사용하여 층상구조를 가지는 대면적의 균일한 복합체를 제작하였다.
6. Nacre 모방 복합체의 층상구조와 균일함을 파악하기 위해 SEM, EDS를 분석하였고 층간 거리를 분석하기 위해 XRD를 측정하여 (001)면의 피크를 확인하였다. UV-Vis을 통해 측정된 투과도는 Na MMT의 비율이 높아짐에 따라 낮아지는 것을 확인할 수 있었다.
7. Nacre 모방 복합체의 가장 중요한 기계적 물성을 측정하기 위해 Tensile test를 진행하였다. 연성인 재료 SA CNF와 Na MMT를 복합화 하는 경우 1:1의 비율에서 가장 높은 인장강도를 나타내었다.

8. Nacre 모방 복합체의 열안정성 증가를 TGA 분석을 통해 확인하였으며 뛰어난 난연 특성을 가지고 있다는 것을 난연성 test 를 통해 확인하였으며 이는 운송, 건축 및 단열재에 유용하게 사용될 수 있다.

6. 참고 문헌

1. Tobjork, D. and R. Osterbacka, *Paper electronics*. Adv Mater, 2011. **23**(17): p. 1935-61.
2. Muzzarelli, R.A., et al., *The biocompatibility of dibutyl chitin in the context of wound dressings*. Biomaterials, 2005. **26**(29): p. 5844-54.
3. Kurita, K., *Chitin and chitosan: functional biopolymers from marine crustaceans*. Marine Biotechnology, 2006. **8**(3): p. 203.
4. Ifuku, S. and H. Saimoto, *Chitin nanofibers: preparations, modifications, and applications*. Nanoscale, 2012. **4**(11): p. 3308-3318.
5. Ifuku, S., et al., *Nanofibrillation of dry chitin powder by Star Burst system*. Journal of Nanomaterials, 2012. **2012**.
6. Fan, Y., T. Saito, and A. Isogai, *TEMPO-mediated oxidation of β -chitin to prepare individual nanofibrils*. Carbohydrate Polymers, 2009. **77**(4): p. 832-838.
7. Terbojevich, M., et al., *Solution studies of the chitin-lithium chloride-N, N-dimethylacetamide system*. Carbohydrate Research, 1988. **180**(1): p. 73-86.
8. Hu, X., et al., *Solubility and property of chitin in NaOH/urea aqueous solution*. Carbohydrate Polymers, 2007. **70**(4): p. 451-458.
9. Jin, J., et al., *Chitin nanofiber transparent paper for flexible green electronics*. Advanced Materials, 2016. **28**(26): p. 5169-5175.
10. Hong, M.S., et al., *Biomimetic chitin-silk hybrids: An optically transparent structural platform for wearable devices and advanced electronics*. Advanced Functional Materials, 2018. **28**(24): p. 1705480.
11. Kim, K., et al., *Biodegradable, electro-active chitin nanofiber films for flexible piezoelectric transducers*. Nano Energy, 2018. **48**: p. 275-283.
12. Rinaudo, M., *Chitin and chitosan: properties and applications*. Progress in polymer science, 2006. **31**(7): p. 603-632.
13. Mondal, M., *The silk proteins, sericin and fibroin in silkworm, Bombyx mori Linn., -a review*. Caspian Journal of Environmental Sciences, 2007. **5**(2): p. 63-76.
14. Vepari, C. and D.L. Kaplan, *Silk as a biomaterial*. Progress in polymer science, 2007. **32**(8-9): p. 991-1007.
15. Zhu, B., et al., *Silk fibroin for flexible electronic devices*. Advanced Materials, 2016. **28**(22): p. 4250-4265.
16. Jiang, C., et al., *Mechanical properties of robust ultrathin silk fibroin films*. Advanced functional materials, 2007. **17**(13): p. 2229-2237.
17. Srivastava, C.M., et al., *Flexible silk fibroin films for wound dressing*. Fibers and Polymers, 2015. **16**(5): p. 1020-1030.

18. Jin, J., et al., *A Biomimetic Composite from Solution Self-Assembly of Chitin Nanofibers in a Silk Fibroin Matrix*. *Advanced Materials*, 2013. **25**(32): p. 4482-4487.
19. Lee, H., S.B.A. Hamid, and S. Zain, *Conversion of lignocellulosic biomass to nanocellulose: structure and chemical process*. *The Scientific World Journal*, 2014. **2014**.
20. Sun, J. and B. Bhushan, *Hierarchical structure and mechanical properties of nacre: a review*. *Rsc Advances*, 2012. **2**(20): p. 7617-7632.
21. Pan, Z.Z., et al., *A Nacre-Like Carbon Nanotube Sheet for High Performance Li-Polysulfide Batteries with High Sulfur Loading*. *Advanced Science*, 2018. **5**(6): p. 1800384.
22. Wang, J., et al., *Understanding the relationship of performance with nanofiller content in the biomimetic layered nanocomposites*. *Nanoscale*, 2013. **5**(14): p. 6356-6362.
23. Tang, Z., et al., *Nanostructured artificial nacre*. *Nature materials*, 2003. **2**(6): p. 413.
24. Podsiadlo, P., et al., *Counterintuitive effect of molecular strength and role of molecular rigidity on mechanical properties of layer-by-layer assembled nanocomposites*. *Nano letters*, 2007. **7**(5): p. 1224-1231.
25. Liu, A., et al., *Clay nanopaper with tough cellulose nanofiber matrix for fire retardancy and gas barrier functions*. *Biomacromolecules*, 2011. **12**(3): p. 633-641.
26. Ding, F., et al., *Biomimetic nanocoatings with exceptional mechanical, barrier, and flame-retardant properties from large-scale one-step coassembly*. *Science advances*, 2017. **3**(7): p. e1701212.
27. Podsiadlo, P., et al., *Ultrastrong and stiff layered polymer nanocomposites*. *Science*, 2007. **318**(5847): p. 80-83.
28. Zhou, Y., et al., *Strategic Design of Clay-Based Multifunctional Materials: From Natural Minerals to Nanostructured Membranes*. *Advanced Functional Materials*, 2019. **29**(16): p. 1807611.
29. Guo, F., et al., *A review of the synthesis and applications of polymer–nanoclay composites*. *Applied Sciences*, 2018. **8**(9): p. 1696.
30. Giannelis, E.P., *Polymer layered silicate nanocomposites*. *Advanced materials*, 1996. **8**(1): p. 29-35.
31. Yusoh, K., S.V. Kumaran, and F.S. Ismail. *Surface Modification of Nanoclay for the Synthesis of Polycaprolactone (PCL)–Clay Nanocomposite*. in *MATEC Web of Conferences*. 2018. EDP Sciences.
32. Irshidat, M.R. and M.H. Al-Saleh, *Thermal performance and fire resistance of nanoclay modified cementitious materials*. *Construction and Building Materials*, 2018. **159**: p. 213-219.
33. Choudalakis, G. and A. Gotsis, *Permeability of polymer/clay nanocomposites: a review*. *European polymer journal*, 2009. **45**(4): p. 967-984.
34. Motawie, A., et al., *Physico-chemical characteristics of nano-organo bentonite prepared using different organo-modifiers*. *Egyptian Journal of Petroleum*, 2014. **23**(3): p. 331-338.

35. Coleman, J.N., et al., *Two-dimensional nanosheets produced by liquid exfoliation of layered materials*. Science, 2011. **331**(6017): p. 568-71.
36. Podsiadlo, P., et al., *Ultrastrong and stiff layered polymer nanocomposites*. Science, 2007. **318**(5847): p. 80-3.
37. Das, P., et al., *Facile access to large-scale, self-assembled, nacre-inspired, high-performance materials with tunable nanoscale periodicities*. ACS applied materials & interfaces, 2013. **5**(9): p. 3738-3747.
38. Kovacs, J.R., C. Liu, and P.T. Hammond, *Spray layer-by-layer assembled clay composite thin films as selective layers in reverse osmosis membranes*. ACS applied materials & interfaces, 2015. **7**(24): p. 13375-13383.
39. Cheng, H., et al., *Electrokinetic Energy Conversion in Self-Assembled 2D Nanofluidic Channels with Janus Nanobuilding Blocks*. Advanced Materials, 2017. **29**(23): p. 1700177.
40. Walther, A., et al., *Large-area, lightweight and thick biomimetic composites with superior material properties via fast, economic, and green pathways*. Nano letters, 2010. **10**(8): p. 2742-2748.
41. Rockwood, D.N., et al., *Materials fabrication from Bombyx mori silk fibroin*. Nature protocols, 2011. **6**(10): p. 1612.
42. Wang, J., et al., *Synergistic toughening of bioinspired poly (vinyl alcohol)–clay–nanofibrillar cellulose artificial nacre*. ACS nano, 2014. **8**(3): p. 2739-2745.
43. Chen, S.-M., et al., *Superior Biomimetic Nacreous Bulk Nanocomposites by a Multiscale Soft-Rigid Dual-Network Interfacial Design Strategy*. Matter, 2019. **1**(2): p. 412-427.

7. Abstract

Recently, environmental problems due to synthetic polymers are on the rise, and attention is being focused on natural polymers. However, natural polymers have lower mechanical and thermal properties than conventional synthetic polymers. In order to make up for this weakness, research on natural polymer composites is being actively conducted. Conventional methods of manufacturing natural polymer composites include casting, dip coating, spray coating, spin coating, vacuum filtration, and doctor blading. There is also a vertical centrifugal casting method that has recently emerged as a new manufacturing method. However, in order to increase the usability, it is essential to produce a film having a large area. Therefore, in this study, a variety of natural polymer composites were prepared by introducing a new method, horizontal centrifugal casting (HCC), to produce a large-area film. In this system, the polymer solution is poured into a cylindrical mold and the mold is rotated at a constant speed with its rotor axis being horizontal. We fabricated chitin and chitin-silk composite films and nacre mimetic composite films using the HCC method. A transparent and flexible large-area chitin film was prepared, and a large-area composite film containing chitin nanofibers in a silk fibroin matrix was fabricated by mimicking an arthropod cuticle. In addition, a composite was fabricated by mimicking the structure of nacre, which has a high strength among natural structural materials. The nacre structure consists of a polymer matrix and a 2D inorganic material. We use cellulose modified by succinic anhydride (SA CNF) as the polymer matrix and exfoliated clay nanosheet (Na MMT) as the 2D inorganic reinforcement. The properties of the fabricated large area nacre mimic composite film were analyzed.

Key word : Large-area film, Horizontal centrifugal casting, Chitin, Chitin-Silk composite, Nacre mimetic composite