

Nanocellulose를 이용한 나노복합재의 최근 연구 동향\*<sup>1</sup>조미정\*<sup>2</sup> · 박병대\*<sup>2†</sup>Current Research on Nanocellulose-Reinforced Nanocomposites\*<sup>1</sup>Mi-Jung Cho\*<sup>2</sup> · Byung-Dae Park\*<sup>2†</sup>

## 요약

본 총설은 나노셀룰로오스의 원료의 종류, 단리방법과 나노셀룰로오스의 특성 그리고 이를 바탕으로 한 나노복합재의 최근 연구동향을 검토하였다. 나노셀룰로오스를 얻는 원료는 목질자원 및 미생물셀룰로오스 등을 포함하여 다양한 자원이 이용되고 있다. 또 나노셀룰로오스의 단리방법은 물리적, 기계적 및 화학적 방법들이 사용되고 있으며 이들 단리방법에 따라 나노셀룰로오스의 특성은 달랐다. 나노셀룰로오스의 길이와 폭은 사용된 원료 종류와 단리방법에 따라 크게 영향을 받지만 길이는 약 100~300 nm이며 폭은 5~50 nm로 다양하였다. 나노복합재의 제조에는 대부분 수용성 고분자들이 기질로 사용되었으며 2~10%의 나노셀룰로오스로 강화된 나노복합재의 인장강도와 저장탄성계수(E')는 크게 향상되는 경향을 보였다. 소수성 고분자에 사용될 경우 나노셀룰로오스의 표면을 변화(modification) 시키는 다양한 방법들이 소개되었다. 나노셀룰로오스를 바탕으로 한 나노복합재의 응용은 다양하게 보고되었으나 적합한 응용분야에 대한 연구가 필요하다. 특히 나노셀룰로오스의 이용 확대를 위해서는 목질자원으로부터 나노셀룰로오스를 상업적으로 대량으로 제조할 수 있는 연구와 기술개발이 향후에 필요하다.

## ABSTRACT

This review attempted to overview characteristics of nanocellulose from various sources, its isolation methods, and properties of nanocellulose-based nanocomposites. Currently, nanocelluloses could be obtained from a variety of cellulose sources, including wood pulp, tunicate, bacterial cellulose etc., and are isolated by various ways such as chemical, physical, or biological methods. The length and width of nanocellulose is in the range of 100~300 nm long and 5~50 nm wide although characteristics of nanocellulose shows a wide variability, depending on sources and

\*<sup>1</sup> 접수 2010년 6월 7일\*<sup>2</sup> 경북대학교 농업생명과학대학 임산공학과. Department of Wood Science and Technology, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea

† 교신저자(corresponding author) : 박병대(e-mail: byungdae@knu.ac.kr)

isolation method. Nanocellulose is also being used as a reinforcement in the nanocomposites via various methods. Many water soluble polymers were reinforced by the incorporation of nanocellulose, which significantly improves tensile and storage moduli of the nanocomposites. In order to be used for hydrophobic polymers, the surface of nanocellulose was modified. Even though there is a significant progress in the utilization of nanocellulose as a reinforcement of polymers, further research is required to find a niche market of nanocellulose-reinforced nanocomposites. In addition, isolation methods of producing the nanocellulose in a large quantity for commercial applications should be developed to extend the application of nanocellulose-based bio-nanocomposites in future.

**Keywords:** nanocellulose, isolation method, characteristics, reinforcement, mechanical properties, nanocomposite, applications

## 1. 서 론

최근에  $10^{-9}$  m의 크기를 나타내는 '나노(nano)' 분야의 연구가 다양한 방면에서 활발하게 이루어지고 있으며 이를 이용한 나노기술(NT : nanotechnology) 이란, 나노 크기 입자의 재료가 가진 특유의 특성을 이용하여 원하는 특성을 얻는 기술이다. 그 중 하나로 나노복합재(nanocomposite)가 주목을 받고 있다. 특히 전통적으로 로켓이나 비행기에 사용되어온 복합재(composite material)는 그 한계에 부딪혀 보다 엄격한 성능을 요하는 차세대의 재료를 이용한 새로운 복합재 개발이 요구되고 있다. 따라서 나노복합재는 나노재료의 물질이 독자의 구조를 유지하면서 각 재료의 특성을 이용하여 단독의 소재와는 다른 기능을 갖는 재료로, 종래에 없는 기능이나 탁월한 특성을 갖는 신소재 개발 가능성이 접혀지고 있다[1]. 나노복합재에 대한 최초의 연구는 1990년 일본 Toyota 중앙연구소 팀에서 nylon에 나노 무기재료인 clay를 첨가할 경우 나노복합재의 열적 기계적 성질이 크게 향상되었음을 보고 한 것이다[2].

나노기술이 활발히 연구되고 있는 현재, 기후변화 협약 및 강화된 환경규제에 대응할 수 있도록 친환경적인 고분자인 "biopolymer"에 대한 관심도 높아지고 있다. 현재 주로 사용 되고 있는 고분자는 화석 연료를 바탕으로 하는 고분자이다. 이 같은 자원은 고갈되고 있을 뿐만 아니라, 생산 시 환경에 대한 부하가

크며 재생산이 어렵다. 또한 폐기 처리 시 자연적으로 분해가 되지 않아 폐기 비용이 증가하고 있으며 환경 파괴를 일으키고 있다. 이와 같은 관점에서 이제까지의 석유 바탕 고분자 재료로부터 천연고분자로의 전환이 시도되고 있다. 그러나 친환경 플라스틱은 그 물리적 성질이 기존의 석유화학계 플라스틱보다 떨어져 강화제(reinforcement)를 첨가한 물성 개량이 요구된다. 복합재의 강화제로 많은 물질들이 연구되어 있지만, 이 역시 친환경 고분자 사용이 많은 관심을 받고 있다.

천연 고분자 중에서도 셀룰로오스는 지구상에 있는 유기물 가운데 가장 많은 양을 차지하고 있다. 따라서 자원을 공급하기가 쉽고 비용을 낮출 수 있는 효과도 기대할 수 있다. 또한 셀룰로오스는 생물에서 나오는 재료이기 때문에 재생산이 가능하여 소비 후에도 보충하기가 쉽다. 이외에도 셀룰로오스는 이용 시 자연에 대한 부하를 비교적 적게 주는 재료이며 폐기 시에도 자연적으로 분해가 되기 때문에 처리하기가 쉽다. 또한 셀룰로오스 내부 그리고 체인 간의 강한 수소결합으로 인해 강도가 높다. 강화제 종류별 기계적 특성 및 결정화도를 각각 Table 1과 Table 2에 나타내었다. 이처럼 나노 크기로 만든 셀룰로오스는 biopolymer의 특징과 나노 크기가 가지는 장점을 모두 갖춘 재료로서, 나노복합재의 강화제로 이용하여 기존의 고분자의 물성을 향상시킨 효과를 볼 수 있을 것으로 기대된다. 나노셀룰로오스와 관련한 최초의 보고는 1952년

Table 1. Mechanical properties of nanocelluloses and other reinforcements

Materials	Elongation at break (%)	Tensile strength (MPa)	MOE (GPa)	Ref.
MCC*	-	-	25 ± 4	86
Sugar beet pulp fiber	3.2 ± 0.8	104 ± 8	93 ± 0.9	59
Tunicin cellulose	-	-	143	53
Bacterial cellulose	1.7	256	169	60
Sisal fiber	-	530	9~22	61
E-glass fiber	25	2,000~3,500	70	46
Carbon fiber	14~18	4,000	230~240	46

\* MCC : microcrystalline cellulose

Table 2. Crystallinity of nanocelluloses from different resources

Nanocellulose Type	Crystallinity (%)	Ref.
Tunicin whisker	95	38
Hemp nanofiber	71.2	50
Mulberry whisker	73.4	16
Lyocell fiber	75.8	61
Commercial MFC*	86.7	62
Flax nanofiber	59	
Rutabaga nanofiber	64	26
Wood kraft pulp nanofiber	54	
Bacterial cellulose	75.4	55
Cotton lint	72.3	
MCC nanocellulose	85.2	30

\* MFC : Microfibrillated cellulose

Randy가 마이크로피브릴을 산가수분해한 나노셀룰로오스이다[3]. 그 이후, Marchessault 등(1959)은 게 껍질의 키틴을 산 가수분해 하여 침상의 cellulose 결정을 만들어 내었다[4]. 이들의 연구결과 강화제로서 나노셀룰로오스의 큰 특징은 지금까지의 강화제에 비해서 작은 양으로도 그 성능이 발휘된다는 것이다. Favier 등(1995)은 명게껍질(tunicin) cellulose whisker 6%를 합성 latex에 첨가하여 물리적 성질이 향상됨을 보였다[5]. 나노셀룰로오스를 복합체에 응용하는 연구의 목적은 크게 기존 고분자와 강화

제보다 높은 물리·기계적 물성을 기대할 수 있어 나노셀룰로오스를 첨가함으로써 나노복합체의 물리적 및 열적 성질을 향상시켜 새로운 재료를 제조하는 것이다.

본 총설은 나노셀룰로오스의 단리법, 원료의 종류 및 특성, 나노셀룰로오스로 강화한 나노복합체의 종류 및 물성, 나노셀룰로오스의 표면개질을 통한 분산성 향상 및 물리적 성질개선 그리고 가능한 적용분야에 대한 연구 동향 및 방향을 살펴보고자 한다.

## 2. 나노셀룰로오스 단리법

셀룰로오스로부터 나노셀룰로오스를 얻는 단리방법은 크게 화학적 처리와 물리적 처리로 나눌 수 있다. 화학적 처리방법은 강산을 이용하여 셀룰로오스의 비 결정영역을 제거하여 나노 크기의 셀룰로오스를 만드는 산 가수분해 방법이 있다. 또 물리적인 방법으로는 고강도 초음파 처리, 고압 refiner 처리, grinder 처리, 고압 homogenizer 처리가 있다. 그밖에 효소를 이용하여 나노셀룰로오스를 단리 할 수 있다.

### 2.1. 화학적인 단리방법

나노셀룰로오스를 강화제로 사용하기 위해서는 셀룰로오스의 결정영역을 분리해야 한다. 전통적이고 대표적인 화학 처리 중에 하나인 산을 이용한 셀룰로오스 가수분해는 셀룰로오스의 비 결정(amorphous domain)영역을 제거하기 위해서 이용되는 방법이다. Fig. 1은 셀룰로오스가 황산가수분해에 의해 분해되는 과정을 보여주고 있다[6]. 이때 산에 의한 공격을 받기 쉬운 비 결정영역이 공격을 주로 받게 되며 이 부분은 가수분해에 의해 Glucose로 나오게 되고 결정영역(crystalline domain) 부분은 각기 분리되어 사이즈가 줄어드는 효과를 가져오게 된다[6]. Nickerson과 Habrle (1947)의 경우 목질재료를 염산과 황산 가수분해를 이용하여 얻은 셀룰로오스 결정영역에 대하여 이야기 하였다[7]. Araki 등(1998)은 침엽수 크라프트 펄프를 65% 황산과 4 N의 염산으로 각각 처리하여 이들의 suspension 상태의 용액을 비교하는 연구를 하였다[8].

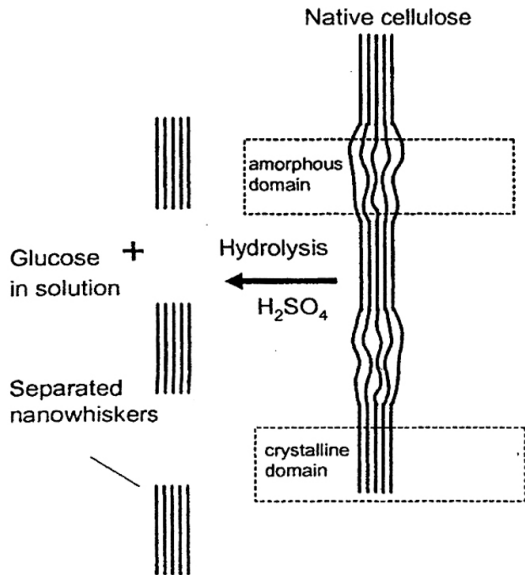


Fig. 1. Schematic diagram of nanocellulose separation during acid hydrolysis[6].

셀룰로오스 가수분해는 산의 농도와 산 처리 시간, 처리 온도 등이 큰 영향을 미친다. 진한 황산은 결정 셀룰로오스를 순조롭게 가수분해 한다[9]. Bondeson 등(2006)은 황산을 이용하여 나노셀룰로오스를 단리하는 최적 조건에 대한 연구를 하였다. 그 결과 황산 농도 63.5%, 가수분해 온도 44°C, 가수분해 시간 130.3분 그리고 초음파처리시간은 29.9분이 최적의 조건이며 이 조건에서 길이 200~400 nm, 폭 10 nm 이하의 나노셀룰로오스가 약 30%의 수율로 단리 되었음을 보고하였다[10]. 가수분해 조건들은 그 셀룰로오스 원재료에 따라 다르게 적용된다. 산 가수분해하여 얻은 나노셀룰로오스의 모양은 침상이며 이 때 문에 whisker라고 불리고 있다.

앞서 말한 Araki 등(1998)의 연구에서 황산과 염산으로 처리한 용액을 비교한 결과 염산보다는 황산으로 분리된 나노셀룰로오스가 더 강한 표면 음전하를 가지는 것으로 보고하였다[8]. 결정영역 표면에 sulfate ion의 도입은 pH가 올라감에 따라 표면에 음전하를 띄게 되고 수산기의 에스터화(esterification)를 생성한다[11].

셀룰로오스를 황산 또는 염산에 접촉 시킬 때 고농

도의 산을 바로 투여를 하는 방법과 증류수와 혼합한 후 산을 조금씩 가하여 적정농도를 맞추는 방법이 있다. 주로 사용하는 방법은 후자이며, 그 이유는 급격한 온도상승에 의한 갑작스런 가수분해 작용을 막기 위한 것이다. 이와 같은 이유로 얼음수조에 비커를 넣고 천천히 산 첨가를 실시한다. 산 첨가가 끝나고, 저어 주면서 용액을 가열하면 셀룰로오스 가수분해가 시작된다. 가수분해 후, 용액 속의 황산을 제거하기 위해서 여러 가지 방법이 사용된다. 그중 하나가, 원심분리를 이용한 세척방법이다. 원심분리 후 상등액과 새 증류수를 교체하여 다시 혼합하는 방식으로 이 원심분리법은 상등액이 탁해 질 때까지 실시한다. 이때, pH는 1~3이 된다. 나노셀룰로오스의 외형이 가수분해 조건 뿐 아니라 원심분리조건에서도 영향을 받을 수 있다는 점을 착안하여 Bai 등(2009)은 MCC를 황산 가수분해 하여 원심분리의 회전수를 1,000 rpm에서 3,500 rpm까지 다양하게 하여 만든 나노셀룰로오스의 수율, 길이 및 aspect ratio를 측정하였다. 원심력이 증가 할수록 나노셀룰로오스의 폭은 좁고 크기는 줄어들고, 수율 또한 감소한다고 보고하였다[12]. 원심분리가 끝난 후 증류수를 이용한 투석을 통해 최종적으로 남은 황산과 물을 제거한다[10,13]. 분자량이 35000 polyethylene glycol (PEG)이나[14], 저분자량의 PEG 1500을 증류수와 함께 사용하여 7일 동안 투석을 실시한다[13]. 그 후, 나노셀룰로오스의 분산력을 향상시키기 위해서 수 분 동안의 초음파처리를 실시한다[8,10,12,14,15]. 초음파 처리는 나노셀룰로오스 표면에 sulfate group의 탈황을 유발하는 과열을 방지하기 위해서 얼음수조에서 실행한다[15]. 초음파처리 후에 미생물 번식을 방지하기 위해 클로로폼(chloroform)을 몇 방울 떨어뜨린 후 냉장 보관한다[14,16].

## 2.2. 물리적인 단리방법

### 2.2.1. 고 강도 초음파(High Intensity Ultrasonication) 처리법

기존의 화학적 처리 방법들은 수율이 낮고, 셀룰로오스 분해정도가 심할 뿐 아니라 친환경적인 방법이

아니라는 단점을 가진다[17]. 따라서 물리적인 단리법이 이용되었다.

고강도 초음파 처리방법은 매우 강한 물리적 진동력을 만들어 초음파의 수력학적 힘(hydrodynamic force)으로 셀룰로오스 fibril을 분리하여 최종적으로 폭이 나노 크기인 MFC를 생성한다[17]. Wang 등(2009)은 재생 셀룰로오스 섬유(Lyocell), 길이가 다른 세 종류의 순수 셀룰로오스 섬유, MCC와 pulp 섬유를 이용해 초음파처리시의 power, 온도, 시간, 농도, ultrasonic probe와 비커 사이의 거리 그리고 얼음물과 실은 물에서 처리했을 때의 고강도 초음파 효과를 water-retention value (WRV)와 수율측정을 통해 비교하였다. 그들은 초음파 처리를 하기 전에 섬유를 24시간 동안 증류수에 담근 뒤, 실시하였다. 그 결과 고강도초음파를 처리한 섬유들의 WRV가 올라갔으며, power와 온도가 올라 갈수록 섬유화가 많이 진행이 되었다고 보고하였다. MCC의 WRV가 가장 높았는데 이것으로 재생 셀룰로오스 섬유와 순수 셀룰로오스 섬유보다 MCC가 더 작은 섬유로 만들어지기 쉽다는 것을 알 수 있다[18].

### 2.2.2. 고압(High Pressure) 처리법

처음으로 MFC 개념을 도입한 Herrick 등(1983)은 sulfite pulp를 고압 homogenization 처리로 직경이 10~100 nm인 MFC를 생성했다[19]. 또한 대표적인 균질 장치인 microfluidizer를 이용해 직경이 20~100 nm이고 길이가 수십  $\mu\text{m}$ 인 MFC를 생성했다는 보고도 있다[20]. Slurry 상태의 wood pulp fiber, cotton fiber, tunicin cellulose, chitosan, silk fiber 그리고 collagen을 super grinding 법으로 microfibrillation하여 직경이 20~90 nm인 섬유를 얻을 수 있었다[21]. 이외에도 3 wt% kraft pulp 섬유 slurry를 refiner와 고압 homogenizer로 14번 처리한 뒤, 1 wt%의 slurry를 grinder로 10회 통과시켜 폭이 50~100 nm인 섬유를 얻어 water retention을 측정한 결과, 값이 534%가 증가한 결과를 보였다[22].

### 2.2.3. 동결파쇄(Freeze Crushing) 처리법

동결파쇄처리는 cryocrushing법이라고도 하며, 액체

질소를 가해 얼린 셀룰로오스섬유를 파쇄하여 세포벽에서부터 microfibril을 빠져나오게 하고 고압으로 각각의 섬유를 만들어내는 것이다. 이 과정으로 셀룰로오스 섬유의 크기는 나노화된다[23]. 이 처리법은 특히로 등록이 되어 있다[24,25].

Bhatnagar와 Sain (2005)은 hemp fiber를 화학 처리로 리그닌과 헤미셀룰로오스를 제거하고 cryocrushing 방법으로 얻은 직경이 10~60 nm인 나노섬유를 transmission electron micrograph (TEM)와 atomic force micrograph (AFM)를 통해 관찰하였다[26].

## 2.3. 생물학적 처리법

앞서 말한 물리적 처리들은 그 에너지가 많이 소모되는 등의 문제가 있다. 그래서 물리적 처리의 전처리로서 효소처리는 화학처리보다 친환경적이라는 점에서 장점을 가지고 있다. Henriksson 등(2007)은 beating한 softwood sulphite pulp (SPP)와 softwood dissolving pulp (DSP)를 C type *endoglucanase*로 전 처리한 뒤, 고압 slit homogenizer로 처리하였다. 이를 전처리를 하지 않은 pulp 섬유와 염산으로 전 처리한 pulp 섬유를 비교한 결과 효소로 전 처리한 섬유가 염산 처리한 pulp 섬유보다 높은 aspect ratio를 보였고, 물리적 처리만 한 섬유보다 효소로 전 처리하고 물리적 처리한 섬유의 길이가 더 줄어들었고 폭도 15~30 nm로 더 미세한 섬유로 된 것을 확인하였다[27]. 그리고 Hayashi 등(2005)은 해조류인 *Cladophora sp.*를 MCC로 만들어 crude cellulase와 Exo-1,4- $\beta$ -glucanase I (CBHI)를 이용하여 가수분해 하였다. 원심분리로 인해 생긴 상등액을 동결건조하여 조사한 결과 높은 결정화도를 보였고 폭이 10 nm이고 길이가 350 nm인 셀룰로오스 I $\beta$ 을 얻을 수 있었다[28].

유리섬유와 탄소섬유를 대체할 셀룰로오스는 환경친화적이고 값이 싸다는 점은 장점이지만 나노셀룰로오스를 단리 하는데 있어서 비용과 시간이 많이 들고 수율이 높지 않다. 또한 가장 유효한 방법인 산가수분해법은 환경오염을 유발하기도 한다. 그래서 상용화에 필요한 새로운 나노셀룰로오스 단리방법 대한 연구가 앞으로도 계속 진행되어야 할 것이다.

### 3. 원료와 단리법에 따른 나노셀룰로오스의 특성

#### 3.1. 목질계 재료

전 세계적으로 풍부한 원료인 셀룰로오스는 대부분 생산되는 재료가 목재에서 얻어지는 셀룰로오스이다. 목재는 연간 15억 m<sup>3</sup> 생산하는 풍부한 양 때문에 가장 잠재성이 큰 재료이지만 아직까지는 상업화가 되어있지 않으며 많은 연구가 필요한 부분으로 남아 있다. 하지만 최근 나노과학과 나노기술의 발전으로 목재를 나노 재료로 이용하기 위한 연구가 계속되고 있다. 그 양이 많고 또한 공급을 하기가 용이하기 때문에 원료의 가격 경쟁력이 우수할 뿐 아니라, 또한 생물 재료가기 때문에 무공해한 자원이며 재생산하기 쉽고 폐기 처리 시 자연분해가 가능하다는 장점이 있다. 이러한 목재는 셀룰로오스뿐만 아니라 다량의 헤미셀룰로오스, 리그닌 및 그 밖의 추출물을 포함하고 있다. 따라서 목재로부터 나노셀룰로오스를 얻기 위해서는 일차적으로 다른 화합물과 분리를 할 필요가 있다.

##### 3.1.1. 미세결정 셀룰로오스(MCC)

MCC는 목재의 섬유를 화학적으로 처리하여 섬유를 용해하고 중합도를 낮추어서 얻은 미세화합물로 최근에 Avicel이라는 이름으로 상업적으로 많이 이용하고 있다. MCC는 나노셀룰로오스를 단리하는 원재료로 이용되고 있을 뿐 아니라 제약, 식품, 제지분야에서도 사용되고 있다[29]. Fig. 2는 field emission scanning electron microscope (FE-SEM)을 이용하여 촬영된 MCC particle을 보여주고 있다. 그 모양은 여러 섬유들이 뭉쳐져 있는 구형이며 크기는 14~35 μm이다[30].

MCC를 이용한 나노셀룰로오스를 얻는 방법은 크게 두 가지 방법이 있다. 첫 번째 방법은 산 가수분해를 이용하여 셀룰로오스의 크기를 줄이는 방법, 두 번째 방법으로는 N,N-dimethylacetamide (DMAc)를 이용하여 섬유를 팽윤(swelling)시키며 나노셀룰로오스를 분리시키는 방법이다.

산 가수분해 방법으로는 대표적으로 황산을 이용하여 단리하며 그 방법은 앞에서 자세히 기술하였다.

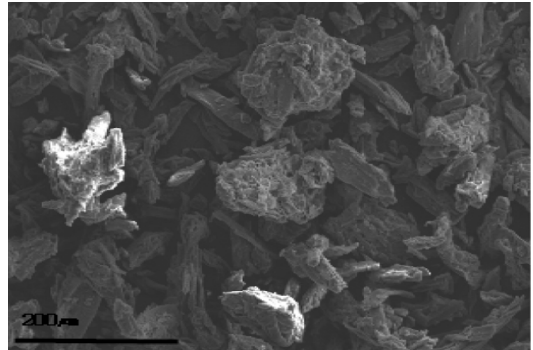


Fig. 2. FE-SEM image of the MCC particles before hydrolysis at  $\times 200$  (15 kV)[30].

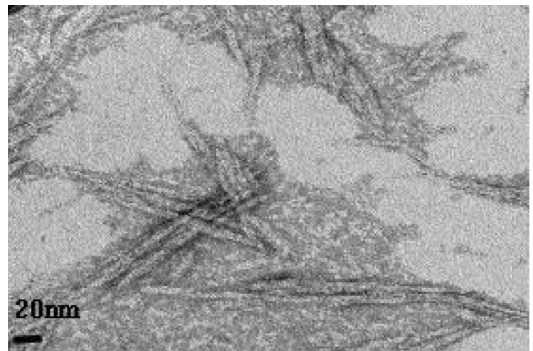


Fig. 3. TEM image of the nanocellulose at  $\times 50,000$  (100 kV)[30].

Bondeson 등(2006)은 MCC 황산가수분해를 통한 최적 조건을 찾아내어 나노셀룰로오스를 단리하고 TEM을 이용하여 관찰하였다[10]. Fig. 3은 황산을 이용하여 MCC로부터 단리된 나노셀룰로오스의 TEM image를 나타내고 있다. 그 길이는  $178 \pm 55$  nm이고 폭은  $6.96 \pm 0.87$  nm이다[30]. 또한 Kvien 등(2005)은 처음으로 황산 가수분해한 나노셀룰로오스를 AFM을 이용하여 관찰하였다[31].

MCC를 이용하여 나노셀룰로오스를 얻는 또 다른 방법도 연구되었다. 즉, MCC를 N,N-dimethylacetamide (DMAc)를 이용하여 섬유를 팽윤시키고 LiCl을 소량 첨가하여 나노셀룰로오스를 분리시키는 방법이다. 셀룰로오스와 DMAc/LiCl의 상호작용에 대한 메카니즘을 Turbak (1984)이 주장하였다[32]. 그에 따르면 DMAc와 LiCl이 구조물을 형성하게 되는데 그

때  $Cl^-$ 이 섬유간의 수소 결합을 방해하여 섬유들의 분해를 촉진 시킨다고 주장하였다. 그 근거에 대해서는  $LiBr$ 이나  $LiNO_3$  등을  $LiCl$  대신 첨가하였을 때는 효과가 나타나지 않았기 때문이라 하였다. Potthast 등(2003)은 셀룰로오스를  $DMAc/LiCl$ 로 처리 할 때 셀룰로오스의 분해 정도는 가열 시간과 온도에 영향을 받는다고 하였다[33]. 구체적인 처리 방법의 한 예로 Oksman 등(2006)은 0.5%의  $LiCl$  을 포함한  $DMAc$  를 팽윤제로 사용하였다. MCC를 10% 정도를 사용하였고 12시간,  $70^\circ C$ 의 조건에서 기계적으로 교반하면서 처리를 하였다. 그 뒤 초음파 처리를 3시간 동안 하는데 5일에 걸쳐 나누어서 처리를 하였다. 이렇게 해서 얻은 섬유는 길이 200~400 nm와 두께 10 nm 이하라고 보고하였다[34].

### 3.1.2. 목재(Wood)

식물을 원료로 하는 셀룰로오스 나노섬유가 주목을 받으면서 많은 연구자들이 목재로부터 셀룰로오스를 단리하는 연구들을 해오고 있다. 그 중 나노셀룰로오스의 재료로서 목재 pulp는 꾸준히 이용되고 있다. Araki 등(1998)은 표백 침엽수 크라프트 펄프와 황산을 이용하여 얻은 나노셀룰로오스는 표면전하가  $84 \text{ mmol/kg}$ 이고 매우 안정된 colloid 상태라고 보고하였다. 그리고 TEM을 통해 폭이 평균 3.5 nm, 평균 길이가 180 nm인 양끝이 뾰족한 바늘모양(whisker)의 나노셀룰로오스를 보고하였다[8].

Li 등(2009)은 mulberry (*Morus alba* L.)의 나무 가지 껍질을 이용하여 셀룰로오스 whisker를 만들었다. 표백 처리한 melberry 섬유 10 g과 64% 황산용액 100 ml를  $60^\circ C$ 에서 30분 동안 가수분해 하였다. 그 결과 폭이 20~40 nm이고 길이가 400~500 nm인 나노셀룰로오스 whisker를 단리 하였고  $\alpha$ -셀룰로오스의 함량은 약 37.4%에서 88.5%로, 결정화도는 46.9%에서 73.4%로 높아졌다고 보고하였다[16].

Abe 등(2007)은 목재 세포벽 내에 있는 셀룰로오스를 간단한 기계적 처리로 균일한 폭의 nanofiber를 얻었다고 보고하였다. 이들은 60 mesh의 크기의 Radiata pine의 목분을 이용하여 유기용매추출 후, 리그닌과 헤미셀룰로오스를 제거한 뒤, 마지막으로 1,500 rpm에서 슬러리 상태의 1% 셀룰로오스를 grinder에 최

종적으로 통과시켰다[35].

## 3.2. Tunicin Cellulose

셀룰로오스, 특히 셀룰로오스  $I_\beta$ 로 이루어진 tunicin은[36] 멧게껍질을 이루는 성분이다. Favier 등(1995)은 멧게껍질을 표백하여 물에 분산시킨 뒤, homogenizer로 균질하게 하여 산 가수분해를 통해 길이가 수  $\mu m$ 이고 폭이 10~20 nm인 tunicin cellulose whisker (aspect ratio = 100)를 만들었다[5]. 이때 가수분해 조건은  $955 \text{ g/l}$  황산 250 ml에 건조된 셀룰로오스 20 g을 첨가하여  $40^\circ C$ 에서 24시간동안 가수분해하였다[37]. 이후 이들은 제조한 tunicin 용액과 황산을 첨가한 55%농도의 용액을  $60^\circ C$ 에서 20분간 가수분해 시켜 길이가 100 nm에서 수  $\mu m$ 이고 폭이 10~20 nm인 tunicin whisker를 만들었다[38]. Tunicin whisker는 비표면적이  $150\sim 170 \text{ m}^2/\text{g}$ 이고 95%의 높은 결정화도를 가지고 있다[39].

## 3.3. 미생물 Cellulose

Brown 등(1976)은 최초로 *Acetobacter*을 키우는 배지의 윗부분에서 하얀색의 gelatinous 균막을 발견하였는데 이것의 화학조성이 셀룰로오스였다고 보고하였다[40]. Bacterial cellulose (BC)는 탄소와 질소를 원료로 하는 배지에서 배양시킨 *Acetobacter xylinum*이 만들 수 있다[41]. 이렇게 만들어진 셀룰로오스는 높은 물리적 특성을 가지고 있으며 높은 결정화도를 가지고 있다[42]. BC는 식물이 만들어내는 자연적인 셀룰로오스와 같이 cellulose I으로 이루어져 있다[43]. 셀룰로오스의 크기를 화학적 및 물리적 방법으로 얻는 목재 나노셀룰로오스에 비해서 BC는 셀룰로오스 생합성과정의 역 과정을 통해서 나노셀룰로오스를 얻는다. 이들과 다른 방법으로 얻은 셀룰로오스에 비해 아주 미세하고 깨끗한 네트워크 구조의 섬유를 얻을 수 있고 불순물을 포함하지 않는 것을 장점으로 들 수 있다[44]. 그리고 BC를 이용해서 만든 나노셀룰로오스는 우수한 생체적합성을 나타내기 때문에 biomedical 분야에 널리 활용되고 있다[43].

박테리아가 배지에서 생산한 셀룰로오스는 균막의

형태로 관찰이 되며 이 균막은 500 nm 정도 폭과 10 nm 정도 두께의 리본형 네트워크를 이루는 셀룰로오스로 이루어져 있다[45]. 또한 이 셀룰로오스는 그보다 더 미세한 2~3 nm 정도 크기의 식물벽에 있는 마이크로피브릴과 유사한 섬유로 이루어져 있다[41]. Dammström 등(2006)은 *Acetobacter xylinum* 이용하여 박테리아 나노셀룰로오스를 얻었다. 그 다음 박테리아를 제거하고 남아있는 배지를 교환시키기 위해, 셀룰로오스 균막을 1 M NaOH 에 80°C에서 1시간동안 끓인 뒤에 증류수에서 반복해서 끓인다. 오염방지과 건조 방식을 위해서 세척된 셀룰로오스를 희석시킨 에탄올에 넣어 냉장 보관을 한다. SEM으로 관찰한 BC는 샌드위치 처럼 복잡하고 불규칙한 셀룰로오스 microfibril로 구성된 laminar 구조를 가지고 있었고, AFM으로 관찰한 결과 약 60~100의 직경을 가지고 있었다고 보고하였다[46].

### 3.4. 기타 재료

위에서 언급한 바와 같이 목재에서 나노셀룰로오스를 얻는 것과 tunicin과 박테리아로부터 나노셀룰로오스를 얻는 방법이 많이 연구되었으나 다른 재료를 이용하는 방법도 연구되고 있다.

그 중에 하나로 Helbert 등(1996)은 wheat straw를 65% 황산으로 25°C에서 한 시간 동안 가수분해를 하여 길이가 150~300 nm이고 폭이 5 nm 이하인 셀룰로오스 whisker를 만들었다고 보고하였다[14].

또한 sisal은 셀룰로오스 함유량이 49.6~61%이고, 유리섬유보다 가격이 싸고 가볍다는 장점이 있다. 그리고 인장강도가 511~635 MPa로 모든 천연 섬유 중에서 가장 높다[47,48]. Rodriguez 등(2006)은 sisal을 65%의 황산으로 60°C에서 15분 동안 가수분해를 하여 셀룰로오스 whisker를 만들었다. 그 결과 whisker의 평균길이는 약  $250 \pm 100$  nm이고 직경은 약  $4 \pm 1$  nm이라고 보고하였다[49].

Zuluaga 등(2007)은 바나나농장에서 나오는 폐기물, 정확히는 바나나 과실을 다 수확한 뒤 남은 바나나 잎대(banana rachis)를 통해서 두께 5 nm, 길이는 500~1,000 nm인 나노셀룰로오스를 생산했다고 보고했다. 이들은 논문 제목으로 cellulose microfibrils

Table 3. Length and width of nanocellulose with different resources

Nanocellulose sources	Length (nm)	Width (nm)	Ref.
MCC	200~400	< 10	10
	120~230	6.09~7.83	30
Tunicate	100~ $\mu$ m	10~20	38
Bacterial cellulose	100~ $\mu$ m	5~10 by 30~50	58, 59
<i>Cladophora</i> sp.	350	10	28
Chitin	240	15	52
Sisal	150~350	3~5	49
Wheat straw	150~300	< 5	14
Sugar beet	210	-	53
wood pulp	200	5	59
Hemp fiber	1,000 <	30~100	49

이라고 했으며 나노셀룰로오스 길이도 타 연구 결과 것보다 길지만 연구목적이나 활용도가 유사하다고 언급하였다. 바나나의 잎대를 사용한 이유는 원료를 얻는데 있어 폐기처분해야 할 재료를 택함으로써 원료를 구하는 데에 대한 비용을 절감하며 폐기처분비용도 절감할 수 있기 때문이다[50].

Wang 등(2007)은 hemp fiber를 화학적으로 전처리 및 표백공정을 거친 다음 액체질소 하에서 cryocrushing을 통해 나노셀룰로오스를 제조하였다. 이때 hemp nanofiber의 결정화도는 71.2%,  $\alpha$ -cellulose의 함량은 94.53%였으며, 폭이 30~100 nm라고 보고하였다[51]. 또한 Dinand 등(1999)은 대표적인 농업부산물 중의 하나인 sugar beet pulp (SBP)를 이용하여 높은 aspect ratio를 가진 나노 크기의 셀룰로오스 fibril을 제조하였다[52]. 그 후, Azizi Samir 등(2004)은 sugar beet를 알칼리추출로 셀룰로오스 이외의 성분들을 제거한 다음, 20%와 60% 황산으로 40°C에서 35분간 가수분해 하였다. 황산농도별로 생산된 셀룰로오스 크기를 비교한 결과, 20% 황산으로 가수분해 한 것 보다 60%의 황산으로 가수분해한 sugar beet cellulose의 크기가 더 작았으며, 그 평균길이는 210 nm 정도라 보고하였다[53]. Table 3은 문헌에 발표된 나노셀룰로오스 종류에 따른 길이와 폭을 요약하여 나타내었다.



Table 4. The maximum Young's modulus with different matrix and nanocellulose sources

Matrix Type	Nanocellulose source	Content (wt%)	Young's modulus (GPa)	Ref.
Latex <sup>1)</sup>	Sugar beet pulp	6	0.03	53
	Commercial MFC	15	5.3	66
	RCF	10	6.8 ± 0.4	
	MCC	2	5.2 ± 0.2	18
	PCF	2	5.1	
	Sulphite pulp	10	1.4	20
	Kraft pulp		7.42	
PVA <sup>1)</sup>	Hemp	10	9.80	26
	Rutabaga		10.13	
	Flax		6.10	
	Sugar beet pulp	90	7.7 ± 1.0	60
	MFC	10	7.2	65
PVA + PVAc copolymer <sup>1)</sup>	Lyocell	2	6.7	
	MCC	5	4	30
	Cotton linter	12	2.7	67
HPC <sup>1)</sup>	Sulphite pulp	20	1.1	20
PLA <sup>1)</sup>	MCC	5	1.5 ± 0.2 <sup>3)</sup>	64
	Cotton	103	12.45	
Starch <sup>1)</sup>	Softwood pulp	5	10.9	63
	Bacterial Cellulose	5	7	
Polysulfone <sup>2)</sup>	pure cotton	7	1.7	61

\* 제조방법 : 1) - casting method, 2) - phase inversion process, 3) lower than the control

## 4. 나노셀룰로오스를 이용한 나노복합재

### 4.1. 나노복합재의 기계적 물성

나노셀룰로오스를 바탕으로 한 나노복합재는 비교적 새로운 연구 분야이다. 셀룰로오스는 재생가능한 자원이라는 점에서 나노복합재의 적용은 많은 관심을 받고 있고, 앞으로도 많은 연구가 진행될 것이다. Favier 등(1995)이 처음으로 나노셀룰로오스인 tunicin whisker를 강화제로 사용하여 복합재의 물리적 특성이 향상됨을 보인 이래로 현재까지의 연구가 활발히 진행되고 있다.

Table 4는 기질과 강화제 종류에 따른 나노복합재의 최고 인장탄성계수 및 그때의 강화제 첨가량을 나타

내었다. Samir 등(2004)은 styrene (34 wt%)와 butyl acrylate (64 wt%)를 공중합 시킨 latex를 기질로 하여 산 가수분해 하여 얻은 나노 크기의 sugar beet로 강화시킨 복합재의 인장탄성계수는 마이크로 크기의 섬유보다 작은 값을 나타내었다[53]. Bhatnagar과 Sain (2005)은 크라프트 펄프(KP), hemp, flax bast, rutabaga를 cryocrushing 법으로 나노크기의 섬유로 제조한 뒤 Poly(vinyl alcohol) (PVA)수용액에 첨가하여 인장탄성계수 측정 하였다. 그 결과 rutabaga의 인장탄성률이 10.13 GPa로 가장 높게 측정되었다[26]. 한 가지 흥미로운 점은 같은 종류의 강화제가 첨가되었을 지라도 기질이 다르면 그 값이 달라진다는 점이다. 예를 들어 MCC로 단리 된 나노셀룰로오스가 PVA와 poly(lactic acid) (PLA)에 각각 2%, 5% 첨가 되었을 때 그 인장탄성계수는 5.2 GPa와 1.5 GPa로 측정되

Table 5. Maximum tensile strength of nanocellulose-reinforced nanocomposites, depending on polymer matrices and nanocellulose sources

Matrix type	Nanocellulose resource	Content (wt%)	Tensile strength (MPa)	Ref.
Latex	Sugar beet	6	15	53
	RCF	10	130 ± 7	
	MCC	2	103 ± 6	18
	PCF	2	110	
	MCC	5	84	30
	KP		102	
	Hemp	10	111	26
	Rutabaga		178	
	Flax		76	
		Sugar beet pulp	90	84 ± 15
PVA	Commercial MFC	6	114 <sup>D)</sup>	65
	Lyocell	2	125	
	Commercial MFC	15	61	66
	Cotton linter	12	130	67
PVA + PVAc copolymer	Cotton linter	12	130	67

D) - less than pure PVA

었다. PLA에 더 많은 양의 나노셀룰로오스가 첨가되었음에도 불구하고 더 낮은 값이 나온 이유는 순수 PVA와 PLA의 탄성계수가 4.1 GPa과 1.7 GPa로 차이가 나기 때문이다[18,64].

Table 5는 기질과 강화제 종류에 나노복합재의 최고 인장강도와 그 때의 강화제 첨가량을 나타내었다. 같은 고분자 기질과 강화제이지만 인장강도 값들이 다르게 나타나고 있다. 예를 들어, PVA 기질에 상업용 MFC로 강화되었지만 인장강도 결과 값은 Cheng 등(2007)은 6% 함량에서 114 MPa[65], Lu 등(2008)은 15% 함량에서 61 MPa[66]이라고 보고하였다. 그 이유 중에 하나는 PVA 수용액 농도차이이며, Cheng 등(2007)은 10%를, Lu 등(2008)은 5% PVA 수용액을 사용하였기 때문이다. 이외에도 PVA 종류, PVA 제조 방법 즉, 건조 온도 및 시간 등으로 인해 순수 PVA film의 결과 값이 다양하게 나타난다.

Table 6은 기질과 강화제 종류에 따른 나노복합재의 Dynamic mechanical analysis (DMA) 결과 값으로 storage modulus ( $E'$ )와  $\tan \delta$ 의 최대 온도를 나타내었다. 이처럼 적은 양이라도 나노셀룰로오스로 강화된 나노복합재의 강화 효과는 나타나지만, 인장시험

결과에 따른 그 값들은 기질의 종류, 나노셀룰로오스의 종류 등에 따라 다양하게 나타는 것을 알 수 있다.

#### 4.2. 나노셀룰로오스의 표면개질

Polymer의 강화제로서 나노셀룰로오스가 많은 관심을 받고 있지만, 친수성인 나노셀룰로오스를 소수성인 폴리머와 혼합할 때 균일한 분산과 계면친화성(interfacial compatibility)이 어렵다. 이러한 불균일한 분산과 부족한 계면친화성은 분자 간 결합을 약화시켜 기계적 특성을 감소시킨다. 이러한 단점을 극복하고자 나노셀룰로오스의 표면개질을 통해 친수성을 소수성으로 바꾸는 등의 연구를 수행하고 있다[69-80]. 또한, 셀룰로오스의 낮은 분해 온도 때문에 복합재 제조온도가 200°C로 제한된다. 그래서 일반적으로 사용되고 있는 플라스틱, 즉 polyethylene (PE), polypropylene (PP), poly(vinyl chloride) (PVC), polystyrene (PS)의 강화제로 사용하는데 그 한계를 나타내고 있다. 나노셀룰로오스의 또 다른 단점은 수분을 흡수할 경우 팽윤하여 나노복합재의 기계적 성질이 떨어진다는 것이다.

Table 6. DMA results of nanocellulose-reinforced nanocomposites, depending on polymer matrices and nanocellulose sources

Matrix	Nanocellulose resource	Content (wt%)	Storage modulus (GPa)	Tan $\delta$ peak temp (°C)	Ref.
Latex	Tunicin whisker	6	0.032	685	5
	Wheat straw	30	0.032	1185	14
	Sugar beet	6	0.1	185	49
POE	Tunicin whisker	6	0.9	-58	55
		10	0.23	-	62
CAB	MCC	5	0.9	152	13
	Bacterial cellulose	10	1.8	131	58
PLA	MCC	5	0.24 ± 0.02	64 ± 1	64
PVA	MCC	3	232	27.9	30
	MCC	2	0.2	59	68
PVA + PVAc copolymer	Cotton linter	12	0.2	80	67

이런 단점을 보완하기 위해서 셀룰로오스의 수산기와 반응할 수 있는 isocyanate, anhydride, siloxane, oxirane을 이용하고 있다. 게다가, 이 개질은 셀룰로오스 표면에 효과적인 소수성 막(barrier)을 제공하여 수분흡수(moisture uptake)와 기계적 성질 저하를 방지한다[69].

Goussé 등(2002)은 tunicin whisker에 alkyldimethylchlorosilane류인 isopropyl-dimethyl-chlorosilane (IPDMSiCl), n-butyl-dimethylchlorosilane (BDMSiCl), n-octyl-dimethylchlorosilane (ODMSiCl), n-dodecyl-dimethylchlorosilane (DDMSiCl)으로 부분 silylation을 하였다. 이들은 표면의 치환도( $\overline{DSs}$ : degree of substitution)를 이용하여 silylation 정도를 추정하였다. 그 결과 ODMSiCl 과 DDMSiCl가 IPDMSiCl와 BDMSiCl보다 silylation 된 셀룰로오스량이 더 적었다고 보고하였다.  $\overline{DSs}$ 가 0.6일 때, X선 회절분석을 한 결과 개질 전과 개질 후의 모습이 같았고, 안정적인 용액에서 복굴절(birefringence)이 나타났다고 보고하였다[70].

또 Goussé 등(2004)은 사탕수수 펄프를 isopropyl-dimethylchlorosilane (IPDMSiCl)로 부분 silylation하여 rheological 특성을 나타내었다고 보고하였다[71]. Spoljaric 등(2009)은 MCC를 silicon oil, stearic acid, alkyltitanate로 표면개질 하였는데, 이 중

에서 stearic acid, alkyltitanate로 반응 시켰을 때의 탄성계수가 증가하였다고 보고하였다[72]. Lu 등(2008)은 세 개의 계면활성제, 3-aminopropyltriethoxysilane (APS), 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane (GPS) 그리고 titanate로 MFC를 표면 개질하여 접촉각을 측정한 결과 titanate로 처리한 MFC가 15°에서 110°로 가장 크게 변하였다고 보고하였다[73]. 그 외에도 Ly 등(2008)은 Avicel과 크라프트 침엽수 펄프를 계면활성제로 화학적으로 개질한 뒤, cellulose acetatebutyrate와 천연고무의 강화제로 사용하여 물리적 성질을 향상시켰다고 보고하였다[74]. 하지만 Nair와 Dufresne (2003)은 chitin whisker를 isocyanate와 anhydride로 개질하여 천연고무와 복합재로 제조하였지만 그 기계적 성질이 향상되지 않았다고 보고하였다[75]. Siqueira 등(2009)은 sisal을 산 가수분해하여 얻은 셀룰로오스 whisker와 기계적 처리 한 MFC를 N-Octadecyl isocyanate로 표면개질 한 뒤, Polycaprolactone (PCL)에 첨가하여 나노복합재 film을 제조하였다. 이들은 셀룰로오스 함량이 12%에서 표면개질 된 film이 개질되지 않은 film 보다 인장탄성계수 값이 sisal whisker film은 45%, sisal MFC film은 137% 이상 증가하였다고 보고하였다. 또 MFC의 얇힘 특성 때문에 셀룰로오스 whisker로 만든 film 보다 더 높은 기계적 특성이 나타났다고 보고하

였다[76]. 이외에도 감광제(photo-sensitizer)와 가소제(plasticizer)를 이용한 복합재 물성향상[77], PEG를 이용하여 graft한 cellulose microcrystal 용액의 분산력 향상[78], 인산화반응을 이용한 bacterial cellulose의 표면개질[79] 등이 있다.

표면처리 특성을 파악하기위한 방법으로는 반응하지 않은 agent를 제거하기 위해 soxhlet 추출을 한 뒤, 광전자분광기(XPS)로 시료의 원자 내 전자의 결합상태를 알아본다. 또한 FT-IR로 분자구조를 확인할 수 있고, 접촉각 측정으로 시료 표면의 소수성 정도를 측정한다. 표면개질 한 셀룰로오스의 접촉각이 더 커진 것을 알 수 있다[80].

#### 4.3. 나노셀룰로오스를 이용한 나노복합재의 응용

나노복합재는 이미 많은 산업이 이용이 되고 있다. 하지만 나노셀룰로오스를 이용한 나노복합재는 아직 연구단계에 있는 실정이다. 그 중에서도 주목받고 있는 나노복합재는 리튬 폴리머 전지의 고분자 전해질에 나노셀룰로오스를 첨가한 것이다. 대표적인 전해질 고분자로 POE는 양이온화 되는 성질 때문에 이를 이용한 연구가 많이 진행되고 있다. 하지만 POE는 상온에서 높은 결정성을 나타내어 그 효과가 줄어든다. 따라서 유용한 전해질 고분자로 사용하기 위해서는 녹는점 이상에서 사용해야 하는데, 이럴 경우에는 또 물리적 특성이 현저히 떨어지는 문제점이 발생한다. 이 점을 보완하기 위해서 이전에는 나노 크기의 무기물인  $Al_2O_3$ [81-83]과  $TiO_2$ [84]를 이용하여 POE 전해질의 기계적 물성향상 및 계면성 향상 그리고 전도도를 향상시켰다는 보고가 있다. Azizi Samir 등(2004)은 POE-Li[(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]에 cellulose nanocrystal을 유기충전제로사용하여 기계적 성질 향상을 보였다고 보고하였다[85]. 그러나 이들은 whisker를 6% 첨가하였을 때 전도성이 감소하였다고 보고하였다[29]. Schroers 등(2004)은 LiClO<sub>4</sub>-doped ethylene oxide-epichlorohydrin (EO-EPI) copolymer에 tunicin whisker를 첨가한 나노복합재를 제조하였다. 이들은 LiClO<sub>4</sub>와 whisker의 최적의 첨가율과 EO와 EPI의 비율을 조

사하여 LiClO<sub>4</sub>는 5.8% whisker는 10%, EO-EPI는 84 : 16일 때 최적의 배합이라는 것을 알아내었다. 또한 whisker를 첨가하였을 때 인장탄성계수는 증가하였지만 전도도는 약간 감소하였다고 보고하였다[86].

또 다른 적용분야는 혈액투석(hemodialysis)을 위한 미세장치(microchannel-based devices)이다. 분리기술을 위한 미세장치는 높은 강성(stiffness)과 유동성(flux)을 가져야 한다[87]. 미세장치는 주로 polysulfone (PSF)으로 만들어지고 있는데 이 polymer membrane에 나노 크기의 silica를 첨가하여 투과성을 향상시켰다는 보고가 있다[88]. Noorani 등(2005)은 PSF에 황산 가수분해하여 나노 크기로 만든 pure cotton cellulose를 첨가하였다. 열 중량 분석 결과 나노셀룰로오스를 11%를 첨가하였을 때보다 2% 첨가하였을 때가 PSF와 cellulose crystal 간의 결합력이 컸다고 보고하였다[87]. 이후 이들은 기계적 강도 시험을 통해 나노셀룰로오스 함량이 7% 이상에서는 인장탄성계수가 가 감소했다고 보고하였고, 이는 높은 함량에서는 셀룰로오스 간의 뭉침 현상 때문이라고 하였다. 이와 같은 이유로 11%의 높은 함량에서는 높은 유동성을 보였다고 보고하였다[89].

## 5. 요약

지금까지 국내외에서 진행되고 있는 나노셀룰로오스와 나노셀룰로오스를 기본으로 한 나노복합재에 대한 연구동향을 조사한 결과 다음과 같은 실용화를 막는 문제점 및 연구방향이 제기된다.

유리섬유와 탄소섬유를 대체할 셀룰로오스는 환경친화적이고 값이 싸다는 점은 장점이지만 나노셀룰로오스를 단리 하는데 있어서 비용과 시간이 많이 들고 수율이 높지 않다. 또한 가장 유효한 방법인 산가수분해법은 환경오염을 유발하기도 한다. 그래서 나노셀룰로오스의 유효한 단리법에 대한 연구가 필요하다. 즉, 좀 더 빠른 생산속도와 고 수율, 그리고 저비용의 친환경적 단리법 개발이 요구된다. 또한 나노셀룰로오스를 기본으로 한 나노복합재는 친수성인 나노셀룰로오스와 대부분 소수성인 고분자 기질의 특

성 때문에 나노셀룰로오스의 복합재 적용에 상당한 제약을 받고 있다. 따라서 셀룰로오스 표면개질을 통하여 친수성 고분자기질 뿐 아니라 소수성 고분자기질에도 적용하여 셀룰로오스 고유의 특성을 바꾸지 않으면서 분산성을 향상시키고 복합재의 물리적 향상을 꾀할 수 있는 연구가 앞으로도 계속 진행되어야 할 것이다. 마지막으로 나노셀룰로오스를 이용한 나노복합재를 더욱 다양한 용도로 활용 될 수 있도록 적절한 사용처 또는 niche market 개발을 위한 연구가 필요하다.

## 참 고 문 헌

- Kobayashi, N. 2005. 나노테크놀로지. 김광남 역, 광문각, 서울 pp. 147~149.
- Okada, A., M. Kawasumi, A. Usuki, Y. Kojima, T. Kurauchi, and O. Kamigaito. in Proceedings of Polymer based molecular composites, MRS symposium, Schaefer D.W. and Mark J.E. Ed., pp45-50, Pittsburgh, USA (1990).
- Ranby, B. G. 1952. Tappi 35: 53~58.
- Marchessault, R. H., F. F. Morehead, and N. M. Walter. 1959. Nature. 184: 632~633.
- Favier, V., G. R. Canova, J. Y. Cavaille, H. Chanzy, A. Dufresne, and C. Gauthier. 1995. Polym. Adv. Technol. 6: 351~355.
- Rennekar, S., A. Zink-Sharp, A. R. Esker, R. K. Johnson, and W. G. Glasser. 2006. Cellulose Nanocomposites: processing, characterization and properties, Oksman K., Sain M. Ed., ACS Symposium Series 938, Washington, DC pp 78~96.
- Nickerson, R. F. and J. A. Habrle. 1947. J. Ind. Eng. Chem., 39(11): 1507~1512.
- Araki, J., M. Wada, S. Kuga, and T. Okano. 1998. Colloid and Surfaces A 142: 75~82.
- Hon, D. N.-S. and S. Nobuo. 1991. Wood and Cellulosic Chemistry. Marcel Dekker Inc., New York pp 997-1031.
- Bondeson, D., A. Mathew, and K. Oksman. 2009. Cellulose 13: 171~180.
- Yao, C. S. 1999. J. Chem. Eng. 7: 47~55.
- Bai, W., J. Holbery, and K. Li. 2009. Cellulose 16: 455~465.
- Petersson, L., A. P. Mathew, and K. Oksman. 2009. J. Appl. Polym. Sci. 112: 2001~2009.
- Helbert, W., J. Y. Cavaille, and A. Dufresne. 1996. Polymer Composites 17(4): 604~611.
- Dong, X. M., J. F. Revol, and D. G. Gray. 1998. Cellulose 5: 19~32.
- Li, R., J. Fei, Y. Cai, Y. Li, J. Feng, and J. Yao. 2009. Carbohydrate Polymers 76: 94-99.
- Wang, S. and Q. Cheng. 2009. J. Appl. Polym. Sci. 113: 1270~1275.
- Cheng, Q., S. Wang, and T. G. Rials. 2009. Composites: Part A 40: 218~224.
- Herrick, F. W., R. L. Casebier, J. K. Hamilton, and K. R. Sandberg. 1983. J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polymer Symp. 37: 797~813.
- Zimmermann, T., E. Pohler, and T. Geiger. 2004. Adv. Eng. Mater 6(9): 754~761.
- Taniguchi, T. and K. Okamura. 1998. Polym. Int., 47: 291~294.
- Iwamoto, S., A. N. Nakagaito, H. Yano, and M. Nogi. 2005. Appl. Phys. A 81: 1109~1112.
- Wang, B. and M. Sain. 2006. Cellulose Nanocomposites: processing, characterization and properties, Oksman K., Sain M. Ed., ACS Symposium Series 938, Washington, DC pp 187~208.
- Sain, M. and A. Bhatnagar. 2003. Canadian Patent Pending 2003, Application No.2,437,616.
- Sain, M. and A. Bhatnagar. US Patent Pending, Application No.60/512,912.
- Bhatnagar, A. and M. Sain. 2005. Journal of Reinforced Plastics and Composites 24(12): 1259~1268.
- Henriksson, M., G. Henriksson, L. A. Berglund, and T. Lindström. 2007. European Polymer Journal 43: 3434~3441.
- Hayashi, N., T. Kondo, and M. Ishihara. 2005. Carbohydr. Polym 61: 191~197.
- Azizi Samir, M. A. S., L. Chazeau, F. Alloin, J.-Y. Cavaille, A. Dufresne, and J.-Y. Sanchez. 2005. Electrochimica Acta 50: 3897~3903.
- Cho, M.-J. and B.-D. Park. 2010. J. Ind. Eng. Chem. In press.
- Kvien, I., B. S. Tanem, and K. Oksman. 2005. Biomacromolecules 6: 3160~3165.
- Turbak, A. F. 1984. Tappi 67: 94~96.
- Potthast, A., T. Rosenau, J. Sartori, H. Sixta, and P. Kosma. 2003. Polymer 44: 7~17.

34. Oksman, K., A. P. Mathew, D. Bondeson, and I. Kvien. 2006. *Compos. Sci. Tech.* 66: 2776~2784.
35. Abe, K., S. Iwamoto, and H. Yano. 2007. *Biomacromolecules*, 8: 3276~3278.
36. Belton, P. S., S. F. Tanner, N. Cartier, and H. Chanzy. 1989. *Macromolecules* 22: 1615~1617.
37. Marchessault, R. H., F. F. Morehead, and M. Joan Koch. 1961. *J. Colloid Sci* 16: 327~344.
38. Favier, V., H. Chanzy, and J. Y. Cavaille. 1995. *Macromolecules* 28: 6365~6367.
39. Ruiz, M. M., J. Y. Cavaille, A. Dufresne, C. Graillat, and J-F. Gérard. 2001. *Macromolecules symposia* 169: 211~222.
40. Brown, R. M. Jr., J. H. M. Willison, and C. L. Richardson. 1976. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, pp. 4565~4569, U.S.A.
41. Yamanaka, S., K. Wantanabe, N. Kitamura, M. Iguchi, S. Mitsuhashi, Y. Nishi, and M. Uryu. 1989. *J. Mater. Sci.* 24: 3141~3145.
42. Tahara, N., M. Tabuchi, K. Watanabe, H. Yano, Y. Morinaga, and F. Yoshinaga. 1997. *Biosci. Biotech. Biochem.* 61(11): 1862~1865.
43. Iguchi, M., S. Yamanaka, and A. Budhiono. 2000. *J. Mater. Sci.* 35: 261~270.
44. Fontana, J. D., A. M. de Souza, C. K. Fontana, I. L. Torriani, J. C. Moreschi, B. J. Gallotti, and S. J. de souza. 1990. *et al. J. Appl. Biochem. Biotech.* 24(25): 253~264.
45. Nakagaito, A. N., S. Iwamoto, and H. Yano. 2005. *Appl. Phys. A* 80: 93~97.
46. Dammström, S., L. Salmen, and P. Gatenholm. 2005. *Polymer* 46: 10364~10371.
47. Eichhorn, S. J., C. A. Baillie, N. Zafeiropoulos, L. Y. Mwaikambo, and M. P. Ansell. 2001. *et al. J. Mater. Sci.* 36: 2107~2131.
48. Li, Y., Y.-W. Mai, and L. Ye. 2000. *Comp. Sci. Tech.* 60(11): 2037~2055.
49. de Rodriguez, N. L. G., W. Thielemans, and A. Dufresne. 2006. *Cellulose* 13: 261~270.
50. Zuluaga, R., J.-L. Putaux, A. Restrepo, I. Mondragon, and P. Gañán. 2007. *Cellulose* 14: 585~592.
51. Wang, B., M. Sain, and K. Oksman. 2007. *Appl. Compos. Mater.* 14: 89-103.
52. Dinand, E., H. Chanzy, and M. R. Vignon. 1996. *Cellulose* 3: 183~188.
53. Azizi Samir, M. A. S., F. Alloin, M. Paillet, and A. Dufresne. 2004. *Macromolecules* 37: 4313~4316.
54. Šurcová, A., G. R. Davies, and S. J. Eichhorn. 2005. *Biomacromolecules* 6(2): 1055~1061.
55. Azizi Samir, M. A. S., F. Alloin, J.-Y. Sanchez, N. E. Kissi, and A. Dufresne. 2004. *Macromolecules* 37: 1386~1393.
56. Wong, S.-S., S. Kasapis, and T. Y. Mabelyn. 2009. *Carbohydrate polym.* 77: 280~287.
57. Tokoh, C., K. Takabe, M. Fujita, and H. Saiki. 1998. *Cellulose* 5: 249~261.
58. Grunert, M. and W. T. Winter. 2002. *J. Polym. Environment* 10: 27~30.
59. Revel, J.-F., H. Bradford, J. Giasson, R. H. Marchessault, and D. G. Gray. 1992. *Int. J. Biol. Macromol.* 14: 170~172.
60. Leitner, J., B. Hinterstoisser, M. Wastyn, J. Keckes, and W. Gindl. 2007. *Cellulose* 14: 419~425.
61. Yamanaka, S., K. Watanabe, N. Kitamura, M. Iguchi, S. Mitsuhashi, Y. Nishi, and M. Uryu. 1989. *J. Mater. Sci.*, 24: 3141~3145.
62. Azizi Samir, M. A. S., F. Alloin, J.-Y. Sanchez, and A. Dufresne. 2004. *Polymer* 45: 4149~4157.
63. Orts, W. J., J. Shey, S. H. Imam, G. M. Glenn, M. E. Guttman, and J.-F. Revol. 2005. *J. Polym. the Environment* 13(4): 301~306.
64. Petersson, L. and K. Oksman. 2006. *Comp. Sci. Tech.* 66: 2187~2196.
65. Cheng, Q., S. Wang, T. G. Rials, and S. H. Lee. 2007. *Cellulose* 14: 593~602.
66. Lu, J., T. Wang, and L. T. Drzal. 2008. *Composites Part A* 39: 738~746.
67. Roohani, M., Y. Habibi, N. M. Belgacem, G. Ebrahim, A. N. Karimi, and A. Dufresne. 2008. *European polymer Journal* 44: 2489~2498.
68. Kevien, I. and K. Oksman. 2007. *Appl. Phys. A* 87: 641~643.
69. Gandini, A. and M. N. Belgacem. 2005. *Macromolecules symposia* 221: 257~270.
70. Goussé, C., H. Chanzy, G. Excoffier, L. Soubeyrand, and E. Fleury. 2002. *Polymer*, 43: 2645~2651.
71. Goussé, C., H. Chanzy, M. L. Cerrada, and E. Fleury. 2004. *Polymer* 45: 1569~1575.
72. Spoljaric, S., A. Genovese, and R. A. Shanks. 2009. *Composites: Part A* 40: 791~799.
73. Lu, J., P. Askeland, and L. T. Drzal. 2008. *Polymer*, 49: 1285~1296.

74. Ly, B., W. Thielemans, A. Dufresne, D. Chaussy, and M. N. Belgacem. 2008. *Comp. Sci. Tech.* 68: 3193~3201.
75. Nair, K. G. and A. Dufresne. 2003. *Biomacromolecules* 4: 1835~1842.
76. Siqueira, G., J. Bras, and A. Dufresne. 2009. *Biomacromolecules* 10: 425~432.
77. Kumar, A. P. and R. P. Singh, *Bioresour.* 2008. *Tech.* 99: 8803~8809.
78. Araki, J., M. Wada, and S. Kuga. 2001. *Langmuir* 17: 21~27.
79. Wan, Y. Z., Y. Huang, C. D. Yuan, S. Raman, Y. Zhu, H. J. Jiang, and F. He. 2007. *Mate. Sci. Eng. C* 27: 855~864.
80. Alila, S., A. M. Ferrara, A. M. B. do Rego, and S. Boufi. 2009. *Carbohydr. Polym.* 77: 553~562.
81. Wieczorek, W., P. Lipka, G. Żukowska, and H. Wycislik. 1998. *J. Phys. Chem. B* 102: 6968~6974.
82. Wieczorek, W., A. Zalewska, D. Raducha, and Z. Florjań. 1998. *J. Phys. Chem. B* 102: 352~360.
83. Croce, F., R. Curini, A. Martinelli, L. Persi, F. Ronci, B. Scrosati, and R. Caminiti. 1999. *J. Phys. Chem. B* 103: 10632~10638.
84. Best, A. S., K. Adebahr, P. Jacobsson, D. R. MacFarlane, and M. Forsyth. 2001. *Macromolecules* 34: 4549~4555.
85. Azizi Samir, M. A. S., F. Alloin, W. Gorecki, J.-Y. Sanchez, and A. Dufresne. 2004. *J. Phys. Chem. B* 108: 10845~10852.
86. Schroers, M., A. Kokil, and C. Weder. 2004. *J. Appl. Polym. Sci.* 93: 2883~2888.
87. Noorani, S., J. Simonsen, and S. Atre. 2006. *Cellulose Nanocomposites: processing, characterization and properties*, Oksman K., Sain M. Ed., ACS Symposium Series 938, Washington, DC pp. 209~220.
88. Aerts, P., I. Genne, S. Kuypers, R. Leysen, I. F. J. Vankelecom, and P. A. Jacobs, 2000. *J. Membr. Sci.* 178: 1~11.
89. Noorani, S., J. Simonsen, and S. Atre. 2007. *Cellulose* 14: 577~584.