

LiBr 수용액으로 용해시켜 제조한 거대역새 홀로셀룰로오스 용해 및 재생 필름특성

양지욱 · 권구중 · 황교정 · 황원중¹ · 황재현² · 김대영[†]

접수일(2015년 11월 9일), 수정일(2015년 12월 11일), 채택일(2015년 12월 13일)

Dissolution Characteristics and Regenerated *Miscanthus Sinensis* Holocellulose Film Prepared by Dissolving the LiBr Solution

Ji-Wook Yang, Gu-Joong Kwon, Kyo-Jung Hwang, Won-Jung Hwang¹,
Jae-Hyun Hwang² and Dae-Young Kim[†]

Received November 9, 2015; Received in revised form December 11, 2015; Accepted December 13, 2015

ABSTRACT

In this study, dissolution characteristics of 60% LiBr aqueous solution for *Miscanthus sinensis* holocellulose in accordance with heating time and characteristics of regenerated films were analyzed. *Miscanthus sinensis* holocellulose was made by peracetic acid method. During the dissolution of 60% LiBr solution for the holocellulose, the dissolution was started from the tip of the cellulose fiber after about 7 minutes, and proceeded as it swollen like a balloon. A lot of Si was identified by analyzing holocellulose regenerated film through SEM/EDS. Cross section of regenerated film as dissolution time till 40 minutes of dissolution showed multilayered structure and fiber orientation. But after 40 minutes, multilayered structure and fiber orientation was not observed. The crystal structure of the holocellulose was transformed cellulose I into cellulose II. Therefore, dissolution for 20 minutes with 60% LiBr solution in the condition of 190°C hot plate was shown as an optimum condition to manufacture the holocellulose regenerated film.

Keywords: *Miscanthus sinensis*, LiBr, dissolution, holocellulose, film

• 동국대학교 바이오환경과학과(Dept. of Biological and Environmental Science, Dongguk University, Seoul, Korea)

1 국립산림과학원 임산공학부 목재가공과(Dept. of Forest Products, Korea Forest Research Institute, Seoul, 103-712, Korea)

2 동국대학교 식품산업관리학과(Dept. of Food Industrial Management, Dongguk University, Seoul, 130-715, Korea)

† 교신저자(Corresponding Author): E-mail: sbpkim@dongguk.edu

1. 서론

산업의 발달과 인구 증가에 의한 지구온난화, 환경문제, 화석 자원의 고갈 등과 같은 문제가 갈수록 심각해짐에 따라 이를 해결하기 위한 대책으로 지구상에서 풍부하게 존재하며 친환경적이고 재생산이 가능한 바이오매스를 이용한 연구가 진행되고 있다.¹⁾ 우리나라의 경우, 바이오에너지 생산용 원료로 사용할 바이오매스의 대부분을 수입하고 있기 때문에 우리나라 바이오매스 생산 자급력이 매우 낮은 실정이다. 국내에서 공급이 가능한 바이오매스로 벚짚이 대표적이다. 하지만 국제 유가와 곡물 값의 상승 또는 중국 등의 조사료 사용량 증가와 같은 요인에 의해 가격이 상승하고 있어 에너지자원으로 활용이 쉽지 않으며, 국외 바이오매스 자원 수입도 쉽지 않은 실정이다. 이러한 이유로 국내 바이오매스용 원료 작물 개발 및 생산과 자급의 안정성 확보가 시급하다.^{2,3)}

최근 농촌진흥청에서는 바이오에너지용 원료작물로 거대역새를 개발하였다. 거대역새는 비식용작물로 곡물 유가 상승에 영향을 받지 않고, 비목질계 작물이기 때문에 목질계 원료가 가지는 리그닌 함량이 낮은 장점을 가지고 있다.⁴⁾ 또한, 역새는 간척지나 황무지와 같은 비농경지에서 생존가능하고, 연간 생산량이 높으며, 수확시 바이오매스의 수분함량이 낮고 셀룰로오스 함량이 높은 환경친화적인 작물이다. 따라서 바이오에너지 원료로의 활용뿐 아니라 목재자원의 대체 또는 친환경 건축자재 공급면에서 긍정적인 효과가 있을 것으로 기대되고 있다.^{5,6)}

셀룰로오스는 식물세포의 주성분으로 지구상에서 가장 많이 생산되는 바이오매스 자원이다. 글루코오스의 β -1,4 결합 구조로 이루어진 장쇄 선형 고분자이며, 섬유, 펄프, 의류, 식품첨가물, 액정 등 다양한 산업에서 이용되고 있어 다양한 고부가 가치 산업의 활용에 많은 관심을 받고 있다. 그러나 분자내·분자간의 수소결합으로 이루어진 강한 결정구조이기 때문에 물이나 유기용매를 이용한 용해가 쉽지 않아 가공 및 활용이 쉽지 않은 단점이 있다.⁷⁾ 이런 문제를 해결하기 위해 NMMO(N-methylmorpholine-N-oxide), LiCl/DMAc(N,N-dimethyl acetamide), NaOH/urea solution, DMSO/TBAF(dimethyl sulfoxide/tetrabutyl ammonium fluoride), 이온성 액체 등 다양한 셀룰로오스 용제들이 개발되어 오고 있다. 최근에 LiBr 수용

액을 이용하여 셀룰로오스를 용해 및 재생하여 재생셀룰로오스를 제조한 연구에서는 고온에서 용해된 셀룰로오스를 냉각시키면 즉시 재생되고, 수세로 간단히 용매를 제거할 수 있다고 밝혀 새로운 셀룰로오스 용제로써 다양한 활용이 기대되고 있다.⁸⁾

본 연구는 거대역새를 탈리그닌 처리하여 제조한 홀로셀룰로오스를 이용하여 LiBr 수용액과 혼합한 상태에서 용해 시간을 달리하여 제조한 재생 필름에 대한 특성을 검토하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

본 연구에서는 전라북도 익산시 용안면 금강 용안지역 용머리권역 생태하천에서 생육한 거대역새(*Miscanthus sinensis* var. *purpurascens*)를 분말로 제조하여 30-60 mesh 사이의 것을 이용하였다. 거대역새는 과초산법에 의한 탈리그닌 처리로 홀로셀룰로오스를 제조하였다. 탈리그닌 처리는 과산화수소와 아세트산을 1:1 비율로 제조한 용액에 80℃의 조건에서 6시간 동안 반응시킨 후 수세하고 동결건조하여 공시시료로 이용하였다.

2.2. 홀로셀룰로오스의 용해

60% LiBr 수용액을 제조하여 거대역새 홀로셀룰로오스를 용해하였다. 먼저, 190℃에 설정된 hot plate(HSD 150-26P, Misung Scientific Co., Korea)에서 LiBr 수용액에 원료를 첨가하여 교반을 실시하였다. 이때 원료의 농도는 전체 중량 40 g을 기준으로 질량비 1 wt%의 조건에서 300 rpm으로 교반하였다. 용해시간은 20, 40, 60, 80, 100분간 실시하였다. 본 연구에서 hot plate의 온도를 190℃로 설정한 이유는 수용액을 적정 온도를 빠른 시간 내에 도달시키고, 과열에 의한 위험요소를 최소화하기 위함이다.

2.3 용해된 홀로셀룰로오스의 재생 및 건조

LiBr 수용액으로 거대역새 홀로셀룰로오스를 용해한 용액을 90℃로 예열한 유리틀에 부은 후, 상온까지 냉각시켜 재생하였다. 재생된 하이드로겔은 24시간 동안 흐르는 물에 수세하였다. 그 후 두 개의 유리틀 사이에 하

이드로겔을 두고, 2.5 kg의 추를 유리를 위에 얹어 30분 동안 압착을 가한 후, 건조 시 발생할 수 있는 수축을 사전에 방지하고자 클립으로 유리를 전체를 고정시킨 상태에서 $105 \pm 1^\circ\text{C}$ 의 조건으로 24시간 동안 열풍 건조하여 재생셀룰로오스 필름을 제조하였다.

2.4 재생필름에 대한 특성 분석

2.4.1 화학적 성분 분석

탈리그닌 처리 후 원료에 대한 홀로셀룰로오스, 리그닌(TAPPI T222 om-88 method), 회분(TAPPI T21 om-85 method)함량을 비교, 분석하였다. 본 실험은 3회 반복 실시하였으며, 평균값을 계산하여 제시하였다.

2.4.2 광학현미경을 이용한 용해과정 관찰

설정된 온도에서 셀룰로오스가 가열시간에 따라 용해되는 과정을 광학현미경(CX41RF, Olympus, Japan)과 Dixi excope image software을 이용하여 관찰하였다. 용해 시간 17분 동안 일정시간마다 스포이드로 일정량을 채취하여 셀룰로오스의 용해과정을 관찰하였다.

2.4.3 EDS(energy dispersive X-ray spectroscopy) 분석

제조된 거대역새 홀로셀룰로오스 재생필름을 EDS(X Flash Detector 410-M, Bruker, Germany)을 이용하여 성분을 분석하였다.

2.4.4 SEM을 이용한 재생필름의 단면 분석

제조된 재생필름의 단면에 대한 미세구조를 관찰하기 위하여 주사전자현미경(scanning electron microscope, EM-30 MiniSEM, COXEM, Korea)을 이용하였다. 필름의 단면은 인위적으로 할단시켜 절단된 면을 관찰하였다. 시료의 관찰을 위해 코팅기(KIC-IA, COXEM, Korea)을 이용하여 Au 코팅을 실시하였다.

2.4.5 FT-IR(fourier transform infrared spectroscopy) 분석

60% LiBr 수용액을 이용하여 용해하여 제조된 재생필름에 대한 화학 구조적 특성을 검토하기 위해 FT-IR(Vertex70, Bruker Optics, Germany)을 이용하여 분석하였다. 측정방법은 ATR(attenuated total

reflection)법으로 실시하였고, 측정 범위는 $600\text{--}4,000\text{ cm}^{-1}$ 로 설정하였다.

2.4.6 X선 회절 분석

시료는 X선회절장치(D/MAX 2100, Rigaku Corporation, Japan)을 이용하여 분석하였다. X선은 Ni filter로 단색화된 CuK α 선을 사용하였으며, 조건은 40 kV, 40 mA였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 거대역새의 화학적 성분

Table 1은 원료를 과초산법으로 6시간 처리한 후 리그닌, 홀로셀룰로오스, 회분의 함량을 측정한 결과를 나타낸 것이다. 과산화법에 의한 탈리그닌 처리 후 리그닌의 함량은 감소하였고, 홀로셀룰로오스의 함량은 증가하였다. 회분함량도 다소 감소하였지만, 많은 양이 존재하고 있는 것을 알 수 있었다. 거대역새가 간척지에서 생육하였기 때문에 생육환경에 의해 회분함량이 많은 것으로 생각된다.

Table 1. Chemical composition of delignification sample

Delignification (hour)	Lignin	Holocellulose	Ash
0	23.92 \pm 0.09	55.36 \pm 1.56	20.72 \pm 0.47
6	10.27 \pm 1.40	71.67 \pm 1.56	18.06 \pm 0.80

3.2 거대역새 홀로셀룰로오스의 용해 과정 관찰

Fig. 1는 60% LiBr 수용액에 거대역새 홀로셀룰로오스를 혼합한 수용액을 190 $^\circ\text{C}$ 의 hot plate에서 올려두고 17분간의 용해과정을 관찰한 사진이다. 본 연구는 육안으로 설정온도에서 17분간 교반으로 충분히 용해된 것을 확인하여 이 시간 동안의 용해과정을 관찰하였다. 원료와 60% LiBr 수용액의 혼합액은 용해시작 후 7분 후부터 섬유 끝부분에서 용해되는 것이 관찰되었다(Fig. 1C). 9분부터는 세포벽 안쪽부터 용해가 일어나는 것이 관찰되었고(Fig. 1D), 13분부터는 세포가 풍선처럼 부풀어지는 것이 관찰되었다(Fig. 1F). 17분에서는 부풀어지고 있는 세포벽과 용해되는 세포가 관찰되었다(Fig.

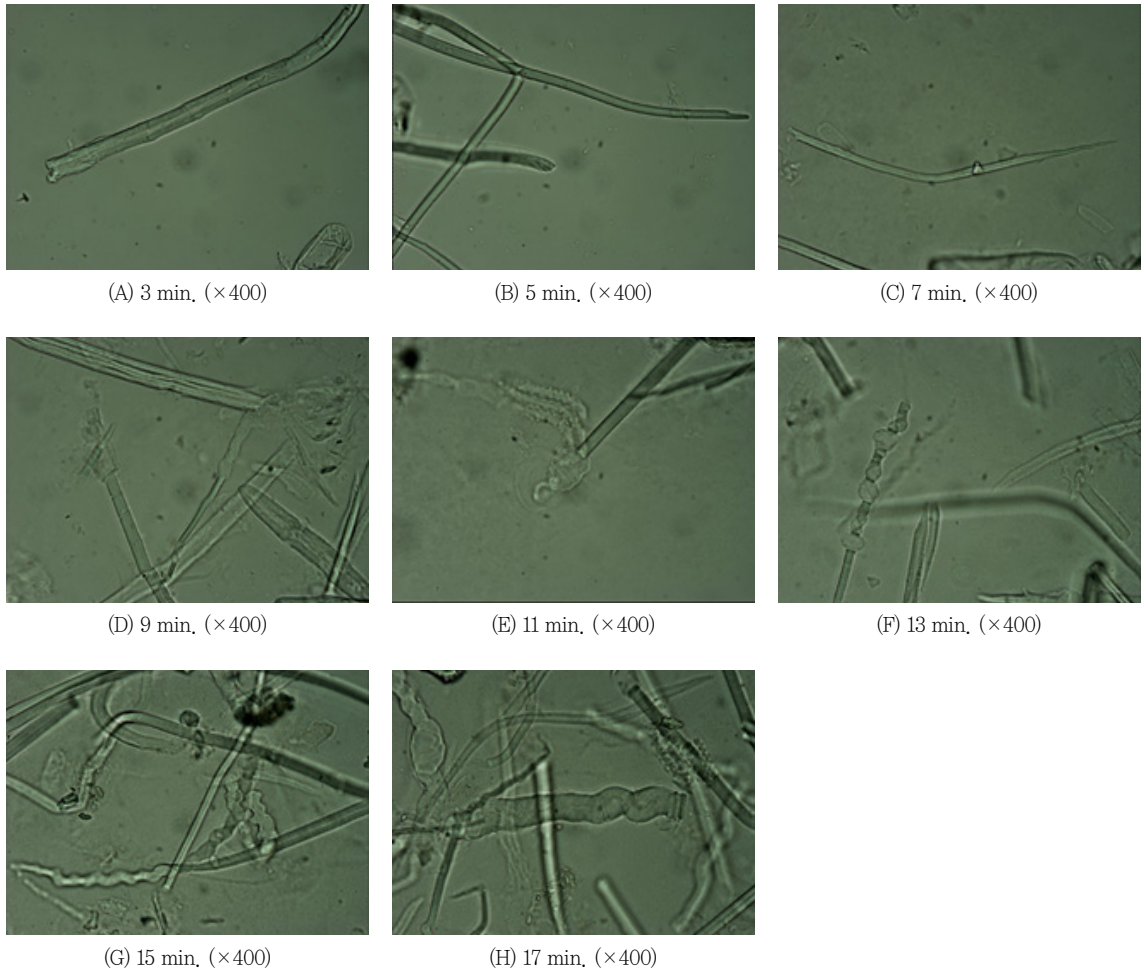


Fig. 1. Optical micrographs of holocellulose dissolved in 60% LiBr solution at different time.

1H). 따라서 60% LiBr 수용액을 이용한 홀로셀룰로오스의 용해는 섬유 안쪽부터 용해가 진행되며 가열시간이 증가함에 따라 풍선처럼 부풀려져 용해되는 것을 생각된다. 본 실험은 용해된 시료들을 일정 시간마다 채취하는 과정에 있어서 실제 용해시간과는 약간의 차이가 나타날 것으로 판단된다.

3.3 EDS 성분 분석

일반적으로 역새는 목질계 바이오매스와 비교했을 때 10-20배 정도 높은 무기성분을 함유하고 있다.⁹⁾ 재생필름에 대한 SEM/EDS를 통한 원소분석으로 재생필름에서 규소(Si)성분이 검출되었다(Fig. 2). 따라서 재생 필름에서 불순물들은 거대역새에 존재하고 있는 무기물인 것으로 판단된다.

3.4 재생필름의 단면 관찰

Fig. 3는 60% LiBr 수용액으로 거대역새 홀로셀룰로오스를 100분간 용해시킨 과정에서 20분 간격으로 각각 용해시킨 용액으로 제조한 재생필름들의 단면을 주사전 자현미경으로 관찰한 사진이다. 용해시간에 따른 필름의 단면은 대부분 용해시간과 관계없이 필름들은 굴곡진 형태로 되어 있는 것이 관찰되었다. 이것은 재생필름 제조 시 포함된 무기물의 영향 때문인 것으로 생각된다. 용해 시간 40분까지는 재생필름이 다층구조로 이루어져 있지만 그 이후부터는 층간경계도 없고, 배향이 없는 것으로 관찰되었다.

3.5 재생필름의 FT-IR 분석

Figs. 4와 5는 LiBr 수용액에 용해시켜 각 시간별로 재

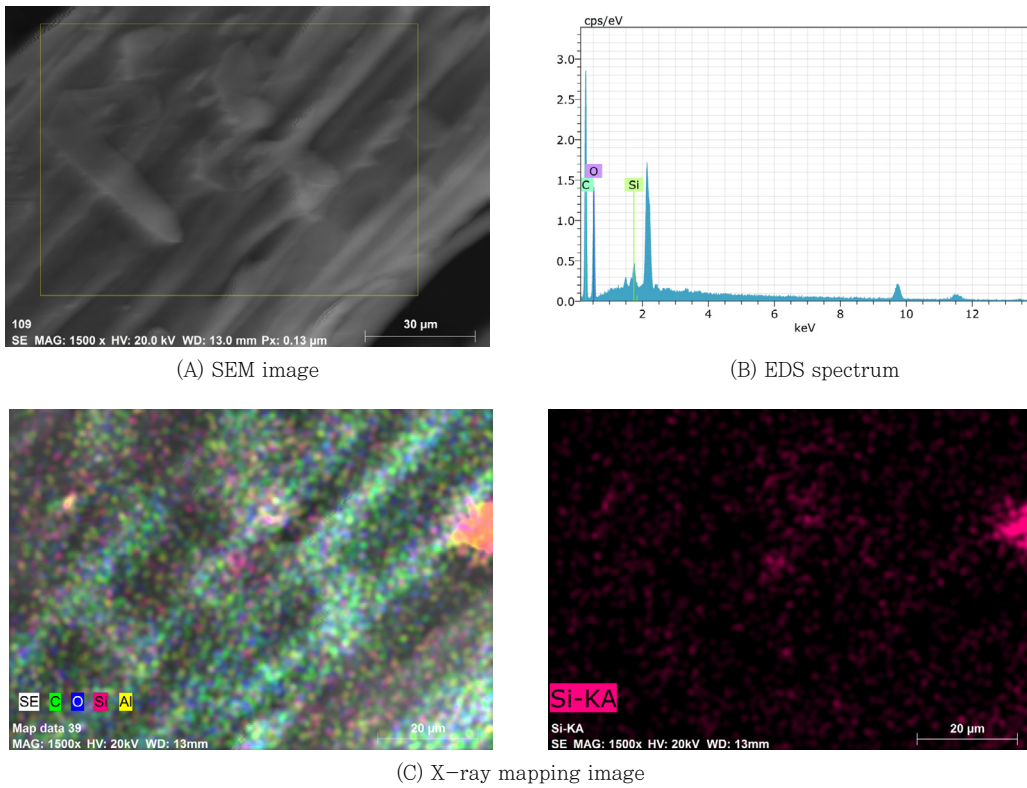


Fig. 2. Scanning electron image and energy dispersive x-ray spectra of regenerated film.

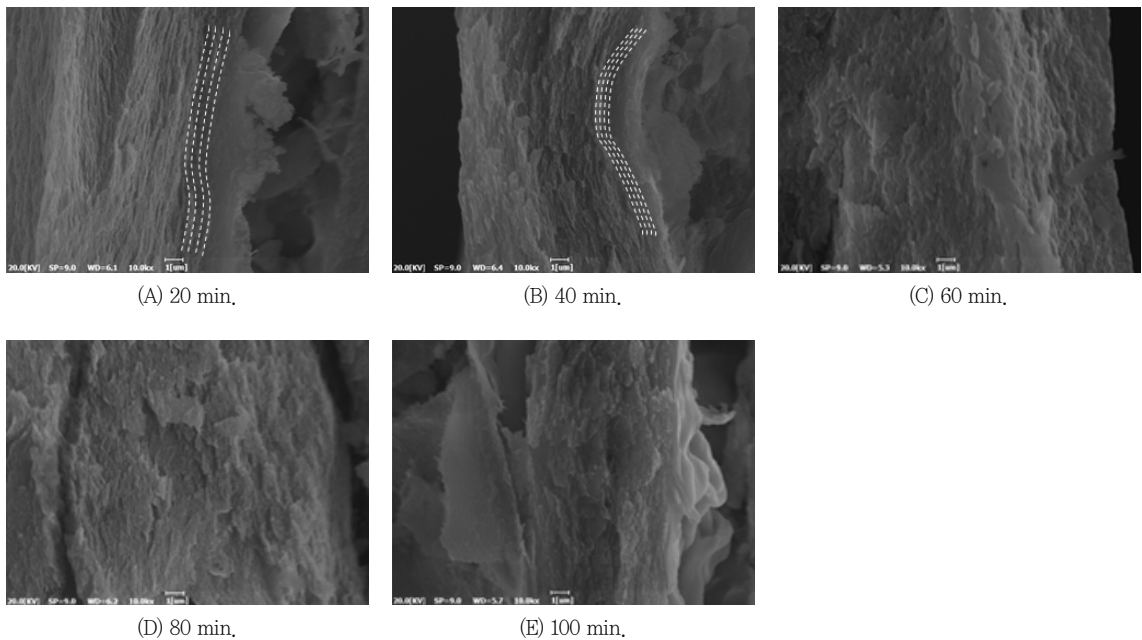


Fig. 3. SEM photographs of the cross section of the regenerated cellulose films prepared from 60% LiBr solution.

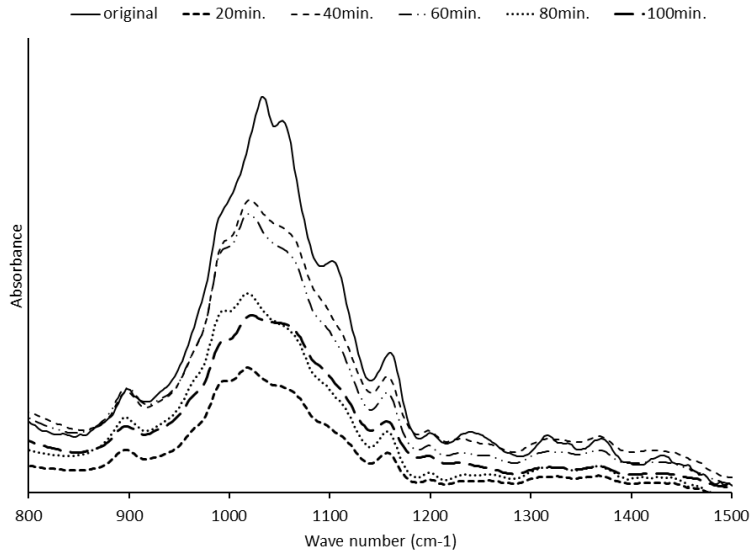


Fig. 4. FT-IR spectra of regenerated films with wavenumber range of 800–1,500 cm^{-1} .

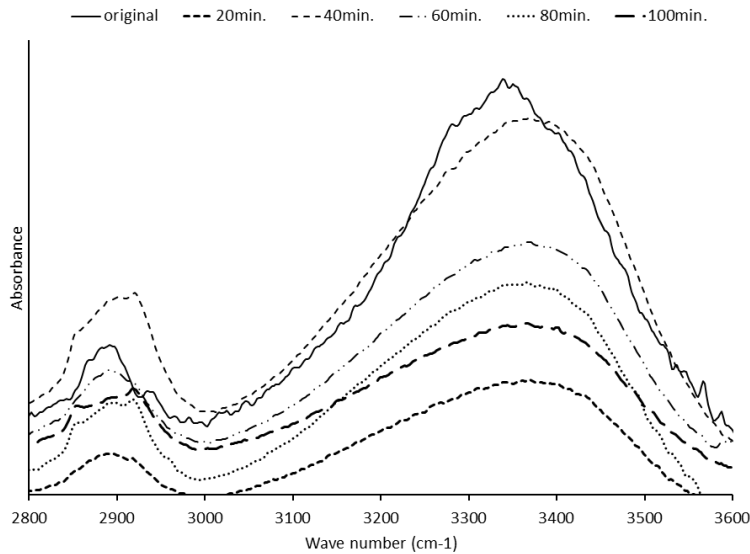


Fig. 5. FT-IR spectra of regenerated films with wavenumber range of 2,800–3,600 cm^{-1} .

생한 필름들에 대한 FT-IR 분석결과를 나타낸 것으로 800–1,500 cm^{-1} (Fig. 4), 2,800–3,600 cm^{-1} (Fig. 5)의 영역으로 구분하여 분석하였다. 거대역새 홀로셀룰로오스에서 나타난 895 cm^{-1} 의 피크가 재생필름에서는 898 cm^{-1} 에서 나타났다. 이것은 glycosidic C-H 변형에 의해 나타나는 셀룰로오스에서 glucose와 glucose사이에 β -glycoside 결합의 특징으로 용해와 재생과정에서 이동되어 나타난 것으로 생각된다.¹⁰⁾ 거대역새 홀로셀룰로

오스에서 나타난 1,035 cm^{-1} , 1,054 cm^{-1} , 1,103 cm^{-1} 의 CO, C-C, C-H에 기인하는 피크는 재생필름에서는 사라지고, 992 cm^{-1} , 1,016 cm^{-1} 에서 새로운 피크가 나타났다. 이는 거대역새 홀로셀룰로오스가 LiBr 수용액에 의한 용해과정 중에 셀룰로오스 분자 방향에 변화가 일어난 것이 원인인 것으로 판단된다.¹¹⁾ 또한, C-H에 기인하는 2,868 cm^{-1} 와 2,900 cm^{-1} 의 피크는 필름에서 2,850 cm^{-1} 와 2,920 cm^{-1} 의 피크로의 이동이 나타났

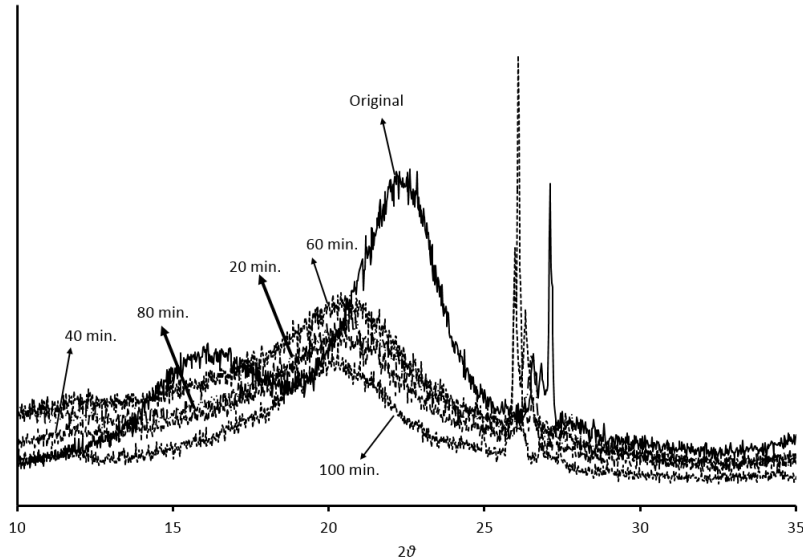


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of regeneration films made from cellulose.

다. 이것은 재생과정에서 β-1,4-D-glycoside 결합의 재배열에 의해 변화된 결합각도에 의한 것으로 보인다. 3,338 cm⁻¹에서 나타난 피크가 재생필름에서는 3,386 cm⁻¹로 이동하는 것으로 나타났다. 이것은 셀룰로오스 I의 결정이 평행구조로 이루어진 상태에서 60% LiBr 수용액에 의해 용해·재생되면서 셀룰로오스 II의 구조로 변환되면서 이루어지는 수산기간의 분자간, 분자내 수소결합의 변화에 의한 것으로 생각된다. 따라서 거대역새 홀로셀룰로오스가 60% LiBr 수용액으로 용해 및 재생 과정에서 셀룰로오스 I의 결정구조가 재생셀룰로오스 II의 결정구조로 변환되는 것으로 판단된다.

3.6 재생필름의 X선 회절 분석

Fig. 6은 거대역새 홀로셀룰로오스와 60% LiBr 수용액을 이용하여 용해시간을 달리하여 제조한 재생필름의 X선 회절 결과이다. 거대역새 홀로셀룰로오스는 14.6°, 16.7°와 22.7°에 셀룰로오스 I의 피크 형태(Fig. 6, original)가 나타났다. 그러나 이 피크들은 용해·재생 후 없어지고 20.2°와 22°에 넓은 피크가 관찰되었다(Fig. 7, 20-100 min.). 이것은 60% LiBr 수용액에 의해 셀룰로오스 I의 강한 결정구조가 용해되는 과정에서 분해되고 다른 구조로 결합되었기 때문에 판단된다. 또한, Fig. 7에서 20분, 40분, 80분 동안 용해하여 재생한 필름들의 피크는 용해과정에서 비슷한 결정

구조의 변화를 보여주고 있어 피크들이 다소 중복되어 나타났다. Yang 등⁸⁾은 60% 수용액을 이용하여 천연 셀룰로오스를 용해·재생시킨 필름에서도 본 연구와 유사한 피크에서 결정성이 약한 셀룰로오스 II의 구조를 확인하였다. 따라서 거대역새 홀로셀룰로오스의 셀룰로오스 I의 결정구조가 60% LiBr 수용액에 의해 셀룰로오스 II로 변환된 것을 확인하였다. 또한 27° 부근에 나타난 피크들은 거대역새에 존재하는 무기물에 의한 것으로 생각된다.

4. 결론

본 연구는 거대역새 홀로셀룰로오스를 60% LiBr 수용액으로 hot plate에 설정된 온도에서 용해되는 과정을 분석하였고, 용해시간을 달리하여 제조한 재생필름의 특성을 검토하였다. 탈리그닌 처리에 따른 거대역새의 화학 조성분 분석으로 탈리그닌 처리로 리그닌이 감소하고, 홀로셀룰로오스 함량이 증가되었지만, 다량의 무기물이 존재하고 있는 것을 확인되었다. 60% LiBr 수용액에 의한 거대역새 홀로셀룰로오스는 처음에 교반에 의한 해리가 일어나고 7분 전후부터 섬유 끝 부분부터 용해가 시작되고, 시간이 지남에 따라 세포 안쪽으로 용해가 진행되어 점차 섬유가 풍선처럼 부풀면서 용해되는 것

을 관찰되었다. SEM/EDS를 통해 필름 표면에 있는 불순물은 거대역새에 존재하고 있는 무기물인 것으로 판단되었다. 재생필름의 단면을 통한 구조를 분석한 결과, 40분까지 용해시켜 제조한 재생필름은 다층구조와 섬유 배향성이 있는 것을 확인할 수 있었으나, 이후 제조된 재생필름은 층간경계와 배향이 없는 구조로 관찰되었다. FT-IR과 X선 회절 분석으로 거대역새 홀로셀룰로오스의 셀룰로오스 I의 결정구조가 결정성이 약한 재생 셀룰로오스 II의 결정구조로 변환되는 것을 확인하였다. 따라서 거대역새 홀로셀룰로오스로 60% LiBr 수용액을 이용하여 hot plate를 190℃의 조건에서 20분 동안 용해하는 것이 재생필름을 제조하는 적정 조건으로 판단된다. 또한, 거대역새를 바이오에너지 및 소재로 활용하기 위해서는 거대역새 내에 존재하는 다량의 무기물을 제거할 수 있는 방안을 마련해야 할 것으로 사료된다.

사 사

본 연구는 농림축산식품부 수출전략기술사업(No. 112152-03-3)에 의해 이루어진 것입니다.

Literature Cited

1. Ray, S. S. and Bousmina, M., Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials world, *Progress in Materials Science* 50(8):962-1079 (2005).
2. Park, Y. K., Jeon, J. K., Kim, S. D., and Kim, J. S., Bio-oil from rice straw by pyrolysis using fluidized bed and char removal system, *Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.* 49(2):801 (2004).
3. Lee, J. J., Production of fuels from an agricultural by-product biomass, *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society* 18(1):85-94 (2007).
4. Kang, K., Hong, S. G., Ji, K. J., Choi, J. Y., Lee, H. H., Kim, H. J., and Park, S. J., Monitoring biota in giant *Miscanthus* fields, *Journal of the Korean Society of Agricultural Engineers* 56(1):89-99 (2014).
5. Moon, Y. H., Koo, B. C., Choi, Y. H., Ahn, S. H., Bark, S. T., Cha, Y. L., An, G. H., Kim, J. K., and Suh, S. J., Development of "Miscanthus" the promising bioenergy crop, *Korean Journal of Weed Science* 30(4):330-339 (2010).
6. Miguez, F. E., Villamil, M. B., Long, S. P., and Bollero, G. A., Meta-analysis of the effects of management factors on *Miscanthus giganteus* growth and biomass production, *Agricultural and Forest Meteorology* 148(8-9):1280-1292 (2008).
7. Sen, S., Martin, J. D., and Argyropoulos, D. S., Review of cellulose non-derivatizing solvent interactions with emphasis on activity in inorganic molten salt hydrates, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 1(8):858-870 (2013).
8. Yang, Y. J., Shin, J. M., Kang, T. H., Kimura, S., Wada, M., and Kim, U. J., Cellulose dissolution in aqueous lithium bromide solutions, *Cellulose* 21:1175-1181 (2014).
9. Kim, J. Y., Oh, S. Y., Hwang, H. W., Moon, Y. H., and Choi, J. W., Evaluation of primary thermal degradation feature of *M. sacchariflorus* after removing inorganic compounds using distilled water, *J. Korean Wood Sci. & Tech.* 41(4):276-286 (2013).
10. Jung, Y. J., An, B. J., Hwang, D. Y., Kim, H. D., Park, S. M., Cho, H., and Kim, H. S., Preparation and properties of regenerated cellulosic biomaterial made from *Styela clava* tunics, *Biomaterials Research* 12(2):71-76 (2008).
11. Muhammad, N., Man, Z., Khalil, M. A. B., Tan, I. M., and Maitra, S., Studies on the thermal degradation behavior of ionic liquid regenerated cellulose, *Waste Biomass Valor*

- 1:315-321 (2010).
12. Taeger, E., Franz, H., and Mertel, H., Problems of carbon disulphide free deformation of cellulose to cellulose textile threads by means of N-methylmorpholine-N-oxide, formulas, fibrous materials (Probleme der schwefelkohlenstofffreien verformung von zellulose zu textilen zellulosefäden mittels N-methylmorpholin-N-oxids, formeln, faserstoffe), *Fertigware* 4:14-22 (1985).
 13. Buijtenhuijs, F. A., Abbas, M., and Witteveen, A. J., The degradation and stabilization of cellulose dissolved in N-methylmorpholine-N-oxide (NMMO), *Papier* 40:615-619 (1986).
 14. Lang, H., Laskowski, I., Lukanoff, B., Schleicher, H., Mertel, H., Franz, H., and Taeger, E., Study of solutions of cellulose in N-methylmorpholine N-oxide (MMNO), *Cellulose Chemistry and Technology* 20(3):289-301 (1986).