

친환경 고분자 소재화를 위한 셀룰로스-리그닌 기반 가소화 기술 동향

권제훈¹ · 황동기² · 유경철¹ · 이가희¹ · 구준모^{1,3†} · 이승구^{3,4†}

¹충남대학교 신소재공학과, ²충남대학교 바이오응용화학연구소, ³충남대학교 유기재료공학과,
⁴충남대학교 유기응용재료공학과

Cellulose-Lignin Based Plasticizing Methods for Eco-friendly Plastics

Jehun Kwon¹, Dong Ki Hwang², Gyeong Cheol Yu¹, Ga Hee Lee¹, Jun Mo Koo^{1,3†}, and Seung Goo Lee^{3,4†}

¹Department of Materials Science and Engineering, Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea

²Research Institute for Applied Chemistry and Biological Engineering, Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea

³Department of Organic Materials Engineering, Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea

⁴Department of Applied Organic Materials Engineering, Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea

Abstract: Cellulose and lignin are abundant biomass resources, but their low processability and flexibility limit their use as thermoplastic materials. This review aims to address these challenges by examining the structural characteristics of cellulose and lignin and exploring various chemical and physical plasticization strategies. For cellulose, chemical modifications such as acetylation, esterification, and carboxymethylation can reduce hydrogen bonding and enhance flexibility. Additionally, plasticizers like glycerol, ionic liquids (ILs), and deep eutectic solvents (DES) further improve chain mobility. In the case of lignin, strategies such as alkylation, acetylation, and copolymerization with polyesters or polyurethanes have been investigated to lower the glass transition temperature and achieve thermoplasticity. By combining cellulose and lignin, we can create functional composites that exhibit enhanced mechanical properties, thermal stability, and biodegradability, especially when employing compatibilizers to modify interfacial properties. Applications of these plasticized materials include thermoplastic starch (TPS) and poly(lactic acid) (PLA) composites, which show promising performance. However, commercialization still faces technical and economic challenges, such as raw material heterogeneity, the need for eco-friendly processing, property optimization, and cost reduction. Future directions include designing ionic polymers and multifunctional nanocomposites to enhance performance and scalability. Collectively, cellulose and lignin have great potential as sustainable thermoplastic alternatives.

†Corresponding Author: Jun Mo Koo

E-mail: junmokoo@cnu.ac.kr

†Corresponding Author: Seung Goo Lee

E-mail: lsgoo@cnu.ac.kr

Received June 30, 2025

Revised July 27, 2025

Accepted August 11, 2025

© 2025 The Korean Fiber Society

Keywords: cellulose, lignin, plasticization, thermoplasticity, sustainable materials

1. 서론

셀룰로스(cellulose)와 리그닌(lignin)은 지구상에 가장 풍부하게 존재하는 천연 고분자로, 나무가 성장하며 스스로 만들어내는 핵심적인 천연 물질이다. 숲을 가꾸고 목재를 수확하는 임업 과정에서 이 두 물질은 자연스럽게 생산되는 기본적인 산물이므로 지속 가능한 자원으로서의 가치가 매우 크다[1-6]. 셀룰로스는 D-글루코스 단위체의 선형 사

슬 구조로 이루어져 높은 결정성과 기계적 강도를 나타내며, 리그닌은 페닐프로판 유도체가 복잡하게 연결된 3차원 망상 구조를 가져 우수한 열적 안정성과 방향족 특성을 지닌다(Figure 1)[7]. 그러나 이러한 고유의 구조적 특성으로 인해 두 소재 모두 강한 분자 간 상호작용과 낮은 사슬 유동성을 보여, 일반적인 열가소성 고분자와 달리 용융 가공이 어렵고 유연성이 부족하다는 한계점을 안고 있다[8-10]. 이러한 가공성의 한계를 극복하고 셀룰로스와 리그닌

을 고부가가치 소재로 활용하기 위한 핵심 전략으로 가소화(plasticization) 연구가 활발히 진행되고 있다. 가소화는 고분자 재료에 유연성을 부여하고 열가소성을 부여하는 일련의 과정을 의미하며, 이를 통해 셀룰로스와 리그닌은 기존 석유 기반 플라스틱을 대체할 수 있는 친환경 소재로서의 잠재력을 실현할 수 있다[11-14]. 이를 위해, 알킬화(alkylation)나 아세틸화(acetylation)와 같은 화학적 변형을 통해 분자 구조를 유연화하고 유리전이온도(T_g)를 낮추어 가공성을 개선하며, 기존 열가소성 수지와와의 블렌딩 또는 폴리에스터/폴리우레탄 등과의 공중합을 하는 방법 등을 통해 열가소성 셀룰로스 또는 리그닌 기반 소재가 개발되고 있다[15-19]. 나아가, 셀룰로스와 리그닌을 함께 활용하는 복합소재 연구는 두 천연 고분자의 장점을 결합하고 단점을 보완하는 방향으로 진행되고 있다[20-24]. 상용화제 도입이나 계면 개질을 통해 두 성분 간의 상분리 문제를 해결하고 계면 접착력을 강화함으로써, 최종 복합재의 기계적 물성, 열적 안정성, 그리고 생분해성을 동시에 향상시키는 시너지 효과를 창출할 수 있다[25,26]. 실제로, 가소화된 셀룰로스-리그닌 소재는 식품 포장재, 필름, 3D 프린팅 필라멘트 등 다양한 분야에서 응용 가능성을 보여주고 있으며, 이는 기존 바이오플라스틱(예: PLA, PBAT 등)이 가진 원료의 한정성, 물성의 한계, 또는 높은 생산 비용 등의 제약점을 극복할 수 있는 대안으로서의 중요성을 시사한다[22,24,27-29]. 본 리뷰 논문에서는 셀룰로스와 리그닌 각각의 플라스틱화 전략과 더불어, 이들을 복합화하여 고기능성 열가소성 소재를 개발하는 최신 연구 동향을 심도 있게

고찰하고자 한다. 또한, 개발된 소재의 다양한 응용 가능성과 상용화를 위해 해결해야 할 기술적·경제적 과제들을 분석하고, 향후 지속 가능한 바이오플라스틱 개발에 있어 셀룰로스와 리그닌이 나아갈 연구 방향성을 제시하는 데 목적이 있다.

2. 셀룰로스의 플라스틱화 전략

셀룰로스는 지구상에서 가장 풍부한 천연 고분자로, 우수한 생분해성, 생체적합성, 기계적 강도를 바탕으로 다양한 고분자 소재의 대체재로 연구되고 있다. 그러나 셀룰로스는 강한 분자 간 수소결합과 결정성이 높아, 용융 및 열가소성 가공이 어렵다는 구조적 한계를 지닌다. 이에 따라, 셀룰로스를 효과적으로 플라스틱화하기 위한 다양한 전략이 제시되어 왔으며, 이는 화학적 변환을 통한 분자 구조 개질과, 물리적 가소제를 활용한 유연화 접근으로 나누어 고찰할 수 있다.

본 장에서는 셀룰로스의 플라스틱화를 위한 주요 전략을 두 가지 측면에서 정리하고자 한다. 먼저 2.1절에서는 아세틸화, 에스터화(esterification), 카복시메틸화(carboxymethylation) 등 셀룰로스의 하이드록실(-OH)기 치환 반응을 중심으로 한 화학적 변환 전략을 소개하고, 이를 통한 열가소성 부여 메커니즘을 고찰한다. 2.2절에서는 글리세롤(glycerol), 이온성 액체(ionic liquid, IL), 심층 유타틱 용매(deep eutectic solvents, DES) 등 다양한 물리적 가소제의 첨가를 통해 셀룰로스의 유연성과 가공성을 향상시키는 접근을 다룬다. 셀

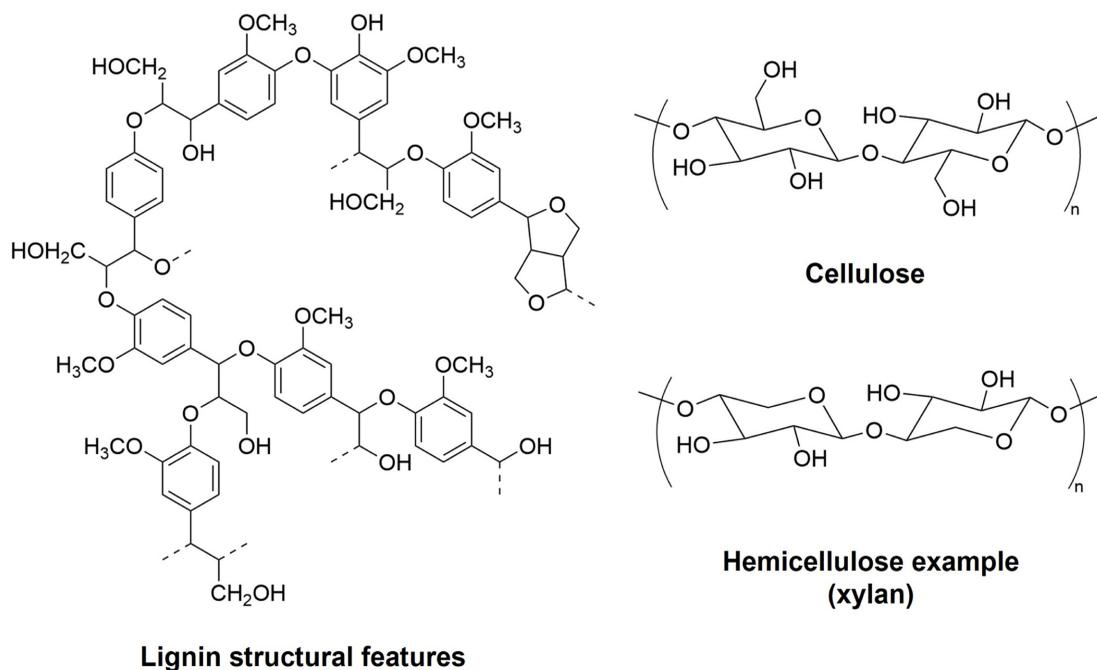


Figure 1. Representative chemical structures of lignin, cellulose and hemicellulose [7].

룰로스의 플라스틱화는 재생가능한 자원 기반의 지속가능한 고분자 소재 개발에 핵심적인 접근으로 평가되며, 본 장의 내용을 통해 화학적/물리적 가공 기술의 발전 방향과 응용 확장성을 제시하고자 한다.

2.1. 셀룰로스의 화학적 변환을 통한 가소화 전략

셀룰로스는 구조 내에 다수의 -OH기를 포함하고 있어, 다양한 화학적 변환 반응이 가능하다. 특히 -OH기를 표적으로 한 아세틸화, 에스테르화, 카복시메틸화 등의 반응은 셀룰로스 간 수소결합 네트워크를 약화시키고, 소수성기 또는 이온기를 도입함으로써 용해도, 가공성, 열가소성을 향상시키는 데 기여한다. 이러한 반응은 치환 정도와 반응성에 따라 열적 특성과 유리전이온도에 직접적인 영향을 미치며, 열가소성 셀룰로스 소재 설계를 위한 주요 전략으로 활용된다.

아세틸화는 셀룰로스의 하이드록실기에 아세틸(-COCH₃)기를 도입하여 셀룰로스 아세테이트(cellulose acetate)를 생성하는 대표적인 반응이다. 이 과정은 일반적으로 초산과 무수초산을 사용하며, 촉매로 황산 또는 유기산이 사용된다. 아세틸화 정도에 따라 생성된 셀룰로스 유도체의 용해성, 열가소성, 기계적 물성이 크게 변화한다. 특히 -COCH₃기의 도입은 셀룰로스의 결정성을 감소시키고, T_g를 낮춤으로써 열가소성을 향상시킨다. 셀룰로스 아세테이트는 이러한 특성을 바탕으로 현재 안경 렌즈, 필름, 담배 필터 등 다양한 분야에서 상용화되어 왔다.

하지만 T_g가 낮아지는 특성에도 불구하고, 실제 가공 공정에서는 열분해온도와의 T_g 사이의 온도 차이가 충분하지 않아 열가소성 가공이 어렵다는 한계를 가지고 있다. 따라서 이러한 한계를 극복하고 가공성을 확보하기 위해 다양한 가소화 전략이 병행되어 사용되고 있다. 가소제의 구조, 극성, 분자량은 셀룰로스 아세테이트의 T_g, 용출 저항성(migration resistance), 그리고 기계적 성능에 직접적인 영향을 미치며, 외부 가소화제와 내부 가소화제의 선택에 따라 물성 변화의 양상이 달라진다[30]. 대표적인 가소제로는 트리아세틴(triacetin), 시트르산 에스테르류, IL 등이 활용되며, 이들은 셀룰로스 아세테이트의 사슬 사이에 침투하여 분자 간 상호작용을 약화시키고 자유부피를 증가시킴으로써 유연성을 부여한다. 트리아세틴과 디아세틴(diacetin)을 각각 20~30 wt% 첨가할 경우, 셀룰로스 아세테이트를 열분해 온도 이하에서 안정적으로 용융 가공할 수 있으며, 가소제의 첨가에 따라 인장강도는 감소하지만 신율은 증가하고, T_g가 현저히 낮아지면서 열가소성이 확보된다. 더불어 가소화는 생분해성에도 긍정적인 영향을 주어, 가소제를 포함한 시료는 46일 이내에 92% 분해되는 결과를 보인다[31]. 트리아세틴과 디아세틴의 첨가 비율과 이에 따른 인장강도 및 신율 변화를 정량적으로 비교한 결과는 각각 Table 1,

Table 1. Composition of the samples produced [31]

Sample	Cellulose acetate (%)	Triacetin (%)	Diacetin (%)	Phthalate (%)
CDA	100	-	-	-
CDA80TA20	80	20	-	-
CDA70TA30	70	30	-	-
CDA70DA30	70	-	30	-
CDA70TA15DA15	70	15	15	-
CDA70PH30	70	-	-	30

Table 2. Mechanical properties of the prepared blends [31]

Sample	Elongation at break (%)	Tensile strength (MPa)	Young's modulus (GPa)
CDA80TA20	8.3±3.1	58.3±4.7	3.1±0.1
CDA70TA30	11.6±1.8	30.2±0.2	2.1±0.1
CDA70DA30	9.4±2.4	27.2±0.2	1.9±0.1
CDA70TA15DA15	11.0±0.1	24.7±0.2	1.7±0.1
CDA70PH30	16.8±0.4	30.4±0.4	2.0±0.1
After 6 Months			
CDA80TA20	9.9±4	57.2±0.8	3.3±0.1
CDA70TA30	13.3±2.3	31.5±1.5	2.2±0.1
CDA70DA30	7.3±2.7	26.1±2.1	1.9±0.2
CDA70TA15DA15	11.9±0.7	25.8±0.2	1.9±0
CDA70PH30	24.4±1.0	32.0±0.25	2.2±0.1

Tensile properties were measured using a universal testing machine (Instron 5544) at a crosshead speed of 5 mm/min. Film specimens with a thickness of approximately 0.3-0.4 mm were tested under ambient conditions (23±2°C, 50±5% RH). Reported values represent the average of five measurements.

Table 2에 제시되어 있다. 30 wt%의 가소제 함량에서 트리 아세틴과 디아세틴은 프탈레이트계 가소제와 유사한 가소화 효율을 보였으며, 트리아세틴과 디아세틴의 혼합 사용은 뚜렷한 이점을 제공하지 않았다. 셀룰로스 아세테이트와 가소제의 블렌드는 6개월간의 장기 보관에도 가소제 침출 없이 기계적 물성이 안정적으로 유지됨이 확인되었다.

셀룰로스 아세테이트에 글리세롤 트리아세테이트(glycerol triacetate, GTA)와 트리에틸 시트레이트(triethyl citrate, TEC) 두 가지 가소제를 첨가했을 때의 유리 전이 거동 변화를 시차 주사 열량계(differential scanning calorimetry, DSC)를 사용하여 심도 있게 분석하였다[32]. Table 3은 다양한 셀룰로스 아세테이트/가소제 비율(wt%)에 따른 복합체의 유리 전이 시작 온도(T_{ig}), 중간 온도(T_{mg}), 종료 온도(T_{fg}) 및 열용량 변화(ΔC_p)의 실험값을 제시한다. 또한, Fox, Kelley-Bueche, Couchman-Karasz 모델을 사용하여 예측된 이론적인 유리 전이 온도(T_g^F, T_g^{KB}, T_g^{CK})를 함께 비교함으로써, 가소화 메커니즘을 보다 체계적으로 설명하였다.

Table 3. Experimental and theoretical values of glass transition temperatures of GTA- and TEC- plasticized cellulose acetate as determined by DSC measurements (second heating run) [32]

Compound	CA/PL-Ratio (wt%)	T_{ig} (°C)	T_{mg} (°C)	T_{fg} (°C)	ΔC_p ($Jg^{-1}K^{-1}$)	$T_{g\ comp}^F$ (°C)	$T_{g\ comp}^{KB}$ (°C)	$T_{g\ comp}^{CK}$ (°C)
CA	100	191.4	196.6	201.6	0.233	—	—	—
CA/GTA	85/15	109.6	122.8	137.1	0.143	120.2	112.0	98.4
	80/20	108.1	130.7	140.3	0.072	100.0	90.9	76.1
	75/25	86.3	104.1	122.6	0.150	81.8	72.2	57.1
	70/30	87.4	102.4	115.8	0.107	65.2	55.5	50.7
	65/35	63.4	85.7	92.6	0.063	50.1	40.7	26.4
	60/40	73.7	84.7	93.4	0.114	36.4	27.3	13.8
GTA ¹	100	-70.2	-68.4	-66.3	0.777	—	—	—
CA/TEC	85/15	129.5	142.5	153.4	0.157	118.8	109.5	88.9
	80/20	111.2	124.0	135.1	0.141	98.3	87.9	65.9
	75/25	96.5	115.6	128.7	0.121	79.9	69.0	46.8
	70/30	91.4	108.3	121.1	0.193	63.2	52.2	30.5
	65/35	90.1	100.0	113.2	0.071	48.0	37.2	16.6
	60/40	69.7	75.8	111.1	0.151	34.1	23.8	4.5
TEC ²	100	-74.1	-70.9	-67.8	0.890	—	—	—

T_{ig} : onset temperature, T_{mg} : mid temperature, T_{fg} : end temperature, ΔC_p : specific heat capacity, $T_{g\ comp}^F$: theoretical glass transition temperatures of the compounds according to the Fox model, $T_{g\ comp}^{KB}$: theoretical glass transition temperatures of the compounds according to the Kelley-Bueche model, $T_{g\ comp}^{CK}$: theoretical glass transition temperatures of the compounds according to the Couchman-Karasz model, 1: transitions of the plasticizers (first heating run), 2: theoretical values of the glass transition temperatures (calculated with the prior experimentally determined values of the materials, not with the values from the technical datasheets).

실험 결과, 순수 셀룰로스 아세테이트는 약 191.4 °C의 높은 T_{ig} 를 보였으나, GTA 또는 TEC와 같은 가소제를 첨가에 따라 T_{ig} 가 현저히 감소하는 것이 관찰되었다. 이는 가소제가 고분자 사슬 간의 자유 부피를 증가시키고 분자 간 상호작용을 약화시켜 셀룰로스 아세테이트의 유연성을 향상시키고 유리 전이 온도를 낮추는 효과적인 작용을 한다는 것을 명확히 보여준다. 특히, 동일한 가소제 농도에서 GTA가 TEC에 비해 CA의 T_{ig} 를 더 효과적으로 낮추는 경향을 보였다. 예를 들어, 70/30 비율에서 CA/GTA 복합체의 T_{ig} 는 87.4 °C인 반면, CA/TEC 복합체는 91.4 °C로 나타났다. 이는 GTA가 셀룰로스 아세테이트 사슬 간의 분자 간 힘을 감소시키는 데 더 효율적인 차폐 가소제로 작용하기 때문으로 해석될 수 있다. 이러한 T_g 감소는 β -relaxation 거동의 강화로 이어지는데, 이는 가소제 도입으로 인한 분자 사슬의 운동성 증가를 시사한다. 특히, TEC는 GTA보다 더 강한 T_g 저하 효과를 나타내어 셀룰로스 아세테이트 분자 간 상호작용의 감소 및 사슬 운동성 증가를 더욱 효과적으로 유도하는 것으로 파악된다[32]. 또한, 글리세롤, 트리스(2-에틸헥실) 포스페이트(Tris(2-Ethylhexyl) phosphate, TEHP), 로즈마리 오일과 같은 자연 유래 가소제를 활용하면 셀룰로스 아세테이트 필름의 신장률, 연성, 생분해성 등이 향상되며, 식품모사액과의 이행 시험에서도 높은 안정성을 확보할 수 있음이 보고되었다. 특히 TEHP는 낮은 이

행 특성을 보여 장기 저장 및 식품 안전성 측면에서 유리한 것으로 평가된다[33]. 이러한 추가적인 가소제 연구 결과들은 셀룰로스 아세테이트의 열가소성 확보를 위한 가소화 전략이 분자구조 제어를 기반으로 다양한 접근이 가능하며, T_g 저하, 기계적 유연성 확보, 그리고 생분해성 향상이라는 복합적인 목표 달성을 위한 핵심 기술로 자리매김하고 있음을 시사한다. 또한, 각 혼합물의 열용량 변화(ΔC_p)를 통해 가소제가 CA의 열역학적 특성에 미치는 영향을 정량적으로 평가할 수 있었다. 이러한 결과들은 셀룰로스 아세테이트 기반의 필름 또는 플라스틱의 가공성과 물성을 최적화하기 위한 가소제 선택 및 함량 결정에 중요한 기초 자료를 제공한다.

셀룰로스의 에스터화(cellulose esterification)는 -OH기를 다양한 지방산 유도체의 카복실(-COOH)기와 반응시켜 에스터 결합을 도입하는 반응으로, 셀룰로스의 결정성과 극성을 조절하는 대표적인 화학적 변환 방식이다. 도입되는 에스터기의 종류, 사슬 길이, 그리고 치환도(degree of substitution, DS)에 따라 T_g , 결정화 거동, 용융성, 기계적 물성 등 다양한 특성이 변하며, 이러한 구조-물성 제어는 열가소성 구현 및 가공성 향상에 직접적으로 기여한다.

사슬 길이가 상이한 지방산을 이용해 에스터화된 셀룰로스의 경우 사슬 길이에 따라서도 물성을 조절할 수 있다. 짧은 사슬(C8, octanoate)이 도입된 시스템에서는 인장강도

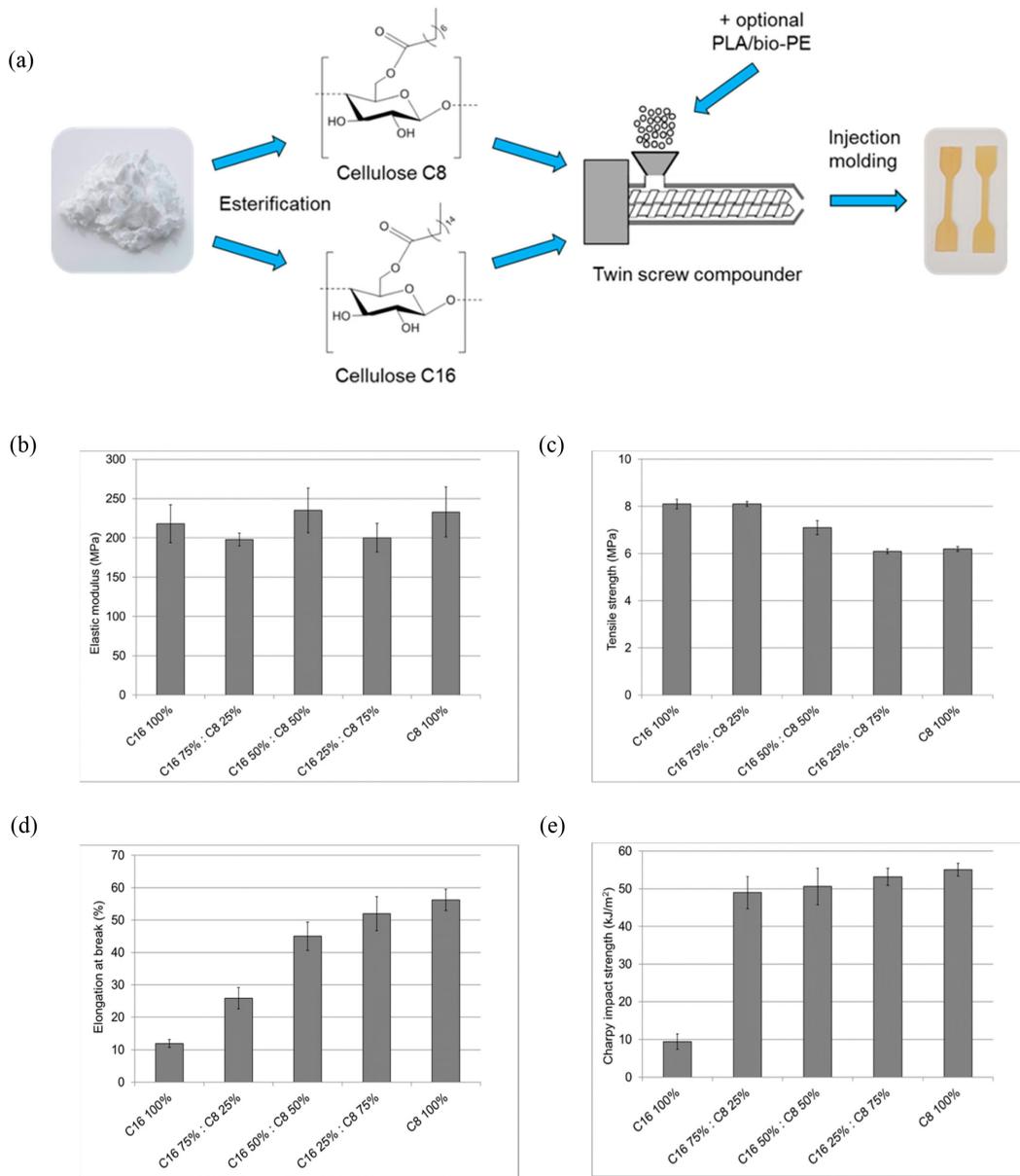


Figure 2. (a) Schematic illustration of the esterification of cellulose with C8 and C16 fatty acids and subsequent processing via twin-screw compounding and injection molding, (b, c, d, e) mechanical properties of injection-molded cellulose C8 and C16 ester samples and their mixed blends; (b) elastic modulus, (c) tensile strength, (d) elongation at break, and (e) Charpy impact strength [34].

는 다소 낮으나 연신율과 충격강도가 상대적으로 높게 나타난다. 반면, 긴 사슬 지방산(C16, palmitate)으로 치환된 경우 강성은 증가하지만 취성적 거동을 보이며 유연성은 감소한다. 혼합조성에서도 C8의 함량이 증가할수록 연신율 및 충격강도는 선형적으로 증가하며, 이는 에스터기의 사슬 길이를 조절함으로써 내부 가소화 효과를 구조적으로 설계할 수 있음을 보여준다(Figure 2)[34].

한편, 동일한 조건에서 에스터화에 사용되는 지방산의 종류에 따라 셀룰로스 에스터의 기계적 특성 또한 차이를 보인다. Lauric, myristic, palmitic, stearic acid를 각각 사용하여 제조한 셀룰로스 에스터 필름의 인장강도와 신율을 비

교한 결과, 사슬 길이가 증가할수록 인장강도는 일정 수준 유지되거나 다소 감소하는 반면, 연신율은 전반적으로 증가하는 경향을 보였다(Figure 3a). 이러한 경향은 필름이 인장 시 늘어나는 동안의 stress-strain 곡선을 통해서도 확인되며, 에스터기에 연결된 사슬길이에 따라 항복거동과 연성 차이가 시각적으로 명확히 드러난다(Figure 3b)[35].

카복시메틸화(carboxymethylation)는 셀룰로스의 -OH기를 카복시메틸기(-CH₂COOH)로 치환함으로써 결정성을 감소시키고 친수성을 증가시키는 대표적인 음이온성 화학변환이다. 이러한 구조적 변화는 셀룰로스의 수용성 및 가공성을 향상시키며, 외부 가소제와의 상호작용을 용이하게

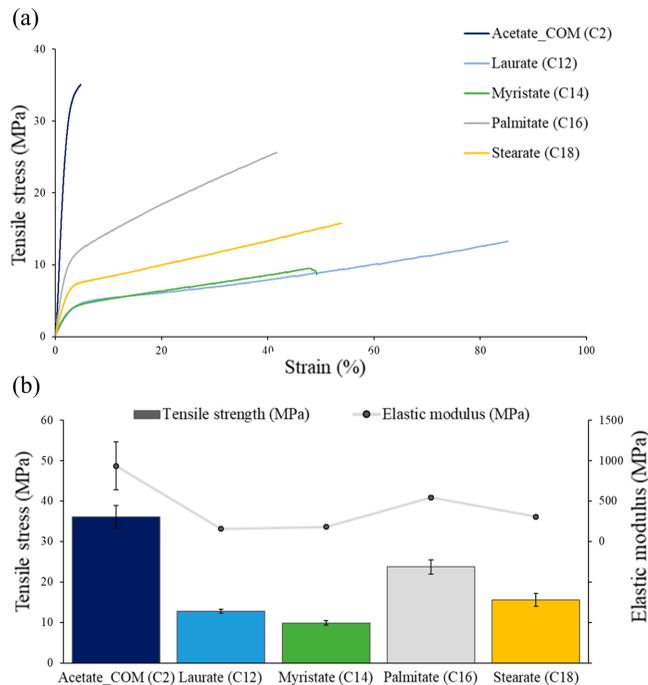


Figure 3. (a) Stress-strain curves of cellulose esters and (b) average tensile strength and elastic modulus of cellulose esters [35]. Tensile tests were performed using a universal testing machine under conditions ($\sim 23^\circ\text{C}$, $\sim 50\%$ RH) at a crosshead speed of 5 mm/min.

하는 기반을 제공한다. 이로 인해, 카복시메틸화는 셀룰로스의 가소화를 위한 전처리 단계로서 중요한 역할을 수행한다. 다만, 카복시메틸화된 셀룰로스(carboxymethyl cellulose, CMC)는 자체적으로 유연성을 어느 정도 향상시킬 수 있음에도 불구하고, 여전히 취성을 띠며 외부 가소제 없이 실질적인 가소화 효과를 기대하기는 어렵다. 따라서 글리세롤, 폴리에틸렌글리콜(polyethylene glycol, PEG) 등의 가소제와의 병용이 필요하며, 이는 CMC가 구조적 기반으로서 작용함과 동시에 외부 가소화제의 효과를 수용할 수 있는 조건을 제공한다는 점에서 의의가 있다.

동일한 카복시메틸화 처리를 박테리아 셀룰로스(bacteria cellulose, BC)에 적용한 경우, 유연성과 가공성 향상을 위해 증점제 및 가소제가 첨가되었다[36]. 글리세롤(glycerin, GL), 솔비톨(sorbitol), PEG 400, PEG 6000 등 다양한 가소제를 카복시메틸화된 박테리아 셀룰로스(CMBC)에 첨가한 결과, 글리세롤 첨가는 필름의 연신율과 양의 상관관계를 보였으며, 특히 복합 필름의 연신율에 가장 큰 영향을 미쳤다. CMBC/소듐 알지네이트(SA)/GL 복합 필름은 인장 강도(tensile strength)가 38.13 MPa이고 연신율이 13.4%로 가장 우수한 기계적 특성을 나타냈다. 이는 기존 플라스틱의 인장 강도가 8–20 MPa인 점과 비교했을 때 우수한 수준이다. 두꺼워지는 물질과 가소제는 복합 필름의 연신율과 양의 상관관계를 보였으며, 상관 계수는 0.86 이상, p-값

은 0.05보다 크게 나타났다. 또한, CMBC/GEL/GL, CMBC/SA/PEG 6000, CMBC/SR/PEG 6000을 제외하고는 두꺼워지는 물질과 가소제의 첨가가 필름의 인장 강도와 양의 상관관계를 보였으며, 상관 계수는 0.72 이상, p-값은 0.05보다 크게 나타났다. 가소제 첨가는 필름 용액의 동점도(kinematic viscosity)에도 영향을 미쳤는데, 잔탄검(xanthan gum, XG), SA, 녹말(starch), 젤라틴(gelatin, GEL) 순으로 동점도가 높은 복합 필름이 형성되었다. CMBC/XG/SA 복합 필름의 동점도가 $1381.95\text{ mm}^2/\text{s}$ 로 가장 컸으며, 이는 용액의 유동성이 좋지 않아 몰드에 부을 때 필름이 불균일하게 형성될 수 있음을 시사한다. 반면, CMBC/SR/PEG 6000 복합 필름의 동점도가 $27.87\text{ mm}^2/\text{s}$ 로 가장 작았다. 복합 필름의 열분해 시작 온도는 213°C 에서 277°C 범위였으며, 열분해 온도는 $250\text{--}300^\circ\text{C}$ 범위로, 기존 플라스틱의 $130\text{--}145^\circ\text{C}$ 보다 높아 우수한 열 안정성을 나타냈다. 특히 CMBC/SA/PEG 400과 CMBC/SA/GL 복합 필름은 가장 작은 열분해 종합 지수(D 값)를 보였으며, 이는 이 두 복합 필름이 가장 우수한 열 안정성을 가졌음을 나타낸다. 그러나 CMBC/GEL/GL, CMBC/SA/PEG 6000, CMBC/SR/PEG 6000 복합 필름은 100°C 근처의 결합수 열분해 피크 외에 두 개의 다른 열분해 피크를 보여 내부 구조가 불균일하여 열 안정성이 좋지 않음을 시사했다. CMBC/SR/GL 복합 필름은 녹말이 완전히 용해되지 않아 열분해 시작 온도가 다른 필름보다 현저히 낮았다.

상기한 바와 같이, 셀룰로스의 가공성과 열가소성을 확보하기 위한 전략으로 아세틸화, 지방산 유도체를 이용한 에스터화, 그리고 카복시메틸화와 같은 화학적 변환이 다양하게 시도되어 왔다. 이들 반응은 셀룰로스 분자의 -OH기를 치환 가능한 작용기로 변환함으로써 분자 간 수소결합을 약화시키고, 결정성 감소 및 자유부피 증가를 유도하여 구조적 유연성을 부여한다. 그 결과, 열가소성 고분자로서의 성형이 가능해지며, 외부 가소제와의 상호작용 또한 용이해진다. 화학적 변환을 통해 얻은 셀룰로스 유도체는 비교적 높은 기계적 강도, 내열성, 그리고 생분해성을 동시에 갖추면서도, 기존 셀룰로스에 비해 현저하게 향상된 용해도 및 가공성을 나타낸다는 장점을 가진다. 특히 아세테이트나 에스터화 유도체는 열성형이 가능할 정도의 열가소성을 보이며, 카복시메틸 셀룰로스는 수용성 고분자 기반 필름 소재로의 응용에 유리하다. 반면, 반응 수율과 치환도(degree of substitution, DS)의 정밀한 제어가 어려울 수 있으며, 일부 반응은 유기용매나 촉매 등 환경적으로 바람직하지 않은 공정 조건을 요구한다는 한계도 존재한다. 또한 치환기의 종류와 분포가 가공성 및 최종 물성에 미치는 영향이 크기 때문에, 응용 목적에 따라 구조 설계의 정밀도가 요구된다. 그럼에도 불구하고, 화학적 변환을 통한 셀룰로스의 구조 개질은 열가소성 바이오소재 개발을 위한 핵

심적 접근법 중 하나이며, 향후 가소제 선택, 반응 친환경성 개선, 고기능 복합화 기술과의 통합 등을 통해 그 활용 범위가 더욱 확대될 것으로 기대된다.

2.2. 셀룰로스의 물리적 가소화: 글리세롤, 이온성 액체(IL), 심층 유텍틱 솔벤트(DES) 활용

한편, 셀룰로스의 구조를 화학적으로 변형하지 않고도 유연성과 가공성을 향상시키기 위한 방법으로는 물리적 가소화 전략이 활용된다. 이러한 접근은 셀룰로스 분자 간의 강한 수소결합 네트워크를 느슨하게 하여 사슬 간 이동성을 확보하고, 열적·기계적 유연성을 부여하는 데 목적이 있다. 가장 널리 연구된 방법은 저분자 가소제의 첨가이며, 그 중 글리세롤은 대표적인 사례로 다수의 셀룰로스 유도체에서 유연화 효과가 입증되어 왔다. 이외에도 IL 및 DES는 셀룰로스를 팽윤시키거나 부분 용해하여 유동성을 증가시키는 효과로 주목받고 있다.

글리세롤은 셀룰로스 고분자 사슬 사이의 수소결합을 느슨하게 만들고, 사슬 간 거리를 증가시켜 분자 이동성을 향상시킨다[37]. 이러한 구조적 변화는 FTIR 분석을 통해 확인되며, 3000–3700 cm^{-1} 범위의 흡수 밴드 이동은 글리세롤이 셀룰로스 또는 공중합체 구성물과 새로운 수소결합을 형성했음을 보여준다. 박테리아 셀룰로스 및 알지네이트 기반 필름의 경우, 글리세롤을 1–5 wt% 범위로 첨가하였을 때 연신율은 글리세롤의 투입량에 따라 함께 증가하였으나, 인장강도는 2 wt%에서 최대값(19.57 MPa)을 보이고 이후 글리세롤 투입량이 증가함에 따라 감소하였다. 이러한 경향은 글리세롤이 소량 첨가될 경우 셀룰로스 사슬 간 수소결합을 적절히 완화시켜 유연성을 확보하면서도 구조적 안정성을 유지하기 때문이며, 이때는 새로운 수소결합의 형성으로 인해 기계적 강도가 오히려 향상된다. 그러나 일정 농도를 초과하면, 과도한 글리세롤이 고분자 간 결합을 지나치게 방해하여 필름의 결합력과 구조적 일관성을 떨어뜨리게 되며, 이로 인해 인장강도가 감소하는 양상이 나타난다. 또한, 글리세롤의 높은 친수성으로 인한 수분 흡수 증가 역시 강도 저하에 기여할 수 있다. 유사하게, ZnCl_2 용액에 용해된 셀룰로스에 글리세롤을 첨가한 필름에서도 글리세롤 함량 증가에 따라 연신율이 3.8%에서 9.7%까지 상승하였다[38]. 글리세롤 함량 증가에 따라 연신율뿐만 아니라 시각적 외관도 개선되었으며, 빛 산란이 줄어든 결과로 인해 필름의 투명도와 균일성이 향상된 것으로 나타났다[37]. 이는 포장재와 같은 시각적 품질이 중요한 응용에 적합한 특성이다[38]. 수분 증기 투과도(WVP)에 대해서는 다소 상이한 결과가 보고된다. 박테리아 셀룰로스를 기반으로 한 복합 필름에서는 글리세롤 농도가 4 wt%일 때 가장 낮은 수증기 투과도를 기록하였다[37]. 반면, ZnCl_2 기반 셀룰로스 필름의 경우에는 글리세롤 농도가 증가함에 따라

투과도가 오히려 증가하는 경향을 보였으며, 이는 셀룰로스의 결정성 또는 필름의 미세구조 차이에 기인한 것으로 해석된다[38]. 이러한 결과는 글리세롤이 셀룰로스 기반 필름의 유연성, 시각적 품질, 그리고 일부 장벽 특성을 향상시킬 수 있는 유효한 가소제임을 보여준다. 다만 최적의 기계적 성능과 안정성을 확보하기 위해서는 첨가량의 정밀한 조절이 필요하다[37–39].

IL은 음이온과 양이온으로 구성된 염(salt)으로서, 낮은 녹는점을 갖는 액체 상태의 용매이다. 셀룰로스의 수소결합을 효과적으로 파괴할 수 있어 셀룰로스를 직접 용해하거나 가소화제로 활용하는 데 적합하다. 대표적으로 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 클로라이드([BMIM]Cl), [EMIM]OAc(아세테이트) 등이 사용되며, 이는 셀룰로스를 완전히 용해시켜 열가소성 필름이나 복합소재로 가공할 수 있는 기반을 제공한다[24]. 그러나 높은 점도, 공정 후 제거 공정, 비용 문제 등으로 인해 상용화에는 제약이 있다.

DES는 두 가지 이상의 물질을 혼합하여 개별 물질의 녹는점보다 현저히 낮은 녹는점을 갖도록 만든 용매 시스템이다. 일반적으로 수소결합 공여체(요소, 글리세롤 등)와 수소결합 수용체(폴린염 등)를 조합하여 제조된다[40]. DES는 이온성 액체와 유사한 셀룰로스 가소화 효과를 가지면서도, 생분해성, 낮은 독성, 저비용 등의 장점을 갖는다. 최근 연구에서는 DES를 이용한 셀룰로스 용해 및 재생 공정이 활발히 진행되고 있으며, 이는 물리적 가소화와 동시에 구조적 개질까지 유도할 수 있는 융합 접근으로 평가된다. 이와 같이 다양한 물리적 가소화제는 셀룰로스 기반 소재의 열가소성 부여에 중요한 역할을 하고 있으며, 가소화제의 종류, 첨가량, 혼합 조건 등에 따라 소재의 유연성, 인장강도, 투습성 등 물성이 달라질 수 있다[6]. 최근에는 생물 유래 가소화제 또는 폐자원 기반 가소화제(폐글리세롤 등)를 활용한 지속가능한 소재 개발 연구도 확대되고 있다.

3. 리그닌의 플라스틱화 전략

리그닌은 셀룰로스와 함께 식물세포벽을 구성하는 주요 고분자로, 풍부한 공급성과 방향족 구조를 기반으로 한 기능적 응용 가능성으로 인해 차세대 바이오매스 기반 소재로 주목받고 있다. 그러나 리그닌은 높은 유리전이온도, 복잡한 구조, 비정질성 등으로 인해 가공이 어려우며, 일반적인 열가소성 고분자와는 상이한 물성을 갖는다. 이에 따라 리그닌을 플라스틱화하기 위한 다양한 전략들이 제안되어 왔으며, 이는 크게 화학적 변환, 고분자 혼합, 공중합체 설계 등의 방법으로 구분된다.

본 장에서는 리그닌의 플라스틱화 전략을 크게 두 가지 측면에서 고찰하고자 한다. 먼저, 3.1절에서는 알킬화, 아세틸화, 에폭시화 등의 화학적 변환을 통해 리그닌의 유연성

을 부여하고 열가소성 특성을 향상시키는 접근을 다룬다. 이어서 3.2절에서는 개질된 리그닌을 기존 고분자와 혼합하거나, 리그닌 유도체를 공단량체로 활용한 공중합체 설계를 통해 열가소성 고분자를 제조한 사례들을 통합적으로 분석한다. 이러한 통합적 고찰을 통해, 리그닌의 구조적 한계를 극복하고 고부가가치 열가소성 소재로 전환하기 위한 핵심 기술 요소를 정리하고, 향후 플라스틱 대체 소재로서의 리그닌의 적용 가능성을 평가하고자 한다.

3.1. 리그닌의 화학적 변환을 통한 유연화 및 가소화 전략

리그닌은 고유의 높은 T_g , 강한 수소결합, 방향족 고리 구조로 인해 가공성이 제한적인 천연 고분자이다. 이러한 리그닌 중 크래프트 리그닌은 제지 공정에서 대량으로 얻어져 풍부한 가용성과 상대적으로 균일한 특성을 가지며, 화학적 변형에 용이한 다량의 페놀성 하이드록실기를 포함하고 있어 산업적으로 중요한 원료이자 활발한 연구 대상이다. 크래프트 리그닌을 비롯한 리그닌의 이러한 가공 한계

를 극복하고 활용 범위를 확대하기 위해 다양한 화학적 변형이 시도되며, 알킬화 및 아세틸화 등은 대표적인 가소화 전략으로 활용된다. 알킬화는 리그닌의 페놀성 하이드록실기 또는 벤질릭 위치에 저극성의 알킬기를 도입함으로써 리그닌 분자 간 수소결합을 약화시키고, 분자 전체의 유연성과 소수성을 증가시킨다. 특히 사슬 길이가 긴 알킬기일수록 T_g 가 더 크게 낮아져 열가공성이 향상된다[15].

예를 들어, 부틸기 또는 헥실기를 도입한 리그닌 유도체는 T_g 가 80–90 °C까지 낮아지며, 이는 필름 가공이나 고분자 블렌드에 적용할 수 있는 수준의 유연성을 확보하는 데에 기여한다. 이와 같은 유연화는 분자 간 응집 억제, 분산성 향상, 블렌드 혼합 시 상용성 개선과도 직접적으로 연결된다. 실제로 알킬기 도입량이 증가한 리그닌 샘플일수록 벌크 밀도가 감소하고, 전자현미경에서 관찰되는 입자 구조는 더욱 느슨하고 덜 조밀한 형태를 나타낸다. 이는 사이드체인 도입으로 분자 유연성이 증가하고, 수소결합 강도가 약화되면서 리그닌 단위체 간의 응집이 해체된 결과

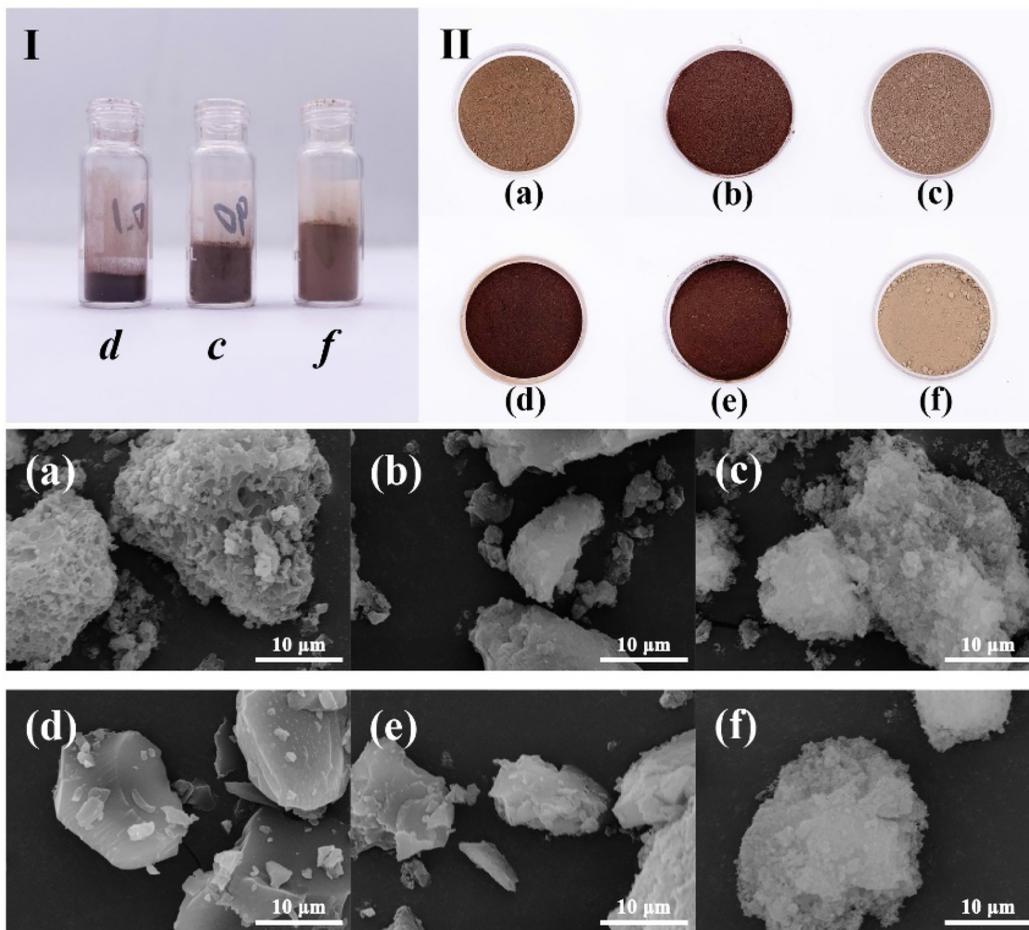


Figure 4. SEM images of agglomerated structure of lignin particles. I. Different heights of 0.2 g lignin samples in vials. II. Color comparison of lignin samples. (a) PAL (purified alkali lignin), (b) $CAL_{t=2}$ (crude alkylated lignin, $t=2$ h), (c) $CAL_{T=90}$ (crude alkylated lignin, $T=90$ °C), (d) $CAL_{D=0.10}$ (crude alkylated lignin, $D=0.10$ mmol/g), (e) $CAL_{D=0.30/T=70/t=4}$ (crude alkylated lignin, $D=0.30$ mmol/g, $T=70$ °C, $t=4$ h), and (f) $CAL_{D=0.60}$ (crude alkylated lignin, $D=0.60$ mmol/g) [15].

로 해석된다. 응집이 느슨할수록 색상도 열리는 경향을 보이며, 이는 밀도 감소와도 상관관계를 갖는다(Figure 4)[15].

알킬화는 또한 리그닌의 벌크 밀도를 낮추고 분자량을 조절하는 효과도 있으며, 이는 가소화 첨가제로서의 분산 안정성과 혼합성 향상에 기여한다. 다양한 반응 조건(C-H 활성화, 알킬 클로라이드·브로마이드·설폰산에스터 등)을 활용한 정밀한 알킬화 기술은 리그닌의 방향족 특성을 유지하면서도 열가소성 고분자 재료로서의 활용 가능성을 크게 높이고 있다[41].

알킬화가 리그닌의 소수성 향상과 T_g 저하를 통한 유연성 개선에 효과적인 전략이라면, 아세틸화 역시 구조적 극성을 제어하고 수소결합을 약화시키는 대표적인 유연화 반응으로 주목받고 있다. 리그닌의 아세틸화는 페놀성 및 알리페틱 하이드록실기에 $-COCH_3$ 기를 도입함으로써 분자의 극성을 감소시키고, 분자 간 상호작용을 제어하여 용해도 및 가공성을 향상시킨다. 특히 아세트산을 아세틸화제로 사용하고 마이크로웨이브 조건에서 수행되는 선택적 아세틸

화 공정은 페놀성 하이드록실기를 보존하면서 지방족 하이드록실기만을 효과적으로 변형시킬 수 있으며, 이로 인해 개질된 리그닌은 다양한 비극성 유기 용매에 대한 용해도 증가가 크게 향상되는 것으로 보고된다[17]. 이러한 용해도 증가는 $-COCH_3$ 기 도입에 따른 수소결합 약화 및 분자 운동성 증가에 기인하며, 일반적으로 T_g 의 저하와 관련된다. 비록 T_g 값이 직접 측정되지는 않았지만, 관찰된 용해도 향상은 리그닌 사슬 간 상호작용의 완화와 자유부피 증가를 시사하며, 이는 열가소성 리그닌 유도체 개발을 위한 내재적 유연화 전략으로 해석될 수 있다.

크라프트 리그닌의 아세틸화는 오일 매질과의 상용성을 증진시켜 분산성을 향상시키며, 이는 최종 분산액의 유변학적 특성에 영향을 미친다. Figure 5는 피리딘 촉매 기반의 아세트산 무수물을 통한 크라프트 리그닌에 존재하는 알코올의 아세틸화 메커니즘을 보여준다. 아세틸화 공정 변수, 즉 반응 온도, 시간, 촉매와 아세틸화제의 비율 조절을 통해 리그닌의 치환도 및 입자 형태를 제어할 수 있으며,

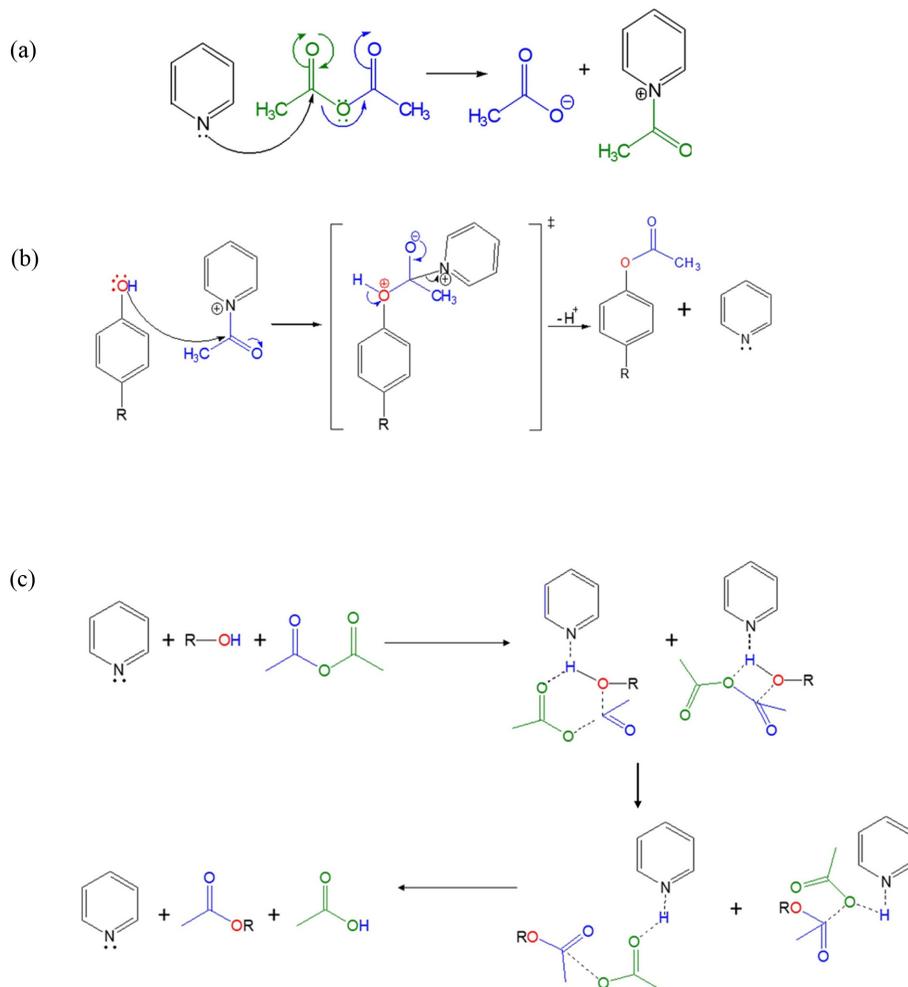


Figure 5. Catalytic mechanism of esterification; (a) activation of acid anhydride by pyridine, (b) acetylation of aromatic of alcohol, and (c) acetylation of aliphatic of alcohol [18].

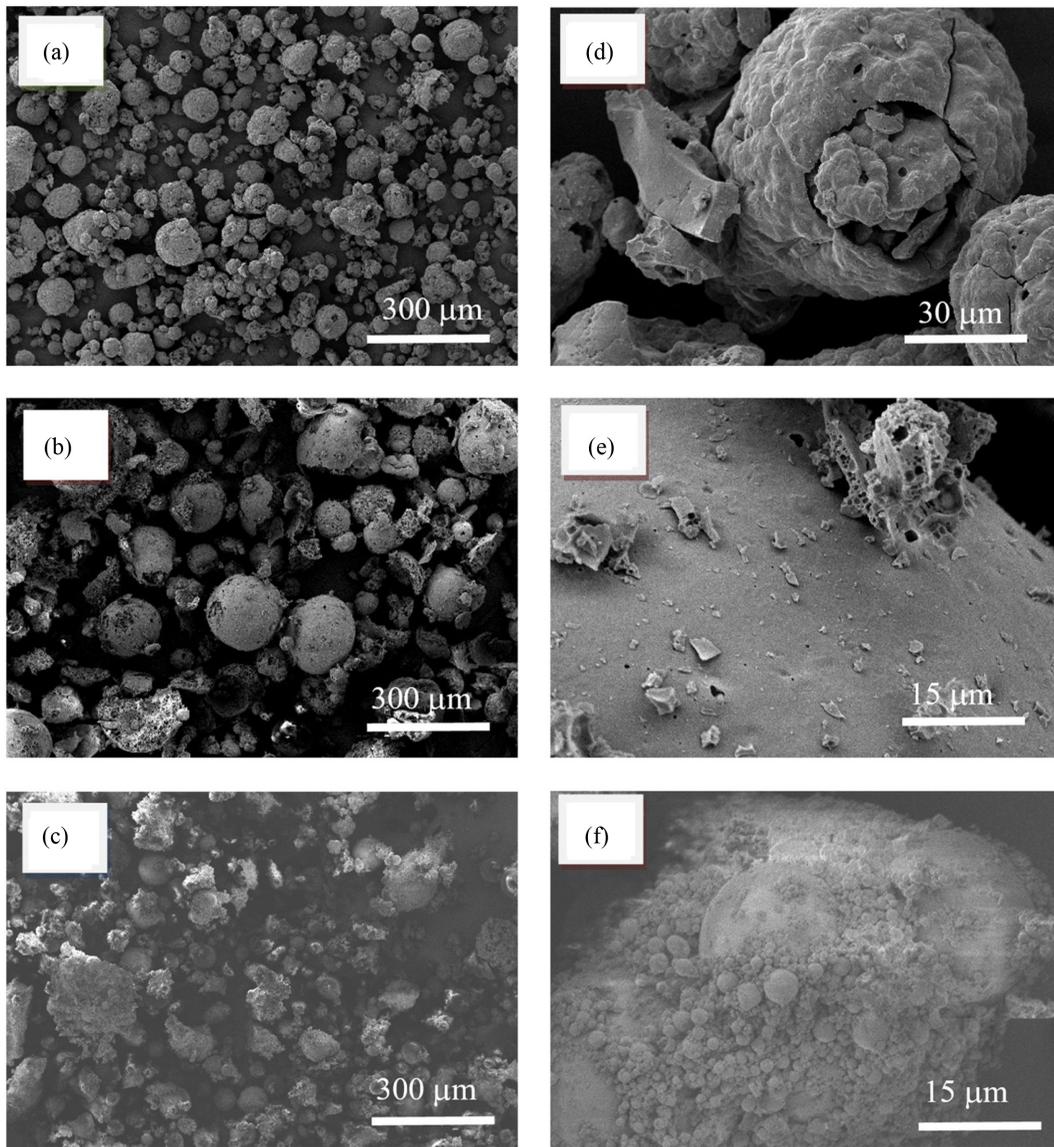


Figure 6. SEM micrographs of selected samples: (a, d) neat lignin (×100 and ×2000) and (c, f) acetylated 72 h (×100 and ×2000) [18].

Table 4. Thermal characteristic parameters of neat lignin and acetylated samples obtained by TGA and DSC analysis [18]

Sample	T _{5%} (°C)	T _{max} (°C)	ΔT (°C)	Residue (%)	T _g (°C)
Neat lignin	171	268/341	358	36.9	144.6
1 h	185	199/350	330	56.3	108.0
3 h	198	198/370	314	59.2	104.6
6 h	205	198/370	306	60.7	94.8
12 h	223	228/382	297	58.8	78.9
24 h	220	235/382	286	60.0	98.4
48 h	221	231/378	297	60.9	88.7
72 h	222	235/381	292	59.6	80.3

아세틸화에 따른 이러한 입자 형태의 변화는 Figure 6에서 관찰할 수 있다[18]. 이는 분산액의 미세구조 및 유변학적

거동을 결정짓는 핵심 요소로 작용한다. 특정 조건에서 아세틸화된 리그닌은 효과적인 증점제로 기능하여, 젤과 유사한 점탄성 거동을 나타내는 반고체 윤활제의 개발 가능성을 보여주었다. DSC 분석을 통해 아세틸화에 따른 크래프트 리그닌의 T_g 변화가 확인되었는데, 초기 144.6 °C였던 T_g가 특정 아세틸화 조건, 예를 들어 12시간 반응 시, 78.9 °C 까지 현저히 감소하였으며 이 T_g 변화에 대한 구체적인 데이터는 Table 4에 제시되어 있다. 이러한 T_g의 큰 폭의 감소는 -COCH₃기 도입으로 인해 분자 사슬 간 간격이 넓어지고 자유부피가 증가하며 사슬의 운동성이 향상된 결과로 해석되며, 이는 리그닌의 가공성 및 유연성이 증진되었음을 시사한다. 이처럼 개선된 특성은 아세틸화 리그닌이 환경친화적인 반고체 윤활제와 같은 고부가가치 제품 개발에 효과적으로 활용될 수 있는 잠재력을 가지며, 기능성 바이

오 소재로서의 응용 범위를 넓힐 수 있음을 나타낸다.

3.2. 리그닌의 가공 기반 가소화: 블렌드 및 공중합체 활용

리그닌은 풍부한 바이오매스 자원이지만 자체의 취성 및 낮은 가공성으로 인해 열가소성 플라스틱으로 직접 응용되 기에는 한계가 존재한다. 이러한 단점을 극복하고 리그닌 을 고부가가치 플라스틱 소재로 활용하고자, 기존 열가소 성 폴리머와의 블렌드 형성 또는 리그닌의 공중합체 내 화 학적 결합을 통한 소재 개발 연구가 활발히 진행되고 있다.

폴리부틸렌 숙시네이트(polybutylene succinate, PBS)와 같 은 생분해성 지방족 폴리에스테르에 리그닌을 단순 블렌딩할 경우, 리그닌 고유의 불균일한 구조 및 극성 차이로 인해 폴리머 매트릭스와의 상용성이 저하되는 문제가 발생한다. 이는 곧 계면 접착력 부족으로 이어져 기계적 물성 감소를 초래할 수 있다. 리그닌 첨가는 일반적으로 인장 강도를 저 하시키는 반면, 강성(탄성 계수) 및 열 안정성은 향상시키 는 경향을 나타낸다. 이러한 상용성 문제를 개선하고 블렌 드의 물성을 향상시키기 위한 방안으로 반응 압출 공정 중 다이큐밀 퍼옥사이드(dicumyl peroxide, DCP)와 같은 가교 제가 활용된 연구도 있다[42]. DCP는 PBS와 리그닌 간의 계면 접착력을 증진시켜, 특정 리그닌 함량, 예를 들어 PBS-DCP 시스템에서 30 wt% 리그닌 조건에서 굽힘 성능을 효 과적으로 향상시키는 것으로 확인되었으며, 관련 데이터는 Table 5에 제시되어 있다. 가교 처리된 시스템은 단순 블렌 드 대비 개선된 표면 형태와 감소된 상 분리를 나타내었다. 또한, 유연학적 특성 분석 결과, 단순 블렌드에서 리그닌은

Table 5. Flexural test values for neat PBS and PBS-lignin copolymers [42]

Formulation	Flexural strength (MPa)	Flexural modulus (MPa)
B0	29.9±3.2 ^a	705±98 ^a
B10	35.2±2.8 ^b	906±114 ^b
B20	37.3±2.5 ^c	1025±93 ^{bc}
B30	32.6±1.8 ^{ab}	1125±50 ^c
B45	30.4±2.9 ^a	1486±150 ^d
R0	30.7±2.6 ^a	727±84 ^a
R10	34.6±3.7 ^{ab}	864±104 ^{ab}
R20	36.2±3.9 ^{bc}	961±135 ^b
R30	41.1±5.3 ^c	1213±167 ^c
R45	29.5±2.5 ^a	1482±228 ^d

^a Values are mean±standard deviation. Where necessary, the standard deviation has been rounded up to the mean's reported precision. ^b Statistical differences in the results were measured via Tukey test (*p*-value < 0.05) and are shown by superscript letters(a-d). Sample codes refer to the type and content of lignin used in the formulation: "B" denotes bio-oil-derived lignin, while "R" denotes reductively fractionated lignin. The number indicates the weight percentage of lignin incorporated in the PLA matrix.

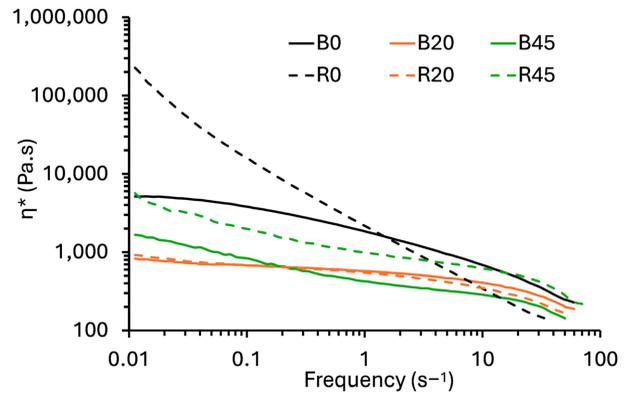


Figure 7. Flow curves (η^* versus frequency) of blended and crosslinked PBS-lignin copolymers [42]. Rheological measurements were conducted using a parallel plate rheometer (Bohlin CVO 100 NF) with 25 mm diameter plates at 140 °C. Frequency sweeps were performed from 0.01 to 100 Hz at 0.025% strain on disc specimens (25 mm×2.0 mm).

Table 6. Complex viscosity (η^*) of the formulations at 1 Hz and 30 Hz and 140 °C, and the power-law fitted model equations with parameters *K* and *n* [42]

Formulation	η^* (kPa·s)		<i>K</i> (kPa·s)	<i>n</i>	<i>R</i> ² values
	1 Hz	30 Hz			
B0	1.81	0.364	1.53	0.636	0.927
B10	1.11	0.358	0.931	0.777	0.910
B20	0.573	0.279	0.509	0.867	0.896
B30	0.458	0.235	0.430	0.851	0.956
B45	0.422	0.205	0.466	0.740	0.986
R0	2.08	0.152	2.42	0.118	0.954
R10	0.989	0.282	0.840	0.737	0.947
R20	0.543	0.227	0.479	0.834	0.939
R30	0.898	0.379	0.832	0.764	0.977
R45	0.979	0.423	1.06	0.698	0.967

충전제로 작용하여 폴리머 매트릭스를 교란시키고 용융 점 도를 감소시키는 반면, 가교제는 네트워크 구조 형성을 통 해 점도를 증가시키는 것으로 나타났다(Figure 7, Table 6).

리그닌을 열가소성 소재로 활용하기 위한 또 다른 접근 법은 리그닌을 거대 단량체로 이용하여 폴리머 주쇄에 화 학적으로 결합시키는 공중합체 제조 방식이다. 대표적으로 리그닌-공-폴리에스테르/아미드 열가소성 플라스틱은 다이애 시드, 다이올, 다이아민 등으로 구성된 예비 중합체와 리그 닌(0-50 wt%)을 용매 없이 용융 축합 반응시켜 제조할 수 있으며, 이 합성 과정은 Figure 8에 도시되어 있다[43]. 이 러한 방식은 완전히 바이오 기반의 열가소성 재료를 생산 할 수 있는 가능성을 제공한다. 이러한 리그닌 공중합체의 최종 물성은 리그닌 함량, 사용된 다이애시드의 종류(예: 숙 신산, 아디프산, 수베르산), 그리고 다이아미노부탄

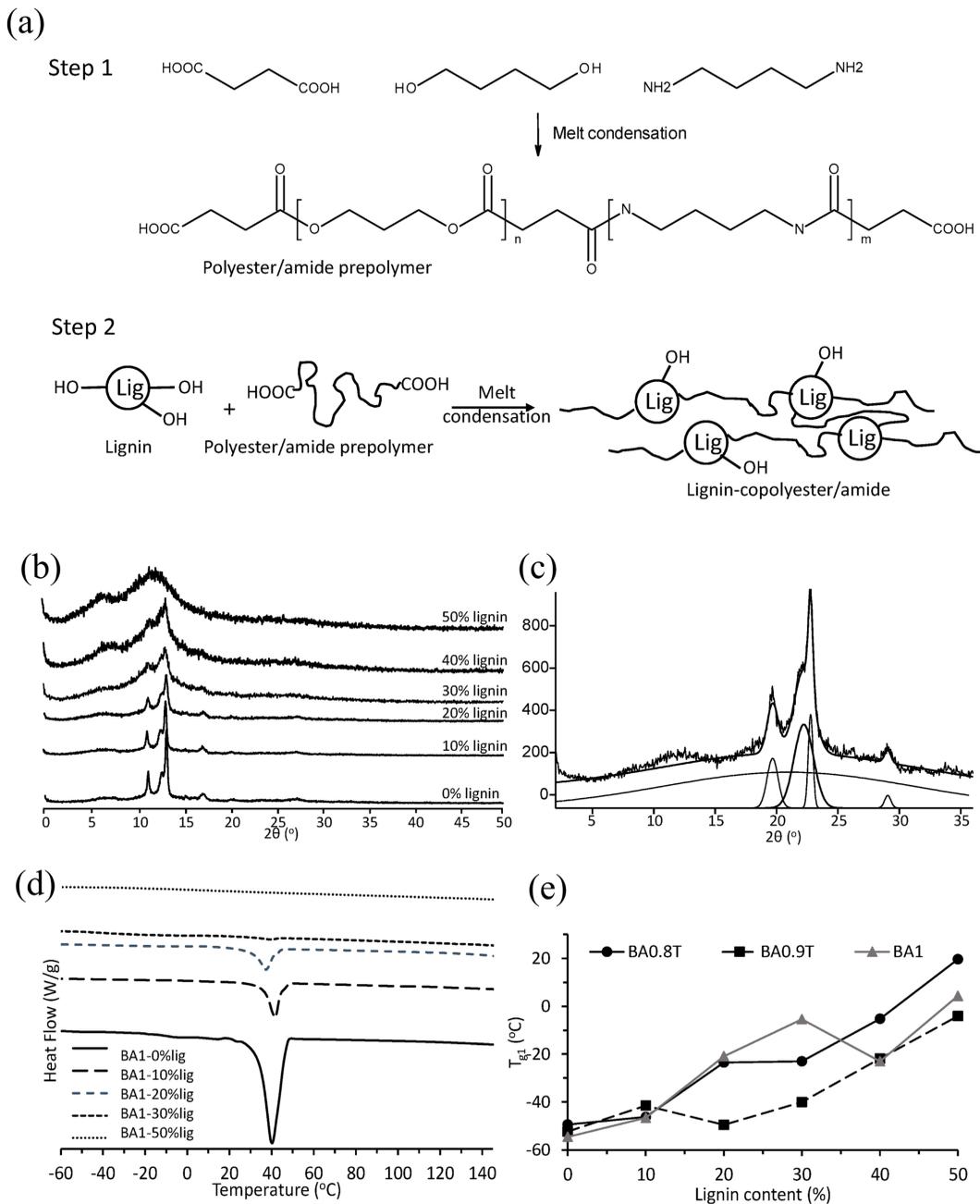


Figure 8. (a) Schematic showing the 2-step process for producing the polybutylene-succinate/succinamide prepolymer and lignin-copolyester/amides (lignin-copolybutylene-succinate/succinamide), X-ray diffractograms of (b) B50.8T-0-50%lignin copolymers and (c) BA1-20%lignin copolymer showing peak fitting, (d) DSC thermograms (1st heating cycle) of BA1-0-50%lignin copolymers (endotherm down) and (e) plot of glass transition temperature (T_g) versus lignin content for BA1, BA0.8T, BA0.9T lignin-copolymer [43]. BA1 refers to the butyric acid ester of cellulose without thiol modification. BA0.9T and BA0.8T denote thiolated cellulose esters in which approximately 10% and 20% of the hydroxyl groups in BA1, respectively, have been replaced with thiol (-SH) groups.

(diaminobutane, DAB)과 같은 공단량체의 존재 유무 및 함량에 따라 다양하게 조절될 수 있다. 리그닌 공중합체는 일반적으로 반결정질 특성을 나타내지만, 리그닌 함량이 증가할수록 결정화도는 감소하는 경향을 보인다. 이는 리그닌 자체의 무정형적이고 복잡한 구조가 폴리머 사슬의 규칙적인 배열 형성을 저해하기 때문이다(Figure 8, Table 7).

시차주사열량측정(DSC) 및 동적기계분석(DMA)을 통한 열 분석 결과, 해당 공중합체들은 열가소성 거동을 나타내며, 통상적으로 두 개의 T_g 를 보인다. 낮은 T_g 는 폴리에스터/아미드 분절에 해당하며, 높은 T_g 는 리그닌이 풍부한 도메인에 기인하는 것으로 해석된다(Figure 8, Table 7). 용융 온도(T_m)는 리그닌 함량이 약 30 wt%까지 관찰되나, 이 함

Table 7. Crystallinity determined by XRD of the various lignin-co-polyester/amides [43]

Lignin content (%)	BA0.8T	BA0.9T	BA1	BS0.8T	BS0.9T	BS1	BSu0.8T	BSu0.9T	BSu1
0	22	42	48	48	42	46	30	28	63
10	21	34	18	39	30	41	19	26	69
20	14	16	16	32	27	25	20	15	43
30	8	11	13	12	22	11	11	19	29
40	0	6	8	12	12	10	7	8	13
50	0	3	2	5	4	3	2	1	1

Sample codes indicate the cellulose ester type and thiolation level: BA, BS, and BSu refer to cellulose esters of butyric acid, butyric acid with sulfur, and butyric-succinic mixed esters, respectively. The number (e.g., 0.8T, 0.9T) denotes the extent of thiol (-SH) substitution, while 1 represents the unmodified (non-thiolated) form. Measurements were conducted with Cu K α radiation ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$) from 5° to 40° (2θ) at $1^\circ/\text{min}$.

Table 8. Thermal transitions (T_g and T_m) for the various lignin-copolymers determined by DSC [43]

Lignin content	BA0.8T	BA0.9T	BA1	BS0.8T	BS0.9T	BS1	BSu0.8T	BSu0.9T	BSu1
$T_{g1} (\text{ }^\circ\text{C})$									
0%	-49.5	-52.4	-54.6	-25.7	-23.3	-26.5	-45.7		-24.2
10%	-46.3	-41.5	-46.6	-31.1	-19.0	-23.7	-24.2		-23.1
20%	-23.5	-49.6	-21.0	-28.8	-28.7	-23.8	-24.7	-55.0	-24.1
30%	-23.0	-40.0	-5.5	-5.8	-24.8	-25.6	-27.5	-49.4	
40%	-5.2	-21.9	-23.0	-1.2	-7.2	-23.2	-24.2	-23.7	-23.7
50%	19.6	-4.1	4.3	13.9	22.8	10.2	8.3	-6.3	-23.9
$T_m (\text{ }^\circ\text{C})$									
0%	27.3	34.1	40.0	103.8	105.6	103.3	32.5	45.3	44.7
10%	27.2	31.9	39.3	80.3	96.4	104.7	41.5	41.5	45.6
20%	30.0	34.0	35.3	82.5	82.6	101.4	40.6	41.2	44.2
30%		29.9				37.1		39.7	41.6
$T_{g2} (\text{ }^\circ\text{C})$									
10%	126.0	125.0		122.9		128.5	121.3		120.7
20%	122.9	119.7	127.2	125.2			124.4		118.4
30%	123.6	121.4	121.4	122.7	131.0	124.6	122.0	126.4	119.2
40%	122.0	120.6	125.9	123.3		126.4	123.8	125.8	123.6
50%	116.1	123.7		124.9	123.0	123.4	126.6	121.9	124.4

량을 초과하면 용융 거동이 감소하거나 소멸될 수 있는데, 이는 높은 리그닌 농도가 광범위한 결정 영역 형성을 저해하거나 유동성이 낮은 매우 경직된 네트워크 구조를 형성하기 때문이다.

리그닌은 기존 열가소성 수지와와의 블렌딩(종종 상용화 공정 수반) 또는 공중합체 형성을 통해 열가소성 플라스틱 매트릭스 내에 효과적으로 통합될 수 있다. 이러한 접근법들은 최종 재료의 특성을 일정 수준 조절할 수 있는 가능성을 제공하지만, 높은 리그닌 함량 조건에서 우수한 상용성 및 연성을 동시에 확보하는 데에는 여전히 기술적 과제가 남아있다. 그럼에도 불구하고, 리그닌의 활용은 바이오 기반의 지속 가능한 플라스틱 소재 개발이라는 측면에서 매우 중요한 잠재력을 지닌다.

4. 열가소성 셀룰로스, 리그닌 소재의 응용 가능성

앞선 챕터에서 상세히 논의된 다양한 가소화 전략 및 공정들은 셀룰로스와 리그닌이라는 풍부한 천연 고분자를 기반으로 하여 기존 석유 기반 플라스틱의 한계를 극복할 수 있는 열가소성 소재 개발의 새로운 지평을 열었다. 이러한 바이오 기반 소재들은 단순한 대체재를 넘어, 생분해성과 재생 가능성이라는 본질적인 친환경적 이점과 더불어, 특정 기능을 극대화함으로써 고부가가치 응용 분야로의 확장이 기대된다. 특히 식품 포장 산업은 안전성, 보존성, 지속 가능성에 대한 요구가 높아짐에 따라, 이들 가소화된 셀룰로스-리그닌 소재의 혁신적인 적용이 활발하게 모색되는 분야 중 하나이다.

리그닌과 셀룰로스 나노섬유(cellulose nanofiber, CNF)는 상호 보완적인 특성을 바탕으로 열가소성 전분(thermoplastic starch, TPS)의 기능성을 향상시키는 데 효과적인 바이오 충전제로 활용될 수 있다. 대나무에서 추출한 리그닌과 CNF를 TPS 매트릭스에 분산시켜 제조된 바이오나노복합 필름의 경우, 반응표면분석법(response surface methodology, RSM)을 이용한 다변량 분석을 통해 각 충전제의 함량에 따른 물성 변화를 정밀하게 예측하고 최적의 배합비를 도출할 수 있다[27]. 리그닌과 CNF의 동시 첨가는 TPS 매트릭스와의 강한 계면 결합을 유도하여 필름의 자유 부피를 줄이고 고분자 사슬의 이동성을 제한함으로써 수분 흡수율을 현저히 감소시키는 효과를 나타낸다. 이는 식품 포장재의 내용물 수분 변화 민감도를 낮추는 데 기여한다. 동시에, 충전제와 매트릭스 간의 효과적인 응력 전달로 인해 인장 강도와 영률과 같은 기계적 강도가 증진된다. 예를 들어, 중앙 합성 계획(central composite design, CCD) 설계를 통해 도출된 최적 조성인 4.81 wt.%의 리그닌과 5.00 wt.%의 CNF를 함유한 필름은 17.80%의 낮은 MAB와 함께, 각각 21.51 MPa 및 25.76 MPa의 인장 강도 및 영률 값을 나타내며, 이는 순수 TPS 필름 대비 현저히 개선된 수치이다. 또한, 48.81%의 높은 파단 연신율은 필름의 유연성 및 가공 적성을 시사하여, 다양한 형태의 식품 포장재로의 성형 가능성을 뒷받침한다. 이러한 물성의 시너지적 향상은 리그닌과 CNF가 TPS 내에서 균일하게 분산되어 상호 보완적인 강화 효과를 나타내기 때문으로, 이는 SEM 분석을 통해 미세구조적 균일성으로도 확인할 수 있다.

농업 부산물에서 유래하는 리그닌이 풍부한 충전제는, 특히 지방 함량이 높은 식품의 품질 유지를 위한 기능성 포장재 개발에 있어 중요한 역할을 수행한다. 대표적인 예로, 호두 껍질(WS) 또는 이를 초산으로 온화하게 가수분해 처리한 호두 껍질(HWS)을 폴리글리세롤로 가소화된 TPS에 첨가하여 제조된 필름은 자외선(UV) 차단 능력과 장기간 지속되는 항산화 활성이라는 두 가지 핵심 기능을 동시에 제공한다[29]. HWS를 함유한 TPS 복합 필름은 UV 영역(200–400 nm)의 빛 투과율을 거의 0% 수준으로 낮추어 UV에 의한 식품의 품질 저하, 특히 지방의 산패 및 비타민 파괴를 효과적으로 방지할 수 있다. 또한, 호두 껍질에 존재하는 페놀 화합물들은 필름으로부터 서서히 방출되어 2주 이상 항산화 활성을 유지하며, DPPH 라디칼 소거능 기준으로 HWS 5 wt% 필름은 약 0.10 $\mu\text{mol Trolox/g}$ 필름의 항산화능을 나타내어, 포장된 식품의 산화적 변질을 지연시키는 데 기여한다. WS의 가수분해 공정은 리그닌 및 셀룰로스 입자의 크기를 평균 42.00 \pm 31.52 μm 에서 32.50 \pm 21.86 μm 로 감소시키고, 표면의 하이드록실기 노출을 증가시켜 TPS 매트릭스와의 수소 결합 등 상호작용을 강화한다. 이러한 향상된 상용성은 복합 필름의 기계적 물성, 특히 인장 강

도(최대 약 12 MPa) 및 영률(최대 약 600 MPa)을 증진시키고, 수증기 투과율(WVP)을 TPS-HWS-10의 경우 순수 TPS 대비 약 75% 감소시켜($\sim 2 \times 10^{-4}$ g·m/m²·day·Pa에서 $\sim 0.5 \times 10^{-4}$ g·m/m²·day·Pa로) 내용물의 수분 변화에 대한 보호 기능을 강화한다. 5 wt%의 HWS를 포함한 복합재는 이러한 기능적 균형이 가장 우수하며, 유럽 연합의 식품 접촉 물질 규정(EU No. 10/2011)에 따른 총 이동량 시험(OM3 조건, Tenax[®] 사용)에서 8.3 \pm 1.6 mg/dm²의 낮은 값을 기록하여 식품 포장재로서의 안전 기준을 만족시킨다.

산업적으로 널리 사용되는 생분해성 폴리에스터인 폴리락트산(PLA) 역시 리그닌과의 복합화를 통해 기능성이 향상될 수 있다. 리그닌의 화학적 변형, 특히 프로필렌 카보네이트를 이용한 옥시프로필화는 리그닌 분자 내 페놀성 하이드록실기의 약 94%를 반응시켜 새로운 지방족 하이드록실기를 도입함으로써 PLA와의 상용성 및 가공성을 증진시킨다[28]. 상업용 크래프트 리그닌(KL) 및 이렇게 변형된 옥시프로필화 크래프트 리그닌(OPKL)을 PLA와 다양한 비율(1, 5, 10, 20, 40 wt%)로 용융 혼합한 후 사출 성형하여 제조된 생체복합재는, 특히 1–10%의 낮은 리그닌 함량에서 순수 PLA 대비 유사하거나 개선된 기계적 물성을 나타낸다. 예를 들어, 5% PLA/OPKL 복합재는 순수 PLA와 유사한 인장 강도(약 40 MPa)를 유지하면서도 파단 연신율이 증가하여 유연성이 개선되는 효과를 보였다. 리그닌, 특히 변형되지 않은 KL에 존재하는 페놀성 하이드록실기는 복합재에 ABTS 라디칼 소거능으로 대표되는 항산화 활성을 부여하며, 이는 리그닌 함량이 증가함에 따라 강화된다. 지질 과산화 억제 시험에서도 KL 함량이 높은 복합재는 리놀레산의 산화를 효과적으로 억제하는 것으로 나타났다. 또한, 5–10%의 KL 또는 OPKL 첨가는 DSC 분석 결과 PLA의 냉결정화 온도(T_c)를 낮추어 결정화 거동을 촉진하고, TGA 분석에서는 300–350 °C 영역에서 복합재의 열 안정성을 향상시키는 것으로 확인되었다. 식품 접촉 안전성 측면에서도, 10% 에탄올 수용액을 식품 모사체로 사용한 총 이동량 시험 결과, 40%의 높은 리그닌 함량에서도 KL의 경우 약 22 mg kg⁻¹, OPKL의 경우 약 18 mg kg⁻¹의 낮은 이동량을 보여 유럽 규제 한계치(60 mg kg⁻¹)를 크게 하회하였다. 이는 옥시프로필화된 리그닌이 PLA의 물성을 크게 저해하지 않으면서 UV 차단, 항산화 등의 부가 기능을 제공하는 안전한 식품 포장재 개발에 효과적으로 활용될 수 있음을 강력히 시사한다.

종합적으로, 셀룰로스와 리그닌을 가소화하고 이를 다른 바이오폴리머와 복합화하는 기술은 기계적 강도, 가스 및 수분 차단성, UV 차단능, 항산화 활성 등 포장재에 요구되는 핵심 기능들을 선택적으로 강화하거나 다기능성을 동시에 부여할 수 있는 매우 유망한 접근법이다. 이는 단순히 기존 플라스틱을 대체하는 것을 넘어, 식품의 품질 보존 기

간을 연장하고 안전성을 증대시키며, 동시에 환경적 지속 가능성을 실현하는 차세대 포장 솔루션 개발의 핵심 전략으로 자리매김할 잠재력이 매우 크다고 결론지을 수 있다.

5. 결론 및 향후 과제

본 리뷰에서는 지구상에 가장 풍부한 바이오매스 자원인 셀룰로스 및 리그닌의 구조적 특징을 이해하고, 이들의 고유한 한계점인 낮은 가공성과 유연성을 극복하기 위한 다양한 플라스틱화 전략을 종합적으로 고찰하였다. 셀룰로스의 경우, 아세틸화, 에스터화, 카복시메틸화와 같은 화학적 변환을 통해 분자 구조를 개질하거나, 글리세롤, 이온성 액체, DES와 같은 물리적 가소제를 첨가하여 열가소성을 부여하는 연구들이 활발히 진행되어 왔다. 리그닌 또한 알킬화, 아세틸화 등의 화학적 변형 및 폴리에스터, 폴리우레탄 등과의 공중합을 통해 열가소성 고분자로 전환될 수 있는 가능성을 확인하였다. 나아가, 셀룰로스 및 리그닌을 함께 활용하는 복합체 연구는 상용화제 도입, 계면 개질 등을 통해 상분리 문제를 해결하고 시너지 효과를 창출하여 기계적 물성, 열적 안정성, 생분해성을 동시에 향상시키는 방향으로 발전하고 있다. 가소화된 셀룰로스 및 리그닌 기반 소재는 여러 측면에서 높은 경쟁력을 지닌다. 첫째, 원료의 지속 가능한 대량 공급이 가능하다는 점이다. 이는 석유 자원 고갈 및 가격 변동성에 대한 의존도를 낮추고, 농임업 부산물의 고부가가치화를 통해 순환 경제 구축에 기여할 수 있다. 둘째, 탄소 중립성 및 우수한 생분해 특성은 기존 난분해성 플라스틱으로 인한 환경 오염 문제를 해결하는데 핵심적인 역할을 할 수 있다. 특히, 최종 사용 후 자연 환경에서 미생물에 의해 분해되어 물과 이산화탄소로 전환될 수 있는 잠재력은 플라스틱 폐기물 관리의 새로운 패러다임을 제시한다. 셋째, 리그닌의 방향족 구조와 셀룰로스의 결정성에서 비롯되는 우수한 열적 안정성 및 기계적 강성은 특정 응용 분야에서 기존 바이오플라스틱(PLA, PBAT 등)의 물성 한계를 보완하거나 뛰어넘을 수 있는 가능성을 제공한다. 특히 식품 포장재 분야에서는 내용물의 보호, 신선도 유지, 유통기한 연장 등 다양한 기능을 부여함으로써 단순한 플라스틱 대체재를 넘어선 고기능성 친환경 소재로서의 가치를 입증하고 있다. 이러한 높은 잠재력에도 불구하고, 셀룰로스-리그닌 기반 플라스틱 소재의 상용화를 위해서는 몇 가지 기술적, 경제적 병목 요소를 해결해야 한다. 첫째, 원료의 불균일성 문제이다. 셀룰로스 및 리그닌은 추출 방법 및 원료의 종류에 따라 화학 구조, 분자량, 순도 등이 달라져 최종 제품의 물성 편차를 야기할 수 있다. 이를 해결하기 위한 표준화된 분리·정제 공정 개발 및 품질 관리 시스템 구축이 시급하다. 둘째, 가소화 및 개질 공정의 효율성 및 친환경성 확보 문제이다. 일부 화학

적 변형 공정은 여전히 유독성 용매나 촉매를 사용하거나 다단계 반응을 요구하여 생산 단가를 높이고 환경 부하를 야기할 수 있다. 따라서 보다 효율적이고 환경 친화적인 가소화 및 변형 기술 개발이 필수적이다. 셋째, 물성 최적화 및 안정성 확보다. 특정 응용 분야에서 요구되는 기계적 강도, 내열성, 내수성, 장기 내구성 등을 만족시키기 위한 추가적인 연구가 필요하며, 특히 리그닌의 취성을 개선하고 셀룰로스와의 계면 결합력을 극대화하는 기술이 중요하다. 넷째, 생산 비용 절감 및 가격 경쟁력 확보다. 현재까지 개발된 많은 기술들이 실험실 규모에 머물러 있으며, 대량 생산 시 경제성을 확보하기 위한 스케일업 공정 개발 및 원료 전처리 비용 절감 노력이 병행되어야 한다.

셀룰로스 및 리그닌은 단순한 바이오매스 자원을 넘어, 첨단 가소화 및 복합화 기술을 통해 지속 가능한 미래 사회의 핵심 소재로 자리매김할 잠재력이 매우 크다. 기술적, 경제적 과제들을 극복하고 혁신적인 연구 개발을 지속한다면, 이들 소재는 환경 문제 해결과 산업 경쟁력 강화를 동시에 달성하는 데 중추적인 역할을 수행할 것으로 기대된다.

감사의 글: 본 연구는 산업통상자원부 및 한국산업기술기획평가원(KEIT) 연구비 지원(RS-2024-00433435)과 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원(RS-2024-00353082)을 받아 수행되었습니다.

저작권 사용 허가: 본 논문에 포함된 일부 그림과 표는 기존 출판물에서 발췌한 자료를 바탕으로, 해당 출판사로부터 저작권 사용 허가를 받은 뒤 재구성하여 사용하였습니다.

References

1. A. Siddiqa, Z. Yhobu, D. H. Nagaraju, M. Padaki, S. Budagumpi, V. R. Pasupuleti, and J.-W. Lim, "Review and Perspectives of Sustainable Lignin, Cellulose, and Lignocellulosic Carbon Special Structures for Energy Storage", *Energy & Fuels*, 2023, **37**, 2498–2519. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.2c03557>.
2. Z. Guo, Z. Tian, Y. Liu, L. Ding, S. Jiang, W. Wu, C. Zhang, X. Han, and G. Duan, "A Review of Cellulose and Lignin Contained Rattan Materials: Structure, Properties, Modifications, Applications and Perspectives", *Int. J. Biol. Macromol.*, 2025, **290**, 139081. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.139081>.
3. J. S. Mahajan, E. R. Gottlieb, J. M. Kim, and T. H. I. Epps, "Toward Sustainable Materials: From Lignocellulosic Biomass to High-Performance Polymers", *Accounts of Materials Research*, 2025, **6**, 316–326. <https://doi.org/10.1021/accountsmr.4c00359>.
4. M. M. Alam, A. Greco, Z. Rajabimashhadi, and C. Esposito Corcione, "Efficient and Environmentally Friendly Techniques

- for Extracting Lignin from Lignocellulose Biomass and Subsequent Uses: A Review”, *Cleaner Materials*, 2024, **13**, 100253. <https://doi.org/10.1016/j.clema.2024.100253>.
5. N. S. El-Sayed, A. Salama, and V. Guarino, “Coupling of 3-Aminopropyl Sulfonic Acid to Cellulose Nanofibers for Efficient Removal of Cationic Dyes”, *Materials*, 2022, **15**, 6964. <https://doi.org/10.3390/ma15196964>.
 6. C. Liu, H. Liu, H. Wang, Z. Yu, M. Yan, X. Zhou, and R. Li, “Deep Eutectic Solvent (DES) Pretreatment and Lignin Regeneration for the Development of a Bamboo Leaf-Based Bioplastic”, *Front. Bioeng. Biotechnol.*, 2024, **12**, 1484585. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2024.1484585>.
 7. C. Heitner, D. Dimmel, and J. Schmidt, “Lignin and Lignans: Advances in Chemistry”, CRC Press, 2016.
 8. J. Cailloux, J.-M. Raquez, G. Lo Re, O. Santana, L. Bonnaud, P. Dubois, and M. L. MasPOCH, “Melt-Processing of Cellulose Nanofibril/Poly lactide Bionanocomposites via a Sustainable Polyethylene Glycol-Based Carrier System”, *Carbohydrate Polymers* 2019, **224**, 115188. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115188>.
 9. O. Bonjour, H. Nederstedt, M. V. Arcos-Hernandez, S. Laanesoo, L. Vares, and P. Jannasch, “Lignin-Inspired Polymers with High Glass Transition Temperature and Solvent Resistance from 4-Hydroxybenzotrile, Vanillonitrile, and Syringonitrile Methacrylates”, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 2021, **9**, 16874–16880. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c07048>.
 10. B. K. Kandola, T. A. M. Hewage, M. Hajee, and A. R. Horrocks, “Effect of Cross-Linkers on the Processing of Lignin/Polyamide Precursors for Carbon Fibres”, *Fibers*, 2023, **11**, 16. <https://doi.org/10.3390/fib11020016>.
 11. C. Wang, S. S. Kelley, and R. A. Venditti, “Lignin-Based Thermoplastic Materials”, *ChemSusChem*, 2016, **9**, 770–783. <https://doi.org/10.1002/cssc.201501531>.
 12. A. Nagardeolekar, M. Ovadias, P. Dongre, and B. Bujanovic in “Prospects and Challenges of Using Lignin for Thermoplastic Materials” (C. G. Yoo and A. Ragauskas Eds.), *ACS Symposium Series*, 2021, **1377**, 231–271. <https://doi.org/10.1021/bk-2021-1377.ch010>.
 13. B. Tsegaye, A. Ström, and M. S. Hedenqvist, “Thermoplastic Lignocellulose Materials: A Review on Recent Advancement and Utilities”, *Carbohydr. Polym. Technol. Appl.*, 2023, **5**, 100319. <https://doi.org/10.1016/j.carpta.2023.100319>.
 14. P. Myllytie, M. Misra, and A. K. Mohanty, “Carbonized Lignin as Sustainable Filler in Biobased Poly(Trimethylene Terephthalate) Polymer for Injection Molding Applications”, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2016, **4**, 102–110. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b00796>.
 15. X. Jiang, Z. Tian, X. Ji, H. Ma, G. Yang, M. He, L. Dai, T. Xu, and C. Si, “Alkylation Modification for Lignin Color Reduction and Molecular Weight Adjustment”, *Int. J. Biol. Macromol.*, 2022, **201**, 400–410.
 16. E. C. Zuleta and J. J. Bozell, “Alkylation of Monomeric, Dimeric, and Polymeric Lignin Models through Carbon-Hydrogen Activation Using Ru-Catalyzed Murai Reaction”, *Tetrahedron*, 2021, **100**, 132475. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2021.132475>.
 17. D. R. De Oliveira, F. Avelino, S. E. Mazzetto, and D. Lomonaco, “Microwave-Assisted Selective Acetylation of Kraft Lignin: Acetic Acid as a Sustainable Reactant for Lignin Valorization”, *Int. J. Biol. Macromol.*, 2020, **164**, 1536–1544. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.07.216>.
 18. M. Trejo-Cáceres, M. C. Sánchez, and J. E. Martín-Alfonso, “Impact of Acetylation Process of Kraft Lignin in Development of Environment-Friendly Semisolid Lubricants”, *Int. J. Biol. Macromol.*, 2023, **227**, 673–684. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.12.096>.
 19. P. Ahokas, V. Kunnari, J. Majoinen, A. Harlin, and M. Mäkelä, “Plasticizer Blending Improved Regenerated Cellulose Films as an Alternative to Plastics”, *ChemRxiv*, December 27, 2024. <https://doi.org/10.26434/chemrxiv-2024-480z6>.
 20. A. Bengtsson, A. Landmér, L. Norberg, S. Yu, M. Ek, E. Brännvall, and M. Sedin, “Carbon Fibers from Wet-Spun Cellulose-Lignin Precursors Using the Cold Alkali Process”, *Fibers*, 2022, **10**, 108. <https://doi.org/10.3390/fib10120108>.
 21. H. Zahra, J. Selinger, D. Sawada, Y. Ogawa, H. Orelma, Y. Ma, S. Kumagai, T. Yoshioka, and M. Hummel, “Evaluation of Keratin-Cellulose Blend Fibers as Precursors for Carbon Fibers”, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2022, **10**, 8314–8325. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.2c00976>.
 22. X. Wang, Q. Xia, S. Jing, C. Li, Q. Chen, B. Chen, Z. Pang, B. Jiang, W. Gan, G. Chen, M. Cui, L. Hu, and T. Li, “Strong, Hydrostable, and Degradable Straws Based on Cellulose-Lignin Reinforced Composites”, *Small*, 2021, **17**, 2008011. <https://doi.org/10.1002/sml.202008011>.
 23. J. Ou, S. Hu, L. Yao, Y. Chen, H. Qi, and F. Yue, “Simultaneous Strengthening and Toughening Lignin/Cellulose Nanofibril Composite Films: Effects from Flexible Hydrogen Bonds”, *Chem. Eng. J.*, 2023, **453**, 139770. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.139770>.
 24. R.-L. Wu, X.-L. Wang, F. Li, H.-Z. Li, and Y.-Z. Wang, “Green Composite Films Prepared from Cellulose, Starch and Lignin in Room-Temperature Ionic Liquid”, *Bioresource Technology* 2009, **100**, 2569–2574. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.11.044>.
 25. L. Liu, B. Cui, L. Tan, and W. Wang, “Improving the Combination of Cellulose and Lignin Using Xylan as a Compatibilizer”, *Cellulose*, 2021, **28**, 5335–5349. <https://doi.org/10.1007/s10570-021-03864-0>.
 26. M. M. Kabir, M. Y. Alhaik, S. H. Aldajah, K. T. Lau, H. Wang, and M. M. Islam, “Effect of Hemp Fibre Surface Treatment on the Fibre-Matrix Interface and the Influence of Cellulose, Hemicellulose, and Lignin Contents on Composite Strength Properties”, *Adv. Mater. Sci. Eng.*, 2021, **2021**, 9753779. <https://doi.org/10.1155/2021/9753779>.
 27. T. AbdulRasheed-Adeleke, E. C. Egwim, E. R. Sadiku, and S. S.

- Ochigbo, “Optimization of Lignin-Cellulose Nanofiber-Filled Thermoplastic Starch Composite Film Production for Potential Application in Food Packaging”, *Molecules*, 2022, **27**, 7708. <https://doi.org/10.3390/molecules27227708>.
28. E. S. Esakkimuthu, D. DeVallance, I. Pylypchuk, A. Moreno, and M. H. Sipponen, “Multifunctional Lignin-Poly (Lactic Acid) Biocomposites for Packaging Applications”, *Front. Bioeng. Biotechnol.*, 2022, **10**. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2022.1025076>.
 29. A. I. Quilez-Molina, U. Chandra Paul, D. Merino, and A. Athanassiou, “Composites of Thermoplastic Starch and Lignin-Rich Agricultural Waste for the Packaging of Fatty Foods”, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2022, **10**, 15402–15413. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.2c04326>.
 30. A. Bonifacio, L. Bonetti, E. Piantanida, and L. De Nardo, “Plasticizer Design Strategies Enabling Advanced Applications of Cellulose Acetate”, *Eur. Polym. J.*, 2023, **197**, 112360. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2023.112360>.
 31. V. Phuong, S. Verstichel, P. Cinelli, I. Anguillesi, M.-B. Coltelli, and A. Lazzeri, “Cellulose Acetate Blends – Effect of Plasticizers on Properties and Biodegradability”, *J. Renew. Mater.*, 2014, **2**, 35–41. <https://doi.org/10.7569/JRM.2013.634136>.
 32. R. Erdmann, S. Kabasci, and H.-P. Heim, “Thermal Properties of Plasticized Cellulose Acetate and Its β -Relaxation Phenomenon”, *Polymers*, 2021, **13**, 1356. <https://doi.org/10.3390/polym13091356>.
 33. A. Bouftou, K. Aghmih, F. Lakhdar, N. Abidi, S. Gmouh, and S. Majid, “Enhancing Cellulose Acetate Film with Green Plasticizers for Improved Performance, Biodegradability, and Migration Study into a Food Simulant”, *Measurement: Food* 2024, **15**, 100180. <https://doi.org/10.1016/j.meafao.2024.100180>.
 34. P. Willberg-Keyriläinen, H. Orelma, and J. Ropponen, “Injection Molding of Thermoplastic Cellulose Esters and Their Compatibility with Poly(Lactic Acid) and Polyethylene”, *Materials*, 2018, **11**, 2358. <https://doi.org/10.3390/ma11122358>.
 35. H. Kallakas, T. Kattamanchi, C. Kilumets, E. Tarasova, I. Krasnou, N. Savest, I. Ahmadian, J. Kers, and A. Krumme, “Tensile and Surface Wettability Properties of the Solvent Cast Cellulose Fatty Acid Ester Films”, *Polymers*, 2023, **15**, 2677. <https://doi.org/10.3390/polym15122677>.
 36. Z. Sun, Z. Tang, X. Li, X. Li, J. J. Morrell, J. Beaugrand, Y. Yao, and Q. Zheng, “The Improved Properties of Carboxymethyl Bacterial Cellulose Films with Thickening and Plasticizing”, *Polymers*, 2022, **14**, 3286. <https://doi.org/10.3390/polym14163286>.
 37. S. Agustin, M. N. Cahyanto, E. T. Wahyuni, and Supriyadi, “Effect of Glycerol Plasticizer on the Structure and Characteristics of Bacterial Cellulose-Based Biocomposite Films”, *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2024, **1377**, 012046. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/1377/1/012046>.
 38. S. Paudel, S. Regmi, and S. Janaswamy, “Effect of Glycerol and Sorbitol on Cellulose-Based Biodegradable Films”, *Food Packaging and Shelf Life*, 2023, **37**, 101090. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2023.101090>.
 39. J. J. Benitez, P. Florido-Moreno, J. M. Porras-Vázquez, G. Tedeschi, A. Athanassiou, J. A. Heredia-Guerrero, and S. Guzman-Puyol, “Transparent, Plasticized Cellulose-Glycerol Bioplastics for Food Packaging Applications”, *Int. J. Biol. Macromol.*, 2024, **273**, 132956. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.132956>.
 40. C. Liu, H. Liu, H. Wang, Z. Yu, M. Yan, X. Zhou, and R. Li, “Deep Eutectic Solvent (DES) Pretreatment and Lignin Regeneration for the Development of a Bamboo Leaf-Based Bioplastic”, *Front. Bioeng. Biotechnol.*, 2024, **12**. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2024.1484585>.
 41. S. Mengqi, W. Shoujuan, X. Yuebin, Y. Weijun, L. Xuliang, Q. Xueqing, Z. Fengshan, and K. Fangong, “Preparation of Chemically Modified Lignin and Its Application in Advanced Functional Materials”, *Resources Chem. Mater.*, 2025, **4**, 100104. <https://doi.org/10.1016/j.recm.2025.100104>.
 42. N. Ewurum and A. G. McDonald, “Lignin Reinforcement in Polybutylene Succinate Copolymers”, *Polymers*, 2025, **17**, 194. <https://doi.org/10.3390/polym17020194>.
 43. E. L. Young and A. G. McDonald, “Preparation and Characterization of Biobased Lignin-Co-Polyester/Amide Thermoplastics”, *Molecules*, 2021, **26**, 2437. <https://doi.org/10.3390/molecules26092437>.