

황산 가수분해 조건에 따른 제조된 나노셀룰로오스의 특성 평가

윤혜정 · 류재호* · 진성민

서울대학교 농업생명과학대학 산림과학부

1. 서 론

자연계에 존재하는 많은 종류의 다당류는 주로 식물, 동물 그리고 미생물에 의해 생산된다. 각각의 다당류는 화학적 구조의 차이에 의하여 구조를 지지하거나 다른 생물로부터 보호하기도 하는 등 다양한 기능을 수행하고 있다. 그 중 목질계 바이오매스는 그 양의 풍부함으로 인해 제지 산업의 원료로써 자리매김하였으며, 최근 바이오 에너지의 원료로서도 많은 연구가 이루어지고 있다.

셀룰로오스는 목질계 식물의 지지를 담당하는 역할을 수행하고 있으며 그 원인은 섬유의 배향성에 있다. 한편 섬유의 배향은 더 작은 조직인 매크로피브릴과 마이크로피브릴들의 배향에 기인하고, 이들은 다시 셀룰로오스 체인의 배향에 기인한다. 셀룰로오스 체인은 질서 있는 배열의 여부에 따라 결정 영역과 비결정 영역으로 나눌 수 있고, 이러한 구조적 특성이 물리적 성질을 좌우하는 중요한 요소가 된다.

셀룰로오스 고분자는 황산에 의해 가수분해 되는데, 비결정 영역은 결정영역에 비해 가수분해 되는 속도가 빠르다.¹⁾ 따라서 적절한 조건으로 셀룰로오스를 가수분해하면 결정영역만으로 이루어진 막대 형태의 파티클을 얻을 수가 있다. 이를 보통 셀룰로오스 나노크리스탈(cellulose nanocrystal, CNXs) 또는 셀룰로오스 나노섬유(cellulose nanofiber)로 칭한다. 따라서 본 연구에서는 황산의 농도, 반응 온도, 반응 시간을 달리 하여 펄프 섬유의 가수분해를 통해 나노셀룰로오스를 제조하고, 이들의 입도, 전기화학적 성질, 결정성 및 열적안정성 등의 특성을 분석함으로써 향후 나노셀룰로오스의 적용성을 개발하기 위한 기초 정보를 확보하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

나노셀룰로오스를 제조하기 위한 원재료로 리그닌이 제거된 활엽수 표백 크라프트 펄

프 (Hw-BKP)를 사용하였으며, 셀룰로오스의 가수분해를 위해 덕산 케미컬의 황산을 사용하였다. 반응 후 황산 제거를 위한 멤브레인 섹 (Membrane sack)은 시그마 알드리치(Sigma-Aldrich Co.)로부터 구입한 것으로 포어의 크기가 12,000 Da인 것을 사용하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 셀룰로오스의 가수분해

Hw-BKP를 원료로 하여 황산 가수분해를 실시하게 되면 황산의 농도, 반응 온도, 가수분해 시간에 따라 최종 산물의 상태가 변하게 된다. 그 중 어느 한 조건이라도 지나치게 되면 황산에 의한 셀룰로오스의 가수분해가 필요 이상으로 일어나게 되어 적절한 크기의 나노셀룰로오스를 얻기가 어렵게 된다. 따라서 본 실험에서는 적절한 가수분해 조건을 찾기 위해 Table 1과 같이 여러 조건에서 셀룰로오스의 가수분해를 진행하였다.

Table 1. Acid hydrolysis condition

Concentration of sulfuric acid (wt%)	45, 50, 55
Temperature (°C)	80, 90
Reaction time (min)	5, 10, 15, 20, 25, 30

1% wt의 농도로 준비된 지료에 반응을 수행하였다. 반응 시간은 목표한 반응 온도에 도달한 시간으로부터 측정을 시작하였다. 정해진 시간 이후에 증류수 100 mL를 투입하고 얼음물이 담긴 수조에 비커를 넣고 온도를 순간적으로 떨어뜨려 반응을 종결하였다.

2.2.2 황산의 제거

가수분해가 종결된 현탁액은 원심분리를 통해 황산을 제거하였고, 이후 막 분리를 통해 여분의 황산을 제거하였다. 원심분리는 3000 G에서 15 분간 실행하였으며 5-6 회 실시 이후에 상등액이 불투명해지는 순간부터 그 상등액을 취집하였다. 막 분리는 멤브레인 섹을 이용해 48 시간동안 증류수를 4-5 회 갈아주면서 실시하였다.

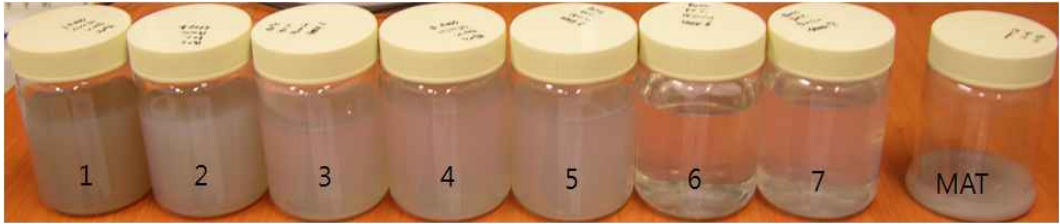


Fig. 1. Turbid supernatant after centrifugal separation of 5-6 times. Each number written on the sample bottle represents the sequence of separation set, regarded as 'step'. It shows the amount of particles reduces with the increase of separation step.

2.2.3 동결건조

여분의 황산이 대부분 제거된 나노셀룰로오스 현탁액은 -78°C , 5 mTorr 조건에서 동결건조를 통해 수분을 제거하였다.

2.2.4 특성 평가

제조된 나노셀룰로오스는 현탁액 상태와 파우더 상태로 보관되었다. TEM (Transmission Electronic Microscope)과 SEM (Scanning Electronic Microscope)을 이용하여 형태를 분석하였고, ELS (Electrophoretic Light Scattering Spectrometer)를 이용해 입도와 제타 전위를 측정하였다. 결정화도는 XRD (X-Ray Diffractometer)를 이용하여 분석하였고 TGA (Thermal Gravity Analyzer)와 DSC (Differential Scanning Calorimeter)를 이용하여 열적 특성을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 나노 셀룰로오스의 형태

셀룰로오스를 가수분해하여 원심분리를 통해 황산을 제거하는 과정에서 상등액으로 떠오르는 입자를 나노 스케일의 셀룰로오스라고 간주하였다. 최초 상등액이 불투명해진 이후 원심분리를 계속 진행하면서 상등액을 모았고 각 step에서 얻어지는 파티클이 나노셀룰로오스임을 확인할 필요가 있었다. Fig. 2에서 50% 황산으로 90°C 조건에서 10분간 가수분해한 나노셀룰로오스의 step별 TEM 이미지를 나타내었다.

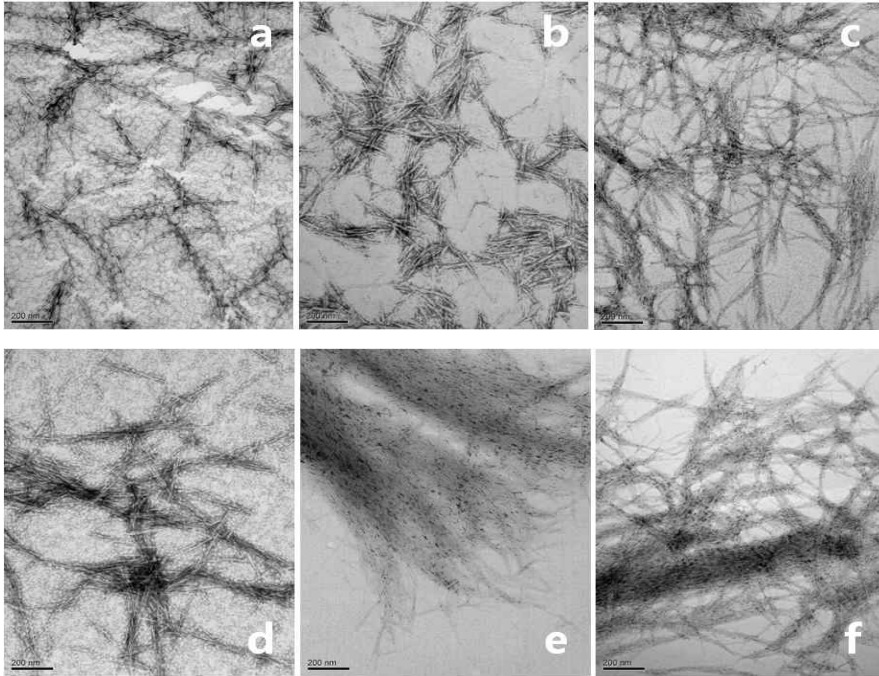


Fig. 2. TEM images of nanocellulose. (a) step 1, (b) step 3, (c) step 5, (d) step 7, (e) and (f) residues after centrifuging.

각 step별로 약 200 nm 길이의 막대 형태의 파티클을 볼 수 있었다. 그러나 step의 횟수가 7회 이상 진행 되었음에도 끝까지 가라앉아 남아 있는 파티클은 1 μm 이상의 비교적 큰 크기를 나타내었다. Fig. 3은 반응 시간에 따라 최종 잔존물의 무게를 보여주고 있다. 가수분해 시간의 증가에 따라 대체적으로 잔존물의 무게는 감소하였다. Fig. 4에서는 반응 시간의 증가에 따른 나노셀룰로오스의 수율을 나타내었다. 반응 시간 15분에서 나노셀룰로오스의 수율은 약 55%로 최대치를 나타내었다. 기존 문헌²⁾에 따르면 황산가수분해에 의해 나노셀룰로오스를 제조하는 경우 수율이 보통 30% 대였으나, 본 연구의 반응 조건에서는 50%를 상회하는 수율로 나노셀룰로오스를 제조할 수 있었다. 즉, 적절한 반응 조건을 선정함으로써 나노셀룰로오스의 수율을 극대화할 수 있음을 보여준다.

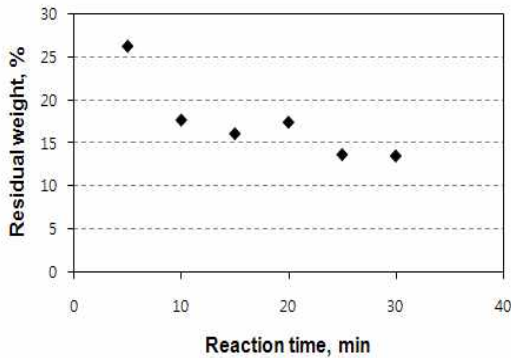


Fig. 3. Residual weight as reaction time with the condition of 50wt% H₂SO₄ and 90°C.

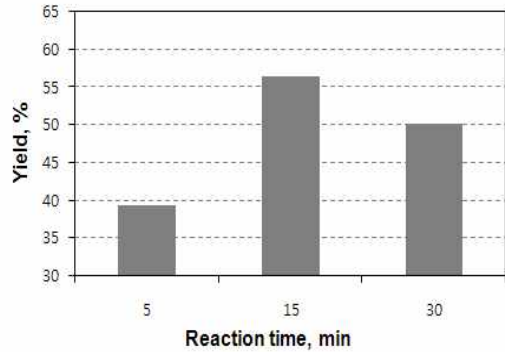


Fig. 4. Yield of nanocellulose as reaction time with the condition of 50wt% H₂SO₄ and 90°C.

Fig. 5는 반응 시간에 따른 나노셀룰로오스의 입도 분포이다. ELS-8000을 이용하여 동적광산란법으로 측정된 후 laser intensity의 변화와 무게를 기준으로 변환한 함수의 데이터를 각 입도에서 파티클의 수를 기준으로 변환한 값으로 도시하였다. 동적광산란법은 기본적으로 구 형태를 가정하여 값을 산출하는 것이기에 제시된 값들의 절대적인 수치를 완전히 신용할 수는 없지만 각 조건에 따른 상대비교는 가능하다. Fig. 5 (a)에서 가수분해 시간의 증가에 따라 작은 입도를 갖는 입자의 양이 증가함을 볼 수 있다. 이러한 경향은 Fig. 5 (b)에서도 나타났다.

셀룰로오스의 가수분해는 특정한 반응 시간에서 수율이 최대가 되었는데, 이는 입자 크기의 분포를 통해 해석할 수 있다. 즉 15 분까지 반응 시간이 증가하면서 가수분해되는 나노셀룰로오스의 양이 늘었지만, 그 이상의 반응 시간에서는 이미 작아진 입자가 완전히 분해되어 수율이 오히려 떨어지는 것으로 판단된다. 잔존물의 양은 반응 시간의 증가에 따라 대체적으로 줄어들었으나 감소 경향에서 정체가 있었고 특정 시간을 기준으로 입자의 크기가 줄어드는 상황에서 입자의 크기가 다시 커졌다가 줄어드는 것으로 이를 뒷받침 할 수 있다.

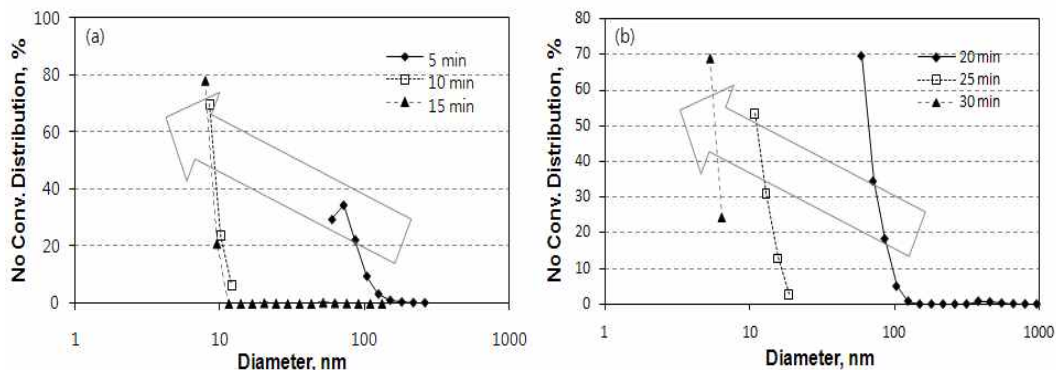


Fig. 5. Size distribution of nanocellulose particles with reaction time. (a) 5, 10, 15 min, (b) 20, 25, 30 min.

4. 결론

본 연구에서는 황산을 이용한 나노셀룰로오스의 제조 시 반응 조건이 제조된 나노셀룰로오스의 수율과 특성에 미치는 영향을 구명하였다. 가수분해 시 반응 시간에 따라 나노셀룰로오스의 수율은 증가하다 감소하는 형태로 최대 약 55% 정도의 수율을 나타내었다. 이는 기존 문헌에서 보고된 수율보다 높은 것으로 적절한 반응 조건의 선정을 통해 수율 증가가 가능함을 보여주었다. 동적광산란법을 이용한 입도 분석 결과 반응 시간에 따라 상이한 입도 분포를 나타내었다. 즉 가수분해 조건이 가혹해지더라도 입자의 크기가 계속해서 감소하는 것은 아니기 때문에 적절한 반응 조건을 선정하는 것이 중요하다. 향후 재료적인 측면에서 나노셀룰로오스가 적용되기 위해서는 균일한 분포를 갖는 셀룰로오스의 제조가 매우 중요하기 때문에 이에 대한 추가적인 연구가 필요하다.

5. 사 사

본 연구는 한솔제지 (주)의 지원을 받아 수행된 연구임.

6. 인용문헌

1. Revol, J.-F., Bradford, H., Giasson, J., Marchessault, R. H. and Gray, D. G. Int. J.

- Biol. Macromol. 14 : 170–172 (1992)
2. Oksman, K., Sain, M. (Ed), Cellulose Nanocomposites, American Chemical Society, Washington, DC, US. (2005)