

해조류를 이용한 친환경 에너지소재

한성옥***

Algae Based Energy Materials

Seong Ok Han***

Abstract

Recently, sea algae cultivation as carbon sink and carbon dioxide fixation have been considered. Also, various researches on bioenergy derived from sea algae and the utilization of fibers, saccharide, and lipid of sea algae have been performing. Till now, algae fibers has been used for manufacturing of paper and reinforcing of polymer composites and the extracts of sea algae are used for cosmetics, pharmaceutical materials and food such as agar. Especially, algae fiber has so similar properties to cellulose in terms of crystallinity and functional groups that it can be utilized as reinforcements of biocomposites. Biocomposites as alternatives of glass fiber reinforced polymer composites are environmentally friendly polymer composites reinforced with natural fibers and are actively applying to the automobiles and construction industries. In this paper, characteristics of algae fiber and biocomposites reinforced with algae fiber as environmentally friendly energy materials have been introduced.

Key words

Marine algae(해조류), Energy materials(에너지소재), Composite(복합재료), Fiber(섬유), Environmentally friendly(친환경)

(접수일 2008. 11. 14, 수정일 2008. 12. 18, 게재확정일 2008. 12. 19)

*** 한국에너지기술연구원

E-mail : sohan@kier.re.kr ■ Tel : (042)860-3149 ■ Fax : (042)860-3133

1. 서론

최근 고유가, 기후변화협약과 환경규제 강화에 의해 바이오에너지 및 친환경 특성을 가지는 에너지 신소재를 개발하기 위한 연구가 세계적으로 활발하게 진행되고 있다. 우리나라는 세계 4위의 해조류 생산국이며 육상보다 재배가능 면적이 넓어 해조류 재배가 온실가스 감축을 위한 새로운 가능성으로 떠오르고 있다. 특히, 국내에 자생하는 해조류는 열대우림보다 5배 이상의 이산화탄소 흡수 능력이 있는 것으로 알려져 있으며 남해안과 경북, 제주 등지에 자생하는 대형 홍조류인 개도박의 경우, 1초에 m^2 당 $150\mu g$ 의 이산화탄소를 흡수해, 열대우림의 흡수량 $31.7\mu g$ 보다 5배 가까이 많으며 전체

해조류 숲의 CO_2 흡수량도 열대우림과 온대 숲 보다 높은 것으로 밝혀졌다.⁽¹⁾

해조류는 홍조류, 녹조류, 갈조류로 분류되며 종에 따라 차이는 있지만 일반적으로 섬유질을 많이 포함하고 있는 벽면과 다양한 당류를 포함하는 물질로 채워져 있는 내부 추출물로 되어 있다. 해조류 섬유는 주로 셀룰로오스로서 복합재료의 보강재 혹은 종이를 만드는데 사용될 수 있으며 내부 추출물은 정제되어 휘발유, 디젤 등의 연료, 플라스틱, 약 등을 만드는 화학재료 및 식품으로 이용될 수 있다.

바이오복합재료는 천연섬유를 보강재로 한 고분자복합재료로서 주로 목재, 천연섬유 등과 같은 식물계 셀룰로오스를 보강재로 이용하여 유럽 북미 및 일본에서는 자동차의 내·외

장재로 실용화되고 있다.⁽²⁾ 그러나 식물계 셀룰로오스는 성장장소나 성장기간에 따라 특성이 많이 다르며 또한 성장속도가 느린 단점을 가지고 있어 성장속도가 빠르고 셀룰로오스가 풍부한 천연섬유의 선정과 육성재배에 대한 연구가 필요한 것으로 나타나고 있다. 특히, 목재와 같이 셀룰로오스 이외에 헤미셀룰로오스나 리그닌이 많이 포함되어 있는 바이오자원의 경우에는 이들을 제거하는 공정이 필요하기 때문에 경제성에서도 문제가 되고 있다.⁽³⁾

해조류는 목재 등 식물계 셀룰로오스에 비해 성장속도가 빠르고 바다에서뿐만 아니라 농작물이 자라지 않는 자투리땅에서도 키울 수 있다는 큰 장점을 가지고 있다. 특히, 해조류 섬유는 식물계 셀룰로오스에 비해 상대적으로 균일한 크기를 가지기 때문에 이를 보강재로 이용할 경우 식물계 셀룰로오스 보강 바이오복합재료에 비해 상대적으로 일정한 특성을 가지는 바이오복합재료의 개발이 가능하다. 본 연구에서는 해조류에 대한 세계의 연구동향과 해조류를 기반으로 하는 신소재로서 홍조류 섬유의 특성 및 홍조류 섬유 보강 바이오복합재료들의 열적, 기계적 특성 연구결과를 소개하였다.

2. 바이오복합재료

일반적으로 자동차나 건축 산업에 많이 사용되고 있는 고분자복합재료는 대부분 유리섬유를 보강재로 사용하고 있는데 유리섬유는 인체에 유해하며 재활용이 어렵기 때문에 에너지 및 환경 측면에서 많은 문제점을 야기하고 있다. 최근 인체에 유해한 유리 섬유의 사용량을 줄이기 위해 천연섬유를 보강재로 사용하는 바이오복합재료를 실용화하는 연구가 활발하게 진행되고 있다.

바이오복합재료는 유리섬유 강화 고분자복합재료에 비해 약 30% 이상 경량이기 때문에 자동차 부품에 적용될 경우, 연비 향상에 의한 에너지절약을 기대할 수 있다. 또한, 천연섬유는 유리섬유와 달리 기계에 대한 마모율도 적고 가벼워서 제조과정에서도 80%의 생산에너지를 절감할 수 있으며 특히, 천연섬유의 가격은 유리섬유의 약 1/4 정도이고 유리섬유(밀도: 2.55g/cm³)에 비해 가볍고 우수한 인성과 비강성(specific modulus)을 가진다.⁽⁴⁾

따라서 바이오복합재료는 유리섬유 보강 고분자복합재료와 비교할 때 원재료 가격, 생산비용, 제품가격 면이 모두 저

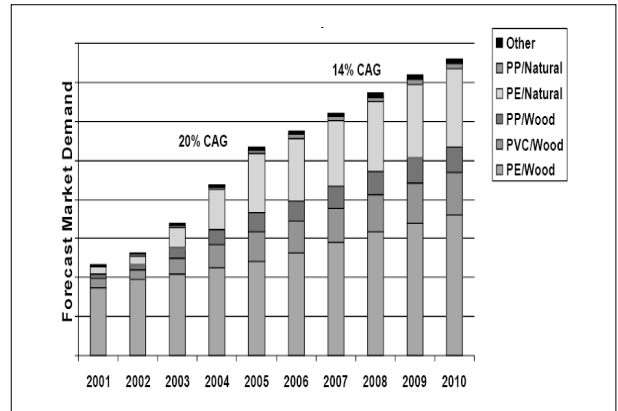


Fig. 1 Forecast Demand For Biocomposites (N. America & Europe, 2001 to 2010).⁽⁶⁾

렴하며 BT와 ET 기술이 융합된 첨단신소재라고 할 수 있다. 특히, 유리섬유 보강 고분자복합재료에 비해 경량 특성 등에 의해 40% 이상 에너지절약이 가능하며 폐기 소각할 때 유해가스 및 CO₂ 발생이 40% 이상 적은 신소재이다.⁽⁵⁾ 따라서 바이오복합재료의 사용량은 그림 1에서 보는 바와 같이 매년 매우 급격하게 증가하고 있다.

3. 해조류 섬유

최근까지 실용화되고 있는 바이오복합재료는 대부분이 셀룰로오스를 기반으로 하는 보강재로서 주로 목질계 및 천연섬유 비목질계로부터 얻어진 분말 혹은 섬유를 사용하고 있다. 그러나 셀룰로오스계 보강재는 나무 혹은 천연섬유의 성장조건, 성장부위, 성장기간 등에 따라 다양한 특성을 가지며 특히 한 섬유에서도 각 부위에서의 조성과 크기가 다른 경우가 많기 때문에 이들 섬유를 그대로 보강재로 사용하는 경우에는 바이오복합재료의 각 부위별로 서로 다른 특성을 가지게 되는 경우가 많다.

반면에 홍조류는 그림 2에서 보는 바와 같이 근양사라고 불리는 섬유를 많이 포함하고 있으며 이들 섬유는 지름이 수 마이크로미터로 모든 홍조류에서 거의 일정한 크기를 가지고 있다. 홍조류 섬유의 결정성은 셀룰로오스 섬유와 유사하며 특히 표백된 해조류 섬유의 열적 특성은 셀룰로오스 섬유에 비해 보다 우수하다.

해조류의 내부 젤 추출물은 식품의 첨가제, 건강보조식품,

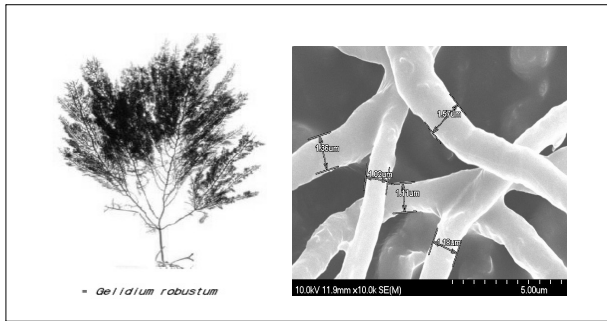


Fig. 2 Red Algae and fibers.

한천 재료 등으로 모두 활용되고 있으나 해조류 섬유의 경우는 현재까지 사용분야가 거의 없어 폐기물로 방치되는 경우가 많다. 따라서 해조류 섬유를 바이오복합재료의 보강재로 사용하여 자동차 및 주택의 내장재 혹은 외장재 등에 사용하면 해조류 섬유의 고부가가치 산업재료 활용, 폐기물 저감에 의한 환경보호 등을 기대할 수 있다. 따라서 해조류를 이용한 고부가가치 친환경 신소재의 개발에 의해 수입대체, 에너지 절약에 의해 국가 경제·산업적 효과에 미치는 영향은 지대하다고 할 수 있다.⁽⁷⁾

4. 해조류를 이용한 소재개발 연구동향

천연섬유를 이용한 바이오복합재료 개발연구는 유럽과 미국에서 자동차의 내장재와 외장재에 적용하는 실용화 연구가 진행되고 있다. 유럽에서는 “ECOFINA” 프로젝트를 “EU Growth Project”내에서 산학연 협동연구로 수행하고 있으며 북미에서는 건축 산업과 기반시설에 사용하기 위해 바이오복합재료 개발연구를 NSF, DOE, USDA 등 정부부처에서 적극적으로 지원하고 있다.

해조류를 이용한 연구는 현재 기초연구 단계로서 유럽에서 가장 활발하게 진행 중이며 프랑스의 해조류 연구센터인 CEVA가 주축이 되어 해양 오염물의 제거 및 친환경 소재 개발을 목표로 한 프로젝트를 수행하고 있다. 2003년부터 3년간 CEVA 주관으로 유럽공동체의 지원을 받아 BIOPAL 프로젝트 (Algae as raw material for production of bioplastics and biocomposites contributing to sustainable development of European coastal regions)를 5개국(프랑스, 독일, 벨기에, 이태리, 그리스)이 공동으로 수행중이며 이외에도 CEVA

는 “Green algae-based plastic materials”에 대한 프로젝트도 수행하고 있다.⁽⁸⁾

해조류를 이용한 소재개발과 관련하여 현재까지 분석된 국내·외 특허는 다음과 같다. 국내의 경우 유국현에 의해 출원된 특허 제 2004-0051814호에 발표된 기술은 해조류에서 추출한 섬유질의 탈색과 정제방법에 관한 것으로 해조류의 다당류를 가수분해하여 제거하고 해조류 섬유질을 산화제와 환원제를 사용하여 표백하는 내용이며 또한 특허 제 2004-0049633호에 발표된 기술은 해조류 및 해조가공 부산물을 이용한 신소재 개발 및 환경친화성 수지 조성물의 제조방법에 관한 것으로 해조류 섬유의 추출분리에 대한 손쉬운 공정과 대량생산 방법 및 식품류 포장용 필름, 생체 적합성 의료용 재료, 생분해성 플라스틱 제품 개발을 위해 폴리올레핀 고분자와 반응압축에 의해 신소재를 제조하는 것으로 주로 기능성 신소재 필름에 관한 것이다.

또한, (주)폐가서스인터내셔널에 의해 출원된 특허 제 2005-0096042호에 발표된 기술은 홍조류로부터 내부 젤 추출물 함량이 낮은 펄프를 제조하는 기술로서 종이를 제조하기 위해 소량의 내부 젤을 포함하는 펄프를 제조하는 기술이다. 유학철에 의해 출원된 특허 제 2005-0092297호에 발표된 기술은 홍조류로 제조된 펄프와 종이 및 그 제조방법에 관한 것이 있다.

외국 특허의 경우 프랑스인 Elf Atochem S.A.에 의해 미국에 등록된 USA 6103790의 Cellulose microfibril-reinforced polymers and their applications 기술은 셀룰로오스계 섬유를 보강재로 사용한 고분자복합재료의 제조와 응용에 대한 것이다.

프랑스 TED LAPIDUS 75008 Paris 등에 의해 출원 등록된 EP 1007774의 COMPOSITE YARN, ARTICLE CONTAINING SUCH YARN AND METHOD FOR MAKING IT 기술은 해조류를 이용하여 직물을 제조하는 것이다. 따라서 현재까지 해조류 섬유를 바이오복합재료의 보강재로 사용한 경우는 한국이 최초이다.

5. 홍조류 섬유의 특성

해조류 중 섬유를 많이 포함하고 있는 모로코산 홍조류 (*Gelidium corneum*)를 대상으로 하여 추출된 홍조류 섬유의

특성을 분석하였다. 홍조류 섬유는 비목재 및 목재 섬유에 비해 섬유 길이와 섬유 폭이 매우 작고 형태가 일정하여 고분자 매트릭스와 혼합 시 우수한 비표면적에 의해 향상된 계면결합을 형성할 수 있다. 홍조류섬유는 표 1에서 보는 바와 같이 일반 목재섬유에 비해 섬유 장은 2~8배, 섬유 폭은 약 10배 정도로 가늘고 짧다. 또한 홍조류 섬유는 이러한 가늘고 짧은 섬유의 형태가 거의 일정하기 때문에 고분자 매트릭스와의 결합에 있어서 비목재 섬유나 목재 섬유보다 큰 비표면적을 가지며 홍조류 섬유 보강 바이오복합재료도 비교적 일정한 기계적 특성을 가지게 된다.⁽⁹⁾

또한 홍조류 섬유의 결정성은 X-선 회절에서의 2θ값은 15.4와 22.5에서 피크를 보이며 이는 결정성 셀룰로오스의 2θ값과 일치하는 것으로 따라서 홍조류섬유의 결정성은 셀룰로오스와 매우 유사하다고 할 수 있다.

홍조류섬유의 열분해 온도는 355.7°C로서 셀룰로오스의 353.8°C 보다 높다. 특히, 홍조류 섬유는 표면특성을 향상시키기 위해 전자빔을 조사한 경우에도 다른 천연섬유에 비해 중합도의 감소가 적고 열분해온도 및 결정성에서도 거의 변화를 보이지 않아 매우 안정한 형태의 섬유임을 알 수 있다.

홍조류섬유가 셀룰로오스 보다 높은 열분해 온도를 가지는 것은 홍조류섬유가 셀룰로오스를 기반으로 하는 목재 및 비

목재 섬유 보강 복합재료 보다 높은 온도에서 성형이 가능하며 열적으로 안정하다는 것을 나타낸다. 홍조류는 그림 3에서 보는 바와 같이 섬유를 둘러싸고 있는 점액질 물질에 의해 311.8°C 부근에서 넓은 열분해 곡선을 보인다.⁽¹⁰⁾

6. 홍조류 섬유 보강 바이오복합재료

해조류 섬유를 보강재로 하는 바이오복합재료는 기존 천연 섬유 보강 바이오복합재료에 비해 상대적으로 우수한 동역학적 특성을 가지며 또한 홍조류 섬유의 열적 안정성이 보다 우수하다. 따라서 바이오복합재료의 제조공정에서 보강재의 열적 안정성에 대한 우려가 상대적으로 낮으며 또한 홍조류 섬유 보강재의 준비과정에서 홍조류 섬유의 건조, 분쇄 및 해리 공정이 동시에 이루어질 수 있는 고온 분쇄 기술을 도입하여 보강재의 분산이 우수한 바이오복합재료를 제조하는 것이 가능하다.⁽¹¹⁾

홍조류 섬유를 보강재로 하고 폴리부틸렌숙시네이트 및 폴리프로필렌을 매트릭스로 한 바이오복합재료를 압축성형으로 제조하고 기계적 특성 및 열기계적 특성을 분석하였다. 홍조류 섬유 보강 바이오복합재료의 동역학적 특성은 섬유의 첨가량이 증가함에 따라 저장탄성률의 증가와 damping 현상의 저감을 가져왔으나 Tg값은 큰 변화를 보이지 않는다.

특히, 폴리부틸렌숙시네이트 바이오복합재료의 경우, 표 2에서 보는 바와 같이 홍조류 섬유의 투입량이 50wt%일 때 -100°C에서의 저장탄성률은 기타 비목재 및 목재섬유 보강 복합재료에 비해 월등히 높은 값을 보여 극저온에서 바이오복합재료의 활용성이 가능함을 제시하고 있다.

표 1. 홍조류 섬유의 길이 및 넓이 비교

	length (mm)	width (μm)
softwood fiber	3~4	30~50
hardwood fiber	1~2	15~30
red algae fiber	0.5~1	2~4

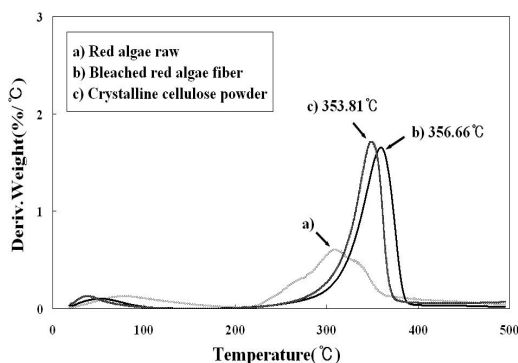


Fig. 3 DTG thermograms showing the thermal stability of red algae raw materials, bleached red algae fiber, and crystalline cellulose powder.

표 2. 홍조류 섬유 함량별 폴리부틸렌숙시네이트 바이오복합재료와 식물성 천연섬유 보강 바이오복합재료의 다양한 온도에서의 저장탄성률

specimen	-100°C (GPa)	0°C (GPa)	25°C (GPa)	100°C (GPa)
PBS original	4,28	1,05	0,86	0,49
Henequen/PBS	4,85	2,73	2,51	1,91
Kenaf/PBS	6,46	4,08	3,77	3,06
Hardwood pulp/PBS	6,26	3,18	2,77	2,02
BRAF/PBS	5,81	2,24	1,92	1,22
BRAF/PBS (60wt%)	7,27	3,38	2,94	2,00

*PBS : Polybutylene succinate

**BRAF : Breached red algae fiber

또한 홍조류 섬유 보강 복합재료의 열팽창특성은 섬유의 첨가량이 증가함에 따라 열팽창계수가 감소하여 우수한 치수 안정성을 나타내었다. 특히, 홍조류 섬유를 60wt% 투입한 복합재료의 열팽창계수는 순수한 매트릭스의 열팽창 계수의 50%로서 홍조류 섬유 보강 복합재료의 온도변화에 대한 치수안정성이 매우 우수함을 확인할 수 있다.

홍조류 섬유 보강 바이오복합재료는 홍조류 섬유의 첨가량이 증가함에 따라 밀도가 증가하며 기계적 특성은 인장강도와 충격강도의 경우 홍조류 섬유 첨가량이 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였다. 이는 섬유의 형태 및 배향성과 섬유-매트릭스 간 이질적 결합을 이유로 들 수 있다. 굴곡특성의 경우 섬유의 첨가량이 증가함에 따라 복합재료의 강직성을 향상시켜 굴곡탄성률이 증가하였다.⁽¹⁰⁾ 또한 고분자매트릭스와의 접착특성을 향상시키기 위해 홍조류 섬유에 전자빔을 조사하여 표면 처리한 경우에도 바이오복합재료의 동역학적 특성이나 열적특성은 큰 변화를 보이지 않았다.⁽⁷⁾

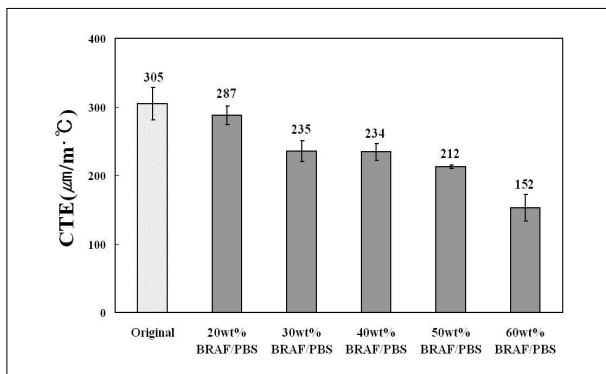


Fig. 4 Coefficient of Thermal Expansion (CTE) for biocomposites reinforced with algae fibers of different contents.

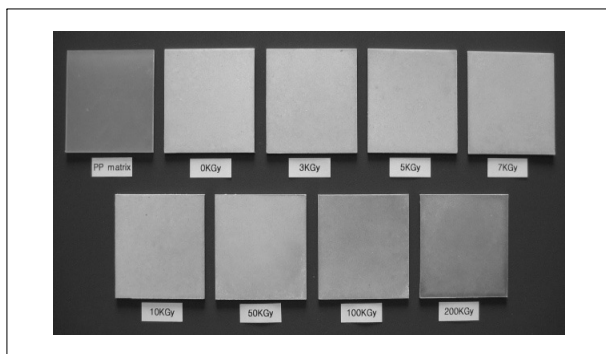


Fig. 5 Biocomposites reinforced with algae fibers irradiated with different doses of electron beam.

7. 결론

홍조류 섬유는 기존의 바이오복합재료에서 식물성계 천연 섬유 보강재를 대체하여 사용할 수 있으며 홍조류 섬유 보강 바이오복합재료는 매우 우수한 특성, 특히 치수안정성을 나타내었다. 이러한 온도 변화에 따른 우수한 치수안정성은 홍조류 섬유 보강 바이오복합재료를 자동차 내·외장재뿐만 아니라 전자제품(휴대폰 케이스 등) 등 다양한 제품에 사용할 수 있는 잠재성을 보인 것으로 판단된다.

References

- [1] 매일경제신문, 2007년 8월 29일자, “국산 해조류 CO₂ 흡수 열대림의 최대5배”.
- [2] S.O. Han, M.H. Han, “천연섬유를 이용한 환경친화성 바이오복합재료 개발현황”, 2002, 화학세계, Vol. 7, pp. 28–33.
- [3] Y.H. Han, S.O. Han, D. Cho, H.I. Kim, 2007, “Kenaf/ Polypropylene Biocomposites: Effects of Electron Beam Irradiation and Alkali Treatment on Kenaf Natural Fibers”, Comp. Interf., Vol. 14, No. 5–6, pp. 559–578.
- [4] A.K. Mohanty, M. Misra, G. Hinrichsen, “Biofibers, Bio-degradable Polymers and Biocomposites: An Overview”, 2000, Macromol. Mater.Eng., Vol. 276/277, pp. 1–24.
- [5] D. Cho, S.G. Lee, W.H. Park, and S.O. Han, “Eco-Friendly Biocomposite Materials Using Biofibers”, 2002, Polym. Sci. Tech., Vol. 13, No. 4, pp. 460–476.
- [6] J. Morton, 7th Conference of Woodfibre-Plastic Composites, 2003.
- [7] S.O. Han, M.W. Lee, Y.B. Seo, “Algae fiber and its biocomposites”, 2007, 233rd American Chemical Society National Meeting & Exposition, March 25–29, Chicago, USA.
- [8] BIOPAL Project: Green algae-based plastic materials
- [9] M.W. Lee, Y.B. Seo, S.O. Han, 2008, “Use of Red Algae Fiber as Reinforcement of Biocomposite”, Journal of Korea TAPPI, Vol. 40, No. 1 (124), pp. 62–67.
- [10] M.W. Lee, S.O. Han, Y.B. Seo, 2008, “Red Algae Fibre/PBS Biocomposites: The Effect of Fibre Content on Their Mechanical and Thermal Properties”, Comp. Sci.Tech, Vol. 68, No. 6, pp. 1266–1272.
- [11] 대한민국 특허 제10-0867424호.

한 성 옥



1983년 이화여자대학교 화학과 이학사
1985년 이화여자대학교 화학과 이학석사
1994년 이화여자대학교 화학과 이학박사

현재 한국에너지기술연구원 나노소재연구센터 책임연구원
(E-mail : sohan@kier.re.kr)