

고수율 나노셀룰로오스 제조를 위한 제조 조건 탐색 및 입도와의 관계 구명

윤혜정, 류재호, 이재곤

서울대학교 농업생명과학대학 산림과학부

1. 서 론

결정과 비결정 영역을 동시에 지니고 있는 셀룰로오스는 같은 무게의 철보다 더 높은 탄성 계수를 가지는 등 뛰어난 물성과 자연계 가장 풍부한 천연 고분자라는 특성으로 인해 인류 생활에 다양한 형태로 활용되어 왔다. 그 중 종이는 셀룰로오스를 이용하는 대표적인 제품으로 오랜 세월 인류의 역사에 함께하여 왔다. 더불어 셀룰로오스 유도체 또는 microcrystalline cellulose (MCC)의 형태로 제약, 식품, 화장품 등 광범위한 산업에서 이용되고 있다. 이러한 셀룰로오스의 주요 공급 원료로 면이나 마보다 값싼 목재가 널리 선호된다. 최근 MCC보다 더 작은 사이즈 즉, 나노 크기 수준에서 셀룰로오스 결정을 분리하여 이용하려는 움직임이 증가하고 있다. 셀룰로오스 결정을 이용하여 복합재의 충전물로 사용하는 것은 높은 잠재력과 함께 많은 연구자들에 의해 연구되고 있다.¹⁾ 가장 널리 알려진 방법은 산가수분해를 통해 cellulose whisker 혹은 cellulose nanocrystals (CNCs, CNXL) 등으로 불리는 막대 형태의 셀룰로오스 결정을 제조하는 것이다. 나노셀룰로오스 섬유의 길이는 사용된 셀룰로오스 원료에 따라 달라지지만, 목재의 경우 100 - 300 nm, 폭은 3 - 5 nm 수준으로 알려져 있다.²⁾ 나노셀룰로오스 섬유의 크기는 셀룰로오스 원료뿐만 아니라 산의 농도, 반응 온도 및 반응 시간에 의해서도 좌우된다.³⁾ 셀룰로오스의 결정영역과 비결정영역의 가수분해에 대한 속도 차이로 인해 나노셀룰로오스 섬유의 제조가 가능하며, 당 수준으로의 완전한 가수분해를 피하기 위해서 과도한 조건은 지양되어야 한다. Revol 등⁴⁾은 콜로이달 수준의 셀룰로오스 결정을 얻기 위한 산의 농도를 60 - 70%로 보고하였다. 또한 이때의 수율은 약 30%로 나타났다.⁵⁾ 이러한 수준의 수율은, 넓은 범위의 적용 가능성에도 불구하고, 제조 공정의 복잡성과 더불어 실제적인 나노셀룰로오스의 활용에 있어 장애가 된다. 따라서 본 연구에서는 여러 가지 가수분해 조건을 조절하여 높은 수준의 수율을 얻을 수 있는 조

건을 탐색하였으며, 나노셀룰로오스의 형태학적 특징 및 입도 평가를 통해 반응 조건이 나노셀룰로오스 섬유에 미치는 영향을 파악하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

나노셀룰로오스의 제조를 위한 재료로 활엽수 표백 크라프트 펄프 (Hw-BKP)를 사용하였으며, 셀룰로오스의 가수분해를 위해 황산 (95 wt%, Duksan chemical Co.)을 사용하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 나노셀룰로오스의 제조

전건 5 g의 Hw-BKP를 적정 농도로 희석된 황산에 5분간 1% (w/w) 농도로 해리시킨 후 자석식 핫플레이트 위에서 교반하면서 특정 온도까지 가열하였다. 특정 온도 도달 이후 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 에서 온도를 유지하면서 일정 시간 동안 반응시켰으며, 이 시간을 반응 시간이라 칭하였다. 본 연구에서 사용한 황산 농도, 반응 시간 및 온도 조건은 Table 1에 나타내었다. 일정 시간이 흐른 후 증류수 100 mL를 투입하고 얼음물에 비이커를 담귀 순간적으로 온도를 낮춤으로써 반응을 종료하였다.

반응이 종료된 샘플은 침전, 원심분리, 막분리의 순차적인 과정을 통하여 황산을 제거하였다. 먼저 12시간의 침전과정을 통해 황산이 다량 함유된 일정량의 상등액 (약 300 g)을 제거하였다. 이후 원심분리를 통해 대부분의 상등액을 제거하고, 다시 증류수를 투입하여 원심분리하는 과정을 반복하였다. 원심분리 조건은 3000 G에서 20분간 실행하는 것으로 진행하였다. 약 4~5 회까지의 원심분리에서는 맑은 상등액과 침전물이 얻어졌으나, 이후 단계에서는 상등액의 탁도가 높아졌다. 이와 같이 불투명한 상등액에 포함된 입자를 나노셀룰로오스로 간주하여, 이 때부터 상등액을 따라내어 모았다. 남아 있는 침전물은 증류수로 희석하고 강한 전단력을 가해 분산시킨 후 원심분리 과정을 반복함으로써 나노셀룰로오스를 최대한 수거하고자 하였다.

이상의 과정에서 모아진 상등액은 나노셀룰로오스뿐 만 아니라 미량의 글루코오스와 황산을 포함하고 있기 때문에 막분리의 과정을 통해 글루코오스와 황산을 제거하였다.

막분리는 포어 사이즈 12,000 Da의 dialysis sack을 사용하여 48 시간 동안 4 ~ 5 차례 증류수를 갈아주며 실시하였다.

Table 1. Reaction conditions for preparation of cellulose nanofiber~

Variable	Conditions
Concentration of sulfuric acid, wt %	50, 55
Reaction temperature, °C	60, 70, 80, 90
Reaction time, min	5, 10, 15, 20 ,25, 30

2.2.2 나노셀룰로오스의 수율 측정

막분리 과정이 끝난 나노셀룰로오스 현탁액을 사각 접시에 담아 냉동시켰다. 이후 -78°C, 5 mTorr 조건에서 동결 건조를 실시한 후 무게를 측정하였다. 이때의 무게를 투입한 Hw-BKP의 무게 (전건 5 g)로 나누어 수율을 측정하였다.

2.2.3 나노셀룰로오스의 입도 측정

나노셀룰로오스의 입도는 동적광산란법을 이용하는 전기영동 광산란 광도계 (Electrophoretic Light Scattering Spectrometer, ELS, Model No. ELS-8000)를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 나노셀룰로오스의 수율

Hw-BKP를 황산을 이용해 나노셀룰로오스로 제조하는 과정에서 얻어지는 최종 산물은 나노셀룰로오스, 미분해산물, 당으로 나뉠 수 있다. 당은 과도한 가수분해에 의해 셀룰로오스가 분해된 최소 단위로서 글루코오스를 의미한다. 가수분해가 다소 격렬한 조건에서 이루어진다면 당으로 소실되는 양이 많아질 것이고, 상대적으로 온화한 조건에서 이루어진다면 미분해산물의 양이 많아질 것이다. 따라서 최적의 수율을 얻기 위해서는 당으로 소실되는 양을 줄이면서 미분해산물의 양도 함께 떨어뜨려 나노셀룰로오스의 양을 극대화하는 것이 필요하다.

본 연구에서는 미분해산물의 무게 분석을 통해 가수분해되는 정도를 평가하고자 하였

다. Fig. 1에 나타난 것과 같이 모든 반응 시간에 대하여 90°C 온도 조건에서 미분해산물의 양이 80°C 온도 조건에 비하여 적게 나타났다. 즉 상대적으로 높은 온도에서 더 효과적으로 가수분해가 일어났다. 반면 80°C 온도 조건에서 시간에 따른 미분해산물의 중량 감소는 보다 급격하게 일어났다. 즉 가수 분해 온도가 증가함에 따라 시간의 증가에 따른 반응성은 감소하게 된다.

Fig. 2에서 50% 황산 농도에서 반응 온도 및 시간에 따라 제조된 나노셀룰로오스의 수율을 나타내었다. 70°C 조건에서는 반응 시간의 증가에 따라 지속적으로 수율이 증가하였고, 80°C 조건에서의 수율은 일정 시간 동안 증가하다 일정해지는 경향을 보였다. 또한 90°C 조건에서는 초기 반응 시간에서 증가 후 일정해지다가 다시 감소하는 경향을 보였다. 70°C 및 80°C 조건에서는 최대 약 64%의 수율을 나타냈으며, 90°C 조건에서는 최대 약 54%의 수율을 나타내었다. 반응 온도의 증가에 따라, 각 온도 조건에서 최대 수율을 나타낸 반응 시간은 70°C에서 30분, 80°C에서 20분, 90°C에서 10분으로 반응 온도의 증가에 따라 최대 수율을 나타내는 반응 시간은 점차 짧아졌다.

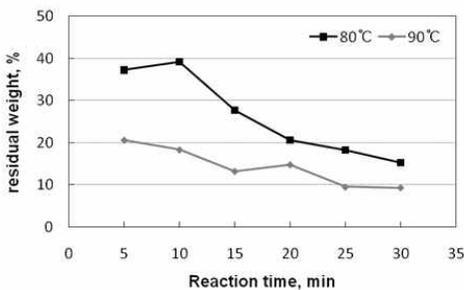


Fig. 1. Residual weight with the reaction time.

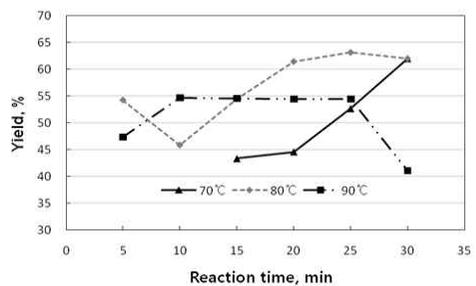


Fig. 2. Yield of cellulose nanofiber with the reaction time at 50% sulfuric acid.

3.2 나노셀룰로오스의 입도

가수분해 조건별로 나타나는 입도는 평균 입도와 입도 분포로 나누어 살펴볼 필요가 있다. Fig. 3은 50% 황산 농도에서 가수분해 시간을 달리하여 제조된 나노셀룰로오스의 평균 입도 결과이다. 70°C 조건에서는 반응시간 15분에서 20분 까지 평균 입도가 약 500 nm에서 300 nm로 점차 감소하는 경향을 보이다가 반응시간 30분에서 약 800 nm로 급격히 증가한 양상을 보였다. 전체적으로 평균 입도 결과가 문헌상 또는 전자현미경으로 측정된 나노셀룰로오스의 크기보다 다소 크게 나타난 것으로 미루어 파티클 간

의 분리가 명확하게 일어나지 않은 것으로 판단된다.

80°C의 온도 조건으로 가수분해 했을 때, 가수분해 시간 5분에서 약 380 nm의 평균 입도를 나타냈으며, 그 이후의 가수분해 시간에서는 약 200 nm 정도의 평균 입도를 나타내었다. 70°C 온도조건에 비하여 전체적으로 평균 입도가 감소하였으며, 목재 섬유로부터 제조된 나노셀룰로오스의 기존 문헌 값과 비슷한 수준의 평균 입도로 나타났다. 90°C의 조건에서의 평균 입도는 약 230 nm 수준으로 80°C의 온도 조건에 비해 전체적으로 약간 증가하는 양상을 보였으나, 가수분해의 진행에 따른 평균 입도는 뚜렷한 경향을 나타내지 않았다. 이는 온도 조건이 높아졌을 때 반응은 좀 더 빠르게 일어나고 가수분해 시 시간에 대한 영향이 줄어들기 때문인 것으로 판단된다.

55%의 황산 농도에서 온도 조건을 60°C와 70°C로 조절하여 각각 15분과 30분 동안 가수분해했을 때의 평균 입도를 Fig. 4에 나타내었다. 나노셀룰로오스의 크기가 50%의 80°C 및 90°C의 조건에서 제조된 경우보다 다소 큰 것으로 보아 황산 농도는 높지만 낮은 온도에서 처리되었기 때문에 상대적으로 크게 나타난 것으로 생각된다. 그러나 동일한 70°C와 비교한 경우 50%의 황산 처리 시보다 다소 낮은 입자 크기를 보여줘 동일 시간 및 온도 조건에서는 높은 황산 농도가 입자 크기를 줄이는 데 기여한다고 판단된다. 또한 60°C 온도 조건에서 가수분해 시간이 증가했을 때 평균 입도는 약 690 nm (15분)에서 430 nm (30분)로 감소한 것에 비해, 70°C 온도 조건에서 평균 입도는 15분의 반응 시간 증가가 급격한 입자 크기 감소를 야기하지 않았다. 이로부터 나노셀룰로오스 입자 크기는 반응 온도에 의해 더 크게 좌우되며, 낮은 온도에서는 반응 시간의 영향이 지배적인 것으로 판단할 수 있다. 즉, 작은 입자의 나노셀룰로오스 제조를 선호할 경우 고온에서 반응시키는 것이 바람직하다. 결론적으로 55%의 황산 농도에서는 50% 황산 농도에서의 반응과 비교할 때, 같은 온도 조건-70°C-에서 보다 작은 크기의 나노셀룰로오스를 더 높은 수율로 제조할 수 있는 가능성을 발견하였다.

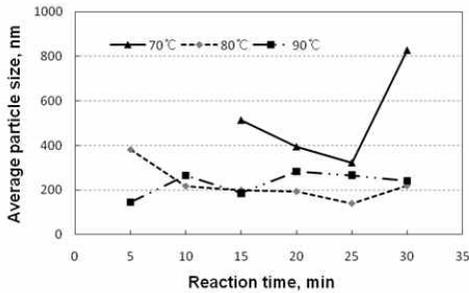


Fig. 3. Average particle size of nanocellulose obtained at 50% sulfuric acid.

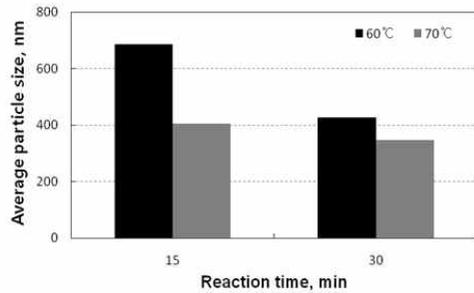


Fig. 4. Average particle size of nanocellulose obtained at 55% sulfuric acid.

4. 결론

Hw-BKP를 황산을 이용하여 가수분해를 실시하여 나노셀룰로오스를 제조하였다. 이때 황산 농도, 반응 온도 및 반응 시간을 달리하여 제조하고 제조된 나노셀룰로오스의 수율 및 입도를 평가함으로써 제조 조건에 따른 고수율화 가능성을 타진하고 입도 분석을 통해 제조된 나노셀룰로오스의 크기를 평가하였다.

50% 황산 농도에서는 70°C 및 80°C 조건에서 약 64%의 수율로 나노셀룰로오스를 얻을 수 있었으며, 90°C 조건에서는 약 54%의 수율을 기록하였다. 또한 최대 수율이 나타나는 가수분해 시간은 반응 온도의 상승에 따라 점차 짧아졌다.

입도의 측면에서 50%의 황산 농도에서 반응 온도의 증가에 따른 전체적인 평균 입도를 비교한 결과 상대적으로 온화한 조건인 70°C 반응 온도 조건에서 평균 입도는 300 ~ 800 nm 수준으로 다소 크게 나타났지만, 80°C 및 90°C 온도 조건에서 평균 입도는 200 ~ 250 nm 수준으로 나타났다. 이를 통해 온도 조건의 조절이 입도를 조절하는데 주요한 인자임을 밝혔다. 온도와 입도 사이의 관계성은 55%의 황산 농도에서도 동일하게 나타났다. 이때의 평균 입도는 약 350 ~ 400 nm 수준이었다.

사 사

본 연구는 한솔제지 (주)의 지원을 받아 수행된 연구임.

인용문헌

1. Martin A. hubbe, Orlando J. Rojas, Lucian A. Lucia and Mohini Sain, Cellulosic nanocomposites: a review, *Bioresources* 3(3) : 929-980 (2008)
2. Beck-Candanedo, S., Roman, M., and Gray, D. G., Effect of reaction conditions on the properties and behavior of wood cellulose nanocrystal suspensions *Biomacromol.* 6(2) : 1048-1054 (2005)
3. Qian Xiang, Y. Y. Lee, Pär O. Pettersson, and Robert W. Torget, Heterogeneous aspects of acid hydrolysis of α -cellulose, *Applied biochemistry and biotechnology*, 105-108 : 505-514 (2003)
4. Revol, J.-F., Bradford, H., Giasson, J., Marchessault, R. H. and Gray, D. G. *Int. J. Biol. Macromol.* 14 : 170-172 (1992)
5. Oksman, K., Sain, M. (Ed), *Cellulose Nanocomposites*, American Chemical Society, Washington, DC, US. (2005)