

총 설

셀룰로오스 아세테이트 포장소재의 이용 및 고찰

이지윤 · 장시훈 · 박수일[†]

연세대학교 패키징학과

Review on Cellulose acetate as a Packaging Materials

Ji Yoon Lee, Si Hun Jang, and Su-il Park[†]

Department of Packaging, Yonsei University

Abstract It is becoming increasingly important to utilize alternative raw materials for plastic industries other than petrochemical-based plastics. Cellulose derivatives were the bases of the original synthetic plastics. Cellulose and its derivatives, especially the widely used cellulose acetate (CA), constitute one of the main classes of raw materials for production on artificial fibers, films, plastics etc. CA is one of the well known polymers produced from naturally available plant substance. Many researches have focused on the isolation of cellulose from the plant cells to use them as cellulose derivatives and composite materials. Chemical and mechanical treatments provide changes on the molecular structures influencing the fundamental properties of these naturally abundant polymer. The aim of this review article is to review biodegradation, synthesis, formation, and utilization of cellulose esters, especially di-acetate, used in packaging related researches.

Keywords : Cellulose, CDA, Degradable plastics, Packaging, Film

서 론

현재 전 세계적으로 소모되고 있는 플라스틱은 연간 200만톤 이상으로 매년 약 5%의 신장율을 보이고 있으며, 이는 원유(crude oil) 사용의 가장 큰 부분을 차지하고 있다¹⁾. 최근 산업사회에 환경문제가 크게 대두되면서, 재생 가능한 자원이나, 생분해가 가능한 자원에 많은 관심이 고조되고 있다. 셀룰로오스는 지구상의 가장 다량으로 존재하는 천연 고분자 물질로 주로 목재나 목화의 주성분을 이루고 있다. 셀룰로오스는 재생성과 생분해성이 우수하여 종이, 방직용 섬유로 대량 사용되고 있으며, 셀룰로오스 유도체를 이용하여 플라스틱, 접착제, 필름, 소포제, 셀룰로이드, 셀로판 및 산업용 재료 등의 여러 분야에서 이용되고 있다. 일반적으로 천연 셀룰로오스는 약 70%의 결정 부분을 함유하고 있어 매우 우수한 기계적 성질을 가지고 있으나 말단의 O-H 그룹 사이의 수소결합으로 분자간 강한 결합력과 결정화도가 높아 가공하기 어려우며, 용점에 도달하기 전에 분해되기 때문에 성형이 어렵다²⁾. 따라서 이와 같은 단점을 보완

하기 위해 셀룰로오스 유도체로 전환하여 용액 또는 용융 가공 방법으로 응용되고 있다.

셀룰로오스 유도체는 목질계 소재의 산화, 치환 및 이외의 화학적 처리에 의하여 얻어지는 생성물을 말하며 치환되는 관능기의 종류에 따라 다양한 화학공업의 원료로 사용되고 있다³⁾. 에스테르화 또는 에테르화 반응에 의한 치환 방법으로 다양한 유도체를 얻을 수 있으며, 그 유도체에는 셀룰로오스 나이트레이트(CN), 셀룰로오스 아세테이트(CA), 셀룰로오스 프로피나이트(CP), 메틸셀룰로오스(MC), 에틸셀룰로오스(EC), 하이드록시프로필 셀룰로오스(HPC), 하이드록시프로필메틸 셀룰로오스(HPMC) 등이 있다^{4,5)}. 이 중에 셀룰로오스 에스터 계열인 셀룰로오스 아세테이트는 1930년대부터 대량 생산 되어 CN을 대체하여 사진 필름 등으로 사용되어 왔고 미국, 일본, 유럽 등의 다수 회사들이 생산하고 있으며, 현재 중국에서의 생산량이 크게 증가하고 있다.

셀룰로오스에 대한 연구는 크게 2가지로 나누어 볼 수 있는데, 첫째, 생분해성 고분자로서의 셀룰로오스 및 이의 복합체, 둘째, 기능성이 부여되는 긴사슬 구조 등의 셀룰로오스 유도체의 제조 및 이용, 마지막으로 셀룰로오스 유도체와 다른 고분자의 블렌딩이다. 셀룰로오스와 다른 고분자의 블렌딩을 통한 물성 개선 연구는 다양하게 시도되고 있

[†]Corresponding Author : Su-il Park
Department of Packaging, Yonsei University, 234, Maeji, Heungup, Wonju, Kangwon-do, 220-710, Korea
E-mail : <parks@yonsei.ac.kr>

으며 그 중요성이 커지고 있다. 용융가공법을 이용한 셀룰로오스 디아세테이트(CDA)와 라미섬유²⁾, 전분⁶⁾, 탄산칼슘⁷⁾ 등과 복합체 제조 및 물성연구가 진행되었으며, 또한 용매 가공법인 N-메틸모르폴린-N-옥사이드 일수화물(NMMO)과 물 용매계를 사용한 블랜드 필름의 제조 및 특성 연구^{8,9)}등이 주로 보고되고 있다. 이에 본 리뷰에서는 포장에 적용 가능한 셀룰로오스 유도체 및 복합체의 제조방법을 학술적으로 고찰하고, 셀룰로오스 아세테이트 및 이의 복합 필름에 대한 내용을 정리하였다.

본 론

1. 구조 및 성질

셀룰로오스는 자연계에 가장 많이 존재하는 유기화합물로 식물 세포벽의 기본구조이며 모든 식물성 물질의 30% 이상을 차지하는 것으로 알려져 있다. 셀룰로오스는 단당류인 글루코스, 즉 β -D-글루코스(β -D-glucopyranose)로 구성된 선형 고분자로 탄소 44.4%, 수소 6.2%, 산소가 49.4%로 구성된 다당류(polysaccharide)이다¹⁰⁾. 셀룰로오스는 하나의 글루코스 분자의 1번 탄소에 붙어 있는 수산기와 다른 하나의 4번 탄소에 붙어 있는 수산기가 반응하여 물이 빠져면서 β -D-글루코스 분자들이 연결된 축합고분자로 볼 수 있다. 반복단위인 무수글루코스 단위의 분자식은 $C_6H_{10}O_5$ 이며 따라서 셀룰로오스의 분자식은 $(C_6H_{10}O_5)_n$ 으로 명칭될 수 있다.

셀룰로오스 분자는 다수가 모여서 지름 0.05 nm, 길이 0.6 nm 이상의 미셀이라 하는 최소단위의 결정구조(crystalline phase)를 이루고 있으며 미셀과 미셀의 연결 부분은 비결정영역(amorphous phase)으로 되어 있다. 이 결정영역과 비결정영역이 폴리머의 강도, 탄력성, 염색성, 흡습성을 결정하게 된다¹¹⁾. 셀룰로오스에서 수분을 제거하면 비결정영역이 결정성을 띄게 되어 탄성과 강도가 증가되며, 이를 물이나 알칼리에 담그면 액체가 비결정영역에 스며들어 팽윤하게 된다. 이러한 선형 글루코스 폴리머 체인이 강한 수소결합으로 형성되어 있는 결정영역과 보다 덜 질서정연하게 배열된 비결정영역 중에 일반적인 셀룰로오스 처리 공정에서는 전자인 결정영역보다는 비결정영역이 주로 활용되는 특징을 가지고 있다. 따라서 셀룰로오스의 결정영역을 효과적으로 활용하는 방법이 셀룰로오스의 활용에 있어서 매우 중요하다¹²⁾.

2. 셀룰로오스의 유도체

셀룰로오스는 탄수화물에 속하며 분자사슬 간의 수소 결합력이 커서 적절한 용매의 개발이 어려우며, 천연 상태에서는 용점에 도달하기 전에 분해되기 때문에 성형이 어려운 단점이 있다¹³⁾. 따라서 셀룰로오스의 용해성과 성형성

향상을 목적으로 여러 종류의 유도체가 연구 개발되어졌다. 셀룰로오스의 기본단위인 글루코스는 수산기(hydroxyl group)가 3개 있으며 이들을 에스터화 혹은 에테르화한 것이 유도체의 대부분을 차지하고 있으며 치환기의 종류에 따라 수용성에서 소수성까지 다양한 성질을 가지는 유도체가 합성되어 왔다. 주요 셀룰로오스 유도체로는 -OH 그룹을 니트로화, 아세틸화 또는 에테르화 반응에 의해 치환하여 수소결합을 현저하게 감소시킨 셀룰로오스 나이트레이트(CN), 셀룰로오스 아세테이트(CA), 메틸 셀룰로오스(MC), 에틸 셀룰로오스(EC) 등이 있다^{4,5)}.

이중 가장 많이 이용되는 것이 셀룰로오스 아세테이트(CA)로 제조 과정을 Fig. 1에 나타냈다¹⁴⁾. 셀룰로오스의 주 원료는 목재펄프 또는 린터(Linter : 길이가 짧은 면섬유)로 이것으로부터 셀룰로오스를 정제한다. 원료에 빙하 아세트산, 무수 초의, 촉매를 혼합하여 20시간 동안 부분 가수분해를 시키고 산성화된 레진 조각을 용해하고, 이것을 아세톤에 용해시킨 후 열기 중에 압축하면 아세테이트가 얻어진다. 가격이 저렴하고 상업적으로 매우 중요한 셀룰로오스 유도체로는 셀룰로오스 디아세테이트(CDA)이다. 셀룰로오스는 3개 수산기에 아세틸기(-OC(O)CH₃) 치환도에 따라 아세테이트(mono-acetate), 디아세테이트(diacetate), 트리아세테이트(triacetate)로 나눌 수 있으며, 친수성의 수산기가 소수성의 아세틸기로 변화되어 있으므로 흡습성이 낮아지며, 치환도에 따라 물리적, 화학적 특성과 생분해도에 영향을 미친다. 예로 셀룰로오스 아세테이트의 용융온도(Tm)와 치환도(Degree of substitution: DS)를 비교하여 관찰하였을 때 (Fig. 2)¹⁵⁾, 최소 용융온도는 2.3의 DS 근처에서 관찰된다¹⁶⁾. 대체로 치환기가 2보다 크면 생분해성이 감소하는 것으로 알려져 있고, 유리전이온도가 높고 열가공시 초산 냄새가 나는 경우가 많아서, 일반 플라스틱 재료로 사용하기에 다소 제한을 갖는 것으로 알려져 있다¹⁷⁾.

셀룰로오스 에스터는 계속적인 시장의 요구와 그들의 특성을 때문에 꾸준한 관심을 받고 있다. 셀룰로오스 아세테이트(cellulose acetate: CA), 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트(cellulose acetate propionate: CAP), 셀룰로오스 아세테이트 부틸레이트(cellulose acetate butyrate: CAB) 같은 중요한 상업적 제품들의 분자 구조를 Fig. 3에 나타냈다¹⁸⁾. 아세테이트가 혼합된 에스터 형태인 CAP와 CAB는 1930년과 1940년대에 이미 개발되어 이용이 시작되었으며 CA에 비해 열적 가공 온도가 낮고 가소제 사용량을 줄일 수 있는 소재로 압출과 사출성형이 쉬운 장점이 있다¹⁸⁾. 기존의 모든 셀룰로오스 에스터는 용융점과 열분해 온도 사이가 좁아 열 성형시 가소제를 이용하여 열 가공 온도 범위를 넓히는 방법을 이용한다. 가소제 사용을 줄일 수 있는 방법으로는 상용화된 아세테이트, 프로피오네이트, 혹은 부틸레이트보다 긴 사슬구조의 염을 이용하는 것이다. Malm

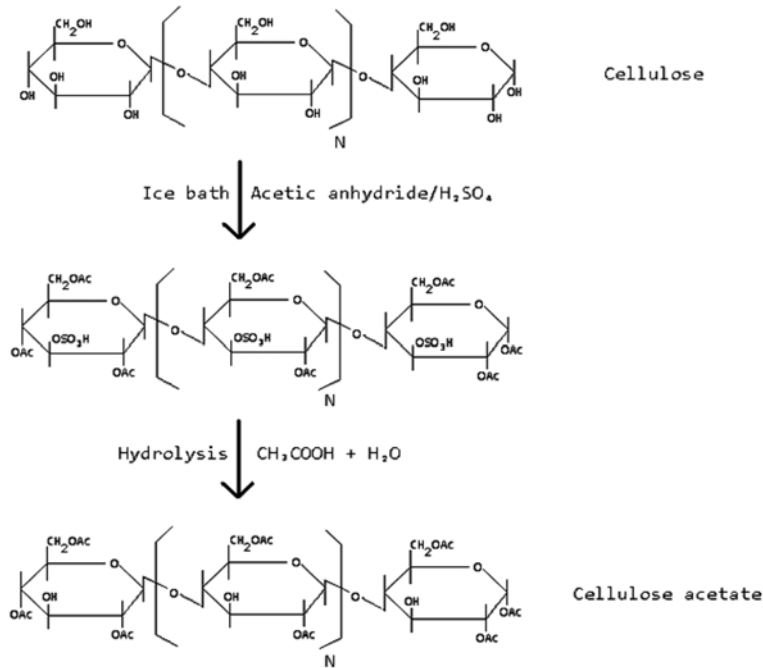


Fig. 1. General chemical modification process to cellulose acetate from cellulose.¹⁴⁾

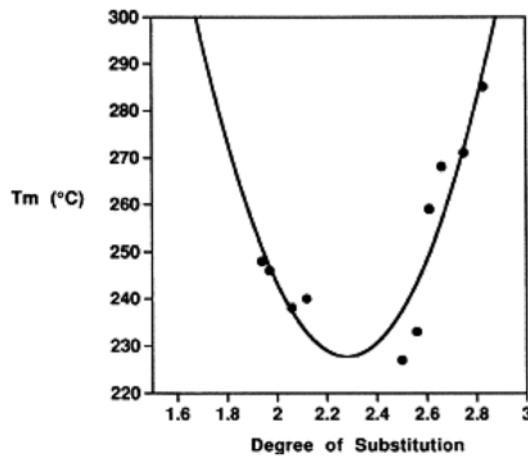


Fig. 2. General chemical modification process to cellulose acetate from cellulose.¹⁵⁾

등¹⁴⁾은 아세테이트(C2)부터 팔미테이트(C16)까지의 에스테기를 셀룰로오스에 결합시키고 유리화온도(T_g)를 측정하였고 T_g가 C8까지 크게 감소한 후 점차 증가하는 것을 확인하였다. 에스테르 그룹의 사슬 길이에 따라 성형에 유리한 새로운 셀룰로오스 유도체의 개발이 가능하며 반응속도 등을 고려한 제조 방법들이 연구되고 있다.

생분해성이 확인된 이래 범용 셀룰로오스의 이용가치는 더욱 높아졌다고 말할 수 있다. Fig 4는 셀룰로오스 아세테이트와 다른 생분해성 포장소재의 생분해 정도를 비교한 결과이다¹⁶⁾. CDA의 생분해성에 대한 연구는 다양하게 진행되었다. Gross 등¹⁵⁾은 DS 1.7과 2.5의 CA 필름을 제조하

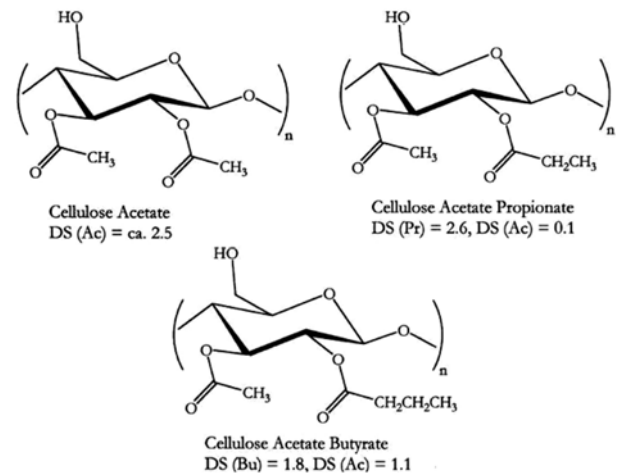


Fig. 3. Representative structures of cellulose esters for plastics.¹⁸⁾

여 호기 조건에서의 분해성을 측정하였을 때, 각각 7일과 18일 후에 필름 매트릭스가 완전히 붕괴됨을 보고하였다. 셀룰로오스 유도체의 생분해성에 대한 가소제의 영향은 다양한 연구 논문에서 찾을 수 있다. 트리에틸시트레이트 (triethylcitrate)같은 적당한 가소제를 첨가하여 분자량이 다른 압출 성형 필름 및 사출 막대(bar) 등을 제조하여 분해성을 관측한 결과, 실험 12일 후 매우 작고, 변색된 칩들이 발견되었고, 광범위하게 분해되었음을 알 수 있다^{20,21)}. Ghiya 등²²⁾의 연구에서도, 트리에틸시트레이트와 아세틸 트리에틸 시트레이트와 함께 CA(DS=2.5)를 혼합하여 필름을 제조하였다. 실험결과 가소제의 양이 증가하였을 때, 필

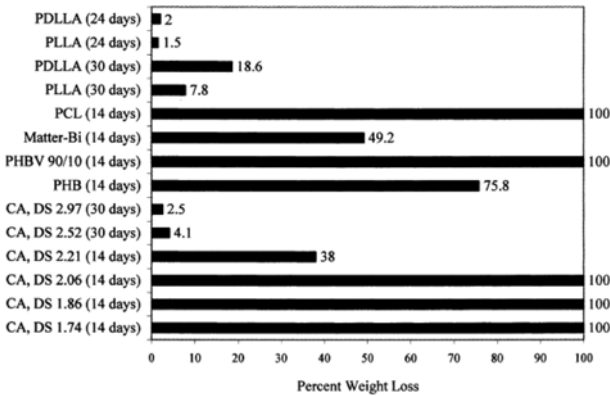


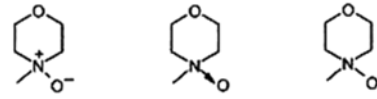
Fig. 4. The percent weight loss observed for selected potentially compostable polymers in a bench-scale simulated composting environment. The numbers in parentheses reflect the length of the composting cycle while the numbers following CA indicate the degree of substitution.¹⁶⁾

림의 생분해 비율이 증가하였고, 샘플 내에 존재하는 가소제의 양은 퇴비화(composting) 시간이 증가할수록 감소함을 볼 수 있다.

3. 셀룰로오스의 용해

고분자 원료인 셀룰로오스로부터 다양한 화학제품을 생산하기 위해서는 셀룰로오스의 용해가 선결되어야만 한다. 셀룰로오스는 일반적인 극성 용매에 잘 녹지 않으며, 용융 온도는 분해온도보다 높으므로 이를 녹이기 위한 방법으로 용매를 이용한 용해방법을 이용해야 한다. 용매제가 셀룰로오스를 용해시키기 위해서는 사슬사이의 수소결합뿐만 아니라 사슬사이의 반데르발스 결합(Van Der Waals) 을 파괴할 수 있어야 한다²³⁾. Turbak 등²⁴⁾은 셀룰로오스를 용해시킬 수 있다고 보고된 여러 용매체계에 대하여 이들을 산성용매, 염기성 용매, 복합용매, 유도체 용매로 분류하였다. 처음 3가지는 직접용매이며 마지막 네 번째는 유도체를 통한 간접용매이다. 산성용매로는 phosphoric acid²⁵⁾ 및 trifluoroacetic acid²⁶⁾ 또는 그것과 methylene chloride와의 혼합물을²⁷⁾ 들 수 있다. 염기성 용매로는 ‘Camilon’ 공정의 dimethylformamide와 N₂O₄ 혼합용매 체계외²⁸⁾ ‘Tencel’ 공정의 n-메틸모폴린-n-옥시드(NMMO)와 물의 혼합용매체계를²⁹⁾ 들 수 있다. NMMO는 높은 점도를 가지며, 그 자체가 결정구조 형태를 하고 있다. N-O의 강한 dipole을 갖고 있으며 이 dipole에 의해서 정확하게 1 수화물(NMMO, 1H₂O) 및 2.5 수화물(NMMO, 2.5H₂O)을 형성한다. Fig 5는 NMMO 및 그 외 수화물의 구조를 나타낸다³⁰⁾. N-O 결합의 큰 극성 때문에 친수성이 크고, 물에 대한 용해도가 높아 완전 혼합이 가능하고, 흡습성이 강하며, 수소 결합이 강하다. 셀룰로오스의 용해에 대한 최근의 해석으로는 NMMO가 셀룰로오스의 수소결합 네트워크를

3 possible formulae of N-methylmorpholine-N-oxide



NMMO and NMMO hydrate

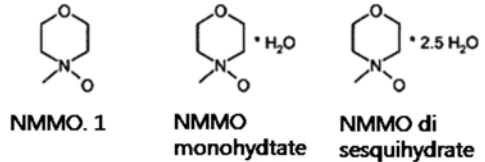


Fig. 5. The cellulose solvent N-methylmorpholine-N-oxide (NMMO) and NMMO hydrate.³⁰⁾

무너뜨리고 고분자와 용매 사이에 새로운 수소결합을 형성함으로써 용매착제(complex)를 만드는 역할을 하는 것으로 되고 있다. 용매계에서 N-O결합의 산소는 1수화물에서 물 또는 알코올 등 수산기를 가지는 물질과 한 개 또는 두 개의 수소결합을 형성할 수 있다. 마찬가지로 셀룰로오스 중의 수산기와 수소결합이 일어남으로써 셀룰로오스가 용해할 수 있게 된다. 동시에 존재하는 물과 셀룰로오스는 경쟁적으로 용매와 수소결합을 형성하는데 셀룰로오스가 물보다 더 쉽게 수소결합을 일으킨다³¹⁾. 그러나 NMMO/물 용매계를 사용하는 경우 고온 추출, 셀룰로오스의 변질, NMMO의 가연성 및 폭발성 그리고 높은 용매 가격 등의 단점이 있어 보다 환경친화적인 용매의 개발이 필요하다. 복합용매로서 대표적인 것은 N-methyl-2-pyrrolidinone 또는 N,N-dimethylacetamide와 LiCl과의 혼합물이다³²⁾. 여기서는 효과적인 LiCl의 회수, 재사용 문제가 남아있다. 유도체 용매로는 전형적으로 비스코스 공정에서의 셀룰로오스 xanthate를 형성하는 CS₂를 들 수 있다.

이외의 용매로서 최근 이온성 액체가 산업계 및 연구계로부터 많은 관심을 받고 있다. 이온성 액체(ionic liquid)는 이온만으로 구성된 액체를 일컫으며, 일반적으로 질소를 포함하는 거대 양이온과 보다 작은 음이온으로 이루어져 있다. 이러한 구조에 의하여 결정 구조의 격자에너지가 감소하게 되고 결과적으로 낮은 녹는점을 가지게 된다. 이 기술은 미국 알라바마 대학교의 Rogers 교수가 세계 최초로 이온성 액체를 활용한 셀룰로오스 용해 가능성을 보고한 후, 이를 바탕으로 독일 BASF에서 이온성 액체에 의한 셀룰로오스 섬유의 상용적인 제조기술을 발표하였고, 목질계 바이오매스로부터 셀룰로오스를 추출하거나 용해하는 매체로서 이온성 액체의 상용화 가능성이 발표되면서 관련 기초 연구가 크게 증가하고 있는 추세이다¹²⁾.

4. 셀룰로오스 및 셀룰로오스 복합 필름

최근 특허 등록된 셀룰로오스 필름의 제조방법은 다음과

같다³³⁾. 알칼리 용액으로 처리된 식물성 셀룰로오스에 이황화탄소를 첨가하여 비스코스를 제조하고, 비스코스를 계면활성제와 황산 수용액을 포함하는 혼합액에 침지시켜 여과한 후 숙성시키고, 저온(8°C)의 진공상태에서 기포 제거 및 비스코스를 황산과 황산나트륨으로 이루어진 응고베이스를 첨가하여 롤러를 이용한 압력을 가하여 필름을 형성시키고 탈황하여 필름을 제조한다. 셀룰로오스 유래의 폴리머는 목재를 화학적으로 처리하여 만들 필름을 주원료로 하기 때문에 환경의 피해가 적은 친환경적인 포장재질이라고 할 수 있다. 손으로 쉽게 찢을 수 있는 성질과 꼬임성 그리고 정전기를 가지고 있지 않아 먼지가 붙지 않는 장점이 있다. 그 외에 뛰어난 투명성 그리고 광택, 내열성, 내유성, 내약품성, 인쇄성 등에서 우수한 특성을 나타낸다. 셀룰로오스 유래의 필름 특히 셀로판은 현재 제법의 환경 유해성 및 고단가로 인하여 수요가 감소하고 있는 추세이나, 최근 선진국을 중심으로 Green Round 도입, 기업의 환경보호 및 환경관리 개선을 위한 ISO 14000 환경 경영체제 구축 등 친환경 생분해성 고분자 요구가 커지고 있는 경향에 따라 환경 친화성을 높인 소재 개발이 새롭게 주목 받고 있는 상황이다. Table 1에 셀룰로오스 필름의 용도를 나타내었다³⁴⁾.

셀룰로오스는 미생물, 왕겨, 폐지, 농업부산물 등 다양한 원료로부터 얻을 수 있으며 지류공학의 발달과 함께 다양한 결과들이 도출되고 있다. 농업부산물로부터 얻는 셀룰로오스의 예로, 미더덕 껍질을 정제하여 분말로 제조한 후 NMMO/물 용매계를 사용하여 미더덕 껍질로부터 재생 셀룰로오스 필름과 동일한 방법으로 필름을 제조한 경우를 들 수 있다⁹⁾. 시료의 미세구조는 목재로부터 얻은 필름에 비하여 상대적으로 낮은 결정화도 및 공극이 더 큰 구조를 가지는 자체 중량에 대하여 3.6배에 해당하는 수분을 흡수할 수 있는 고흡수성 필름을 보고하였다.

셀룰로오스 유도체와 다른 고분자의 블렌딩에 대한 연구도 활발히 진행되고 있다. Shin 등³⁵⁾의 연구에서는 셀룰로오스와 분자구조가 매우 유사한 키토산을 NMMO로 용해하여 복합필름을 제조한 후 물리적 특성과 항균 특성을 조사하였다. 셀룰로오스와 키토산을 NMMO와 섞고, 100°C로 가열하고 압축성형기기로 압력을 가해 투명한 오렌지색 필름을 제조한 후 증류수에 행구고 건조하여 필름을 얻었다.

SEM 관측과 인장강도 실험을 한 결과, 복합필름에 키토산 함량의 증가는 표면의 매끄러움과 강도를 강화시키는 경향을 나타내었으나, 키토산을 0.5g 이상 첨가한 필름은 표면의 상분리가 일어나서 다시 거칠어 졌고, 인장강도도 감소했다. 항균시험(Halo zone test)을 통해 비확산성 항균특성을 가진다는 것을 증명하였다. Wu 등³⁶⁾의 연구에서는 이온성 액체(AmimCl)안에서 물과 함께 굳어진 셀룰로오스, 전분, 리그닌 복합 필름을 제조하여, 그 특징을 조사하였다. 이온성 액체(AmimCl)를 용매로 하여 셀룰로오스, 전분, 리그닌을 용해 한 후, 용매캐스팅법으로 필름을 제조하였을 때, 셀룰로오스 및 리그닌 성분은 필름의 기계적 특징에 상당한 효과를 주며, 전분은 필름에 유연성을 부여한다고 보고하였다. 또한 이온성액체는 자연 생체고분자를 기반으로 한 복합필름 제조를 위한 쉽고, 친환경적인 그린 솔벤트로 사용될 수 있으며, 신선 식품 포장에 사용하기 좋은 가능성을 가진다고 보고하였다. CA 겔사슬에 ε-Caprolactone(CL)과 유산(LA)을 동시에 그래프트 공중합 시킨 CA-g-P(CL-co-LA)를 사용한 열압 성형한 시트는 그래프트 사슬의 도입에 의해 조성물 전체가 균일하게 열 유동하여 투명한 필름을 얻을 수 있다²³⁾. 이 밖에 폴리비닐알콜(PVA) 등과의 복합필름 제조 등 다양한 연구가 보고되었다⁸⁾.

용매로 하여 용액가공법에 의해 필름을 제조하려면 용매의 재회수 등의 어려움과 추가 공정이 있기 때문에 제품의 단가가 비싸지는 것을 방지하기 위하여 용융가공법을 이용한 복합체의 제조도 이루어지고 있다. 셀룰로오스 아세테이트와 가소제 및 첨가제를 믹서에서 혼합하고, 이들 각각의 혼합물들은 충분한 가소화와 수분흡수를 방지하기 위하여 건조시킨 후 이축 압출기에 투입한다. 이축 압출기 각 구간에서 용융되면서 혼합이 이루어지고 다이를 통해 나온 압출물은 펠렛으로 성형 한 후 건조시켜, 사출기를 이용하여 제조하는 방법을 그 예로 들 수 있다^{2,6,7)}. Lee 등⁶⁾은 셀룰로오스 디아세테이트를 주매트릭스로 하여 값이 저렴한 전분을 충전제로 혼합하고, 트리아세틴을 가소제로 하고, 원활한 성형을 위해 에폭시화된 콩기름을 첨가하여 원하는 물성을 보유하는 생분해성 제품을 생산할 수 있을 것으로 보고하였다. Lee 등²⁾과 Lim 등⁷⁾의 연구에서도 셀룰로오스 디아세테이트에 각각 라미섬유와 탄산칼슘에 가소제로서 트

Table 1. Uses of Cellulose films³⁴⁾

Section	Uses	Characteristics	Usage examples
General	General	Transparency, Glossy	Color printing, raminete
	Tape	Cutting, stability	Cellophane roll
	Processed meet	Food stability	Ham
High barrier	General	Heat sealing, mechanical properties	Color printing, raminete
	Over wrap	Anti-blocking	Cigarette, cassette tape etc.
	High moisture barrier	High barrier	Fermented foods, Pharmaceutical

리아세틴과 에폭시화된 콩기름을 첨가하여 용융가공을 통하여 복합체의 제조가 진행되었다. 셀룰로오스 에스터의 그라프트 및 혼합에 관한 기초적 지식이 쌓임에 따라서 섬유나 필름 분야로의 신규 응용을 향하여 산학연계에 의한 실제적 연구개발도 진전되고 있다.

결 론

재생가능한 포장소재의 연구 개발이 관심을 받고 있는 상황은 셀룰로오스 아세테이트를 비롯한 유도체들의 이용 분야의 확대 연구를 유도할 수 있을 것으로 판단된다. 현재까지 셀로판의 제조를 위해서는 비스코스 용액 제조 및 이의 재생 공정을 사용하여 공해 문제 및 공정의 복잡성으로 제조비용이 증가하는 단점 등으로 침체되던 것이 사실이었다. 하지만 친환경 소재 및 제조공정이라는 새로운 화두의 안고 원가 절감이 가능한 간편화된 공정 개발 및 신규 친환경 시장의 개척이라는 큰 가능성이 열려 있다. 또한 셀룰로오스 아세테이트를 포함한 셀룰로오스 에스터는 컴포지트, 바인더, 충전제 및 코팅분야 등에 다양한 분야에 적용의 폭을 넓혀가고 있으며 특히 셀룰로오스와 다른 고분자를 결합시킨 긴 사슬 구조의 에스터는 가소제의 첨가 없이 다양한 물성을 제공할 수 있는 중요한 수단을 제공할 수 있을 것이다. 인열강도, 저온충격강도, 열변형 및 신장성의 개선이 보고되고 있으며, 이러한 연구 결과들은 셀룰로오스 유도체 및 복합체가 고기능성 패키징 재료로 그 중요성이 커질 것으로 예상할 수 있다.

감사의 글

본 논문은 농림수산식품부의 지원(과제번호 : 308014-03)에 의하여 연구되었음.

참고문헌

1. <http://www.european-bioplastics.org>
2. Lee, S.H., Lee, S.Y., Nam, J.D. and Lee, Y.K. 2006. Preparation of cellulose diacetate/ramie fiber biocomposites by melt processing. *Polym(Korea)*. 30(1) : 70-74
3. 민두식, 윤병호, 이종윤. 1981. *Lumber chemistry*. 선진문화사, pp. 130-133
4. Mwaikambo, L. Y. and Ansell, M. P. 2006. Mechanical properties of alkali treated plant fibres and their potential as reinforcement materials II. Sisal fibres. *J. Mater. Sci.* 41(8): 2497-2508.
5. Lu, X., Zhang, M.Q., Rong, M.Z., Shi, G., Yang, G.C. and Zeng, H.M. 1999. Natural vegetable fibre/plasticised natural vegetable fibre-a candidate for low cost and fully biodegradable composite. *adv. Compos. Lett.* 8: 231-236.
6. Lee, S.Y., Lee, S.K., Lim, H.K., Kye, H.S. and Lee Y.K. 2006. Preparation and properties of cellulose diacetate/starch composite. *Polym(korea)*. 30(6): 532-537.
7. Lim, H.K., Kye, H.S., Won, S.W., Nam, J.D. and Lee, Y.K. 2008. Preparation and properties of cellulose diacetate/CaCO₃ composite. *Polym(korea)*. 32(2): 178-182.
8. Jang, S.W. and Chang, J.H. 2008. characterizations of cellulose blend films: morphology, mechanical proterty, and gas permeability. *Polym(korea)*. 32(1): 36-39.
9. Jung, Y.J. 2008. Properties of regenerated cellulose films prepared from the tunicate styela clava. *J. Kor. Fish. Soc.* 41(4): 237-242.
10. Casey, J.P. 1960. *Pulp and paper:Chemistry and chemical technology*. Interscience, New York, pp. 665-682
11. <http://100.naver.com>
12. Suh, Y.W. 2008. Ionic liquids-based processing of cellulose. *Polym. Sci. Tech.* 19(3): 220-227.
13. Ma, Y.D. 1997. Trends in liquid crystals based on polysaccharides. *Polym. Sci. Tech.* 8(5): 555-565.
14. <http://www.answers.com/topic/cellulose-acetate>
15. Gross, R.A., Gu, J.D., eberiel, D. and McCarthy, S.P. 1995. Laboratory scale composting test methods to determine polymer biodegradability : Model studies on cellulose acetate. *J. Macromol. Sci. -Pure Appl. Chem.* A32: 613-628.
16. Buchanan, C.M., Dorschel, D.D., Gardner, R.M., Komarek, R.J. and White, A.W. 1995. Biodegradation of cellulose esters: composting of cellulose ester-diluent mixtures. *J. Mat. Sci.-Pure Appl. Chem.* 32(4): 683-697.
17. Lee, S.H. 2006. Properties of composites of biodegradable polymer a manufactured by melt processing. Sungkyunkwan university. Gyeonggi, Suwon, Korea.
18. Edgar, K.J., Buchanan, C.M., Debenham, J.S., Rundquist, P.A., Seiler, B.D., Shelton, M.C. and Tindall, d. 2001. Advances in cellulose ester performance and application. *Prog. Polym. Sci.* 26: 1605-1688.
19. Malm, C.J., Mench, J.W., Kendall, D.L. and Hiatt, G.D. 1951. *Ind. Engng. Chem.* 44:688.
20. Buchanan, C.M., Gardner, R.M., Komarek, R.J. 1993. Aerobic biodegradation of cellulose acetate. *J. Appl. Polym. Sci.* 47: 1709-1719.
21. Gu, J.D., Eberiel, D., McCarthy, S.P. and Gross, R.A. 1993. Degradation and mineralization of cellulose acetate in simulated thermophilic compost environments. *J. Environ. Polym. Degr.* 1: 281-291.
22. Ghiya, V.P., Dave, V., Gross, R.A. and McCarthy, S.P. 1996. Biodegradability of cellulose acetate plasticized with citrate esters, *J Macromol Sci. Pure Appl Chem.* 33: 627-638.
23. Yoshiyiki, N. 2006. functional development of cellulose ester derivatives. *The Society of Fiber Science and Technology, Japan.* 62(8): 232-236.
24. Turbak, A.F., Hammer, R.B., davies, R.E. and Hergert, H.L. 1980. Cellulose solvent. *Chemtech, Jan.* 10: 51-57.
25. Warwicker, J.O., Jeffries, R., Colbran, R.L. and Robinson, R.N. 1966. A review of the literature on the effect of caustic soda and other swelling agents on the film structure of

- cotton. Shirley institute pamphlet. UK. 93
26. Ritcey, A.M., Holme, K.R. and Gray, D.G. 1988. Cholesteric properties of cellulose acetate and triacetate in trifluoroacetic acid. *Macromol.* 21(10): 2914-2917.
 27. Patel, D.L. and gilbert, R.D. 1981. Lyotropic mesomorphic formation of cellulose in trifluoroacetic acid-chlorinated-alkane solvent mixtures at room temperature. *J. Polym. Sci. Polym. Sci. Ed.* 19(8): 1231-1236.
 28. Chegolya, A.S., Grinshpan, D.D. and Burd, E.Z. 1989. Production of regenerated cellulose fibers without carbon disulfide. *J. Text. Res.* 59(9): 501-206.
 29. McCorsley, C.C. and varga, J.K. 1979. Process for making a precursor of a solution of cellulose. US Patent 4142913.
 30. Rosenau, T., Potthast, A., Sixta, H. and Kosma, P. 2001. The chemistry of side reactions and byproduct formation in the system NMMO/cellulose(lyocell process). *Prog. Polym. Sci.* 26: 1763-1837
 31. Klemm, D. 1999. *Comprehensive Cellulose Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, pp. 260.
 32. Turbak, A.F. 1984. Recent developments in cellulose solvent systems. *TAPPI.* 67(1): 94-96.
 33. Kim, K.S. and Ma, Y.H. 2009. Method for preparation of cellulose film. KR patent 10-0922374.
 34. Jang, S.W. 2008. characterization of cellulose nanocomposite films. a master's thesis. Kumoh National Institute of Technology. Gyeongbuk, Gumi, Korea.
 35. Shin, C.M., Shieh, Y.T. and Twu, Y.K. 2009. Preparation and characterization of cellulose/chitosan blend films. *Carbohydr. Polym.* 78: 169-174.
 36. Wu, R.L., Wang, X.L., Li, F., Li, H.Z. and Wang Y.Z. 2009. Green composite films prepared from cellulose, starch and lignin in room-temperature ionic liquid. *Bioresour. Technol.* 100: 2569-2574.