



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

숙신산 무수물로 개질된 셀룰로오스  
나노섬유 제작 및 응용

Fabrication and application of cellulose nanofibers  
modified with succinic anhydride

울산대학교 대학원

첨단소재공학과

최 병 옥

숙신산 무수물로 개질된 셀룰로오스  
나노섬유 제작 및 응용

지도교수 진 정 호

이 논문을 공학석사학위 논문으로 제출함

2019년 2월

울산대학교 대학원

첨단소재공학과

최 병 욱

최병욱의 공학석사학위 논문을 인준함

심사위원장 신 건 철 (인)

심사위원 진 정 호 (인)

심사위원 전 은 채 (인)

울산대학교 대학원

2019년 2월

## 국문

근래 환경오염과 건강에 대해 관심이 커지면서 환경친화적이고 생체친화적인 물질의 연구가 활발히 진행되고 있다. 현재 널리 사용되고 있는 석유 기반 합성고분자가 가지고 있는 특징 중 하나는 화학적 비활성이다. 이러한 특성 때문에 합성고분자는 분해성이 없어 처리가 곤란하여 환경오염의 주범이 되고 있다. 본 연구에서는 지구상에서 가장 풍부한 천연고분자인 셀룰로오스를 이용하여 연구를 진행하였다. 셀룰로오스는 매우 풍부한 양, 우수한 기계적 특성, 생체적합성, 생분해성, 무독성 등 매우 많은 장점을 가지고 있음에도 불구하고 물에 녹지 않는 특성과 단단한 분자결합을 끊기 어려워 실생활에 많이 사용되지 않고 있다. 많은 연구에서 셀룰로오스를 물에 분산시키고, 분자결합을 끊기 위해 NaOH/Urea, TEMPO, LiCl/DMAc 등 이온성 용매 혹은 유기용매를 이용하여 화학적 처리를 하였다. 본 연구에서는 셀룰로오스의 장점들은 살리고 단점을 극복하기 위해 숙신산 무수물(Succinic anhydride)을 이용하여 셀룰로오스 분자에 있는 수산기(-OH)를 친수성인 카르복실기(-COOH)로 표면개질 하였다. 직경이 마이크로 단위의 숙신산 무수물 표면개질 셀룰로오스(SA CNF)를 나노 섬유화 하기 위해 수중대향충돌 방식(Aqueous Counter Collision, ACC)을 이용하였다. 수중대향충돌 방식은 물에 분산시킨 SA CNF 를 강한 압력으로 분출하여 충돌시키고 그 충돌에너지로 인해 셀룰로오스 간의 수소 결합이 끊겨 나노 섬유화를 시킨다. SA CNF 를 물에 분산시켜 나노 섬유화를 하였기 때문에 잔여 화학물질이 생기지 않으며, 복잡한 공정 없이 나노 섬유화가 가능하고 한번에 많은 양을 만들 수 있다. 수중대향충돌의 변수는 분사압력, 노즐의 직경,

패스휫수가 있는데, 본 연구에서는 분사압력과 노즐의 직경은 고정하고 패스휫수를 변수로 두고 나노 섬유화 정도를 관찰하였다. 나노 섬유화된 SA CNF 분산액을 이용하여 PET 기판에 코팅하여 투명한 패키징용 필름을 제작하고, 투명한 패키징용 필름의 산소차단성을 측정하여 패키징용 필름에 적합성을 증명하였다.

핵심 낱말 : 셀룰로오스 나노섬유, 숙신산 무수물, 유체충돌장비, 패키징 필름, 산소 차단성

## 목차

<b>1.서론</b> .....	<b>12</b>
개요.....	12
<b>2. 문헌 조사</b> .....	<b>14</b>
2.1 셀룰로오스.....	14
2.1.1 셀룰로오스 나노 섬유 .....	17
2.1.2 셀룰로오스 나노 크리스탈 .....	20
2.1.3 셀룰로오스 나노 섬유 응용.....	22
2.1.4 셀룰로오스 나노 섬유 분자량 .....	23
2.2 표면 개질 셀룰로오스.....	28
2.2.1 복합체 기반 표면 개질 셀룰로오스 .....	29
2.2.2 나노 섬유화 기반 표면 개질 셀룰로오스 .....	31
2.2.3 표면 개질 셀룰로오스 치환도 .....	33
2.3 셀룰로오스 나노 섬유화.....	35
2.3.1 고압 호머지나이저.....	35
2.3.2 Ultrasonicator .....	37
2.3.3 Starburst.....	38
2.3.4 수중대향충돌(Aqueous Counter Collision).....	39

<b>3. 실험방법</b> .....	41
3.1 시료 및 시약.....	41
3.2 활엽수 표백 크라프트 전처리.....	41
3.3 숙신산 무수물 개질 셀룰로오스 제조.....	43
3.4 숙신산 무수물 개질 셀룰로오스의 나노섬유화.....	45
3.5 숙신산 무수물 개질 셀룰로오스 패키징 필름 제작.....	46
3.6 특성 평가.....	47
3.6.1 숙신산 무수물 개질 셀룰로오스의 형상 분석.....	47
3.6.2 결정 구조 분석.....	47
3.6.3 CP/MAS <sup>13</sup> C NMR(치환도) 분석.....	47
3.6.4 점도평균중합도(Viscosity Average Molecular Weight) 측정.....	47
3.6.5 열적 안정성.....	48
3.6.6 패키징 필름의 형상 분석.....	48
3.6.7 패키징 필름의 산소투과도 분석.....	48
<b>4. 결과 및 고찰</b> .....	49
4.1 숙신산 무수물 개질 셀룰로오스의 형상 및 구조 분석.....	49
4.1.1 숙신산 무수물 개질 셀룰로오스의 나노 섬유화.....	49
4.1.2 숙신산 무수물 개질 셀룰로오스 구조 분석.....	54
4.1.3 숙신산 무수물 개질 셀룰로오스 치환도(Degree of Substitution).....	57



4.2 숙신산 무수물 개질 셀룰로오스 특성 평가 .....	59
4.2.1 숙신산 무수물 개질 셀룰로오스 점도(cP).....	59
4.2.2 숙신산 무수물 개질 셀룰로오스 점도평균분자량(Viscosity Average Molecular Weight)..	60
4.2.3 숙신산 무수물 개질 셀룰로오스 열적 특성.....	64
4.3 숙신산 무수물 개질 셀룰로오스 패키징 필름.....	65
4.3.1 숙신산 무수물 개질 셀룰로오스 패키징 필름 제작 .....	65
4.3.2 숙신산 무수물 개질 셀룰로오스 패키징 필름 산소차단성(OTR).....	70
4.3.3 숙신산 무수물 개질 셀룰로오스 필름 산소차단성(OTR) .....	71
<b>5. 결론 .....</b>	<b>72</b>
<b>6. 참고문헌.....</b>	<b>74</b>
<b>7. Abstract.....</b>	<b>78</b>
<b>연구 경력.....</b>	<b>80</b>

## 그림 목차

<그림 2-1> 셀룰로오스 화학식 구조.....	14
<그림 2-2> 셀룰로오스의 분자 내, 분자간 수소 결합 구조.....	15
<그림 2-3> 셀룰로오스의 나노 섬유화 과정.....	16
<그림 2-4> 셀룰로오스 주제 논문 현황.....	17
<그림 2-5> 셀룰로오스 섬유의 결정질 영역과 비결정질 영역 구조.....	21
<그림 2-6> 셀룰로오스 나노 섬유를 사용한 부식산 정화 필터와 리튬 이온 배터리 양극.....	22
<그림 2-7> 고분자의 수평균분자량, 중량평균분자량, 부피평균분자량 식, 그래프.....	24
<그림 2-8> Ubbelohde 점도계.....	25
<그림 2-9> 카르복시메틸화 셀룰로오스 구조식.....	28
<그림 2-10> 복합체 기반 표면 개질 셀룰로오스 종류.....	29
<그림 2-11> ROP 기반 PCL Grafting 셀룰로오스 반응.....	30
<그림 2-12> Ring 기반 Anhydride 표면 개질 셀룰로오스.....	32
<그림 2-13> 셀룰로오스의 CP/MAS <sup>13</sup> C NMR.....	34
<그림 2-14> 고압호머지나이저와 반응기 원리.....	36
<그림 2-15> Ultrasonicator 구성도.....	37
<그림 2-16> Starburst system 모식도.....	38
<그림 2-17> 수중대향충돌 장비의 구성도.....	40

<그림 2-18> 수중대향충돌 장비 통과 후 대나무 셀룰로오스 현탁액.....	40
<그림 3-1> 활엽수 표백 크라프트 펄프와 미립화 후 펄프.....	42
<그림 3-2> 속신산 무수물 개질 셀룰로오스 제작 실험 방법.....	43
<그림 3-3> 속신산 무수물 개질 종료 후 셀룰로오스.....	44
<그림 3-4> 속신산 무수물 개질 셀룰로오스 세척 과정.....	44
<그림 3-5> PET 기판에 SA CNF 코팅 된 패키징 필름.....	46
<그림 4-1> SA CNF 의 수중대향충돌 방식 패스 횟수에 따른 분산액.....	49
<그림 4-2> SA CNF 의 수중대향충돌 방식 패스 횟수에 따른 SA CNF 의 SEM 이미지.....	50
<그림 4-3> 수중대향충돌 방식 40, 70, 100 패스 SA CNF 의 AFM 이미지.....	51
<그림 4-4> 수중대향충돌 방식 패스 횟수에 따른 SA CNF 분산액 UV-Vis 투과도.....	53
<그림 4-5> SA CNF 구조식.....	54
<그림 4-6> 원재료 Pulp, SA CNF 패스 횟수에 따른 FT-IR 분석.....	55
<그림 4-7> 원재료 Pulp, SA CNF 패스 횟수에 따른 XRD 분석.....	56
<그림 4-8> SA CNF 1, 100 패스의 CP/MAS <sup>13</sup> C NMR 분석.....	58
<그림 4-9> SA CNF 패스 별 환원 점도, 고유 점도의 연장선 접점과 [η] 값.....	62
<그림 4-10> SA CNF 패스 별 Thermogravimetric analysis(TGA) 그래프.....	64
<그림 4-11> 기판의 O <sub>2</sub> 플라즈마 처리.....	65
<그림 4-12> SA CNF 100 패스 용액으로 코팅 된 PET50 패키징 필름.....	67

<그림 4-13> SA CNF 100 패스 용액으로 코팅 된 PET50 패키징 필름 SEM 이미지 .....	68
<그림 4-14> PET50 패키징 필름 UV-VIS 투과도 .....	69
<그림 4-15> PET 기판, SA CNF 패스 별 산소투과도 .....	70
<그림 4-16> 속신산 무수물 개질 셀룰로오스 100 패스 Freestanding Film .....	71

## 표 목차

<표 2-1> 목질 별 셀룰로오스 함량 .....	16
<표 2-2> 셀룰로오스 섬유 별 기계적 특성 .....	16
<표 2-3> GPC 에서 사용되는 용매와 고분자 종류 .....	23
<표 2-4> Mark-Houwink-Sakurada 상수 K와 a 의 전형적인 값 .....	27
<표 4-1> SA CNF 섬유의 직경 .....	52
<표 4-2> 원재료 Pulp, SA CNF 패스횟수에 따른 결정화도 .....	56
<표 4-3> SA CNF 1, 100 패스 치환도 .....	58
<표 4-4> SA CNF 패스 별 점도 .....	59
<표 4-5> SA CNF 용액 별 Ubbelohde 점도계의 통과 시간 .....	60
<표 4-6> SA CNF 의 상대 점도, 비 점도, 환원 점도, 고유 점도 값 .....	61
<표 4-7> SA CNF 의 패스 별 점도평균분자량 .....	63

# 1. 서론

전 세계는 섬유 분야에서 전후 공정을 통틀어서 새로운 소재와 기술을 개발하고자 셀룰로오스 섬유에 대해 많은 연구가 진행되고 관심이 쏠리고 있다. 목재가 풍부한 지역의 해외 연구자들이 목재에서 셀룰로오스를 분리해 냈으므로 셀룰로오스 연구에 속도가 붙었다. 이러한 연구들은 유럽의 경우 이미 10 여년 전부터 진행되어 왔으며, 일본의 경우 또한 7-8 년 전부터 NEDO 를 중심으로 연구소, 대학, 기업 등에서 연구가 시작되어 많은 기술을 가지고 있다. 셀룰로오스를 이용한 시장은 복합체, 종이&보드지, 의료용품, 필터, 전자 재료, 코팅, 에어로겔 등 많은 분야에 연구가 되고 있지만 그 중 복합체와 의료용품, 코팅이 가장 활발히 연구되고 있다.

하지만 셀룰로오스는 물에 녹지 않으며, 셀룰로오스 나노 섬유를 대량 생산하기에 현시점에서는 많은 어려움이 있다. 이러한 단점을 극복하기 위해 NaOH/Urea, LiCl/DMAc 등 유기용매를 이용하여 나노섬유화 하거나 TEMPO 촉매를 이용하여 산화반응을 이용하여 나노섬유화 하였다. NaOH/Urea, LiCl/DMAc 은 셀룰로오스 나노 섬유화 후 NaOH 나 LiCl 를 제거하는 후 공정이 필요하다는 단점이 있고, TEMPO 산화반응은 셀룰로오스 나노 섬유의 종횡비가 짧아져 기계적 강도가 저하된다는 단점이 있다. 기계적인 방법으로 나노 섬유화하는 방법으로는 고압호머지나이저, 마이크로플루다이저, Starburst 등 여러 방법이 있지만 기계적인 방법 단독으로는 셀룰로오스를 나노 섬유화 하는데 한계가 있다. 이러한 셀룰로오스의 단점들을 보완하기 위해서 셀룰로오스에 존재하는 OH 기에 COOH(Carboxyl group)를 치환하여 물에 녹을 수 있게 만들고 수중대향충돌 방식(Aqueous Counter Collision, ACC) 장비를 사용하여 간단하게 많은 양의 셀룰로오스를 나노 섬유화에 성공하였다. 기존에 많이 연구되던 TEMPO 산화방식에 비해 간단하게 대량의 셀룰로오스를 나노 섬유화에 성공하였으며,

셀룰로오스 나노섬유를 이용하여 패키징 필름에 코팅하여 산소차단성의 향상 또한 확인하였다.

## 2. 문헌조사

### 2.1 셀룰로오스

셀룰로오스는 지구상에서 가장 풍부하게 존재하며, glucose 가  $\beta$ -1,4 결합에 의하여 이루어진 고분자 다당류이다. 셀룰로오스는 나무, 면화, 삼 등 많은 식물체에서 발견되는 물질로서 전 세계적으로 많은 연구가 되고 있는 천연 고분자이다.[1, 2]

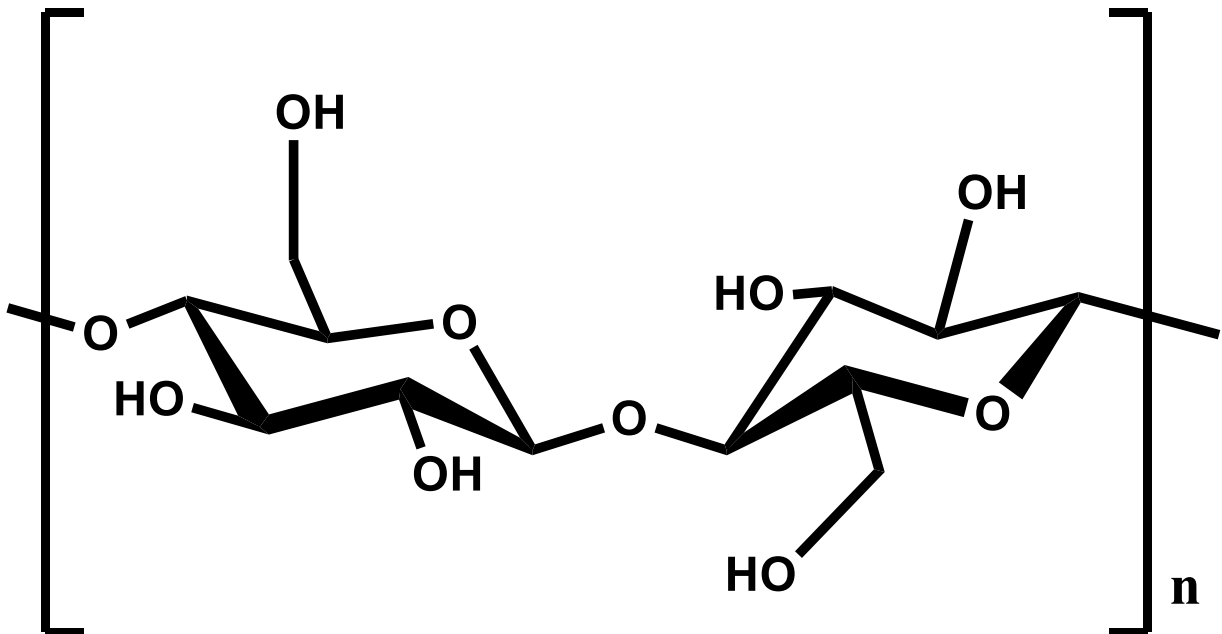
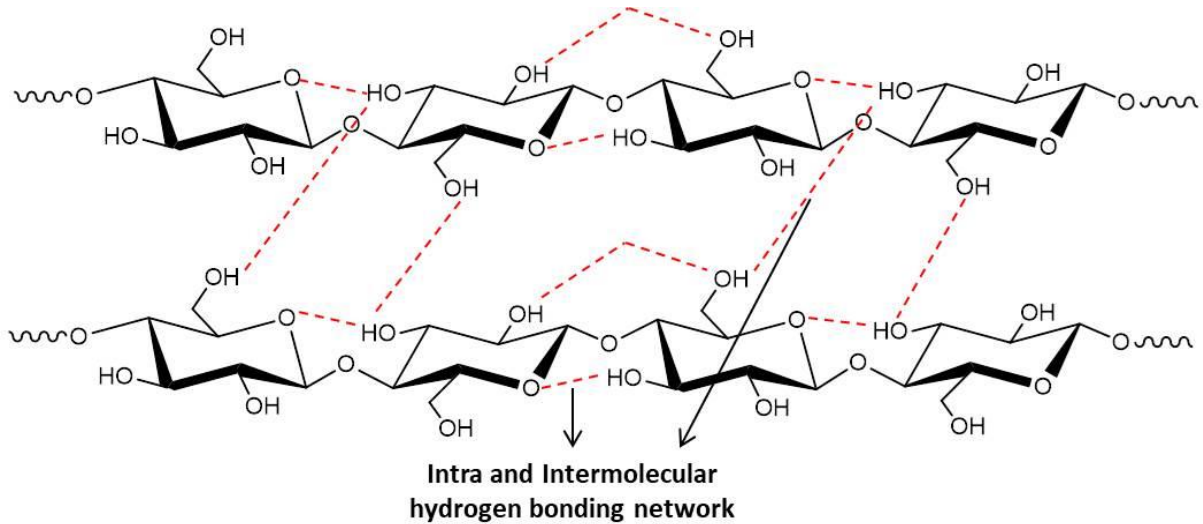


그림 2-1. 셀룰로오스 화학식 구조

천연 셀룰로오스는 자연에서 다른 화합물과 혼합된 형태로 존재하고 있으며, 이를 정제하기 위해 많은 비용과 에너지가 필요하다. 셀룰로오스는 분자 내, 분자 간 수소결합[3]에 의해 규칙적 배열로 강한 결정구조를 이루고 있어 물이나 유기용매에 용해가 되지 않아 가공 및 사용이 쉽지



않은 단점이 가진다. 선행 연구에서 NaOH/Urea[4, 5], LiCl/DMAc[6, 7], DMSO/TBAF[8, 9] 등 유기용매나 TEMPO 산화반응[10, 11]과 같은 나노 섬유화를 진행하는 연구가 진행되었다.



**그림 2-2. 셀룰로오스의 분자 내, 분자간 수소결합 구조**

셀룰로오스는 자연계에서 천연 목재, 자원으로부터 얻을 수 있고 공급원에 따라 대나무, 목화, 활엽수, 침엽수 등 다양한 공급원이 존재하고 공급원에 따라서 셀룰로오스의 함량이 다르다. 이들은 각각의 기계적 강도와 섬유의 길이, 굵기 등이 다르며 사용되는 분야 또한 다르다. 이러한 특성들로 인하여 전세계에서 셀룰로오스를 이용한 많은 연구가 활발히 진행되고 있는 시점이다.

목질	셀룰로오스 함량(%)	식물의 부분
Wood	40-50	Trunk&branches
Bamboo	40-55	Stalks
Baggase	35-45	Cane stalk
Straw	40-50	Stalks
Ramie	70-75	Bast fiber

표 2-1. 목질 별 셀룰로오스 함량[12]

섬유	강도(g/den.)	탄성률(g/den.)	신도(%)	길이(mm)	굵기( $\mu$ m)
펄프	1-3	150	-	2-10	10-30
아마	6-8	300-350	2-5	300-600	15-20
면	3-5	80-130	3-7	25-45	20-30

표 2-2. 셀룰로오스 섬유 별 기계적 특성[12]

### 2.1.1 셀룰로오스 나노 섬유

셀룰로오스 나노 섬유는 셀룰로오스 사슬이 다발을 이루며 뽀뽀하게 결합한 나노 크기의 막대형태 섬유를 말한다. 일반적으로 셀룰로오스 나노섬유는 인장탄성계수(Tensile modulus)가 케블라(Kevlar)와 비슷하고 밀도가 작으며, 넓은 비표면적을 가지는 바이오 기반의 소재이다. 높은 인장탄성계수, 작은 밀도, 넓은 비표면적 등의 장점들로 인해 포장 산업, 제지, 여과 장치, 인공 피부, 화장품 등 다양한 분야에 사용되고 있다. 셀룰로오스 나노 섬유는 *Acetobacter xylinum* 과 같은 박테리아로부터 생산할 수 있지만, 박테리아 배양은 비용이 많이 들고, 용적 대비 수율이 낮기 때문에 대량 생산이 힘들다는 단점을 가진다.[13, 14]

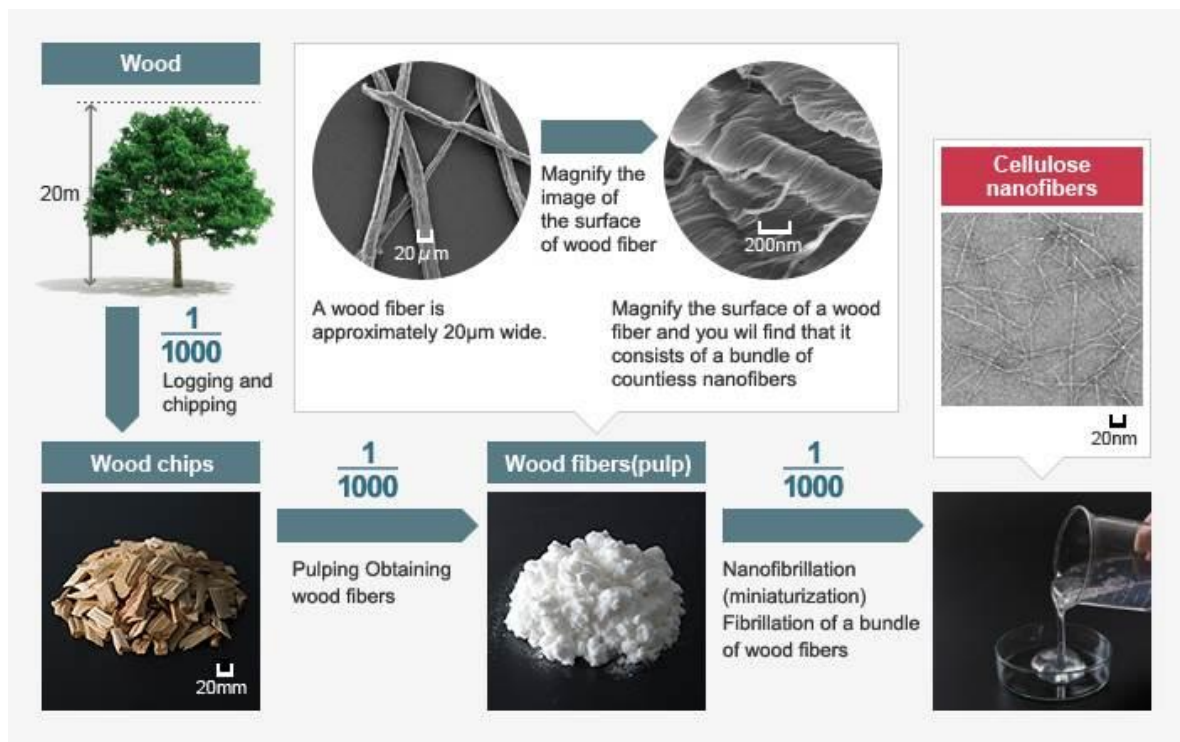


그림 2-3. 셀룰로오스의 나노섬유화 과정

현재는 대부분 셀룰로오스 나노 섬유는 목재 펄프나 비목재 식물에서 Top-down 방식을 통해 얻는다.[15] 이렇게 얻는 셀룰로오스 나노 섬유는 보통 직경이 5-100nm, 길이가 수에서 수십  $\mu\text{m}$ 인 섬유로써 기계적 처리를 통해 제조한다. 소규모 단위에서는 가장 많이 사용되는 방법은 그라인더(Grinder)장비를 이용하여 나노 섬유화 한다. 그라인더는 셀룰로오스 섬유에 전단력과 마찰력을 가해주어 나노화 시키는데, 이 방법은 대량 생산이 힘들다는 단점을 가진다. 가장 상용화가 많이 진행된 기계적 처리는 고압 균질기(High-pressure homogenizer)이다. 이 방법은 현탁액을 높은 압력으로 인해 섬유들이 얇은 슬릿을 빠르게 지나가면서 큰 전단력과 충격력을 받게 되고 나노화가 진행된다. 하지만 고압 균질기는 셀룰로오스 1ton 당 30,000-70,000kWh 의 에너지를 소모하기 때문에 에너지 비용이 심하다는 단점을 가지고 있다. 또한 bottom-up 방식으로 셀룰로오스 나노 섬유를 제조할 수 있다. Bottom-up 방식은 LiCl/DMAc 처럼 분자단위 까지 솔벤트에 용해시킨 후 셀룰로오스 분자를 재조합하여 나노 섬유를 형성한다.[16] Bottom-up 방식은 인체, 환경에 유해한 솔벤트를 이용하여 용해시킨다는 단점 때문에 실생활이나 공업에 사용되기 어렵다.

하지만 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 이용가능성이 있다. 또한 낮은 열팽창 계수와 높은 강도로 리튬이온 전지용 분리막, 디스플레이, 태양전지, 전자종이, 센서 등에도 이용가능성이 높다고 예상된다. 전 세계에서 많은 연구가 되고 있는 증거는 근래에 증가한 셀룰로오스의 논문의 수를 보면 알 수 있다. 2005 년부터 2014 년까지 셀룰로오스 주제로 출판된 논문이 급격히 증가한 것으로 보아 셀룰로오스의 관심도가 증가하여 연구가 활발히 진행되고 있다.

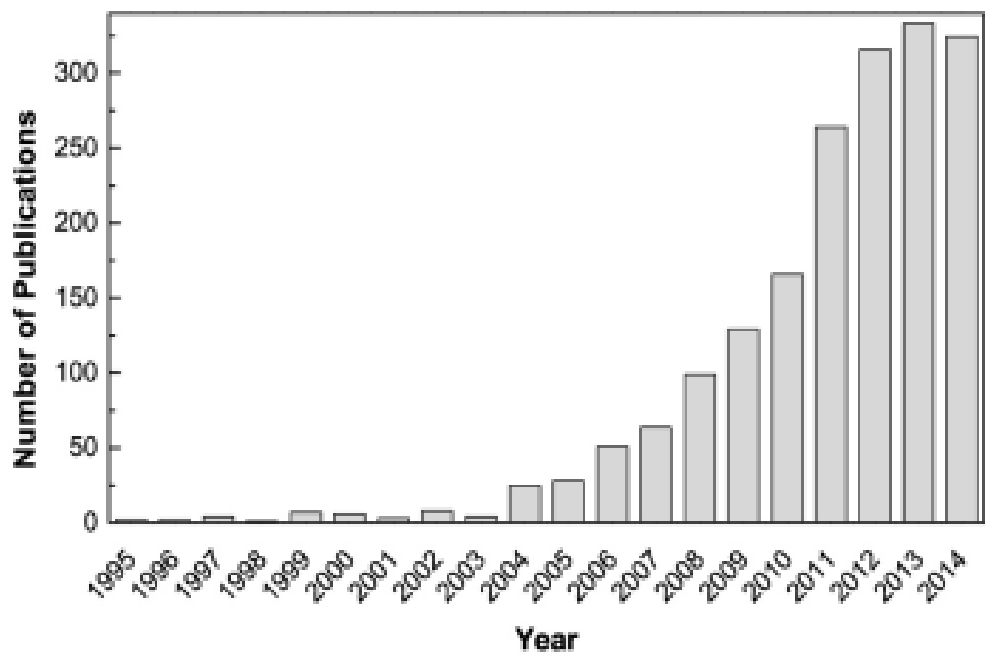


그림 2-4. 셀룰로오스 주제 논문 현황

## 2.1.2 셀룰로오스 나노 크리스탈

셀룰로오스는 결정영역과 비결정영역으로 구성되어 있다. 아직 비결정영역과 결정질 영역이 어떤 구조로 셀룰로오스 섬유를 구성하는지 구체적으로 밝혀지지 않았지만, 현재 결정질 영역과 비결정질 영역이 임의로 번갈아 가면서 하나의 섬유를 구성하는 구조로 받아들여지고 있다. 셀룰로오스 섬유에 산을 가하게 되면, 하이드로늄 이온(Hydronium ion,  $H_3O^+$ )은 촘촘한 결정질 영역보다 상대적으로 분자가 규칙적으로 배열되어 있지 않은 비결정 영역에 침입하기 쉽다. 비결정질 영역의 셀룰로오스 사슬 사이에 들어간 하이드로늄 이온은 글루코시드 결합의 가수분해를 촉진한다. 따라서 시간이 흐를수록 비결정질 영역은 제거가 되어 결정질 영역만 남게 된다. 이때 남은 결정질 영역을 셀룰로오스 나노 크리스탈이라고 부른다. 다른 말로 Cellulose crystallites, Cellulose nanowhisker, nanocrystalline cellulose 등으로 불리기도 한다.[17, 18]

즉 셀룰로오스 나노결정체 제조는 비셀룰로오스 성분이 제거된 셀룰로오스 섬유를 산 가수분해 하는 것에서부터 시작한다. 지금까지 셀룰로오스 나노 결정을 만들기 위해 염산, 황산, 인산, 브롬화 수소산, 질산 등 다양한 강산이 사용되었지만, 그 중에서 황산이 보편적으로 사용되었다. 이는 황산으로 만들어진 나노 결정이 다른 강산으로 만들어진 나노 결정에 비해 서로 응집 하지 않고 물 안에서 잘 분산되기 때문이다. 셀룰로오스 섬유에 황산을 가 하면, 셀룰로오스 나노결정 표면에 있는 수산기 일부가 황산과 에스테르화 반응(esterification)을 하여 음전하를 띠는 sulfate ester group( $-SO_3^-$ )로 바뀌게 된다. 따라서 셀룰로오스 나노 결정의 표면은 negative electrostatic layer 가 형성되고 각각의 입자들이 서로 반발하여 물에서 분산이 잘되고 안정한 상태로 존재할 수 있다.[19, 20]

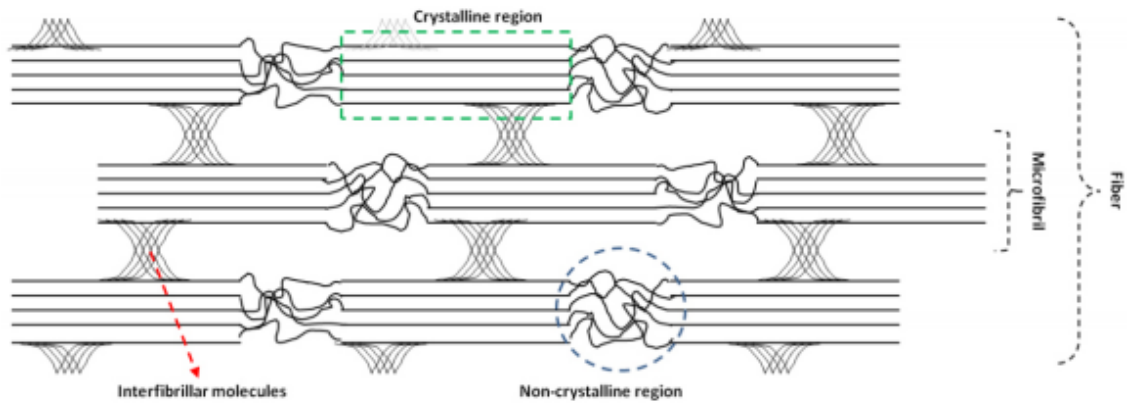


그림 2-5. 셀룰로오스 섬유 구조의 결정질 영역과 비결정질 영역 구조

### 2.1.3 셀룰로오스 나노 섬유 응용

최근 석유 기반 고분자를 대체하여 생체친화적이고 재생, 지속 가능한 물질로 셀룰로오스 나노 섬유가 각광을 받고 있다. 셀룰로오스 나노 섬유는 천연 고분자이기 때문에 생분해성 및 생체적합성을 가지고 있으며 재생 가능한 특성까지 있어 석유 기반 물질들을 대체할 물질로 부상하고 있다. 현재 셀룰로오스 나노 섬유는 구조재료, 유화제, 증점제 등 많은 분야에서 응용되고 연구가 활발하게 진행되고 있는 시점이다. 또한 약물전달이나 인공조직 등 의생명공학 쪽으로 응용도 활발히 이루어지고 있고, 필름의 형태로 제작하여 식품 패키징 등에도 응용되고 있다.[21-23]

최근 셀룰로오스 나노 크리스탈을 이용하여 음극/양극 활물질, 탄소나노튜브의 복합재료를 사용하여 리튬 이차전지에 사용되고 있는 전극의 계면 접촉 특성 한계점을 극복하여 대체할 수 있는 고출력/플렉서블 전지 개발의 기초 연구에 성공하였다.[24]

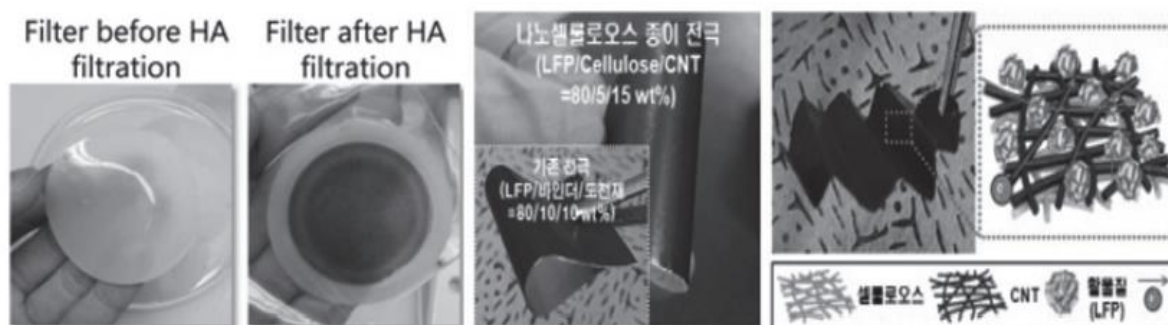


그림 2-6. 셀룰로오스 나노 섬유를 사용한 부식산 정화 필터와 리튬 이온 배터리 양극

또한 셀룰로오스의 세포 독성이 현저히 낮고, 다공성의 3 차원 구조를 가지고 액체나 젤 상태에서 성형이 용이하다는 점에서 의학 분야에서 널리 사용되려는 연구가 활발히 진행되고 있는데, 특히 인체 이식의 보조 물질로써, 약물의 전달체, 상처 치유 패치로 활용에 관한 연구가 진행되고 있다.



### 2.1.4 셀룰로오스 나노 섬유 분자량

일반적인 고분자의 분자량은 Gel Permeation Chromatography(GPC)를 이용하여 분자량을 측정할 수 있다. GPC 는 고분자의 상대 평균 분자량 및 분자량 분포를 얻기 위해 액체 크로마토그래피 방법으로 분석 물질의 분자 크기에 의한 체질(Sieving) 원리로 분리된다. 일정 부파를 갖는 시료 분자가 주입되어 다공성 입자로 충전된 분리관(Column)을 통과하면 크기가 큰 분자는 바로 용출되고 크기가 작은 분자는 나중에 용출되는 경로 차에 따라 분리가 된다. GPC 로 찍을 수 있는 고분자는 GPC 에 사용되는 용매에 완전히 분자단위까지 용해가 되어야 한다는 한계가 있다.[25]

GPC 로 분자량을 구할 수 있는 용매와 고분자 종류는 표 2-3 에 자세히 나타내었다.

전개용액	고분자 종류
THF	아크릴계 고분자 Polycarbonate Polystyrene PMMA
Chloroform	Polyamide, 생분해성 고분자
DMF, DMAc, NMP (with LiBr, without LiBr)	Polyurethane, Polyaniline Polyimide Polyamic acid
MeOH or EtOH	Salt polymer
Trichlorobenzene(고온 GPC)	PE, PP
HFIP HFIP/TFE* (with trifluoroacetic acid Na salt)	Nylon, PET, PBT, PNT, Polyacetal, Polylactic acid Engineering plastic

표 2-3. GPC 에서 사용되는 용매와 고분자 종류

GPC 에서 고분자의 평균 분자량의 개념은 분자량이 작은 것부터 큰 것까지 분자량분포를 갖게 되고, 저분자처럼 분자량이 얼마라고 정확히 말하기 어렵기 때문에 그 분자량을 평균적인 값으로 나타내야 한다. 그래서 수평균 분자량, 중량평균 분자량 등의 용어를 사용하게 된다. 분자량은 구성 분자의 분자질량( $m_i$ )과 몰수( $N_i$ )의 향으로 정의되며, 수평균분자량( $M_n$ ), 중량평균분자량( $M_w$ ), 부피평균분자량( $M_z$ )을 다음 식으로 정의하며,  $M_w/M_n$  을 분산도(Polydispersity,PD)라고 한다.[26]

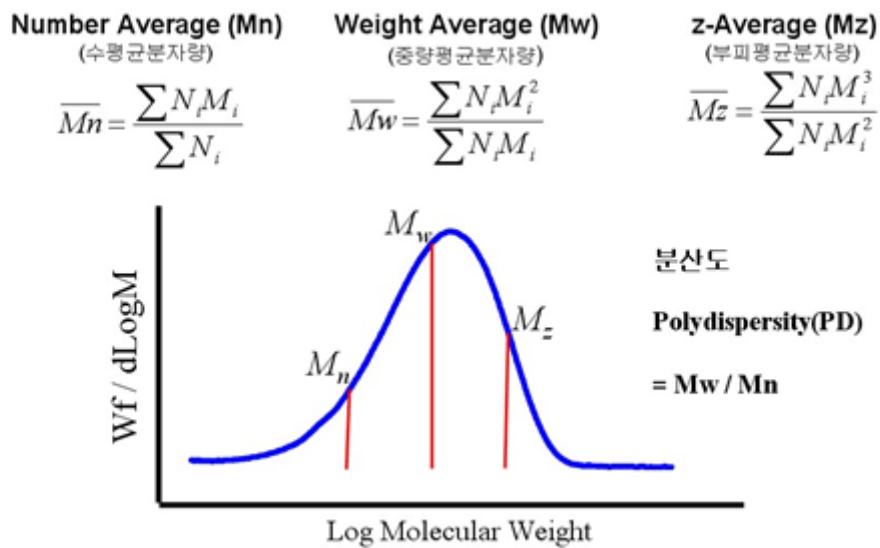


그림 2-7. 고분자의 수평균분자량, 중량평균분자량, 부피평균분자량 식, 그래프

하지만 셀룰로오스 경우에는 GPC 에서 사용되는 용매에 용해되지 않아 GPC 로는 분자량을 측정하기 힘들다. 그래서 Ubbelohde 점도계를 이용하여 셀룰로오스 용액의 점도를 측정하여 점도평균분자량( $M_w$ )를 구한다. 고분자 용액의 점도(Viscosity)는 용해되어 있는 분자의 길이와 비례한다. 이는 분자 길이가 길수록 분자간 entanglement 가 증가됨으로써 유동에 대한 저항성이 커지기 때문이다. 특히 고분자의 농도가 낮을수록 더 선형적인 관계를 가지고, 묽은 용액에서 용액의 점도를 측정하면 용질 고분자의 크기, 즉 평균분자량을 알 수 있으며, 이렇게 구한 평균분자량을 점도평균분자량( $M_v$ )라고 한다.[27, 28]

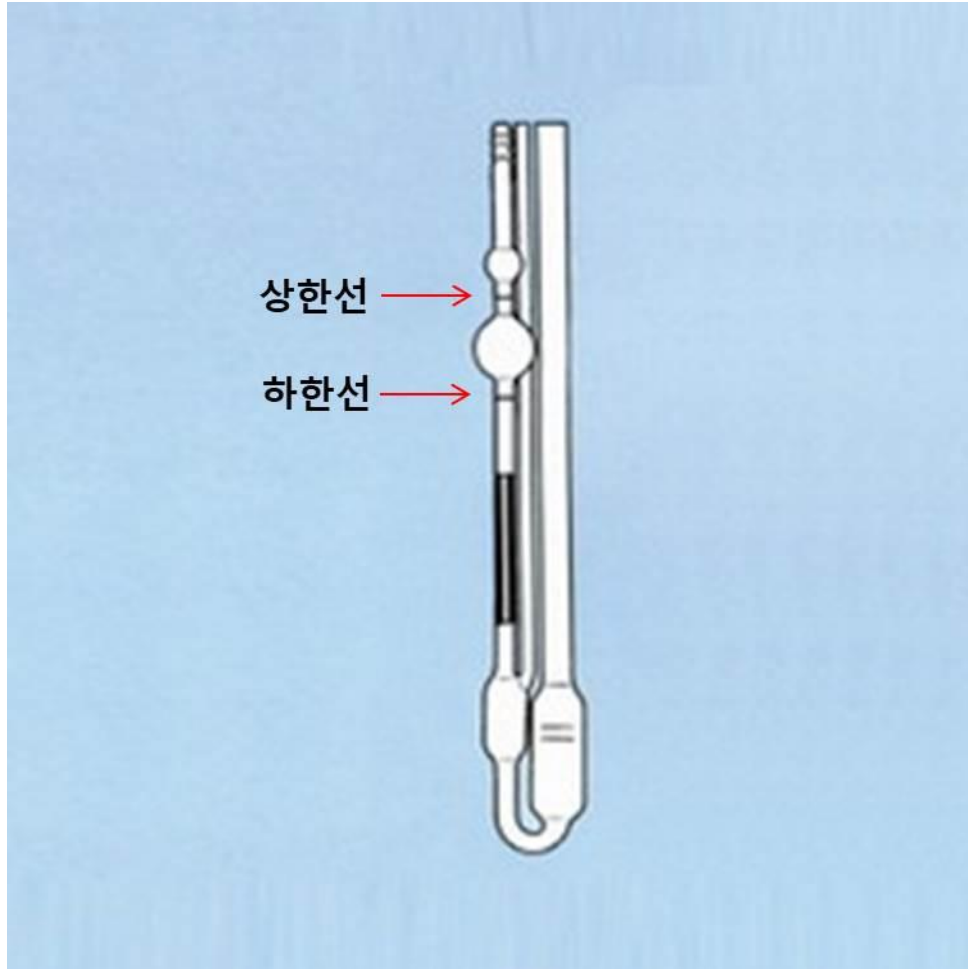


그림 2-8. Ubbelohde 점도계

Ubbelohde 점도계 측정 방법은 관의 위쪽 저장소의 상한눈금표시까지 측정할 용액을 흡입하여 넣고 모인 용액을 대기압 상태로 개방하여 용액을 자유 낙하시켜 하한의 눈금표시를 지나갈 때까지 시간을 측정한다. 용매의 통과시간( $t_0$ )을 기준으로 용액의 통과시간( $t$ )의 비는 점도의 비와 같으므로 다음 식과 같이 상대점도를 구한다. 상대점도  $\eta_r$ 의 식은

$$\frac{\text{Flux time of solution}}{\text{Flux time of solvent}} = \eta_r$$

으로 나타내어진다. 상대 점도를 이용하여 비점도 ( $\eta_{sp}$ ) 또한 계산이 가능하며

$$\frac{\text{Flux time of solution} - \text{Flux time of solvent}}{\text{Flux time of solvent}} = \eta_{sp}$$

다음 식으로 비점도를 계산할 수 있다. 마지막으로 비점도를 사용해서 환원 점도를 계산한다.

환원 점도의 식은

$$\frac{\text{Specific viscosity}}{\text{Concentration}} = \frac{\eta_{sp}}{C} = \eta_{red}$$

이다. 앞선 3 가지 식과 고유 점도의 식을 사용하여 고유 점도까지 계산하면 점도평균분자량을 구할 수 있다. 고유 점도의 식은

$$\frac{\ln(\text{relative viscosity})}{\text{Concentration}} = \frac{\ln \eta_r}{C} = \eta_{inh}$$

이다. 여기서 구해진 환원 점도의 그래프와 고유 점도의 그래프의 연장선을 연결하여 만나는 지점을  $[\eta]$ 으로 나타내고 Mark-Houwink-Sakurada 식으로 평균분자량을 계산한다. Mark-Houwink-Sakurada 식은 다음과 같이 정의되었다.

$$[\eta] = Km^a$$

여기서 K와 a는 고분자와 용매에 따른 고유의 상수 값이며, K는 대략  $10^{-3} \sim 10^{-1}$ 의 범위에 있고, a는 고분자의 감겨진 형태에 따른 지수로  $0.5 \sim 0.1$  사이에 있다. 이 식에 의해 고유점도에 의해 고분자의 평균분자량을 계산할 수 있으며, 이렇게 구한 평균분자량을 점도평균분자량이라고 한다[29, 30]

Polymer	Solvent	T/°C	K	a
Polyethylene	Decalin	135	$6.2 \times 10^{-2}$	0.70
Polystyrene	Toluene	25	$7.5 \times 10^{-3}$	0.75
Polystyrene	Cyclohexane	34	$8.2 \times 10^{-2}$	0.50
Poly(vinyl acetate)	Acetone	30	$8.6 \times 10^{-3}$	0.74
Cellulose tracetate	Acetone	20	$2.38 \times 10^{-3}$	1.0

표 2-4. Mark-Houwink-Sakurada 상수 K와 a의 전형적인 값

## 2.2 표면 개질 셀룰로오스

셀룰로오스 표면에는 다수의 수산기(-OH)가 존재하기 때문에 정전기적 인력에 의한 흡착 방법 뿐 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(-CH<sub>2</sub>COOH)를 개질 하였다. 또한 셀룰로오스 표면 수산기를 용도에 맞는 작용기로 치환하여 표면 개질 셀룰로오스를 제작할 수 있다.[31]

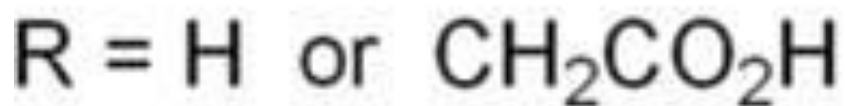
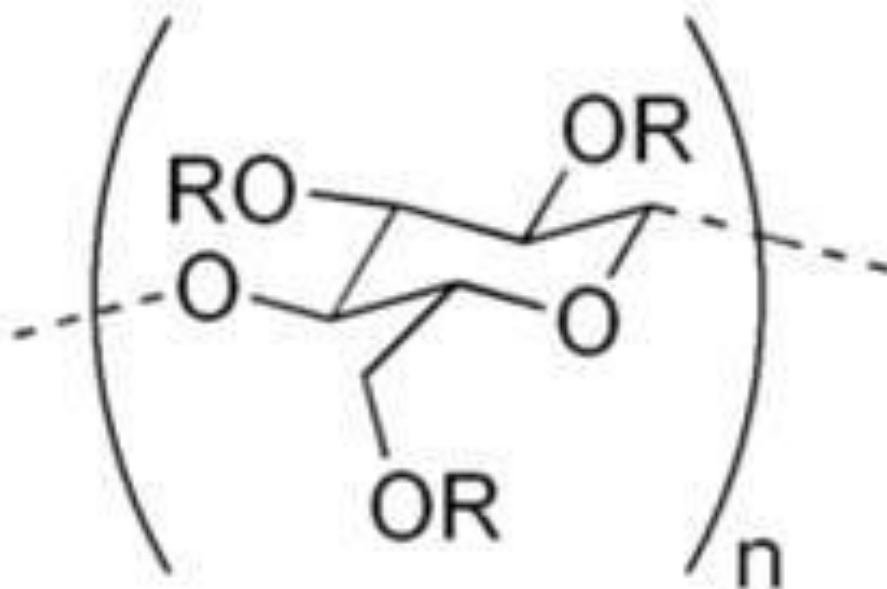


그림 2-9. 카르복시메틸화 셀룰로오스 구조식

## 2.2.1 복합체 기반 표면 개질 셀룰로오스

셀룰로오스 표면에 있는 수산기(-OH)를 많은 작용기로 치환하여 복합체 하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 가장 대표적인 치환이 Silylation, 복합체 하는 물질과 복합이 잘되는 물질을 Grafted 하는 표면 개질이 대표적이다. 그림 2-8 에 복합체 기반 표면 개질 셀룰로오스 종류를 표시하였다.

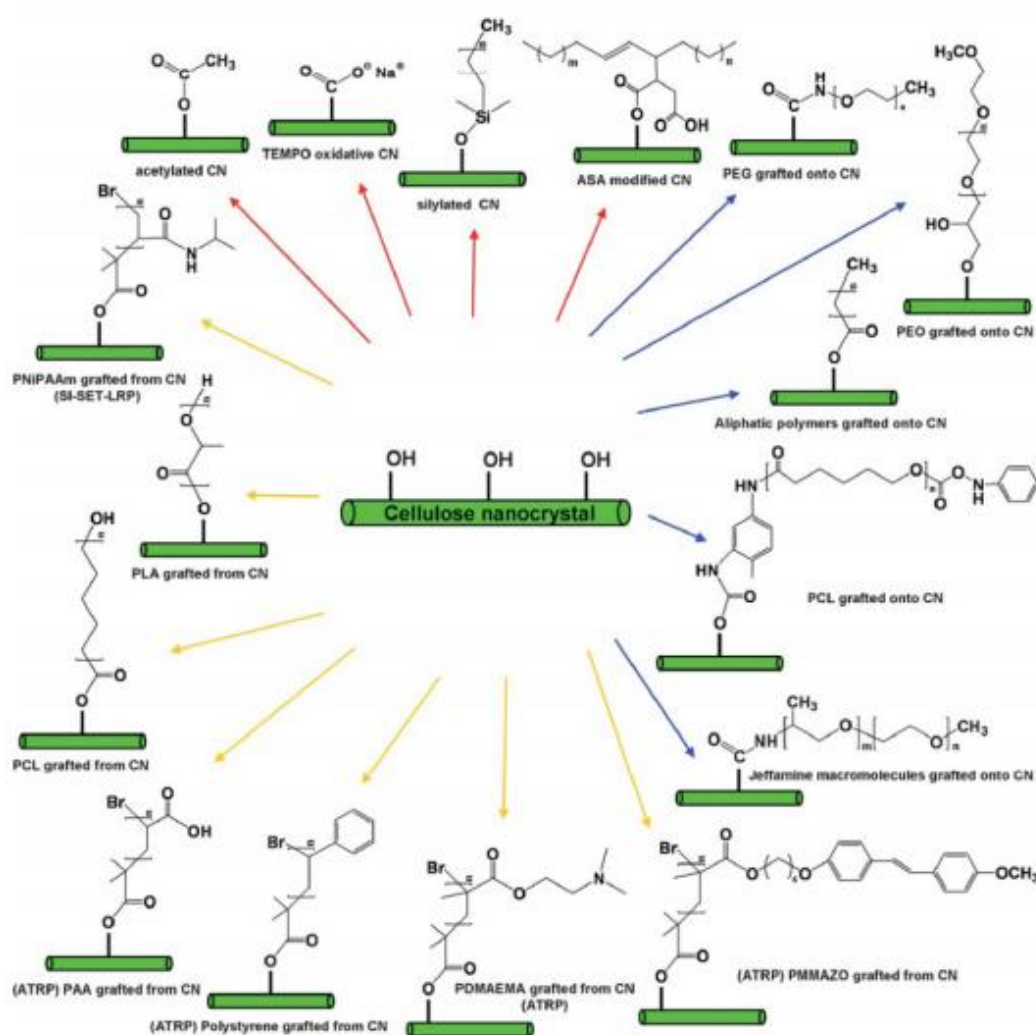


그림 2-10. 복합체 기반 표면 개질 셀룰로오스 종류[32]

복합체 기반 표면 개질 셀룰로오스 방법은 Grafting agent 를 이용하여 표면에 바로 고분자 자체를 붙이는 방법이 있으며, 수산기에서 고분자 중합반응을 일으켜 고분자 체인을 표면으로부터 직접 합성하는 방법이 있다. 다양한 길이의 PCL(polycaprolactone) 고분자 체인을 그래프트제를 이용하여 셀룰로오스 나노 섬유에 수산기와 반응시켜 표면에 직접 붙히는 것이 연구가 진행되었는데, 이는 고분자 체인들이 각자 가지는 큰 부피 때문에 표면에 치환도가 낮은 단점이 존재한다. 반면 ROP(Ring opening polymerization) 등의 다양한 중합 방식을 통하여 PCL 고분자를 직접 중합시키는 방식에서는, 고분자 체인이 단량체로부터 직접 자라나는 상황이므로, 표면에 존재하는 고분자 체인의 치환도를 크게 증가시킬 수 있다.[33, 34]

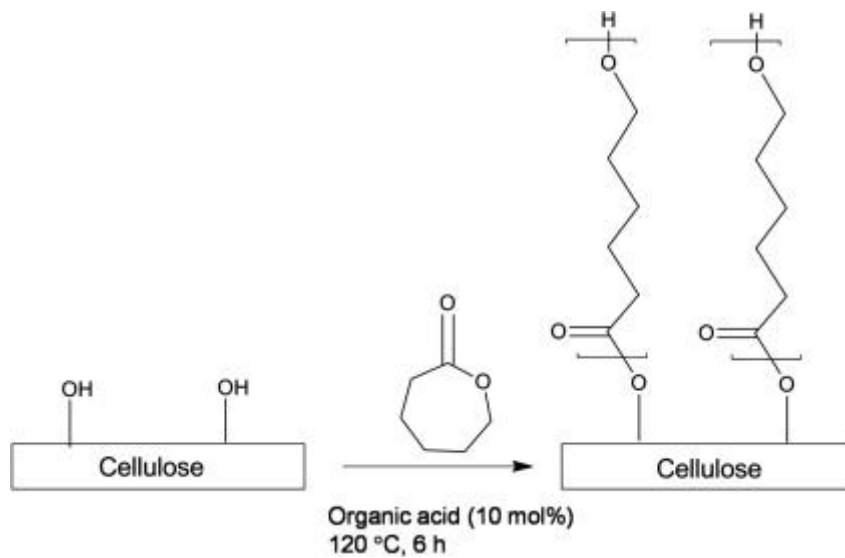


그림 2-11. ROP 기반 PCL Grafting Cellulose Reaction



## 2.2.2 나노 섬유화 기반 표면 개질 셀룰로오스

나노 섬유화 기반 표면 개질 셀룰로오스는 나노 섬유를 하기 위해 표면 개질을 하는 공정이다.[35-37] 대표적인 방법은 TEMPO 산화반응, 이온성 용매인 NaOH/Urea, 아세틸기(CH<sub>3</sub>CO-), 카르복실기(COOH-) 등을 치환하는 표면 개질이다. 이온성 용매인 NaOH/Urea 나 유기용매인 LiCl/DMAc 는 bottom-up 방식으로 셀룰로오스를 분자 단위까지 쪼개어 재조립하는 방식의 나노 섬유화 방식이고, TEMPO 산화반응은 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl radical 에 의해 셀룰로오스의 C6 에 많은 양의 카르복실레이트 그룹이 형성되어 나노 섬유가 된다.[38] 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, Phthalic anhydride 등을 표면 개질로 사용될 수 있다. 본 연구에서는 셀룰로오스에 존재하는 수산기에 숙신산 무수물의 Ring 을 열어 표면 개질하여 친수성인 카르복실 그룹(COOH-)으로 치환하여 물에 분산성을 높이고 간단한 기계적 처리를 통하여 셀룰로오스를 투명하고 균일하게 나노 섬유화 하였다.[39]

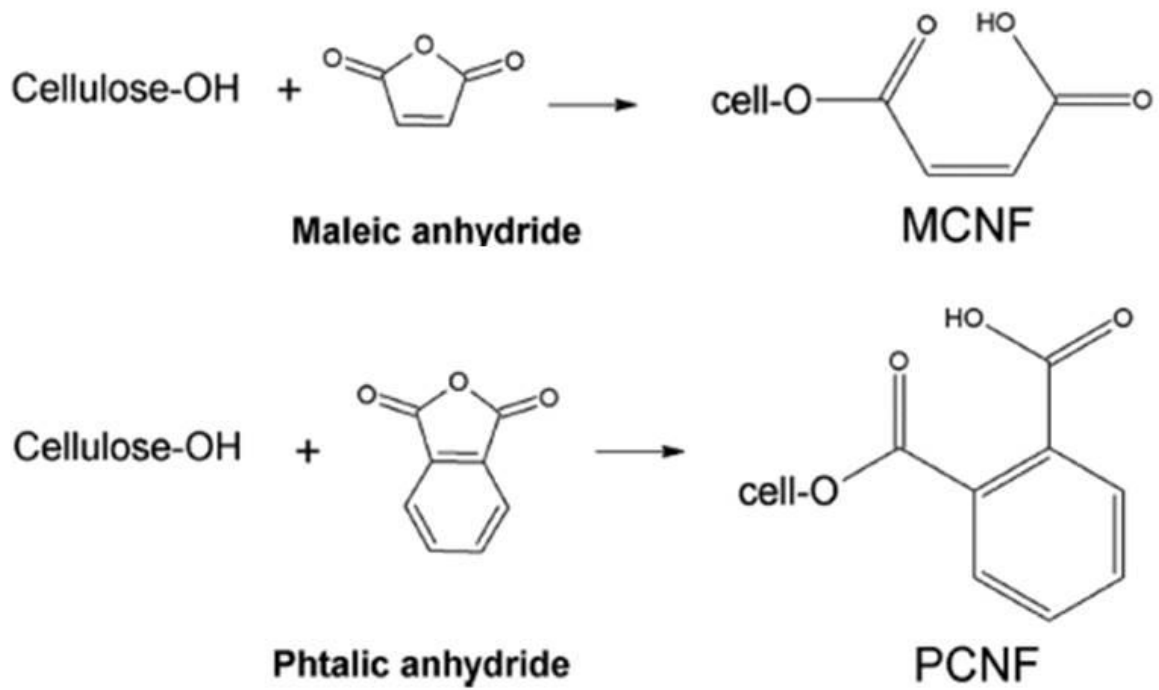


그림 2-12. Ring 기반 Anhydride 표면 개질 셀룰로오스

### 2.2.3 표면 개질 셀룰로오스 치환도

셀룰로오스의 표면 개질은 셀룰로오스에 존재하는 수산기(OH-)를 다른 작용기로 치환하면서 이루어진다. 그러므로 셀룰로오스에 존재하는 수산기 중 몇 개의 수산기가 다른 작용기로 치환되었는지 알아보는 것이 중요하다.

치환도를 알아보는 방법은 여러가지가 있다. 가장 간단하게 알아보는 방법은 FT-IR 을 이용하여 나타나는 피크의 강도로 알아볼 수 있으며, 대부분은 NMR 을 측정하여 알아보거나, 적정법을 이용하여 치환도를 구한다. 적정법을 이용하여 치환도를 구하는 방식은 샘플 2g 을 2% NaCl 용액 100ml 에 15 분동안 교반하여 분산시킨 후 상온에서 1M NaOH 로 적정한다. 이때 자동적정기를 이용하여 적정하는데 pH 가 12 를 종점으로 두고 수득 된 pH 와 사용된 NaOH 곡선의 변곡점으로부터 치환도를 구할 수 있다. 치환도를 구하기 위한 식은

$$DS = \frac{162 \times n_{COOH}}{m_{ds} - 58 \times n_{COOH}}$$

로 나타낼 수 있다. 여기서 162 는 언하이드로글루코스(anhydroglucose) 유닛의 분자량(AGU),  $n_{COOH}$ 는 1M NaOH 의 등가 부피  $V_e$  를 구한 값으로부터 계산 된 COOH 의 양, 58 은 치환 된 카르복실 그룹에 대한 AGU 질량증가량이다.  $m_{ds}$  는 알료진 시료의 질량(g), 수분의 함량, 수분(%)로부터 계산된 건조 시료의 질량이다.  $m_{ds}$ 의 식은

$$m_{ds} = \left(1 - \frac{W_{water}}{100}\right) \times m_s$$

이다. 자동 적정기를 이용하여  $n_{COOH}$ 와  $m_{ds}$ 를 구하여 식에 대입하면 치환도를 알 수 있다. [40, 41]하지만 적정법은 치환도를 측정하기 까다롭고 시편준비와 자동 적정기라는 장비가 있어야 측정할 수 있어서 간단한 방법인 CP/MAS  $^{13}C$  NMR 을 측정하여 치환도를 구할 수 있다.

셀룰로오스에 존재하는 탄소는 구조마다 NMR 에서 각각 다른 영역에서 피크를 형성한다. 예를 들어 셀룰로오스의 링 구조를 형성하는 1-6 번 탄소는 CP/MAS  $^{13}\text{C}$  NMR 데이터에서 60-110 ppm 부근에서 뚜렷하게 나타나는 것을 알 수 있다. 하지만 치환된 셀룰로오스를 측정할 경우 다른 ppm 영역에서 탄소 피크가 나타나게 되는데, 이 NMR 피크를 가지고 치환도를 측정할 수 있다. 원리는 셀룰로오스 링 구조에 있는 프로톤의 개수는 4 이고, 그 링 구조의 프로톤을 기준으로 다른 카보닐 피크를 대조하여 피크의 세기를 integration 하면 프로톤이 몇 개가 치환되었는지 알 수 있게 된다.

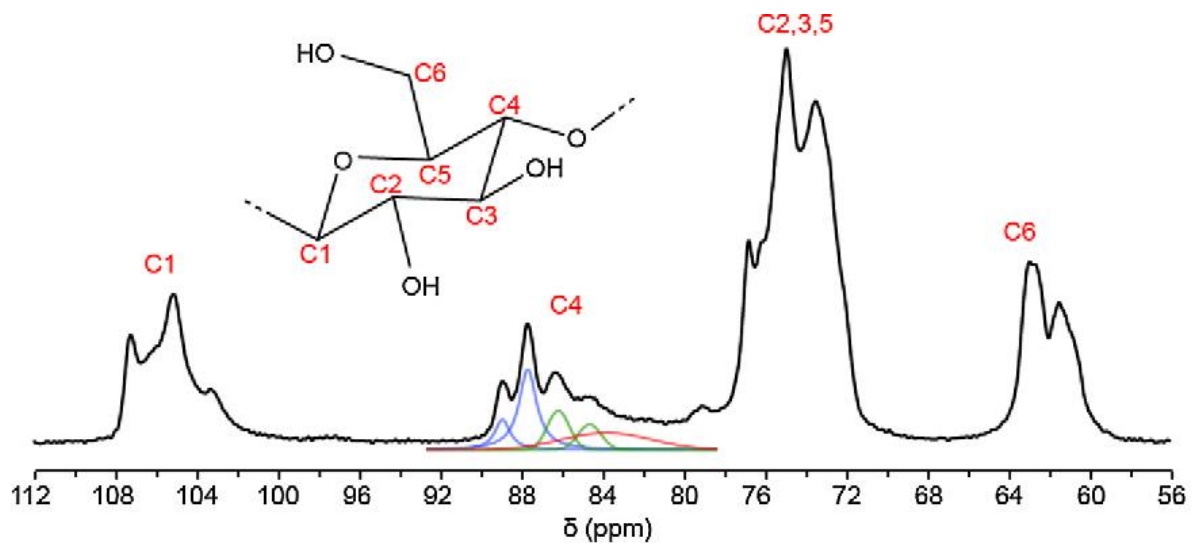


그림 2-13. 셀룰로오스의 CP/MAS  $^{13}\text{C}$  NMR

## 2.3 셀룰로오스 나노 섬유화

셀룰로오스 나노 섬유화는 앞서 설명한 것과 같이 화학적인 표면 개질을 통해 나노 섬유화 하는 방식과 기계적인 방법으로 나노 섬유화하는 방법이 있다. 기계적 방식으로 나노 섬유화하는 대표적인 방식은 고압호머지나이저, Ultrasonicator, Starburst, Aqueous counter collision 방식이 있다.

### 2.3.1. 고압호머지나이저 나노 섬유화

고압호머지나이저 장비는 셀룰로오스 나노 섬유화하는 기계적 방법 중 가장 대중화된 방법이다.

이 장비는 증류수 속에 분산된 셀룰로오스를 고속으로 Shear force 를 가해주어 섬유 다발을 분쇄시킨다. 200  $\mu\text{m}$ 의 노즐을 빠른 속도로 통과하게 되는데, 통과되는 압력은 20,000psi 의 압력으로 통과하게 된다. 또한 같은 압력으로 85  $\mu\text{m}$ 의 노즐을 한번 더 통과하게 된다. 이 과정을 20 회정도 반복하게 되면 셀룰로오스 나노 섬유가 형성된다. 대중적으로 많이 사용되는 장비이지만, 대량 생산이 어렵다는 점과 고압호머지나이저 20 회 처리 후 셀룰로오스 섬유의 직경이 균일하지 못하다는 단점이 있다. 이 단점을 극복하기 위해 산 가수분해와 고압호머지나이저를 혼합하여 사용하는 것이 대표적인 방법이다.[42, 43]

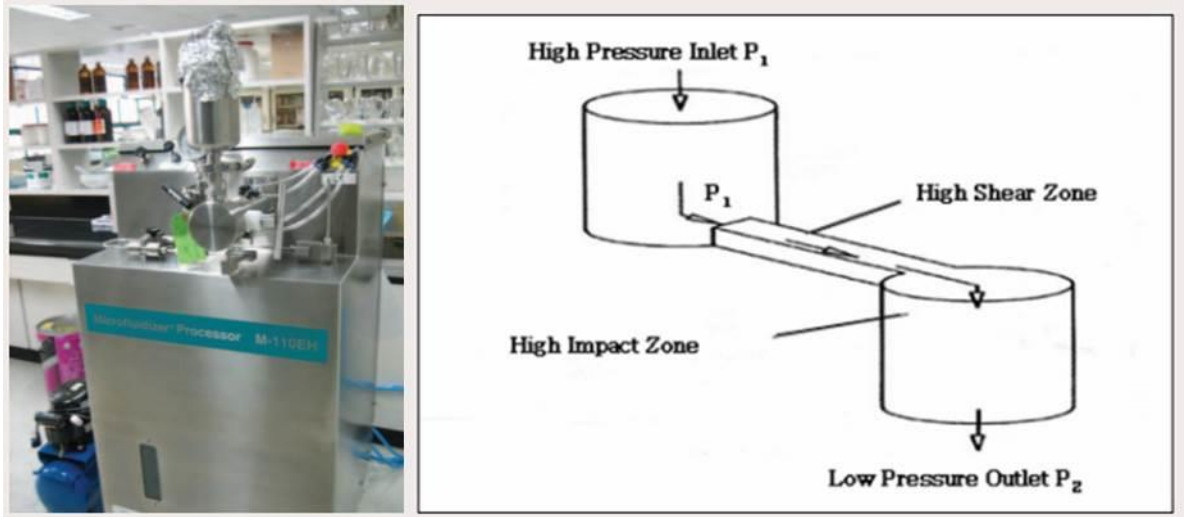


그림 2-14. 고압호머지나이저와 반응기 원리

### 2. 3. 2. Ultrasonicator 나노 섬유화

Ultrasonicator 또한 셀룰로오스를 나노 섬유화 하는 기계적 처리 중 대표적인 방식이다. Ultrasonicator 는 sonicator probe 를 용액에 넣고 작동을 시키게 되는데, probe 를 통해 강력한 초음파가 방출되면서 셀룰로오스 섬유들이 찢어지게 된다. Ultrasonicator 는 실험실 단위에서만 셀룰로오스의 나노 섬유화에 사용이 되고, 산업 현장에서는 사용이 되지 않는다. 그 이유는 Probe 를 용액에 넣고 Sonic 을 시작하게 되는데 이때 한번에 나노 섬유화 할 수 있는 용량이 정해져 있고 그 양이 500ml 이하로 매우 작은 것이 단점이다. 또한 Probe 가 소모성 부품이고 가격 또한 비싸 셀룰로오스 나노 섬유화에 적합하지 않다. 하지만 실험실 단위에서는 소량 생산을 하고 빠른 시간 내 나노 섬유화를 할 수 있다는 장점 때문에 많이 사용된다.[44, 45]



그림 2-15. Ultrasonicator 구성도

### 2. 3. 3. Starburst 방식의 나노섬유화

수중대향충돌 돌방식과 비슷한 원리를 가진 다른 공정으로 Starburst system 이 존재 한다. 노즐에서 현탁액을 분사하여 충돌시키는 방법은 수중대향충돌 방식과 유사하지만, Starburst system 은 한쪽 노즐에서 강한 압력으로 현탁액을 분사하여 분사된 현탁액을 세라믹 공에 충돌시켜 섬유를 나노 섬유화 한다는 차이점이 있다. Starburst system 의 장점은 많은 양을 한번에 제조할 수 있고, 분사되는 압력이 일정하면 장비의 규모와 상관없이 큰 오차 없는 나노 섬유를 생산할 수 있다는 장점이 있다.[46]

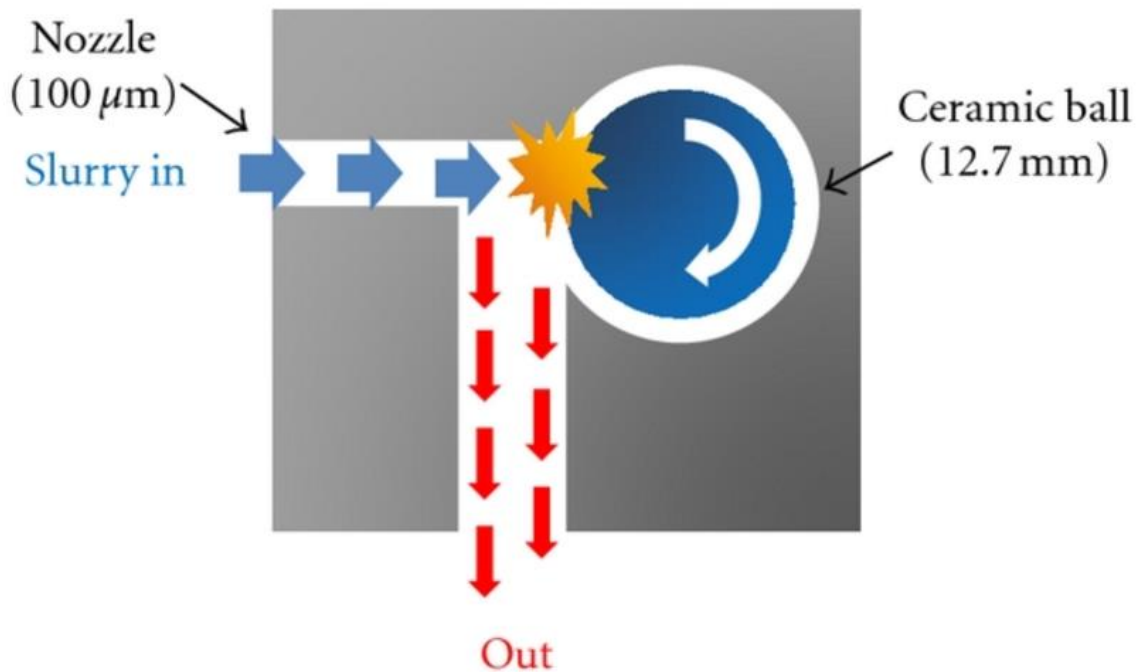


그림 2-16. Starburst system 모식도



#### 2. 3. 4. 수중대향충돌 방식(Aqueous Counter Collision, ACC)

수중대향충돌 방식 장비는 마이크로 노즐을 이용하여 유체 충돌 방식으로 재료를 나노화 또는 분산시켜 고품질의 나노 재료를 제조할 수 있는 장비이다. 유체 충돌 방식 장비를 이용하여 세라믹, 고분자, 금속산화물 등의 다양한 재료를 나노 사이즈로 미립화 할 수 있으며 간단하고 많은 양을 쉽게 만들 수 있다. 또한 연구 개발용 소량 나노화 및 분산 시험이 가능하다는 장점도 있다. 화학적 처리가 필요 없이 충돌 에너지로 나노화 하기 때문에 재료의 물성 저하가 없고 고품질의 입도가 구현이 가능하다. 수중대향충돌 방식 장비의 구성은 크게 3 가지로 나뉜다. 큰 압력으로 현탁액을 노즐로 밀어주는 부스터, 노즐이 들어 있는 챔버, 충돌 후 샘플이 나오는 샘플 탱크로 나뉘며 샘플 탱크에서 현탁액이 부스터로 유입되고 부스터에서 큰 압력으로 양쪽 노즐로 분사시킨다. 분사된 현탁액은 챔버 내에서 현탁액끼리 충돌하면서 충돌에너지에 의해 나노화 되고 분산된다.[47] 선행연구로써 수중대향충돌 방식을 통해 대나무 셀룰로오스를 나노 섬유화 하는데 성공하였다. 분사 압력, 노즐의 직경을 고정시키고 패스횟수를 변수로 두고 실험을 진행하였다. 수중대향충돌 방식 장비를 통과시키기 전 노즐의 직경보다 셀룰로오스 입자를 작게 만드는 과정을 진행하였고, 패스횟수를 10, 30, 50, 70, 90 회 반복하였다. 그 결과 30 패스에서 직경  $20.4\pm 7.7\text{nm}$ , 90 패스에서  $20.1\pm 7.2\text{nm}$  까지 나노 섬유화가 진행되었다.[48]

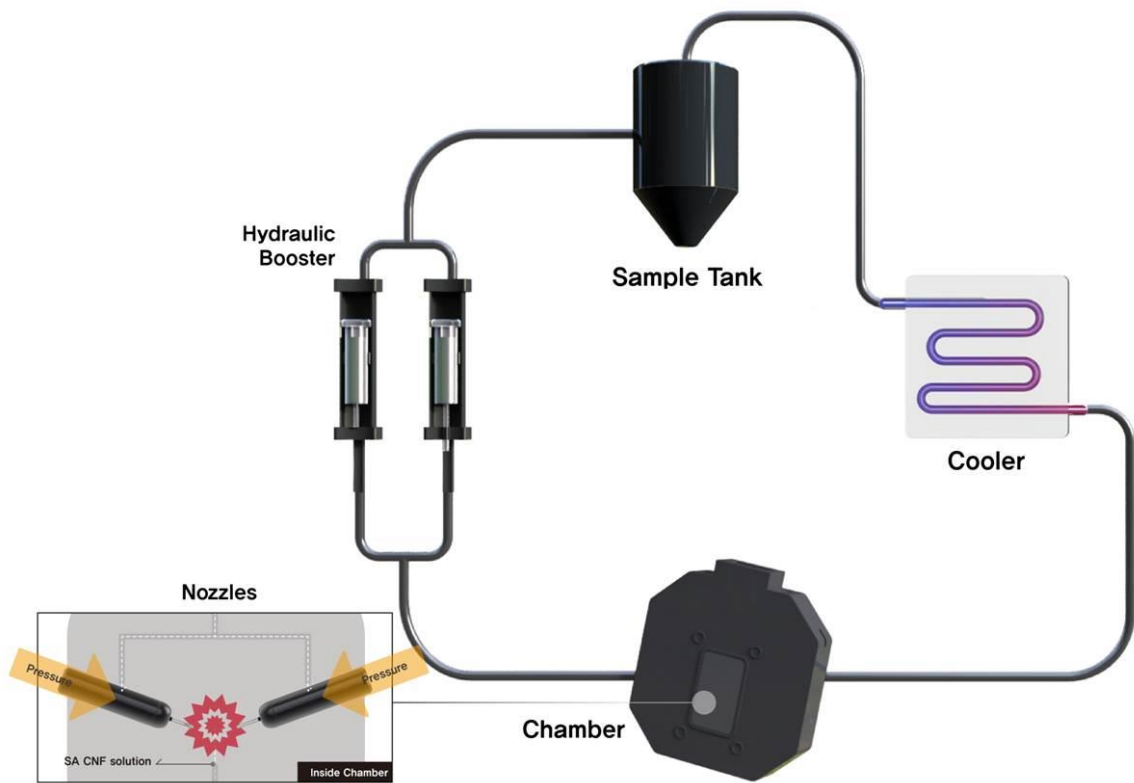


그림 2-17 수중대향충돌 방식(ACC)의 구성도

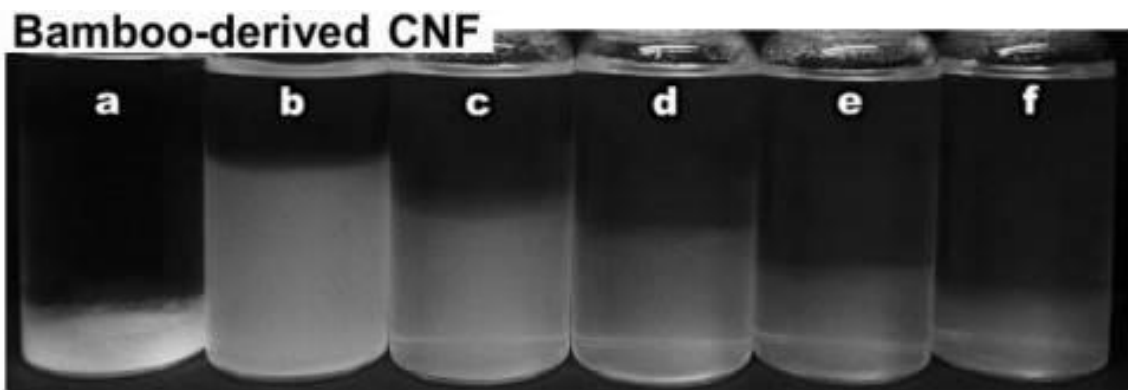


그림 2-18. 수중대향충돌 방식 장비 통과 후 대나무 셀룰로오스 현탁액

## 3. 실험 방법

### 3.1 시료 및 시약

활엽수 표백 크라프트 펄프는 CNNT 에서 구입하였다. 표면 개질에 사용된 Succinic anhydride(SA), Dimethylformamide(DMF), 촉매인 Pyridine, 세척용 Ethanol 은 Sigma-aldrich 에서 구입하였다.

### 3.2 활엽수 표백 크라프트 펄프의 전처리

표면개질 전 활엽수 표백 크라프트 펄프 거대 입자를 미립화하기 위해 뉴트리닌자 Auto IQ 블랜더(Ninja, USA)를 사용하여 펄프 입자를 미립화하였다.

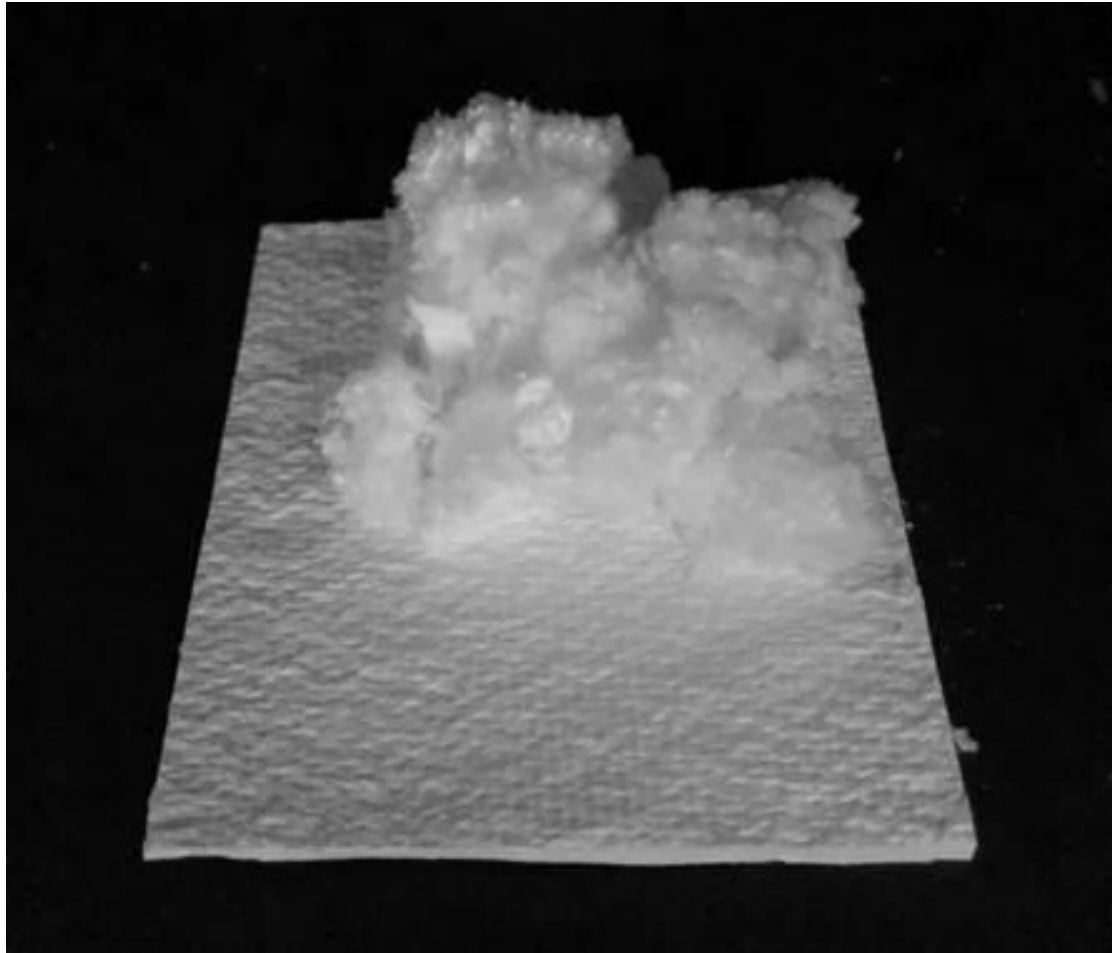


그림 3-1. 활엽수 표백 크라프트 펄프와 미립화 후 펄프

### 3.3 숙신산 무수물 개질 셀룰로오스 제작

숙신산 무수물 개질 셀룰로오스를 제작 하기 위해 미립화 된 펄프 12g 과 Dimethylformamide(DMF) 300ml 를 준비하였다. DMF 를 4 넥 플라스크에 넣고 숙신산 무수물 0.26mol(약 26g)을 넣은 후 DMF 에 녹인다. 숙신산 무수물이 녹아 있는 DMF 에 펄프를 투입 후 촉매인 Pyridine 을 과량인 5ml 를 투입한다.[49] 4 넥 플라스크 뚜껑에 오버헤드 스테러를 연결 후 동봉한다. 110°C 오일베스에서 500rpm 속도로 6 시간 반응을 보낸다. 반응이 진행 된 펄프는 색이 진한 갈색으로 변한다. 반응 종료 후 반응이 끝난 셀룰로오스를 증류수로 4 회, Pyridine 제거를 위해 Ethanol 1 회, 마지막 증류수 1 회 세척과정을 거친다.[50]

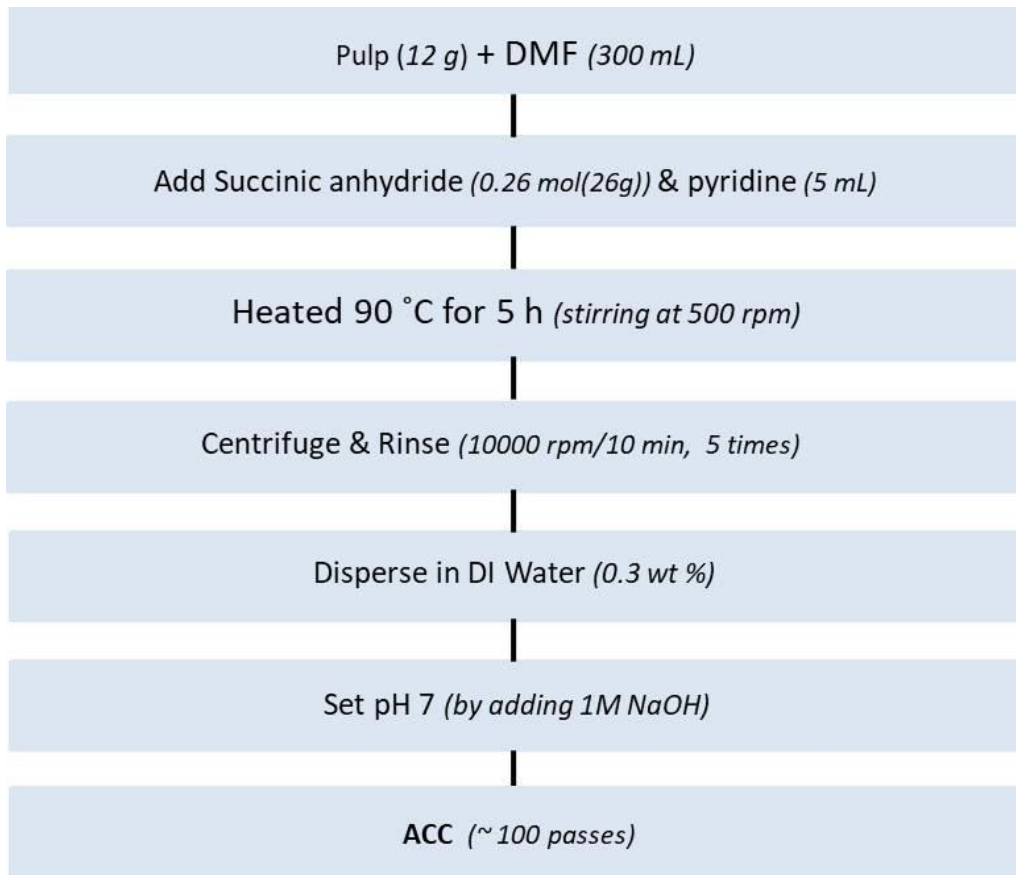
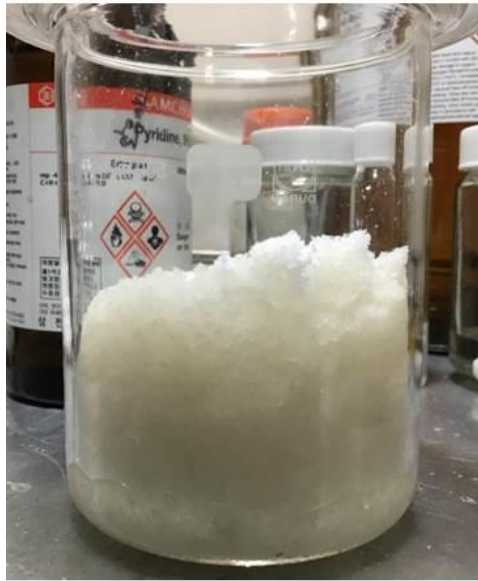


그림 3-2. 숙신산 무수물 개질 셀룰로오스 제작 실험 방법

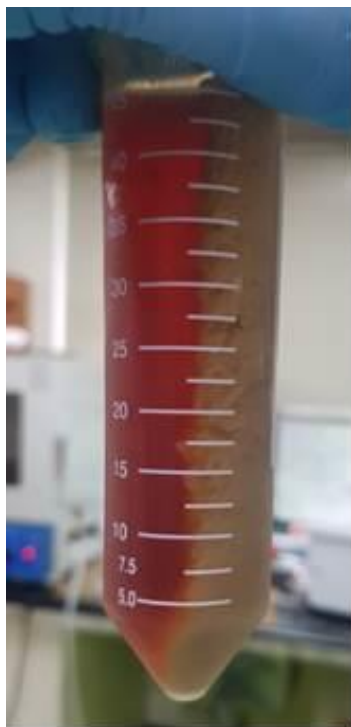


반응 전



반응 종료

그림 3-3. 숙신산 무수물 개질 종료 후 셀룰로오스



1회 세척



세척 종료

그림 3-4. 숙신산 무수물 개질 셀룰로오스 세척 과정

### 3.4 속신산 무수물 개질 셀룰로오스 나노 섬유화

속신산 무수물 개질 셀룰로오스(SA CNF)를 나노 섬유화 하기 위해 수중대향충돌 방식(Aqueous Counter Collision, ACC) 장비를 사용하였다. 세척이 완료 된 SA CNF 를 0.3 wt %로 증류수에 분산시킨다. 0.3 wt %로 분산된 SA CNF 를 수중대향충돌 방식 장비에 투입하고 장비를 가동시키고 수중대향충돌 방식의 3 가지 변수 중 분출 압력, 노즐의 직경을 고정시키고 패스 횟수를 1, 10, 40, 70, 100 패스 변수로 두고 나노 섬유화 경향을 파악하였다.

### 3.5 속신산 무수물 개질 셀룰로오스 패키징 필름 제작

수중대향충돌 방식으로 나노 섬유화 된 SA CNF 분산액을 사용하여 패키징 필름을 제작하였다. 패키징 필름은 50  $\mu\text{m}$  PET 기판에 바코터를 사용하여 코팅하였다. 바코터에서 바는 No.76 을 사용하였으며, 코팅 전 코팅성을 높이기 위해 PET 기판에  $\text{O}_2$  플라즈마 처리하여 코팅성을 증가시켰다. 코팅 후 40°C 오븐에서 건조 시켰다.

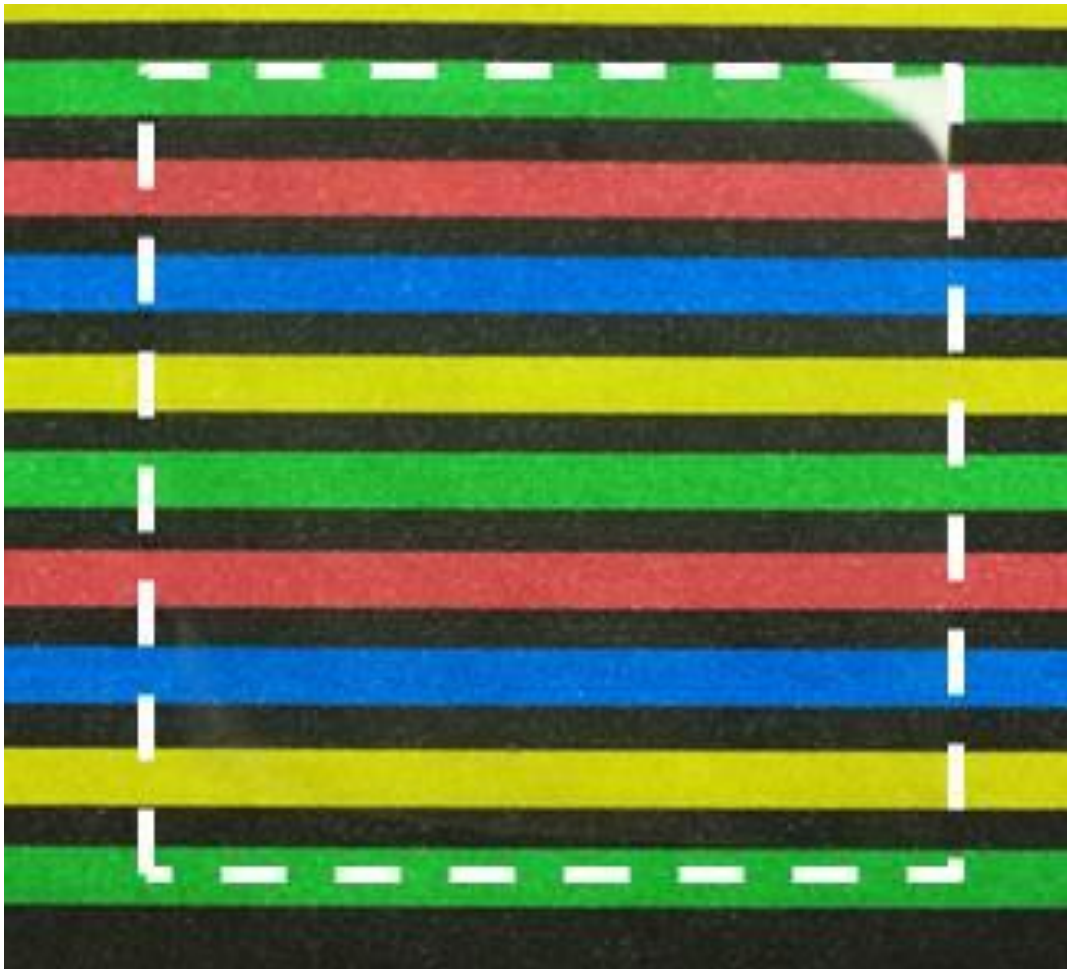


그림 3-5. PET 기판에 SA CNF 코팅 된 패키징 필름



## 3.6 특성 평가

### 3.6.1 속신산 무수물 개질 셀룰로오스의 형상 분석

SA CNF 의 직경 및 SA CNF 패키징 필름의 두께는 SEM (Scanning Electron Microscope, JSM6500F, Jeol)을 이용하여 측정하였다. SA CNF 의 나노 섬유화 정도는 AFM(Atomic Force Microscope, Park systems, XE-100)을 통하여 알아보았다.

### 3.6.2 속신산 무수물 개질 셀룰로오스의 결정 분석

SA CNF 의 결정 분석은 XRD (X-ray Diffraction, Bruker D8 Advance), FT-IR(Fourier Transform Infrared, TIR-ATR, NICOLET iS50)에 의해 분석되었다.

### 3.6.3 CP/MAS $^{13}\text{C}$ NMR(치환도) 분석

SA CNF 의 치환도 분석은 CP/MAS  $^{13}\text{C}$  NMR(Solid 400MHz NB NMR Spectrometer, Agilent 4000MHz 54mm NMR DD2)에 의해 분석되었다.

### 3.6.4 속신산 무수물 개질 셀룰로오스의 점도 분석

SA CNF 의 분산액의 점도(cP)는 Viscometers(Spindle Viscometers, Brookfield)을 사용하였고, Spindle 은 S63 을 사용하였으며, Spin 속도는 12rpm 으로 측정하였다.

### 3.6.5 점도평균중합도(Viscosity Average Molecular Weight) 분석

SA CNF 의 점도평균중합도(Mv) 분석은 수중대향충돌 방식 패스 횟수에 따라 Ubelohde 점도계를 이용하여 측정하였다.

### 3.6.6 열적 안정성 분석

SA CNF 의 열적 안정성을 확인하기 위해 TGA(Thermogravimetric analysis, TA Instruments)를 이용하여 분석하였다.

### 3.6.7 숙신산 무수물 개질 셀룰로오스 패키징 필름의 산수투과도 분석

50  $\mu\text{m}$  PET 기판에 코팅된 SA CNF 패키징 필름의 산소 투과도를 확인하기 위해 OTR(Oxygen Transmission Rate, MOCON)을 이용하여 측정하였다.

## 4. 결과 및 고찰

### 4.1 속신산 무수물 개질 셀룰로오스의 형상 및 구조 분석

#### 4.1.1 속신산 무수물 개질 셀룰로오스의 나노 섬유화

그림 4-1 은 유체충돌장비를 통하여 SA CNF 를 나노 섬유화 시킨 분산액의 용액 사진을 보여준다. 그림에서 보는 바와 같이 속신산 무수물 개질 후 세척 과정을 거치면 셀룰로오스 섬유가 나노 단위가 아니라 마이크로 단위로 가라앉아있는 것을 볼 수 있다. 하지만 수중대향충돌 방식을 통해 나노 섬유화 과정을 1 - 100 회 진행을 하면 패스 횟수가 증가 할수록 용액의 투명도가 증가하는 것을 확인하였다. 그림 4-2 는 수중대향충돌 방식 패스 횟수에 따라 SA CNF 의 나노 섬유화 정도를 보여주는 SEM 이미지이다. 수중대향충돌 방식을 하지 않은 SA CNF 는 섬유의 직경이 매우 굵은 것으로 확인하였고, 패스 횟수가 증가할수록 섬유의 직경이 작아지는 것을 확인하였다. 하지만 40, 70, 100 패스는 SEM 으로 섬유의 직경을 확인하기 힘들어 그림 4-3 에서 AFM 이미지로 나노 섬유화 정도를 파악하였다.

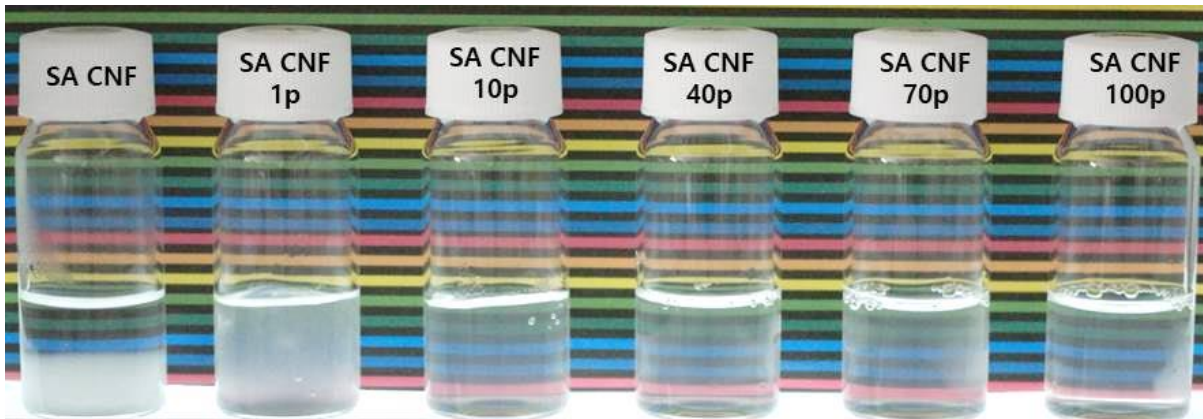


그림 4-1. SA CNF 의 수중대향충돌 방식 패스 횟수에 따른 분산액

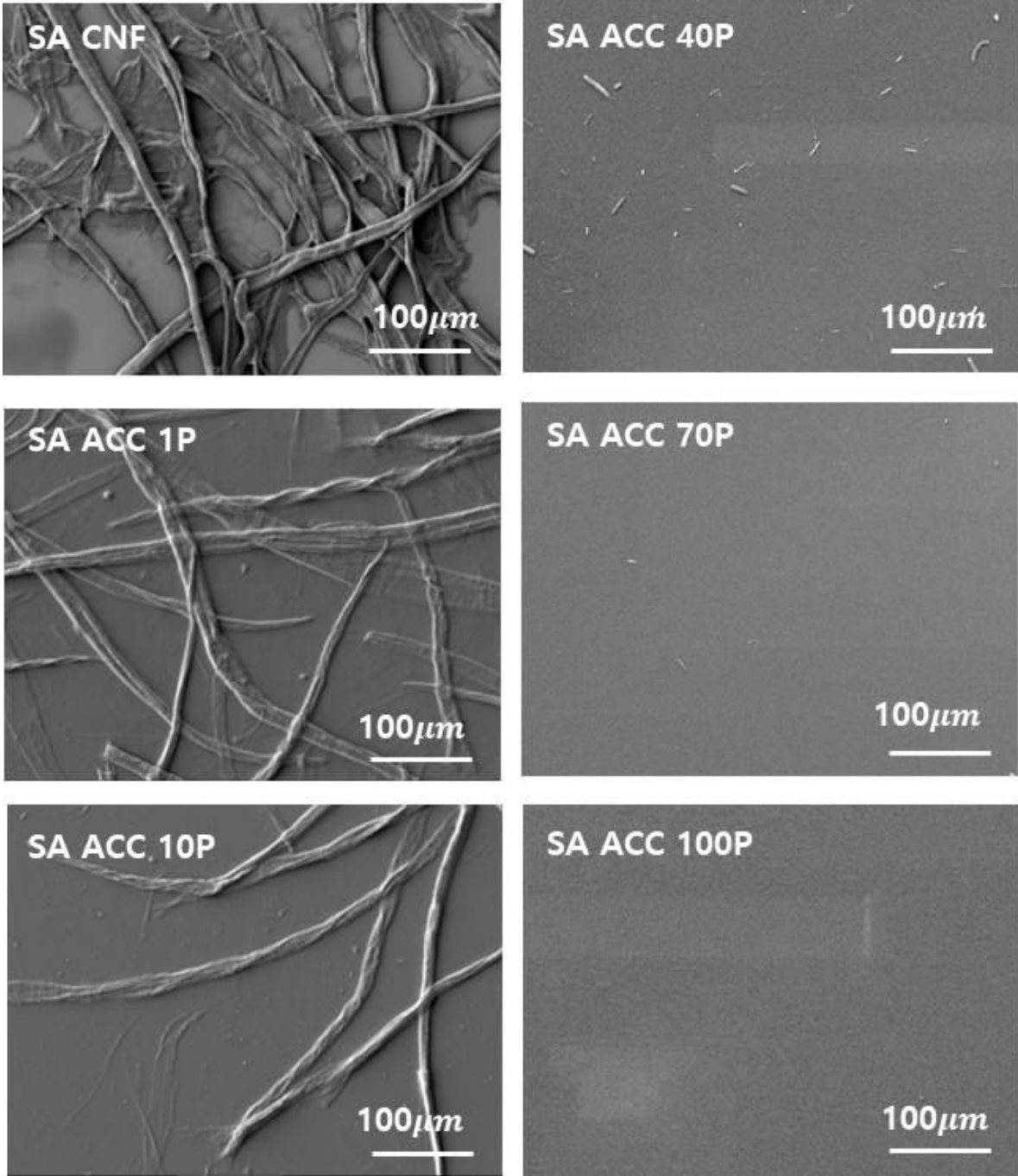


그림 4-2. SA CNF의 수증대향충돌 방식 패스 횟수에 따른 SA CNF의 SEM 이미지

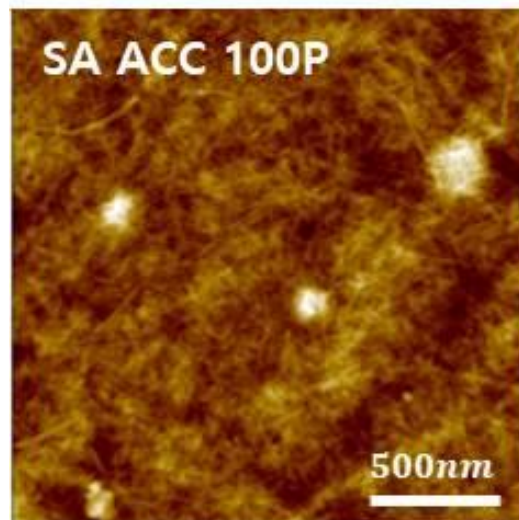
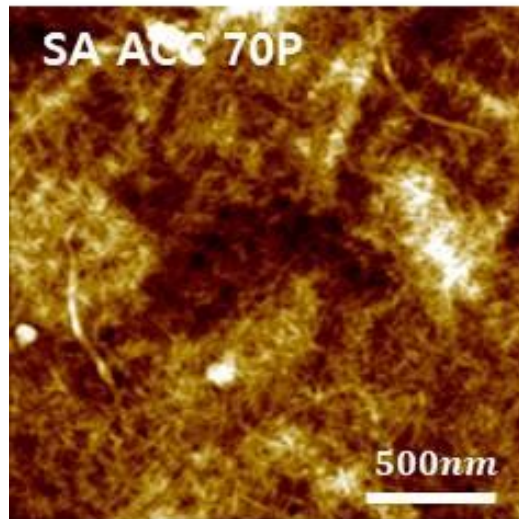
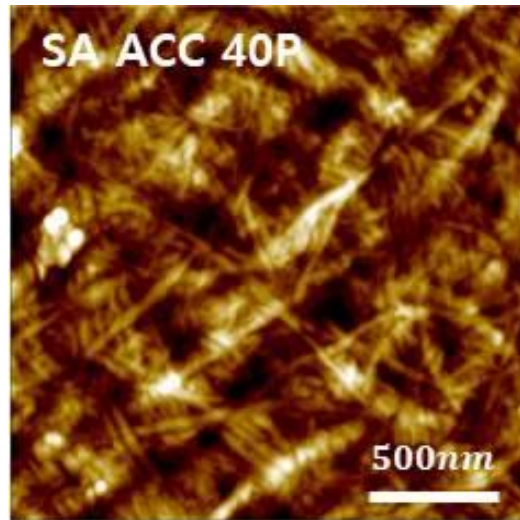


그림 4-3. 수중대향충돌 방식 40, 70, 100 패스 SA CNF 의 AFM 이미지

	Pulp	SA CNF 1p	SA CNF 10p	SA CNF 40p	SA CNF 70p	SA CNF 100p
Diameter (Max/Min)	-	14.2μm/652nm	10.6μm/500nm	800nm/250nm	200nm/100nm	170nm/60nm

**표 4-1. SA CNF 섬유의 직경**

AFM 이미지를 보면 수중대향충돌 방식 패스 횟수가 40 에서 100 으로 증가할수록 SA CNF 의 섬유들이 조밀해지면서 직경이 작아지는 것을 확인하였고, 패스횟수가 70 에서 100 으로 증가함에 따라 섬유의 직경이 굵은 것은 없어지고 나노 섬유들로 균일하게 분포되어 있는 것을 확인하였다. 물에 녹지 않는 셀룰로오스를 숙신산 무수물 개질을 통하여 수중대향충돌 방식으로 나노 섬유화 시켰을 경우 셀룰로오스 분산액이 매우 투명하면서 섬유의 직경이 균일하게 나노화 되는 것을 확인 할 수 있었다.

그림 4-4 를 보면 수중대향충돌 방식 패스 횟수가 증가할수록 투과도 또한 증가하여 데이터적으로 투명해지는 것 또한 확인하였다. 패스 횟수 70, 100 은 투과도가 약 90%로 비슷하지만 앞선 SEM, AFM 데이터로 확인하면 섬유의 직경이 굵은 것이 제거되고 균일화 되는 단계이기 때문에 패스 횟수가 증가하여도 투과도는 큰 차이가 없는 것이라 생각된다.

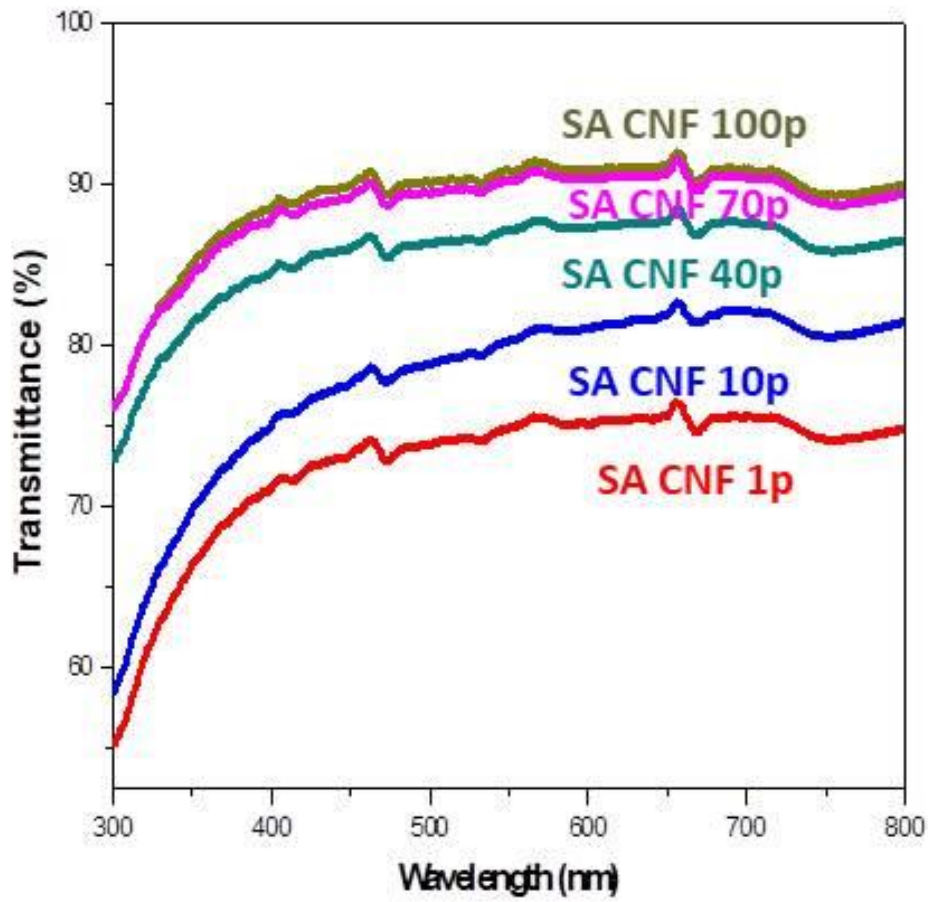


그림 4-4. 수중대향충돌 방식 패스 횟수에 따른 SA CNF 분산액 투과도

#### 4. 1. 2 숙신산 무수물 개질 셀룰로오스 구조 분석

셀룰로오스를 숙신산 무수물 개질을 하면서 화학 구조가 변화가 생기는데 이는 FT-IR 을 통하여 확인할 수 있다. FT-IR 분석에서 원재료인 크라프트 펄프를 보면  $1600\text{ cm}^{-1}$ ,  $1725\text{ cm}^{-1}$  부근에서 피크가 나타나지 않지만 숙신산 무수물 개질 셀룰로오스에서는 뚜렷하게  $1600\text{ cm}^{-1}$ ,  $1725\text{ cm}^{-1}$  부근에서 두개의 피크가 나타나는 것을 볼 수 있다. 여기서  $1600\text{ cm}^{-1}$  부근 피크는 카르복실레이트 그룹(Carboxylate group,  $-\text{COO}$ )의 피크이고,  $1725\text{ cm}^{-1}$  부근의 피크는 카보닐( $\text{C}=\text{O}$  stretching vibration of the ester linkage) 피크이다. 이 두 개의 피크로 원재료인 펄프에 숙신산 무수물 개질이 되었다는 것을 확인하였고, 수중대향충돌 방식의 패스 횟수가 증가하여 나노 섬유화가 진행될수록  $1600\text{ cm}^{-1}$ ,  $1725\text{ cm}^{-1}$  의 피크의 감소는 없는 것으로 보아 수중대향충돌 방식에 의해 결합이 깨지는 현상은 발생하지 않는 것을 확인하였다.

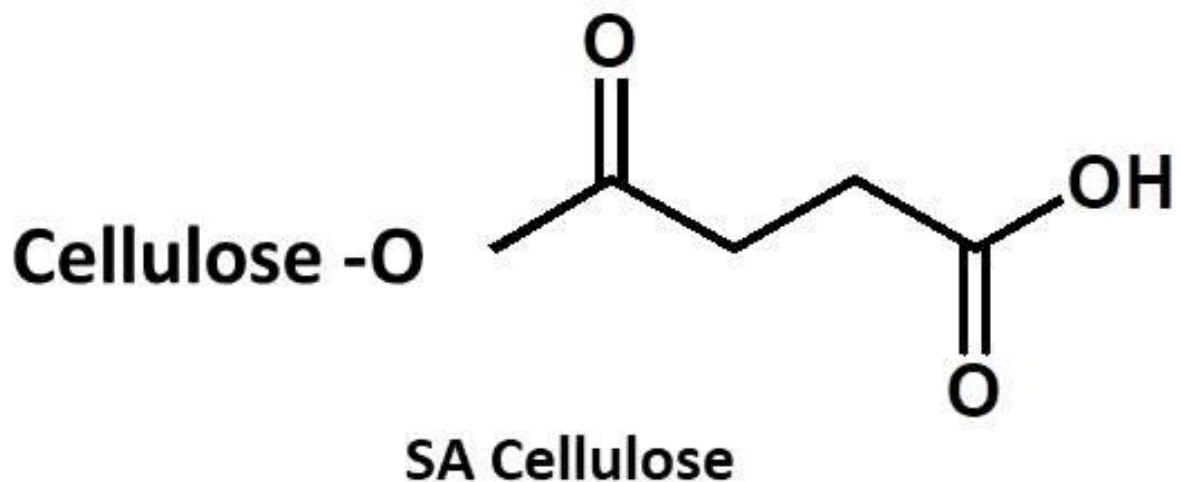


그림 4-5. SA CNF 구조식



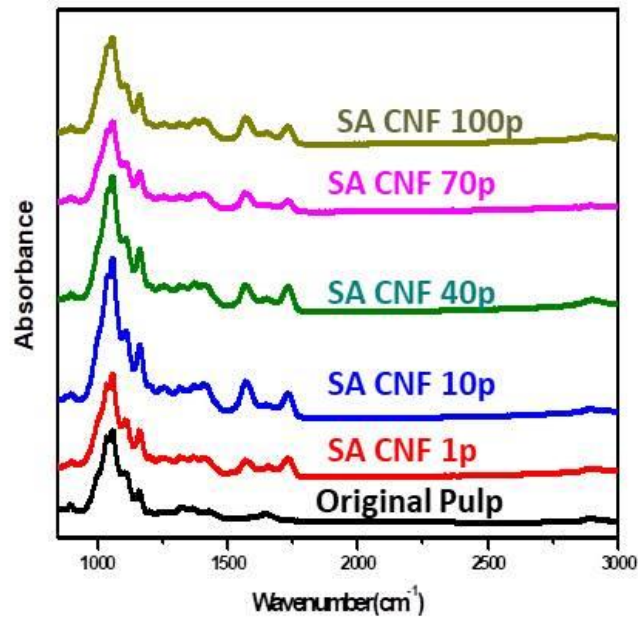


그림 4-6. 원재료 Pulp, SA CNF 패스횟수에 따른 FT-IR 분석

그림 4-7 의 XRD 데이터에서는 원재료인 Pulp 에서  $14.8^\circ$ ,  $16.6^\circ$ ,  $22.3^\circ$ ,  $34.4^\circ$  부근에서 피크를 확인할 수 있다. 이 피크는 셀룰로오스의  $1\bar{1}0$ , 110, 200, 004 면의 피크이다. 하지만 SA CNF 에서는  $14.8^\circ$ ,  $16.6^\circ$ ,  $34.4^\circ$ 의 피크의 세기가 감소한 것을 볼 수 있었다. 이것은 셀룰로오스를 표면 개질 또는 기계적 처리시  $19^\circ$ 의 비정질 피크가 증가하면서 다른 결정 면들의 피크가 감소한다는 연구결과와 유사하게 데이터를 얻을 수 있었다. 그리고 XRD 데이터로 결정화도(Crystallinity Index, CI)를 표 4-2 에 정리하였다. 결정화도는 다음식을 이용하여 구하였다.[51]

$$Crystallinity(\%) = \frac{I_{200} - I_{Amorphous}}{I_{Amorphous}}$$

이 표를 보면 원재료 Pulp 는 결정화도가 약 91%로 매우 높은 결정화도를 갖는 것을 보이는 반면, SA CNF 는 결정화도가 약 76-79%로 감소한 것을 알 수 있다. 이것 또한 셀룰로오스의 표면 개질, 기계적 처리시 XRD 에서 결정면 피크의 감소로 설명 할 수 있었다.[52]

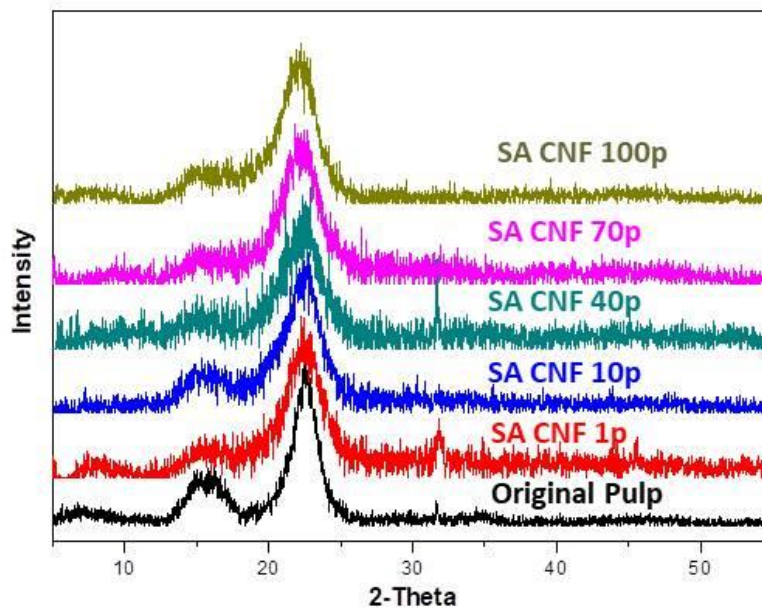


그림 4-7. 원재료 Pulp, SA CNF 패스횟수에 따른 XRD 분석

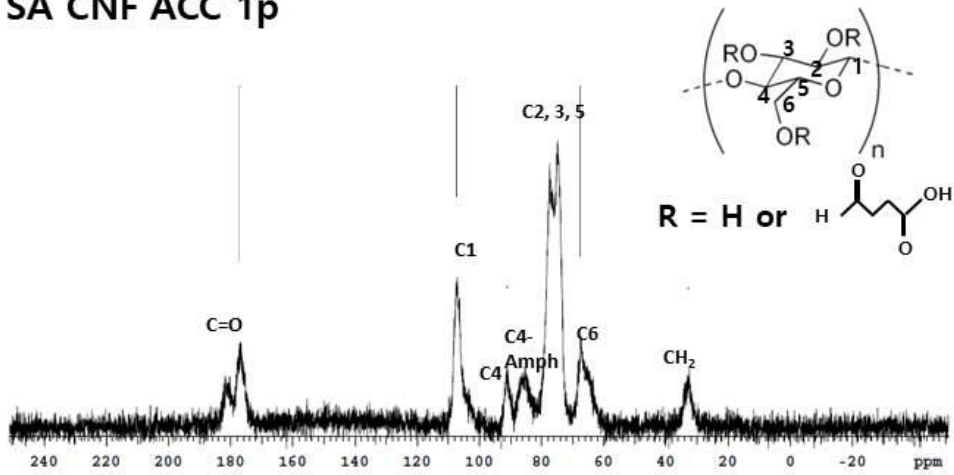
	Pulp	SA CNF 1p	SA CNF 10p	SA CNF 40p	SA CNF 70p	SA CNF 100p
CI(%)	91.1	77.5	78.9	76.4	79.1	76

표 4-2. 원재료 Pulp, SA CNF 패스횟수에 따른 결정화도

#### 4. 1. 3 숙신산 무수물 개질 셀룰로오스 치환도(Degree of substitution)

셀룰로오스에 존재하는 하이드록시기(-OH)와 숙신산 무수물이 반응을 하여 개질 되었나를 알아보기 위해 CP/MAS  $^{13}\text{C}$  NMR 을 측정하였다. 그림 4-8 을 보면 65ppm, 75-80ppm, 85ppm, 90ppm, 107ppm 에서 셀룰로오스 분자구조에서 링을 형성하고 있는 탄소들의 피크이 나타난 것을 확인하였다. 여기서 65ppm 은 6 번째 탄소이고 75-80ppm 은 2,3,5 번째 탄소, 85, 90ppm 은 4 번째 탄소, 107ppm 은 1 번째 탄소의 피크이다.[53] 그림 4-8 에서 중요한 피크는 170-180ppm 부근에 있는 C=O 피크와 30-40ppm 부근의  $\text{CH}_2$  의 메틸기 피크이다. 셀룰로오스 링 구조에 존재하는 C(Carbon) 6 개 존재하는 것을 기준으로 60-110ppm 의 면적 대비 170-180ppm 의 카보닐 피크의 면적을 구하여 치환도를 계산하였다. 이렇게 계산 된 치환도는 SA CNF 1 패스에서 0.77 을 계산하였고, SA CNF 100 패스에서 0.71 을 계산하였다. 이로써 수중대향충돌 방식에 통과시켜 나노 섬유화 되는 과정 속에서 셀룰로오스에 개질 된 작용기의 결합은 깨지지 않으며 안전하게 나노 섬유화된다는 것을 확인하였다.

SA CNF ACC 1p



SA CNF ACC 100p

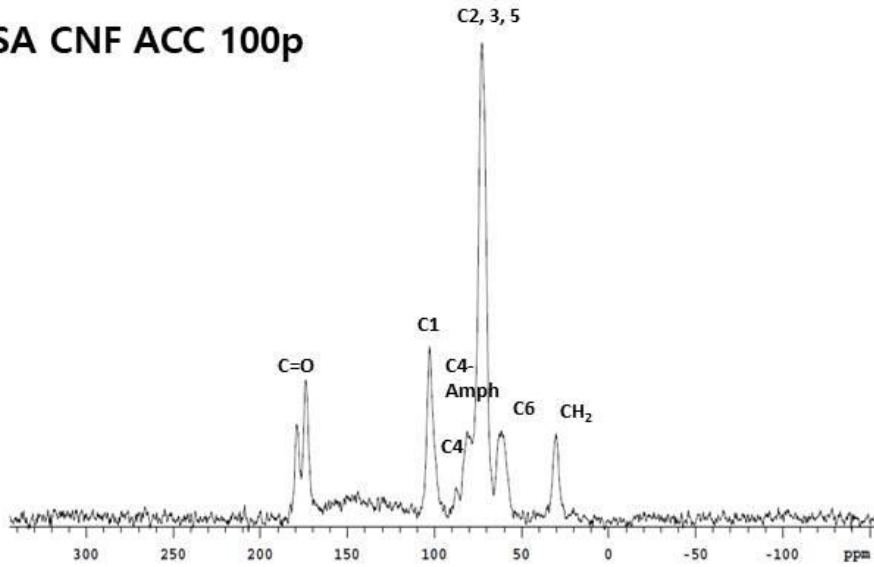


그림 4-8. SA CNF 1, 100 패스의 CP/MAS <sup>13</sup>C NMR 분석

	Pulp	SA CNF 1p	SA CNF 10p	SA CNF 40p	SA CNF 70p	SA CNF 100p
DS	-	0.77	-	-	-	0.71

표 4-3. SA CNF 1, 100 패스 치환도

## 4.2 속신산 무수물 개질 셀룰로오스의 특성 평가

### 4. 2. 1 속신산 무수물 개질 셀룰로오스 점도(cP)

셀룰로오스를 속신산 무수물 개질을 하고 기계적 처리를 하게 되면 기계적 처리와 동시에 점도가 급격하게 상승하는 것을 이전 연구결과를 통하여 밝혀졌다. 수중대향충돌 방식을 이용한 나노 섬유화 과정에서도 1-10 패스까지 통과하는 과정에서 점도가 급격히 상승하는 것을 알 수 있었고, 점도계를 이용하여 점도를 측정하였다.

Pulp	SA CNF 1p	SA CNF 10p	SA CNF 40p	SA CNF 70p	SA CNF 100p
Viscosity (cP)	6600	4950	1050	250	135

표 4-4. SA CNF 패스별 점도

표 4-4 를 보면 SA CNF 1 패스의 점도가 6600 cP 를 나타낸다. 물의 cP 값이 1 인 것에 비해 매우 점도가 강한 것을 알 수 있다. 하지만 수중대향충돌 방식의 패스 횟수가 증가할수록 cP 값이 감소하는 것을 확인하였다. 이것은 수중대향충돌 방식의 패스 횟수가 증가하면서 셀룰로오스가 나노 섬유화 되어 분자량의 감소가 되면서 점도가 감소하는 것으로 예상된다.

#### 4. 2. 2 속신산 무수물 개질 셀룰로오스 점도평균분자량(Viscosity Average Molecular Weight)

속신산 무수물 개질 셀룰로오스의 점도평균분자량을 측정하기 위해 Ubelohde 점도계를 사용하여 점도에 따라 모세관에서 떨어지는 시간을 측정하였다. 수중대향충돌 방식 패스에 따라 점도평균분자량을 측정하였으며, 4. 2. 1 의 데이터와 유사하게 패스 횟수가 증가함에 따라 모세관에서 용액이 떨어지는 시간이 줄어들었다. 용액의 농도별로 측정을 진행하였고, 얻어진 시간과 문헌조사에서 설명된 식에 대입하여 점도평균분자량을 측정하였다.

	1 pass	10 pass	40 pass	70 pass	100 pass
0.3 wt%	40m 12s	31m 46s	4m 15s	42s	38s
0.2 wt%	7m 33s	5m 12s	2m 3s	34.1s	25.4s
0.15 wt%	2m 40s	1m 55s	31.9s	15.6s	15s
0.1 wt%	1m 1s	48s	24.5s	8s	7..8s

표 4-5. SA CNF 용액 별 Ubelohde 점도계의 통과 시간

표 4.5 를 보면 SA CNF 용액의 농도별 Ubelohde 점도계의 통과 시간을 알 수 있다. SA CNF 가 분산되어 있는 솔벤트는 물이며, 물의 Ubelohde 점도계의 통과 시간은 1.4s 이다. 이 값을 가지고 상대 점도를 구한다. 상대 점도는

$$\frac{\text{Flux time of solution}}{\text{Flux time of solvent}} = \eta_r$$

의 식으로 구할 수 있으며, 상대 점도를 이용하여 비점도를 계산할 수 있다. 비점도는

$$\frac{\text{Flux time of solution} - \text{Flux time of solvent}}{\text{Flux time of solvent}} = \eta_{sp}$$

의 식으로 구하였다. 마지막으로 비점도를 사용해서 환원 점도를 계산하였다. 환원 점도의 식은

$$\frac{\text{Specific viscosity}}{\text{Concentration}} = \frac{\eta_{sp}}{C} = \eta_{red}$$

이므로, 이 세가지 식을 이용하여 환원 점도까지 계산하였다. 마지막으로 고유 점도를 계산하였다.

고유 점도의 식은

$$\frac{\ln(\text{relative viscosity})}{\text{Concentration}} = \frac{\ln \eta_r}{C} = \eta_{inh}$$

이다.[54] 이 계산값은 표 4.6 에 나타내었다.

	1 pass	10 pass	40 pass	70 pass	100 pass
0.3 wt%	1723.6	1361.4	182.3	30	27.2
	1722.6	1360.4	181.3	29	26.2
	5741.9	4534.8	604.2	96.67	87.2
	24.84	24.05	17.4	11.34	11
0.2 wt%	323.6	222.9	87.9	18.6	18.2
	322.6	221.9	86.9	17.6	17.2
	1612.6	1109.3	434.6	88.2	84.7
	29	27.03	22.4	14.6	14.5
0.15 wt%	114.3	82.1	22.8	11.2	10.7
	133.2	81.1	21.8	10.2	9.7
	755.2	541	145.4	67.6	64.8
	31.6	29.4	15.6	16.1	15.9
0.1 wt%	43.6	34.3	17.5	5.7	5.6
	42.6	33.3	16.5	4.7	4.6
	425.7	332.9	165.4	47.1	45.7
	37.7	35.3	28.6	17.5	17.2

표 4-6. SA CNF 의 상대 점도, 비 점도, 환원 점도, 고유 점도 값

계산 된 환원 점도와 고유 점도를 그래프로 나타내면 그림 4-9 와 같이 나타나게 된다.

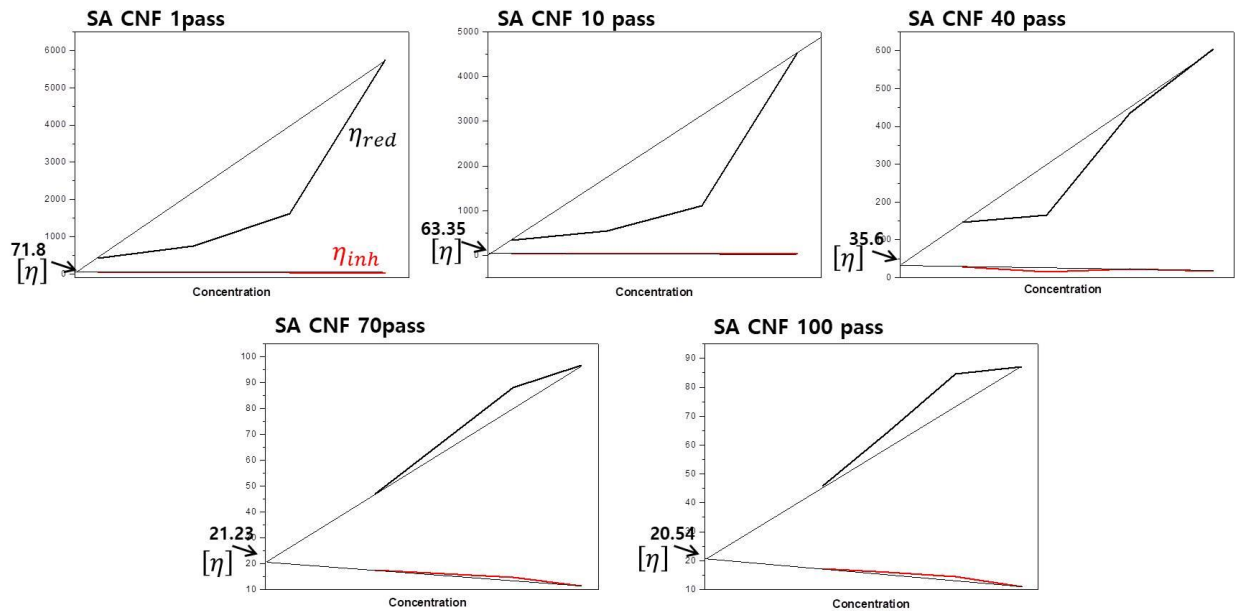


그림 4-9. SA CNF 패스 별 환원 점도, 고유 점도의 연장선 접점과  $\eta$ 값

따라서 환원 점도의 기울기 연장선과 고유 점도의 기울기 연장선의 접점을  $\eta$ 로 정한다. 이  $\eta$ 값을 이용하여 다음 식에 대입시켜 점도평균분자량을 구한다. 다음 식은

$$[\eta] = \kappa m^a$$

이다. 여기서  $[\eta]$ 은 그림 4-9 에서 나타난 접점의 값이며,  $\kappa$  는 사용된 솔벤트에 따라 정해진 상수,  $a$  는 사용된 고분자 체인에 따라 정해진 상수이다. SA CNF 에서 사용된 솔벤트는 물이고, 고분자 체인은 셀룰로오스이기 때문에  $\kappa = 6.7 \times 10^{-2}$ ,  $a = 1.05$  로 정해두고 계산하였다. 이렇게 계산한 점도평균분자량은 표 4-7 에 표시하였다.



	1pass	10pass	40pass	70pass	100pass
$[\eta]$	71.8	63.35	35.6	21.23	20.54
$M_v$	768.7	682.8	394.1	241.6	234.1

표 4-7. SA CNF 의 패스 별 점도평균분자량

표 4-7 에서 점도평균분자량과 앞에서 보인 점도(cP)의 관계를 보면 점도가 높을수록 분자량 또한 높고 수중대향충돌 방식의 패스 횟수가 증가할수록 점도(cP)가 감소하고 분자량도 감소한다. 이것은 셀룰로오스 섬유들이 패스 횟수가 작을 때는 굵기와 길이가 긴 섬유들이 서로 엉켜 점도와 분자량이 증가하지만, 패스 횟수가 증가할수록 섬유의 굵기도 나노 단위가 되고, 길이 또한 크게 짧아지진 않지만 처음에 비해 짧아져 점도와 분자량이 감소한다고 예상된다.

### 4. 2. 3 속신산 무수물 개질 셀룰로오스 열적 특성

속신산 무수물 개질 셀룰로오스의 열적 특성은 열분해가 시작 되는 온도는 원재료인 Pulp 에 비해 낮은 열 안정성을 나타낸다. Pulp 의 열분해 시작 온도는 250°C이고, SA CNF 는 패스 횟수에 상관 없이 190°C로 낮아진 것을 볼 수 있다. 이것은 나노 섬유화가 됨에 따라 SA CNF 의 더 높은 표면적에 의해 열 분해에 대한 내성이 낮아진 것으로 예상된다. 2 차 열분해에 대한 안정성은 Pulp 에 비해 조금 높아진 것을 알 수 있다. 하지만 다른 셀룰로오스 연구(TEMPO, NaOH, 여러 유기산)에서 얻어진 결과물에 열적 특성에 비해 높은 열 안정성을 보였다.

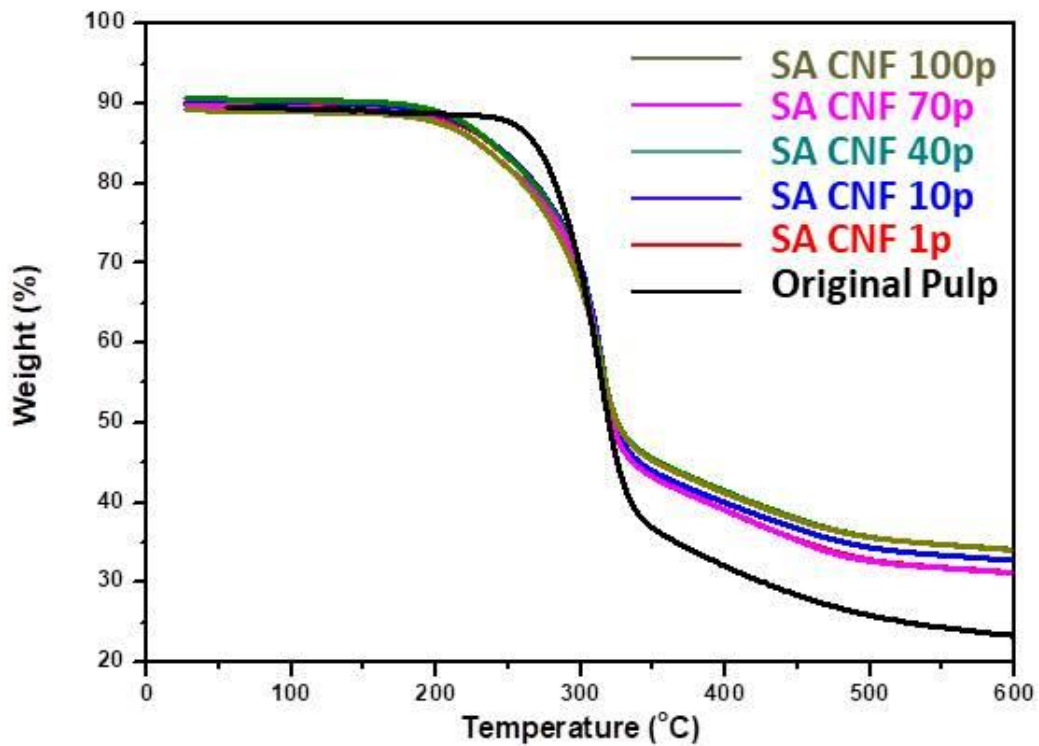


그림 4-10. SA CNF 패스 별 Thermogravimetric analysis(TGA) 그래프

## 4.3 속신산 무수물 개질 셀룰로오스의 패키징 필름

### 4.3.1 속신산 무수물 개질 셀룰로오스 패키징 필름 제작

앞선 실험들로 밝혀진 데이터를 종합하여 수중대향충돌 방식의 패스 횟수가 증가할수록 나노 섬유화가 잘 진행된 것을 파악할 수 있었고, 나노 섬유화와 진행되어도 다른 특성들에는 큰 차이가 없다는 것이 판명되었다. 그래서 나노 섬유화가 가장 잘된 SA CNF 100 패스를 사용하여 패키징 필름을 제작하였다.

패키징 필름의 기판으로는 두께 50  $\mu\text{m}$  PET 에 얇은 우레탄막이 코팅 된 기판을 사용하였다. 코팅 방법은 Bar 코터를 이용하여 코팅을 진행하였으며, 사용된 bar 는 No. 76 을 사용하였다. 아무런 처리 하지 않은 PET50 기판에 SA CNF 100 패스 용액을 코팅하면 기판 표면의 코팅성이 떨어져 코팅이 깔끔하게 되지 않았다. 이런 문제점을 해결하기 위해 코팅 전 PET50 기판을  $\text{O}_2$  플라즈마 처리하여 표면을 친수성으로 만든 후에 코팅을 진행하였다(그림 4-11).

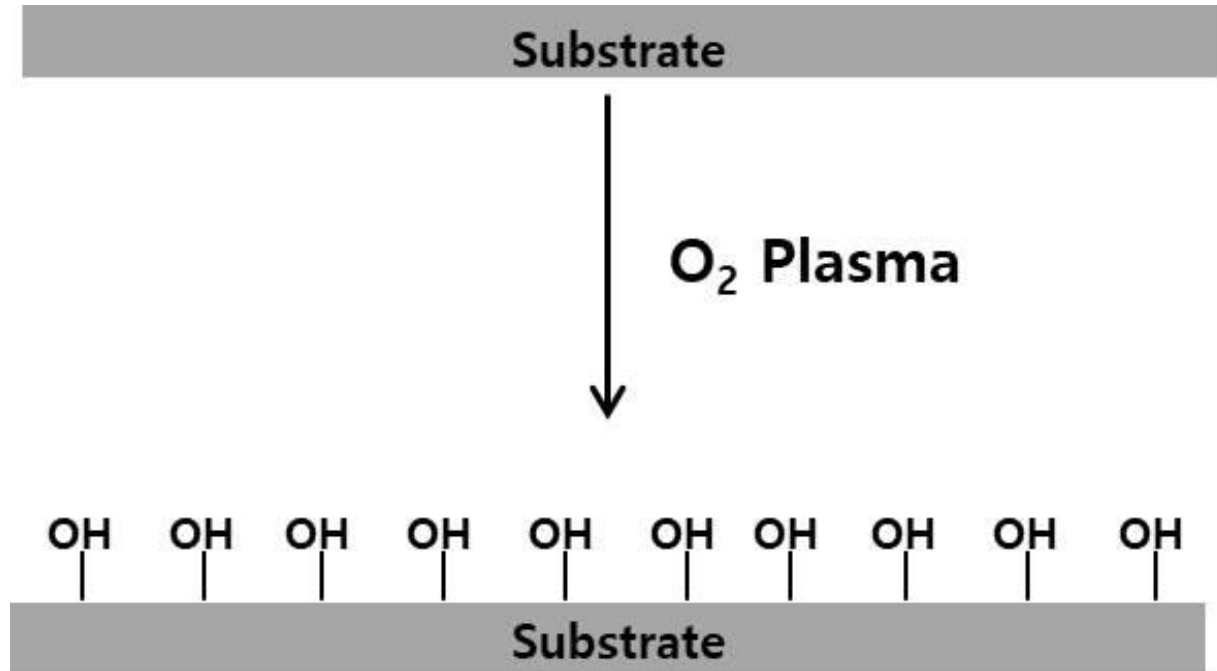


그림 4-11. 기판의  $\text{O}_2$  플라즈마 처리

표면에 OH 기가 형성되어 코팅성이 향상되어 SA CNF 100 패스 용액을 깔끔하게 코팅할 수 있었다. 코팅은 1 회 진행하였고, 50°C 오븐에서 24 시간 건조하였다. 완성된 패키징 필름은 그림 4-12 에서 보듯이 매우 투명하고 깔끔하게 코팅되었다. 패키징 필름의 코팅 면의 두께를 확인하기 위해 정밀하게 잘라 단면을 SEM 으로 확인하였다. 그림 4-13.을 보면 아래쪽 PET 기판 위에 얇게 형성된 SA CNF 100 패스 코팅막을 볼 수 있다. SEM 이미지 상으로 코팅막의 두께는 800-900nm 로 매우 얇게 코팅막이 형성된 것을 알 수 있었다. 투과도 또한 SA CNF 100 패스 코팅막이 900nm 로 얇기 때문에 그림 4-14. 에서 약 90%로 매우 투명한 것을 확인하였다.

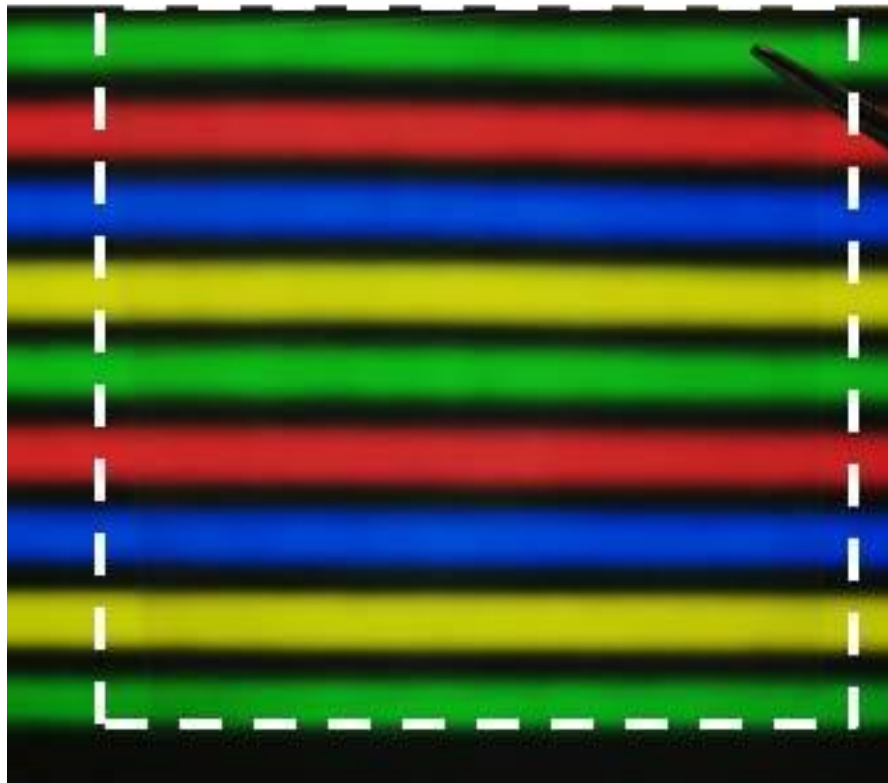
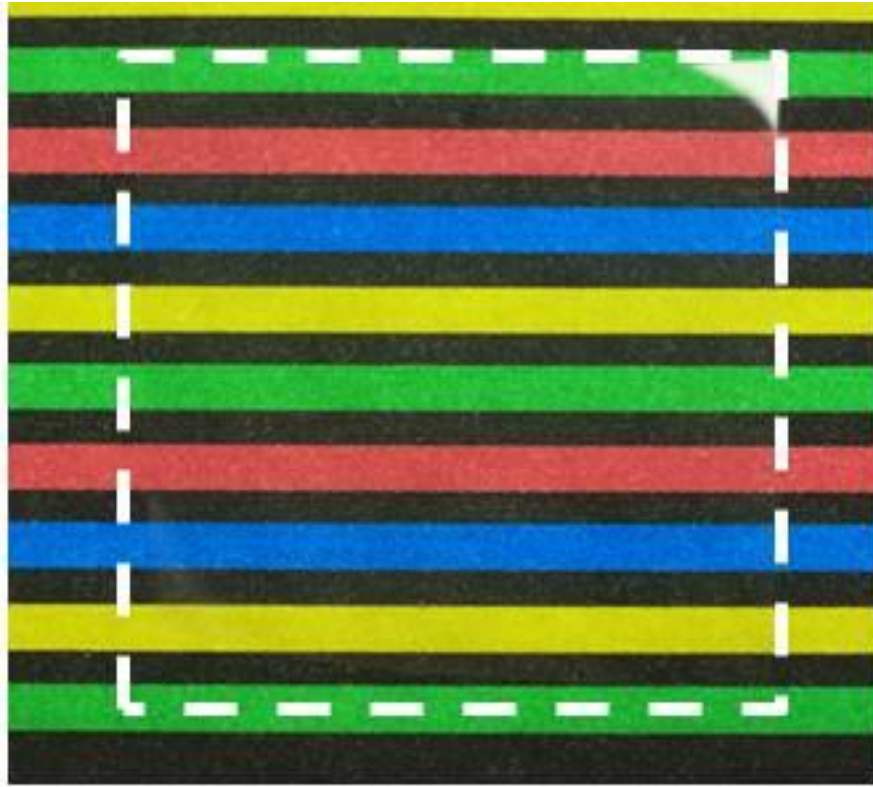


그림 4-12. SA CNF 100 패스 용액으로 코팅 된 PET50 패키징 필름

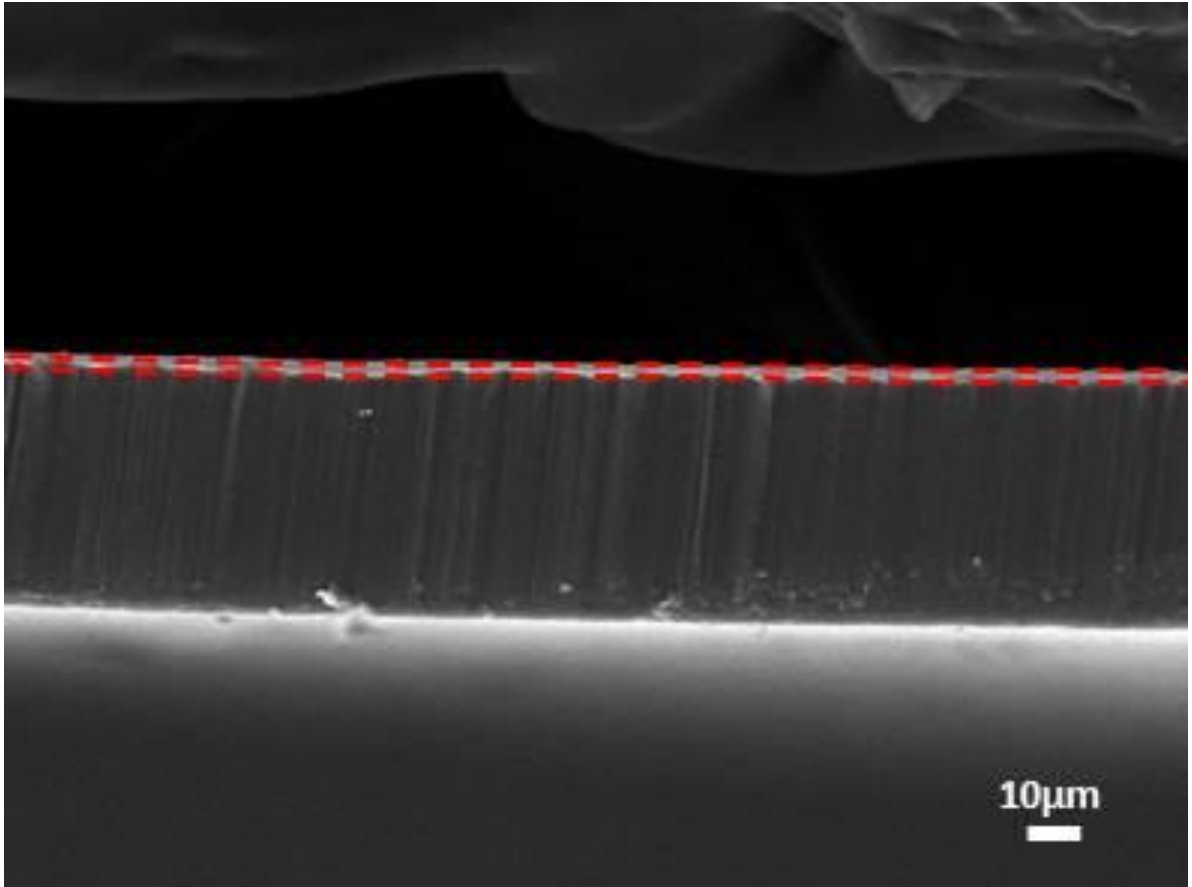


그림 4-13. SA CNF 100 패스 용액으로 코팅 된 PET50 패키징 필름 SEM 이미지

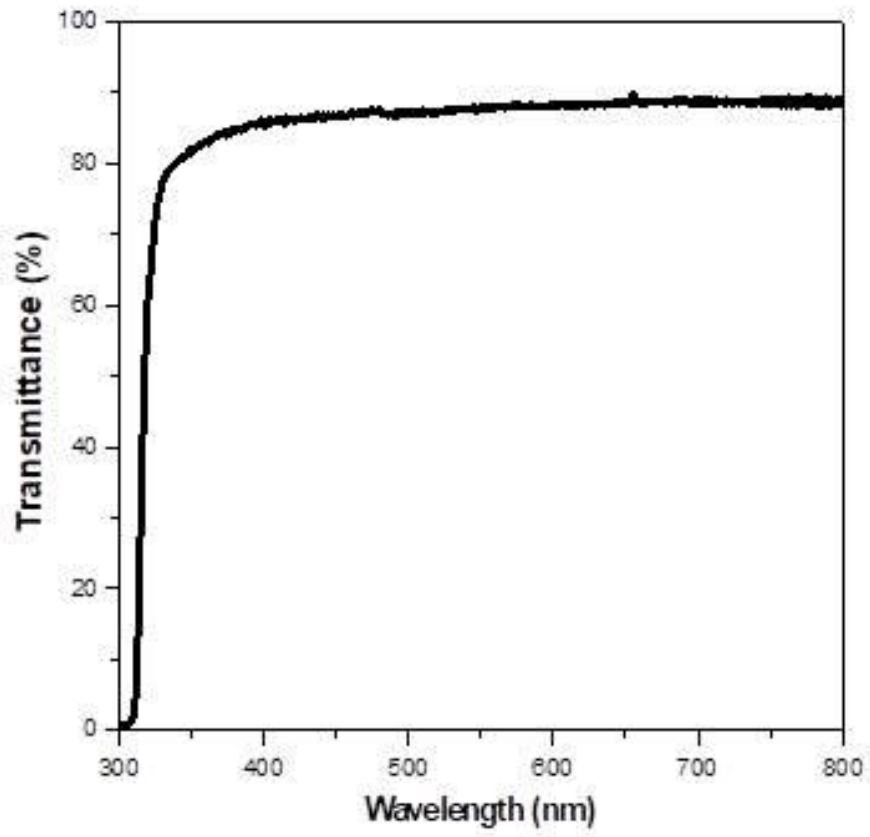


그림 4-14. PET50 패키징 필름 UV-VIS 투과도

### 4. 3. 2 속신산 무수물 개질 셀룰로오스 패키징 필름 산소차단성(OTR)

패키징 필름으로 사용되기 위해서는 산소/수분 투과되는 것을 막아주어야 식품을 포장하여 패키징 필름으로 사용될 수 있다. 그래서 SA CNF 가 코팅된 PET 필름의 산소투과도를 측정하였다. 그림 4-15. 를 보면 기판으로 사용된 PET 기판은 산소 투과도가 46.69 로 매우 높아 패키징 필름에는 부적절한 것을 알 수 있다. SA CNF 1 패스를 코팅하여도 산소 투과도는 감소하지만 35.5 로 미세하게 산소를 막아주는 것을 확인하였다. 이것은 SA CNF 의 함유가 마이크로 단위로 서로 얽혀있어 공극이 많이 존재하여 산소 투과도가 높다고 예상되고, 또한 SA CNF 40 패스도 33.04 로 큰 차이가 없는 것을 확인하였다. 나노 함유화가 가장 잘된 SA CNF 100 패스의 경우 코팅하여 산소 투과도를 측정하였을 경우는 2.56cc/m<sup>2</sup>-day 로 PET 기판에 비해 약 20 배 가량 산소 투과도가 감소한 것을 확인하였다. 앞선 데이터로 보면 매우 투명하고 코팅 막의 두께가 1 μm 이하로 코팅되기 때문에 패키징 필름으로 사용하기 적절하다고 예상된다.

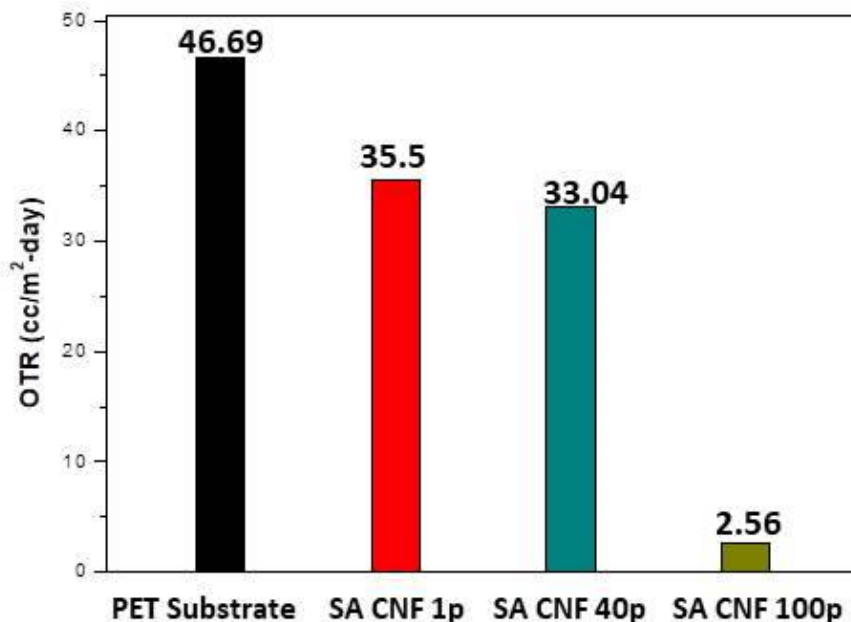


그림 4-15. PET 기판, SA CNF 패스 별 산소투과도



### 4. 3. 3 속신산 무수물 개질 셀룰로오스 필름 산소차단성(OTR)

패키징용 필름 제작과 동시에 SA CNF 100 패스 용액을 가지고 Freestanding Film 도 제작하였다. 그림 4-16. 을 보면 매우 투명하면서 크기는 5 인치정도의 필름을 제작하였고, 두께는 50  $\mu\text{m}$  정도로 만들어졌다. 이 투명한 Freestanding Film 을 산소 투과도를 측정하면, 4.2cc/m<sup>2</sup>-day 로 매우 낮은 결과를 얻을 수 있었다. PET 기판 없이 Freestanding Film 형태로 제작하여도 낮은 산소 투과도가 측정된 것에 의의가 있으며, SA CNF 가 산소를 차단하는 효과가 탁월하다고 예상된다.



그림 4-16. 속신산 무수물 개질 셀룰로오스 100 패스 Freestanding Film

## 5. 결론

1. 물에 분산되지 않는 셀룰로오스를 셀룰로오스에 존재하는 -OH 를 숙신산 무수물로 개질하여 카르복실기(-COOH)를 붙혀 물에 분산시켰다.
2. 숙신산 무수물 개질 셀룰로오스를 수중대향충돌 방식(Aqueous Counter Collision, ACC) 공정을 통하여 복잡한 공정없이 많은 양을 한번에 나노 섬유화 하였다.
3. 수중대향충돌 방식에서 노즐의 직경, 분사 압력을 고정하고 패스 횟수를 변수로 두고 나노 섬유화를 진행하였으며, 패스 횟수가 증가함에 따라 셀룰로오스 섬유의 직경이 작아지고 균일해 지는 것을 확인하였다.
4. 수중대향충돌 방식의 패스 횟수가 늘어남에 따라 화학적 변형이 발생하지 않고, 수중대향충돌 방식 전의 숙신산 무수물 개질 셀룰로오스와 동일한 특성을 유지하면서 섬유의 직경만 작아지는 것을 확인하였다.

5. CP/MAS  $^{13}\text{C}$  NMR 측정을 통하여 셀룰로오스의  $-\text{OH}$  에 얼마나 많은 숙신산 무수물로 치환되었는지 파악하였고, 나노 섬유화 과정에서 치환된 숙신산 무수물이 깨지지 않고 나노 섬유화가 되는 것을 확인하였다.

6. 수증대향충돌 방식의 패스 횟수가 증가하면서 점도가 감소하게 된다. 이것은 숙신산 무수물 개질 셀룰로오스 섬유들이 나노 단위로 쪼개지면서, 분자량의 감소로 이어지게 되고, 이것은 점도평균분자량을 측정하여 확인하였다.

7. 가장 나노 섬유화가 잘 된 숙신산 무수물 개질 셀룰로오스 100 패스 용액을 PET 기판에 코팅하여 패키징용 필름에 사용하기 위한 기본 조건인 산소 투과도를 측정하였다. 산소 차단성이  $2.56\text{cc}/\text{m}^2\text{-day}$  이 측정되어 패키징용 필름으로 적합한 것을 확인하였다.

8. Freestanding Film 또한 산소 차단성을 측정하여  $4.2\text{cc}/\text{m}^2\text{-day}$  데이터를 얻었다. 이 데이터를 근거로 숙신산 무수물 개질 셀룰로오스가 산소를 차단하는 능력이 뛰어난 것을 입증하였다.

## 6. 참고 문헌

1. Lee, H., S. Hamid, and S. Zain, *Conversion of lignocellulosic biomass to nanocellulose: structure and chemical process*. The Scientific World Journal, 2014. **2014**.
2. Mischnick, P. and D. Momcilovic, *Chemical structure analysis of starch and cellulose derivatives*, in *Advances in carbohydrate chemistry and biochemistry*. 2010, Elsevier. p. 117-210.
3. Visakh, P.M. and S. Thomas, *Preparation of bionanomaterials and their polymer nanocomposites from waste and biomass*. Waste and Biomass Valorization, 2010. **1**(1): p. 121-134.
4. Cai, J. and L. Zhang, *Unique gelation behavior of cellulose in NaOH/urea aqueous solution*. Biomacromolecules, 2006. **7**(1): p. 183-189.
5. Xiong, B., et al., *Dissolution of cellulose in aqueous NaOH/urea solution: role of urea*. Cellulose, 2014. **21**(3): p. 1183-1192.
6. Zhang, C., et al., *Dissolution mechanism of cellulose in N, N-dimethylacetamide/lithium chloride: revisiting through molecular interactions*. The Journal of Physical Chemistry B, 2014. **118**(31): p. 9507-9514.
7. Dupont, A.-L., *Cellulose in lithium chloride/N, N-dimethylacetamide, optimisation of a dissolution method using paper substrates and stability of the solutions*. Polymer, 2003. **44**(15): p. 4117-4126.
8. Ostlund, Å., et al., *Dissolution and gelation of cellulose in TBAF/DMSO solutions: the roles of fluoride ions and water*. Biomacromolecules, 2009. **10**(9): p. 2401-2407.
9. Casarano, R., et al., *A convenient solvent system for cellulose dissolution and derivatization: Mechanistic aspects of the acylation of the biopolymer in tetraallylammonium fluoride/dimethyl sulfoxide*. Carbohydrate polymers, 2011. **86**(3): p. 1395-1402.
10. Isogai, A., T. Saito, and H. Fukuzumi, *TEMPO-oxidized cellulose nanofibers*. nanoscale, 2011. **3**(1): p. 71-85.
11. Shimizu, M., et al., *Preparation and characterization of TEMPO-oxidized cellulose nanofibrils with ammonium carboxylate groups*. International journal of biological macromolecules, 2013. **59**: p. 99-104.
12. Taib, R.M., *Cellulose fiber reinforced thermoplastic composites: processing and product characteristics*. 1998, Virginia Tech.
13. Masaoka, S., T. Ohe, and N. Sakota, *Production of cellulose from glucose by Acetobacter xylinum*. Journal of Fermentation and Bioengineering, 1993. **75**(1): p. 18-22.
14. Esa, F., S.M. Tasirin, and N.A. Rahman, *Overview of bacterial cellulose production and application*. Agriculture and Agricultural Science Procedia, 2014. **2**: p. 113-119.

15. Quero, F., et al., *Top-down Approach to Produce Protein Functionalized and Highly Thermally Stable Cellulose Fibrils*. *Biomacromolecules*, 2018. **19**(8): p. 3549-3559.
16. Wang, J., et al., *A bottom-up synthesis of vinyl-cellulose nanosheets and their nanocomposite hydrogels with enhanced strength*. *Biomacromolecules*, 2017. **18**(12): p. 4196-4205.
17. Habibi, Y., L.A. Lucia, and O.J. Rojas, *Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications*. *Chemical reviews*, 2010. **110**(6): p. 3479-3500.
18. Bondeson, D., A. Mathew, and K. Oksman, *Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis*. *Cellulose*, 2006. **13**(2): p. 171.
19. Johar, N., I. Ahmad, and A. Dufresne, *Extraction, preparation and characterization of cellulose fibres and nanocrystals from rice husk*. *Industrial Crops and Products*, 2012. **37**(1): p. 93-99.
20. Lu, P. and Y.-L. Hsieh, *Preparation and properties of cellulose nanocrystals: rods, spheres, and network*. *Carbohydrate polymers*, 2010. **82**(2): p. 329-336.
21. Kaushik, M. and A. Moores, *nanocelluloses as versatile supports for metal nanoparticles and their applications in catalysis*. *Green Chemistry*, 2016. **18**(3): p. 622-637.
22. Rojas, J., M. Bedoya, and Y. Ciro, *Current trends in the production of cellulose nanoparticles and nanocomposites for biomedical applications*, in *Cellulose-Fundamental Aspects and Current Trends*. 2015, InTech.
23. Czaja, W.K., et al., *The future prospects of microbial cellulose in biomedical applications*. *Biomacromolecules*, 2007. **8**(1): p. 1-12.
24. Sehaqui, H., et al., *Functional cellulose nanofiber filters with enhanced flux for the removal of humic acid by adsorption*. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016. **4**(9): p. 4582-4590.
25. Ouano, A., *Gel-permeation chromatography. VII. Molecular weight detection of GPC effluents*. *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry*, 1972. **10**(7): p. 2169-2180.
26. Hamielec, A. and A. Ouano, *Generalized universal molecular weight calibration parameter in GPC*. *Journal of Liquid Chromatography*, 1978. **1**(1): p. 111-120.
27. Evans, R. and A.F. Wallis, *Cellulose molecular weights determined by viscometry*. *Journal of applied polymer science*, 1989. **37**(8): p. 2331-2340.
28. Oberlchner, J.T., T. Rosenau, and A. Potthast, *Overview of methods for the direct molar mass determination of cellulose*. *Molecules*, 2015. **20**(6): p. 10313-10341.
29. Sperling, L.H., *Introduction to physical polymer science*. 2005: John Wiley & Sons.
30. Wientjes, R.H., et al., *Linear rheology of guar gum solutions*. *Macromolecules*, 2000. **33**(26): p. 9594-9605.

31. Ruusunen, M., et al., *Effect of sodium citrate, carboxymethyl cellulose and carrageenan levels on quality characteristics of low-salt and low-fat bologna type sausages*. Meat science, 2003. **64**(4): p. 371-381.
32. Dufresne, A., *Nanocellulose: a new ageless bionanomaterial*. Materials today, 2013. **16**(6): p. 220-227.
33. Arthur Jr, J.C., *Cellulose graft copolymers*. Journal of Macromolecular Science—Chemistry, 1970. **4**(5): p. 1057-1065.
34. Okieimen, F., C. Sogbaïke, and J. Ebhoaye, *Removal of cadmium and copper ions from aqueous solution with cellulose graft copolymers*. Separation and purification Technology, 2005. **44**(1): p. 85-89.
35. Pushpamalar, V., et al., *Optimization of reaction conditions for preparing carboxymethyl cellulose from sago waste*. Carbohydrate Polymers, 2006. **64**(2): p. 312-318.
36. Heinze, T. and A. Koschella. *Carboxymethyl ethers of cellulose and starch—a review*. in *Macromolecular Symposia*. 2005. Wiley Online Library.
37. Koh, M.H., *Preparation and characterization of carboxymethyl cellulose from sugarcane bagasse*. 2013, UTAR.
38. Shinoda, R., et al., *Relationship between length and degree of polymerization of TEMPO-oxidized cellulose nanofibrils*. Biomacromolecules, 2012. **13**(3): p. 842-849.
39. Sehaqui, H., et al., *Highly carboxylated cellulose nanofibers via succinic anhydride esterification of wheat fibers and facile mechanical disintegration*. Biomacromolecules, 2016. **18**(1): p. 242-248.
40. Frisoni, G., et al., *Natural cellulose fibers: heterogeneous acetylation kinetics and biodegradation behavior*. Biomacromolecules, 2001. **2**(2): p. 476-482.
41. Stojanović, Ž., et al., *A comparison of some methods for the determination of the degree of substitution of carboxymethyl starch*. Starch-Stärke, 2005. **57**(2): p. 79-83.
42. Pääkkö, M., et al., *Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels*. Biomacromolecules, 2007. **8**(6): p. 1934-1941.
43. Li, J., et al., *Homogeneous isolation of nanocellulose from sugarcane bagasse by high pressure homogenization*. Carbohydrate polymers, 2012. **90**(4): p. 1609-1613.
44. Chen, W., et al., *Individualization of cellulose nanofibers from wood using high-intensity ultrasonication combined with chemical pretreatments*. Carbohydrate Polymers, 2011. **83**(4): p. 1804-1811.
45. Imai, M., K. Ikari, and I. Suzuki, *High-performance hydrolysis of cellulose using mixed cellulase species and ultrasonication pretreatment*. Biochemical Engineering Journal, 2004. **17**(2): p. 79-83.

46. Ifuku, S., et al., *Nanofibrillation of dry chitin powder by Star Burst system*. Journal of Nanomaterials, 2012. **2012**.
47. Jiang, F., T. Kondo, and Y.-L. Hsieh, *Rice straw cellulose nanofibrils via aqueous counter collision and differential centrifugation and their self-assembled structures*. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2016. **4**(3): p. 1697-1706.
48. Tsuboi, K., S. Yokota, and T. Kondo, *Difference between bamboo-and wood-derived cellulose nanofibers prepared by the aqueous counter collision method*. Nordic Pulp & Paper Research Journal, 2014. **29**(1): p. 69-76.
49. Bhandari, P.N. and R.S. Singhal, *Studies on the optimisation of preparation of succinate derivatives from corn and amaranth starches*. Carbohydrate polymers, 2002. **47**(3): p. 277-283.
50. Sweedman, M.C., et al., *Structure and physicochemical properties of octenyl succinic anhydride modified starches: A review*. Carbohydrate polymers, 2013. **92**(1): p. 905-920.
51. Park, S., et al., *Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance*. Biotechnology for biofuels, 2010. **3**(1): p. 10.
52. Su, Y., et al., *Exploring the nature of cellulose microfibrils*. Biomacromolecules, 2015. **16**(4): p. 1201-1209.
53. Liu, C., et al., *Chemical modification of cellulose with succinic anhydride in ionic liquid with or without catalysts*, in *Ionic liquids: applications and perspectives*. 2011, InTech.
54. Masuelli, M.A., *Mark-houwink parameters for aqueous-soluble polymers and biopolymers at various temperatures*. 2014.

## 7. Abstract

In recent years, as interest in environmental pollution and health has increased, studies on environmentally friendly and biocompatible materials are being actively carried out. One of the characteristics of currently widely used petroleum based synthetic polymers is chemical inertness. One of the characteristics of currently widely used petroleum based synthetic polymers is chemical inertness. In this study, the study was conducted using cellulose, which is the most abundant natural polymer on the planet. Although cellulose has a very rich amount, excellent mechanical properties, biocompatibility, biodegradability, and non-toxicity, it is not used in real life because it is difficult to dissolve water-insoluble properties and hard solid-phosphorus bonds. In many studies, cellulose was dispersed in water and chemically treated with an ionic or organic solvent such as NaOH / Urea, TEMPO, LiCl / DMAc to break the molecular bond. In this study, hydroxyl groups (-OH) in cellulose molecules were surface-modified with hydrophilic carboxyl groups (-COOH) using succinic anhydride to overcome the advantages of cellulose and overcome the disadvantages. Aqueous Counter Collision (ACC) was used to nanofibrate succinic anhydride surface modified cellulose (SA CNF) in micro-sized diameter. In the fluid collision method, the SA CNF dispersed in water is jetted at a high pressure to collide, and hydrogen bonding between the cellulose is broken due to the collision energy, thereby causing nanofiber formation. Since SA CNF is dispersed in water to make nanofibers, there is no residual chemical, and it is possible to make nanofiber without complicated process and it can make a large quantity at once. The parameters of fluid collision method are injection pressure, nozzle diameter, and number of passes. In this study, we observed the degree of nanofibrillation with fixed injection pressure and nozzle diameter, and number of passes. We



fabricated a transparent packaging film by coating on a PET substrate using a nanofibrated SA CNF dispersion, and measured the oxygen barrier properties of the transparent packaging film to demonstrate its suitability for packaging films.

Key word : Cellulose nanofiber, Succinic anhydride, Aqueous Counter Collision, Package film, Oxygen barrier

## 연구 경력

- **논문** 

---

  1. Kim, K., Ha, M., **Choi, B.**, Joo, S. H., Kang, H. S., Park, J. H., ... & Kwak, S. K. (2018). Biodegradable, electro-active chitin nanofiber films for flexible piezoelectric transducers. *Nano Energy*, 48, 275-283
  2. Hong, M. S., Choi, G. M., Kim, J., Jang, J., **Choi, B.**, Kim, J. K., ... & Im, H. G. (2018). Biomimetic Chitin–Silk Hybrids: An Optically Transparent Structural Platform for Wearable Devices and Advanced Electronics. *Advanced Functional Materials*, 28(24), 1705480.
  3. Kim, J. K., Kim, D. H., Joo, S. H., **Choi, B.**, Cha, A., Kim, K. M., ... & Jin, J. (2017). Hierarchical chitin fibers with aligned nanofibrillar architectures: a nonwoven-mat separator for lithium metal batteries. *ACS nano*, 11(6), 6114-6121.
- **학회발표** 

---

  1. **최병욱**, 진정호 / Biodegradable, Electro-active Chitin Nanofiber Films for Flexible Piezoelectric Transducers, 제 27 회 한국키티킨토산학회, 전남대학교 여수캠퍼스, Korea. 2017~11.30~12.01
  2. **최병욱**, 강석주, 진정호 / Biodegradable, Electro-active Chitin Nanofiber Films for Flexible Piezoelectric Transducers, 2018 한국고분자학회 춘계학술대회, 대전컨벤션센터, Korea. 2018~04.04~04.06
  3. 김경태, 하민정, **최병욱**, 고현협, 진정호, 강석주/ Biodegradable, Electro-active Chitin Nanofiber Films for Flexible Piezoelectric Transducers, 2018 256th ACS fall meeting, Boston convention and exhibition center, USA. 2018.08.19~2018.08.23
- **연구과제** 

---

  1. 1-3 차년도 식품 및 의약품 포장재용 산소투과도 0.5/수분투과도 1.0 이하급 고차단성 셀룰로오스 나노파이버 기반 친환경 투명 복합필름 개발

- 산업핵심기술개발사업 / 한국산업기평가관리원 / 2016. 09. 01 ~ 2020. 06. 30.  
/ 연구보조원
- 투명한 표면 개질 셀룰로오스 및 셀룰로오스 나노 섬유화 개발 수행
- 2. 1-4 차년도 1mm 이하의 접힘굴곡반경 및 90% 이상의 광투과도를 갖는  
바이오나노섬유 기반 초고유연 생체친화성 투명나노복합체
  - 미래디스플레이핵심기술개발 / 한국디스플레이연구조합 / 2015. 06. 01 ~  
2020. 05. 31. / 연구보조원
  - 바이오나노섬유 기반 필름 개발
- 3. 1-3 차년도 친환경 슬리퍼리(Slippery) 패키징 기술적용 용기개발
  - 산업기술혁신사업 / 한국산업기술평가관리원 / 2016. 07. 01 ~ 2019. 06. 30. /  
연구보조원
  - Lubricant 담지용 슬리퍼리 표면 개발
- 4. 2-3차년도 키틴 나노섬유 기반 고기능성 나노복합소재 개발
  - 신진연구자지원사업 / 기초연구사업 / 2014. 07. 01 ~ 2017. 06. 30. /  
연구보조원
  - 키틴 나노섬유를 이용한 투명 복합체 제작(Film, Fiber 등)