

황산 가수분해 조건이 셀룰로오스 나노크리스탈의 수율, 입도 및 전기화학적 특성에 미치는 영향

류재호 · 윤혜정[†]

(2011년 11월 29일 접수, 2011년 12월 20일 채택)

Effect of sulfuric acid hydrolysis condition on yield, particle size and surface charge of cellulose nanocrystals

Jae Ho Ryu and Hye Jung Youn[†]

(Received November 29, 2011; Accepted December 20, 2011)

ABSTRACT

Sulfuric acid hydrolysis is a typical approach for producing cellulose nanocrystals. The method has been widely used, but it has a disadvantage of low yield of cellulose nanocrystals compared to mechanical method. To expand the application of cellulose nanocrystals in practical, we should be able to produce them with higher yield and the controlled properties. In this study, therefore, we intended to investigate the effect of sulfuric acid hydrolysis condition on the characteristics of the prepared cellulose nanocrystals. The concentration of sulfuric acid, temperature and hydrolysis time were varied, and the yield as well as diverse properties including the morphology, size and zeta potential were examined. We could obtain cellulose nanocrystals up to 70% of yield and found that the properties were dependent on the reaction condition. It would be helpful to select an appropriate condition for producing cellulose nanocrystals.

Keywords: cellulose nanocrystals, sulfuric acid hydrolysis, morphology, yield, zeta potential

1. 서론

셀룰로오스는 자연계에 존재하는 모든 유기화합물 중 가장 풍부하며 재생가능한 다당류로서, 모든 고등식

물뿐만 아니라 일부 종의 동물에도 존재하는 등 여러 종류의 생물체를 구성하고 있다. 풍부하고 지속성이 있는 자원으로서 펄프, 종이, 기타 화학 소재, 건축자재, 에너지원 등의 형태로 사용되어 왔다. 최근에는 친환경적인

• 서울대학교 농업생명과학대학 산림과학부 (Dept. of Forest Sciences, CALS, Seoul National University, 1 Gwanak-ro, Gwanak-gu, Seoul, 151-921, Korea)

† 교신저자 (Corresponding Author):E-mail; page94@snu.ac.kr

고분자 재료의 필요성이 증가하면서 각종 기능성 고분자 재료를 대체하고자, 인공배양으로 박테리아 셀룰로오스를 생산하거나 목재로부터 초고순도의 셀룰로오스를 제조하고 있다. 산업 분야에 사용되는 화석 연료로부터 생산된 고분자 재료를 환경 친화적인 셀룰로오스로 대체하는 연구도 활발히 이루어져 왔다. 특히 셀룰로오스 유도체로 제조되어 폭발물, 접착제, 필름, 소포제, 셀룰로이드, 셀로판 등의 다양한 용도로 사용되고 있으며, 변비 예방에 도움을 주는 섬유소로서 식품 산업에도 이용되고 있다.

셀룰로오스는 β -(1 \rightarrow 4) 결합으로 연결된 두 개의 글루코오스 즉, 셀로비오스의 연속된 결합으로 이루어져 있다. 셀룰로오스의 중합도는 목질계의 경우 약 10,000 정도이고 면섬유의 경우 15,000 정도 수준이다¹⁾. 알려진 바에 따르면 수중에 따라서, 혹은 한 수종 안에서 그 부위 및 수령에 따라 차이가 있고, 분석을 위한 정제 과정에서도 중합도의 손실이 발생할 수 있다²⁾. 중합도는 곧 셀룰로오스 체인의 길이와 관련이 있다. 셀룰로오스 체인이 모여 세포벽 내에서 하나의 구조체를 이루는데, 이러한 구조체를 마이크로피브릴이라고 한다. 마이크로피브릴들은 체인의 접점이 없고 결점도 매우 적기 때문에 각각의 마이크로피브릴을 일련의 셀룰로오스 결정으로 간주할 수 있다^{3,4)}. 마이크로피브릴의 fringed fibrillar 모델이 제시된 이후⁵⁾ 셀룰로오스의 결정 구조에 대해서 여러 연구가 진행되어 왔으며⁶⁻⁹⁾ ¹³C NMR¹⁰⁾ 또는 synchrotron X-ray and neutron fiber diffraction^{11,12)} 등의 다양한 방법을 통해 보다 상세한 구조의 해석이 보고되고 있지만, 아직까지 결정 구조가 완전히 밝혀지지는 않았다. 특히 결정화도의 평가는 측정 방법 및 평가법에 따라 많은 차이를 가진다. WAXS (Wide-Angle X-ray Scattering)로 측정된 목재 펄프의 결정화도는 대략 50%~60%이며¹³⁾, 셀룰로오스의 결정 영역은 150 GPa¹⁴⁾ 정도의 탄성계수를 가지는 등 물리적 성질이 뛰어난 것으로 알려져 있다. 따라서 이러한 셀룰로오스의 구조적 특성은 물리적 성질을 좌우하는 중요한 요소가 된다.

셀룰로오스가 산에 의해 가수분해될 때, 비결정영역은 결정영역에 비해 가수분해되는 속도가 매우 빠르다¹⁵⁾. 따라서 적절한 조건으로 셀룰로오스를 가수분해하면 주로 결정영역으로 이루어진 막대 형태의 파티클을 얻을 수 있다. 이를 셀룰로오스 나노크리스탈 (cellulose

nanocrystal, CNCs)로 칭한다. 산 처리 방법으로 제조된 나노셀룰로오스는 북미의 경우 셀룰로오스 나노크리스탈로 불려지고 있으며 핀란드, 스웨덴 등 유럽에서는 보통 셀룰로오스 휘스커 (cellulose whisker)로 불린다. 반면 기계적 처리로 제조된 셀룰로오스 나노섬유의 경우 나노피브릴화 셀룰로오스 (nanofibrillated cellulose, NFC)로 명명되고 있다. 각 방법별로 공정상의 장, 단점이 있으며, 더불어 제조되는 나노셀룰로오스의 특성 또한 차이가 있다.

산 가수분해의 반응속도는 Saeman에 의해 두 가지의 기작이 처음 제안되었고¹⁵⁾, 글라이코시드 결합은 유사 일차 반응을 따라 가수분해 된다^{16,17)}고 보고된 바 있다. 또한 산의 농도는 가수분해 속도를 결정짓는 중요한 요인이다. Revol 등¹⁸⁾은 콜로이드 수준의 셀룰로오스 결정을 얻기 위한 산의 농도를 65 wt%로 사용하였다. Bondeson 등¹⁹⁾은 MCC (Microcrystalline cellulose)를 이용하여 셀룰로오스 나노크리스탈의 제조를 최적화하고자 하였고¹⁹⁾, Xiang 등²⁰⁾은 상온에서 황산 농도를 조절을 통해 섬유 형태의 변화 여부를 평가하여 65 wt% 황산 농도에서 셀룰로오스 체인간의 수소 결합 (intermolecular)이 끊어지면서 겔과 같은 형태로 변형됨을 보고하였다.

산 가수분해에 의해 제조되는 셀룰로오스 나노크리스탈은 산의 농도, 반응 온도, 반응 시간에 영향을 받는다. 셀룰로오스의 결정영역과 비결정영역의 가수분해에 대한 속도 차이로 인해 나노셀룰로오스 섬유의 제조가 가능하며, 당 수준으로의 완전한 가수분해를 피하기 위해서 과도한 조건은 지양되어야 한다. 일반적으로 황산을 이용한 셀룰로오스 나노크리스탈 제조법에 의한 수율은 약 30%로 알려져 있다^{4,21)}. 셀룰로오스 나노크리스탈의 넓은 범위의 적용 가능성에도 불구하고 이러한 수준의 수율은 실제적인 활용에 있어 장애가 된다. 따라서 본 연구에서는 여러 가지 가수분해 조건을 조절하여 높은 수율을 얻을 수 있는 조건을 탐색하였으며, 나노셀룰로오스의 형태학적 특징 및 입도 평가를 통해 반응 조건이 나노셀룰로오스 섬유의 특성에 미치는 영향을 파악하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시 재료

셀룰로오스 나노크리스탈을 제조하기 위한 원료로 유칼립투스 표백 크라프트 펄프 (Eucalyptus bleached kraft pulp)를 사용하였다. 산 가수분해 시 황산 (95%, Ducksan Chemical Co.)을 사용하였다.

2.2 실험 방법

2.2.1 셀룰로오스 나노크리스탈의 제조

셀룰로오스 나노크리스탈을 제조하는 과정은 크게 두 가지 과정으로 구분된다. 산 가수분해에 의해 비결정영역을 제거하는 과정과 추가적인 가수분해가 일어나지 않도록 산을 제거하는 과정이 있다. 산은 원심분리와 막분리를 통해 제거된다.

(가) 산가수분해

산 가수분해를 실시하게 되면 황산의 농도, 반응 온도, 반응 시간에 따라 최종 산물의 상태가 달라지게 된다. 따라서 적절한 가수분해 조건을 찾기 위해 Table 1과 같은 다양한 반응 조건에서 셀룰로오스의 가수분해를 실시하였다. 공시 펄프를 황산에 1% 농도로 투입하고 일정 온도로 조절된 항온수조에서 가수분해하였다. 가수분해 후 항온수조로부터 비커를 제거하고 얼음물에 담궈 급속히 냉각시키면서 증류수를 투입하여 가수분해 반응을 신속히 종료하였다.

(나) 산의 제거를 통한 셀룰로오스 나노크리스탈의 획득

반응이 종료된 샘플은 침전, 원심분리, 막분리의 순차적인 과정을 통하여 황산을 제거하였다. 먼저 12시간의 침전과정을 통해 황산이 다량 함유된 상등액을 제거하였다. 이후 원심분리를 통해 상등액을 제거하고, 다시 증류수를 투입하여 원심분리하는 과정을 반복하였다. 이러한 과정을 통하여 계 내에 존재하는 황산을 지속적으로 희석 및 제거하였다. 각 단계에서 원심분리는 3000 G에서 15분간 실시하였다. 약 4~5 회까지의

원심분리에서는 맑은 상등액과 침전물이 얻어졌으나, 이후 단계에서는 상등액의 탁도가 급격히 높아졌다. 이러한 탁도의 상승은 셀룰로오스 나노크리스탈 입자에 의한 것이다. 즉, 계 내에 존재하는 황산 이온의 농도가 떨어지면서 셀룰로오스 나노크리스탈 표면의 전기 이중층이 두꺼워지고, 이에 따라 정전기적 반발력이 증가하여 콜로이드 안정성이 확보된 결과이다. 이 때부터 셀룰로오스 나노크리스탈이 존재하는 상등액을 분리하였다. 남아있는 침전물은 증류수로 희석하고 강한 전단력을 가해 분산시킨 후 원심분리 과정을 반복함으로써 나노셀룰로오스를 최대한 수거하였다. 수거 과정은 상등액에 더 이상 파티클들이 남아있지 않아 투명하게 보일 때까지 약 7~8회 실시하였다.

이상의 과정에서 모아진 상등액은 셀룰로오스 나노크리스탈 뿐만 아니라 미량의 황산을 포함하고 있기 때문에 막분리의 과정을 통해 여분의 황산을 추가적으로 제거하였다. 막분리는 10,000~12,000 Da의 분리 성능을 가진 멤브레인을 사용하여 48 시간 동안 10 차례 증류수를 갈아주며 실시하였다. 최종적으로 제조된 나노셀룰로오스를 고출력 초음파 처리기 (VCX-750, USA)를 통해 분산시켰다.

2.2.2 특성 분석

제조된 셀룰로오스 나노크리스탈의 형태적 특성, 입도, 전하 특성을 분석하였다. TEM (Transmission Electron Microscope, JEM1010)을 이용하여 형태적 특성을 분석하였다. 셀룰로오스 나노크리스탈의 반응 조건에 따른 길이와 제타전위는 전기영동 광산란 광도계 (Electrophoretic Light Scattering Spectrometer, ELS-8000)를 이용하여 측정하였다. 전하 밀도는 PCD (Particel Charge Detector, PCD-04)를 이용하여 평가하였다. 셀룰로오스 나노크리스탈의 수율은 제조된 셀룰로오스 나노크리스탈을 동결건조한 후의 무게와 투입된 펄프 섬유의 전건 무게의 비로 평가하였다.

Table 1. Sulfuric acid hydrolysis condition

Variables	Conditions	
Sulfuric acid concentration, wt%	50	55
Reaction temperature, °C	70, 80, 90	60, 70
Reaction time, min	5, 10, 15, 20, 25, 30	15, 30

3. 결과 및 고찰

3.1 셀룰로오스 나노크리스탈의 형태적 특성

가수분해 이후 셀룰로오스 나노크리스탈로 분리된 입자와 미분해산물 (residue)은 원심분리 시 상등액과 침전물로 구분된다. Fig. 1의 (a)와 (b)는 상등액으로 떠

오른 입자를 나타낸 것이고, (c)와 (d)는 미분해산물을 나타낸 것이다. Fig. 1의 (b)와 (d)는 (a)와 (c)를 확대한 이미지이다. 셀룰로오스 나노크리스탈은 길이 100 nm ~ 200 nm, 폭 4 nm ~ 6 nm의 크기를 가지고 있었다. 반면 미분해산물은 1 μm 내외의 폭을 가져 결정영역과 비결정영역의 분리가 완전히 발생하지 않은 상태임을 알 수 있었다.

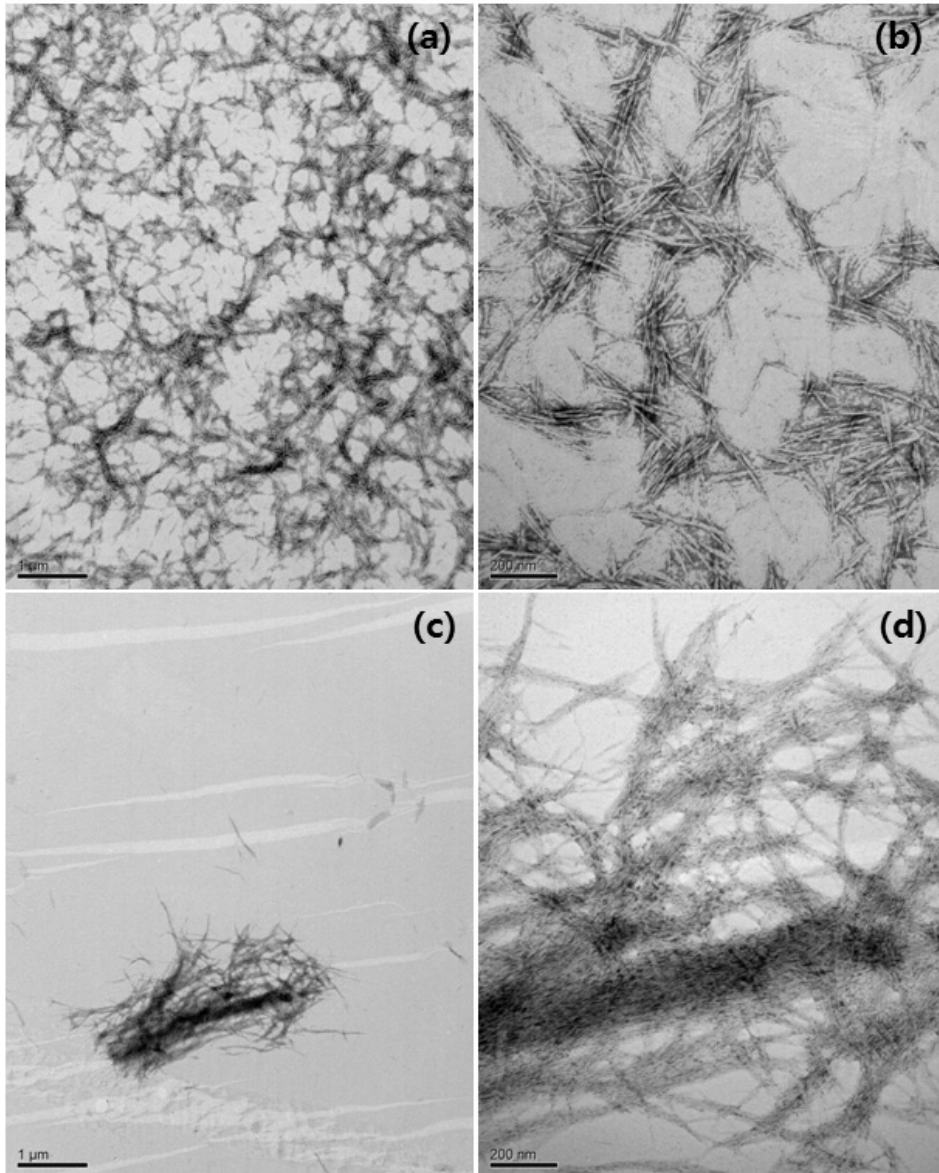


Fig. 1. TEM images of cellulose nanocrystals ((a) and (b)) and residue ((c) and (d)).

3.2 셀룰로오스의 가수분해 특성

황산을 이용하여 펄프를 가수분해하는 과정에서 얻어지는 최종 산물은 셀룰로오스 나노크리스탈, 미분해 산물, 당으로 나눌 수 있다. 가수분해 조건이 가혹해질수록 당으로 소실되는 양이 많아지고, 상대적으로 온화한 조건에서는 미분해산물의 양이 많아진다. 따라서 최대의 수율을 얻기 위해서는 당으로 소실되는 양과 미분해산물의 양을 최소화하는 것이 필요하다. 본 연구에서는 미분해산물의 무게 분석을 통해 가수분해되는 정도를 평가하고자 하였다. Fig. 2는 상대적으로 더 높은 온도 조건에서 미분해산물의 양이 더 적게 나타남을 보여주었다. 또한 반응 시간에 대한 미분해산물의 중량 감소는 80℃ 조건에서 보다 급격하게 일어났다. 즉 가수분해 온도가 증가함에 따라 초기 반응이 빠르게 발생하였기 때문에 처리 시간에 따른 반응성은 감소하였다.

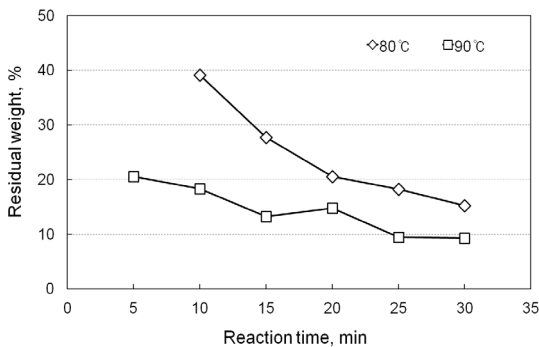


Fig. 2. Residual weight with the reaction time in 50 wt% sulfuric acid hydrolysis.

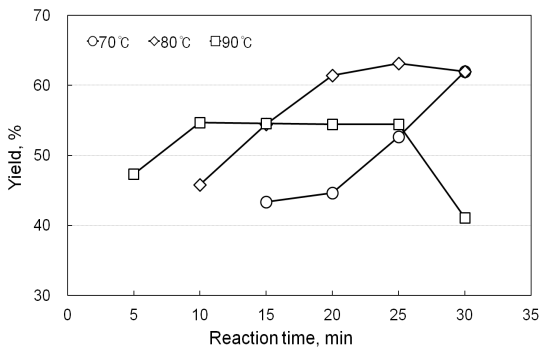


Fig. 3. Yield of cellulose nanocrystals with the reaction time in 50 wt% sulfuric acid hydrolysis.

Fig. 3은 50% 황산으로 셀룰로오스 나노크리스탈을 제조하였을 때, 각 온도 조건별 수율을 나타낸 것이다. 70℃ 조건에서는 반응 시간이 길어짐에 따라 지속적으로 수율이 증가하였고, 80℃ 조건에서의 수율은 일정 시간 동안 증가하다 일정해지는 경향을 보였다. 또한 90℃ 조건에서의 수율은 반응 초기에 증가한 후 일정해지다가 다시 감소하는 경향을 보였다. 이는 반응 시간이 늘어남에 따라 당으로 소실되는 양이 증가하기 때문으로 판단된다. 또한 각 온도 조건에서 최대 수율 수준에 도달하는 반응 시간은 70℃에서 30분, 80℃에서 20분, 90℃에서 10분으로 온도의 증가에 따라 반응 시간이 짧아졌다.

Fig. 4에 각 반응 조건별 셀룰로오스 나노크리스탈의 평균 길이를 나타내었다. 제시된 평균 길이는 원심분리 시 상등액에 포함된 셀룰로오스 나노크리스탈로, 초음파 처리를 하기 전의 평균 입도이다. AFM (Atomic Force Microscope)이나 SEM (Scanning Electron Microscope)을 통한 이미지 분석은 개개의 셀룰로오스 나노크리스탈의 크기를 정확히 분석하기에 유리하지만, 측정 시료 개수에 한계가 있어 평균 크기를 도출하는데에는 주관적 요소를 배제하기 어렵다는 단점이 있다. 반면 동적광산란법은 막대 형태의 셀룰로오스 나노크리스탈의 크기를 정확히 측정하는 것에는 한계가 있지만, 많은 입자를 한꺼번에 측정함으로써 반응 조건에 따른 셀룰로오스 나노크리스탈의 평균 길이와 분포를 객관적으로 평가할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 TEM을 이용한 형태적 평가 (Fig. 1)와 더불어 동적광산란법을 이용한 입도 평가를 병행하여 실시하였다. 반

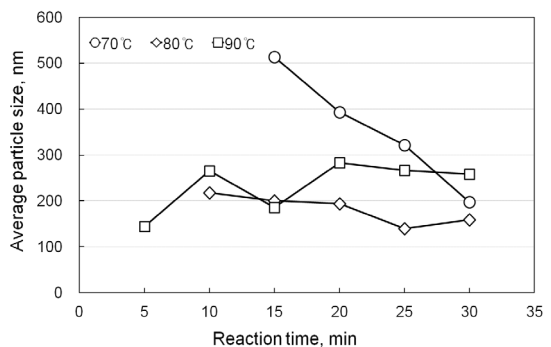


Fig. 4. Average particle size of cellulose nanocrystals obtained from 50 wt% sulfuric acid hydrolysis.

응 온도 70℃ 조건에서 반응 시간의 증가에 따라 평균 입도는 약 500 nm에서 200 nm까지 지속적으로 감소하였다. 80℃에서는 약 140~210 nm 수준의 평균 입도를 보였다. 또한 90℃ 조건에서의 평균 입도는 약 150~280 nm로 80℃ 조건에 비해 다소 넓은 영역의 길이 분포를 나타내었다. 온도가 높아졌을 때 반응은 좀 더 빠르게 일어나고 가수분해 시 시간에 대한 영향이 줄어들지만 90℃와 같이 높은 온도는 오히려 불균일한 반응을 야기하는 것으로 판단된다.

셀룰로오스의 결정영역과 비결정영역이 구조적으로 명확히 구분되어 있다면, 어떤 임계조건을 기준으로 셀룰로오스의 결정영역이 분해되는 반응 조건과 비결정영역만 분해되는 반응 조건을 가정할 수 있다. Zhao 등²²⁾은 0.1 M~0.4 M (약 0.5 wt%~2 wt%)의 묽은 황산으로 가수분해를 실시하여 셀룰로오스 표면의 비결정영역만을 선택적으로 제거한 후 형태적 특성을 보고하였고, 반응 전후의 결정화도가 변하지 않았다고 보고하였다. 그러나 마이크로피브릴조차도 결정영역인 엘리멘터리피브릴과 비결정영역, 헤미셀룰로오스, 리그닌 등이 결합된 복합체이기 때문에 비결정영역만의 선택적 가수분해는 한계가 있다. 제조한 셀룰로오스 나노크리스탈은 폭이 5 nm 수준으로 마이크로피브릴의 폭과 유사하다. 따라서 산 가수분해는 마이크로 피브릴의 축방향을 따라 존재하는 결정영역의 사이사이에 존재하는 비결정영역과 마이크로피브릴간에 존재하는 셀룰로오스 비결정영역이나 헤미셀룰로오스 등에 주로 일어나는 것으로 판단할 수 있다. 70℃ 조건에서 평균 입도가 반응 시간이 길어짐에 따라 지속적으로 감소하는 것은 초기 미분해산물이 많은 결과와 연관지을 수 있다. 본 결과에서 70℃ 조건은 반응 시간이 증가함에 따라 수율이 지속적으로 증가하였고, 입도는 감소하였다. 이는 크기가 작아지는 과정에서, 펄프 섬유가 가수분해에 의해 점점 작은 형태 즉, 매크로피브릴, 마이크로피브릴로 분해되고 있음을 유추할 수 있다. 80℃ 조건에서도 반응 시간의 증가에 따라 입도의 감소 경향이 나타나지만 감소 폭이 상대적으로 작고 25분 후 그 경향이 완화되었다. 수율의 증가도 25분 후 완화된 경향을 나타내었고, 50 wt% 황산을 사용하여 가수분해를 실시할 때의 모든 실험 조건 중 최대의 수율인 약 62%를 나타냈다.

Fig. 5는 55% 황산을 이용하여 반응 온도 및 시간에

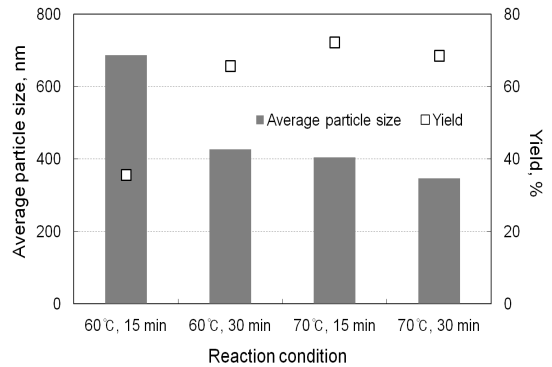


Fig. 5. Average particle size and yield of cellulose nanocrystals obtained from 55% sulfuric acid hydrolysis.

따라 셀룰로오스 나노크리스탈을 제조하였을 때의 평균 입도 및 수율을 나타낸 것이다. 황산 농도가 50% 조건에 비해 55% 조건에서는 60℃에서부터 셀룰로오스 나노크리스탈이 제조되었다. 가수분해 속도는 산의 농도와 반응 온도에 영향을 받는다²⁰⁾. 반응 온도 60℃~70℃, 반응 시간 5분~30분 범위에서 가수분해 시 반응 온도와 시간이 커질수록 평균 입도는 작아졌다. 60℃에서 반응 시간이 늘어남에 따라 수율은 약 65%까지 증가하였고 70℃에서는 70% 정도의 수율을 나타내었다. 이를 통해 황산 가수분해에 의한 셀룰로오스 나노크리스탈의 제조 시 적절한 반응 조건을 선정함으로써 기존 문헌에 보고된 것 이상으로 수율을 증가시킬 수 있음을 보여주었다.

3.3 셀룰로오스 나노크리스탈의 전기화학적 특성

50% 황산을 이용하여 가수분해했을 때, 반응 온도와 시간에 따른 셀룰로오스 나노크리스탈 표면의 전기화학적 특성을 제타전위와 전하 밀도를 통해 평가하였다. Fig. 6은 반응 조건에 따른 제타전위를 나타낸 것으로, -30 mV~-50 mV 범위의 제타전위 값을 나타냈다. 이러한 음이온성으로 인해 셀룰로오스 나노크리스탈은 분산성을 나타낸다. 셀룰로오스 나노크리스탈 표면의 음이온성은 황산의 술폰기가 셀룰로오스에 치환되면서 부여된 것으로 판단된다²³⁾. 반면 염산으로 가수분해를 실시하면 셀룰로오스 나노크리스탈의 분산성은 제한을 받고, 그 결과 파티클끼리 응집하는 경향을 보

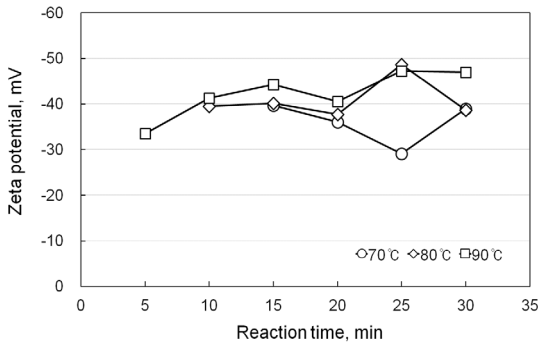


Fig. 6. Zeta potential of cellulose nanocrystals with the reaction time in 50 wt% sulfuric acid hydrolysis.

인다고 알려져 있다²⁴⁾. 셀룰로오스 나노크리스탈의 음이온성은 파티클간의 분산성을 높일 뿐만 아니라 정전기적 상호작용을 최소화하는 방향으로 자기 배열함으로써 chiral nematic 구조를 이루어 일정 농도 이상에서는 독특한 광학적 성질을 나타낸다²⁵⁾. 더불어 음이온성은 양이온성 물질과의 혼용을 통해 다양한 복합체의 형태로 활용될 수 있을 것으로 기대된다. 반응 조건에 따른 제타전위는 큰 차이를 나타내지 않았지만, 반응 온도 90°C 조건에서 반응 시간이 길어짐에 따라 제타전위 값도 완만히 증가하다가 평형을 이루는 것으로 나타났다.

Fig. 7은 셀룰로오스 나노크리스탈의 전하 밀도를 나타낸 것이다. 제조된 셀룰로오스 나노크리스탈은 제타전위와 마찬가지로 음이온성을 띠었다. 모든 반응 온도 조건에서 반응 시간이 늘어남에 따라 전하 밀도는 증

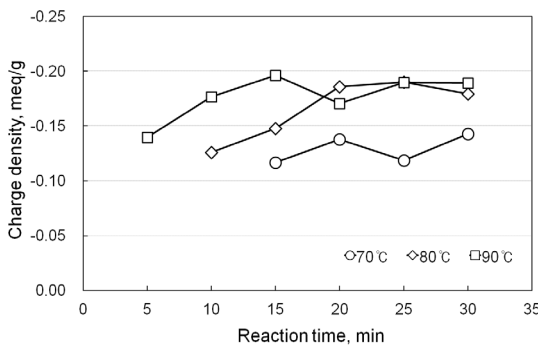


Fig. 7. Charge density of cellulose nanocrystals with the reaction time in 50 wt% sulfuric acid hydrolysis.

가하였다. 15분까지의 초기 반응 시간에서 반응 온도가 높을수록 전하 밀도는 크게 나타났다. 이는 더 작은 크기의 입자로 분해되어 표면적이 늘어났기 때문으로 판단된다. 이후 반응 시간에 대하여 전하 밀도는 일정한 경향을 나타냈고, 최대 -0.2 meq/g의 값을 나타냈다.

3.4 초음파 처리에 의한 입도 변화

Fig. 8은 전기영동 광산란 광도계로 측정된 고출력 초음파 처리 전후의 평균 입도이다. 반응 온도가 다른 세 가지의 시료를 비교하였다. 처리 전 160 nm~260 nm의 각기 다른 평균 입도를 나타내었지만, 고출력 초음파 처리 후 평균 입도는 100 nm~110 nm 수준으로 유사하게 나타났다.

셀룰로오스 나노크리스탈의 제조 과정 중 산을 제거하고 상등액으로 떠오르는 셀룰로오스 나노크리스탈을 수거하는 과정에서 수백 나노미터 수준의 파티클들이 얻어진다. 이렇게 얻어진 파티클의 크기는 제조 조건에 따라 수십에서 수백나노미터의 차이를 나타냈지만, 고출력 초음파처리를 통해 각각의 셀룰로오스 나노크리스탈 사이에 약하게 연결된 부분을 파괴시켜 비교적 일정한 크기의 파티클로 만들 수 있었다.

4. 결론

황산을 이용하여 펄프 섬유로부터 셀룰로오스 나노크리스탈을 제조하였고, 형태적 특성, 수율, 길이 및 전기화학적 특성을 평가하였다. 막대와 같은 형태의 셀룰로오스 나노크리스탈의 길이는 100~200 nm, 폭은 약

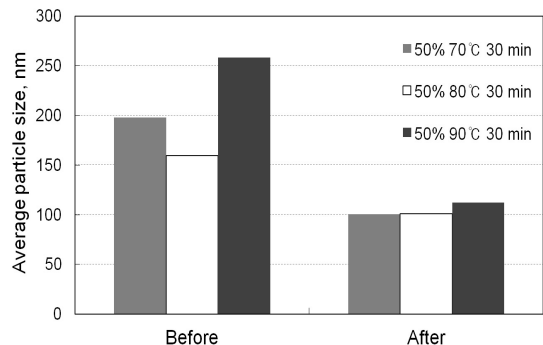


Fig. 8. Average particle size of cellulose nanocrystals before and after ultrasonication.

5 nm 수준이었고, 수율은 50% 황산 농도에서 최대 62%, 55% 황산 농도에서 최대 72%까지 나타났다. 반응 조건에 따라 제조되는 셀룰로오스 나노크리스탈의 크기는 최대 400 nm까지 차이가 났다. 그러나 초음파 처리를 통해 셀룰로오스 나노크리스탈간에 약하게 연결된 부분을 끊어 일정한 크기로 제조할 수 있었다. 가수분해 시 반응 온도와 반응 시간이 증가함에 따라 셀룰로오스 나노크리스탈의 크기는 대체적으로 감소하는 경향을 나타냈다. 전기화학적 특성으로 -30 mV 이상의 제타전위가 나타났고, 약 -0.1 meq/g ~ -0.2 meq/g의 전하 밀도를 나타냈다. 본 연구를 통해서 고수율 제조 조건을 탐색하였고, 제조 조건에 따른 입도 및 전하 특성의 변화를 밝혔다. 이를 통해 셀룰로오스 나노크리스탈의 제조에 있어 적합한 반응 조건을 선정하는데 기여할 수 있을 것으로 기대하였다.

사 사

본 연구는 (주) 한솔제지의 지원을 받아 수행된 연구임.

인용문헌

- Sjöström, E., Wood chemistry fundamentals and applications, Academic Press, New York, p 58 (1981).
- Bledzki, A. K., and Gassan, J., Composites reinforced with cellulose based fibres, *Pro. Polym. Sci.* 24:221-274 (1999).
- Azizi Samir, M. A. S., Alloin, F., and Dufresne, A., Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field, *Biomacromolecules*, 6:612-626 (2005).
- Siqueira, G., Bras, J., and Dufresne, A., Cellulosic bio-nanocomposites: A review of preparation, properties, applications, *Polymers*, 2:728-765 (2010).
- Fink, H.-P., Hoffmann, D., and Philipp, B., Some aspects of lateral chain order in cellulose from X-ray scattering, *Cellulose* 2(1):51-70 (1995).
- Earl, W. L., and VanderHart, D. L., Observations by high-resolution carbon-13 nuclear magnetic resonance of cellulose I related to morphology and crystal structure, *Macromolecules* 14(3):570-574 (1981).
- Ishikawa, A., Okano, T., and Sugiyama, J., Fine structure and tensile properties of ramie fibres in the crystalline form of cellulose I, II, III₁ and IV₁, *Polymer*, 38(2):463-468 (1997).
- Fink, H. P., Philipp, B., Paul, D., Serimaa, R., and Paakkari, T., The structure of amorphous cellulose as revealed by wide-angle X-ray scattering, *Polymer*, 28(8):1265-1270 (1987).
- Grigoriev, H., and Chmielewski, A. G., Capabilities of X-ray methods in studies of processes of permeation through dense membranes, *J. Membr. Sci.*, 142(1):87-95 (1998).
- Kono, H., Yunoki, S., Shikano, T., Fujiwara, M., Erata, T., and Takai, M., CP/MAS ¹³C NMR study of cellulose and cellulose derivatives. 1. Complete assignment of the CP/MAS ¹³C NMR spectrum of the native cellulose, *J. Am. Chem. Soc.*, 124(25):7506-7511 (2002).
- Nishiyama, Y., Sugiyama, J., Chanzy, H., and Langan, P., Crystal structure and hydrogen bonding system in cellulose IR from synchrotron X-ray and neutron fiber diffraction. *J. Am. Chem. Soc.*, 125(47):14300-14306 (2003).
- Nishiyama, Y., Langan, P., and Chanzy, H., Crystal structure and hydrogen-bonding system in cellulose I_β from synchrotron X-ray and neutron fiber diffraction, *J. Am. Chem. Soc.*, 124(31):9074-9082 (2002).
- Agarwal, U. P., Reiner, R. S., and Ralph, S. A., Cellulose I crystallinity determination using FT-Raman spectroscopy: Univariate and multivariate methods, *Cellulose* 17:721-733 (2010).
- Sakurada, I., and Nukuchina, Y., Experimental determination of the elastic modulus of crystalline regions in oriented polymers, *J. Polym. Sci.* 57:651-660 (1962).
- Saeman, J. F., Kinetics of wood saccharification, *Ind. Eng. Chem.*, 37(1):43-52 (1945).
- Springer, E. L., Hydrolysis of aspenwood xylan with aqueous solutions of hydrochloric acid, *Tappi* 49(3): 102-106 (1966).
- Daruwalla, E. H., and Shet, R. T., Heterogeneous acid hydrolysis of alpha-cellulose from sudanese cotton,

- Text. Res. J. 32:942-954 (1962).
18. Revol, J.-F., Bradford, H., Giasson, J., Marchessault, R. H. and Gray, D. G., Helicoidal self-ordering of cellulose microfibrils in aqueous suspension, *Int. J. Biol. Macromol.* 14:170-172 (1992).
 19. Bondeson, D., Mathew, A., Oksman, K., Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis, *Cellulose* 13:171-180 (2006).
 20. Xiang, Q., Lee, Y. Y., Pettersson, P. O., and Torget, R. W., Heterogeneous aspects of acid hydrolysis of α -cellulose, *Appl. Biochem. Biotechnol.* 105:505-514 (2003).
 21. Bondeson, D., Kvien, I., and Oksman, K., Cellulose Nanocomposites, Oksman, K., and Sain, M. (ed.), American Chemical Society, Washington, DC, p. 22 (2005).
 22. Zhao, H., Kwak, J. H., Zhang, Z. C., Brown, H. M., Arey, B. W., and Holaday, J. E., Studying cellulose fiber structure by SEM, XRD, NMR and acid hydrolysis, *Carbohydrate polymers* 68:235-241 (2007).
 23. Fleming, K., Gray, D. G., Prasannan, S., and Matthews, S., Cellulose crystallites: A new and robust liquid crystalline medium for the measurement of residual dipolar couplings, *J. Am. Chem. Soc.* 122(21):5224-5225 (2000).
 24. Araki, J., Wada, M., Kuga, S., Okano, T., Flow properties of microcrystalline cellulose suspension prepared by acid treatment of native cellulose, *Colloids and surfaces A*, 142(1):75-82 (1998).
 25. Habibi, Y., Lucia, L. A., Rojas, O. J., Cellulose nanocrystals: Chemistry, self-assembly, and applications, *Chem. Rev.* 110:3479-3500 (2010).