

이온성액체를 이용한 셀룰로오스 용해 및 활용 기술

한국과학기술연구원 청정에너지연구센터

이현주, 김창수

1. 서론

셀룰로오스(cellulose)는 리그닌(lignin)과 함께 식물 세포벽의 주요 구성 성분을 이루고 있는 물질로 매년 10^{11} - 10^{12} ton 씩 지구 식물들에 의해 만들어진다. 면화(cotton)에서는 비교적 순수한 형태로 존재하지만 대부분 리그닌과 결합한 리그노셀룰로오스(lignocellulose)로 존재하거나 헤미셀룰로오스(hemicellulose)와 함께 존재한다. 고분자 원료로서의 셀룰로오스는 오래전부터 면이나 아마(flax) 그리고 종지와 같은 형태로 인류에 의해 이용되어져 왔고 현재에도 그 화학적 형태를 변형시켜 섬유나 막(membrane), 필름(film), 페인트 그리고 그 외 산업용 혹은 가정용 분야의 다양한 제품에 사용되고 있다.

셀룰로오스는 글루코오스(glucose)가 수소결합을 통해 초분자구조(supramolecular structure)를 형성하고 있기 때문에 일반적인 유기용매나 물에 전혀 용해되지 않는다. 셀룰로오스에 관한 연구는 19세기 중반부터 시작되었고 20세기 초 '비스코스(viscose)'가 개발되어 레이온(rayon)과 셀로판(cellophane)의 원료로 사용되면서 대규모로 상업화된다. 그러나 국내 원진 레이온 사건으로 알려져 있듯이 유독한 이황화탄소(carbon disulfide)를 원료로 사용하는 등 환경오염 문제로 인하여 현재 많은 관련 회사가 비스코스 공정을 포기한 상태이다.

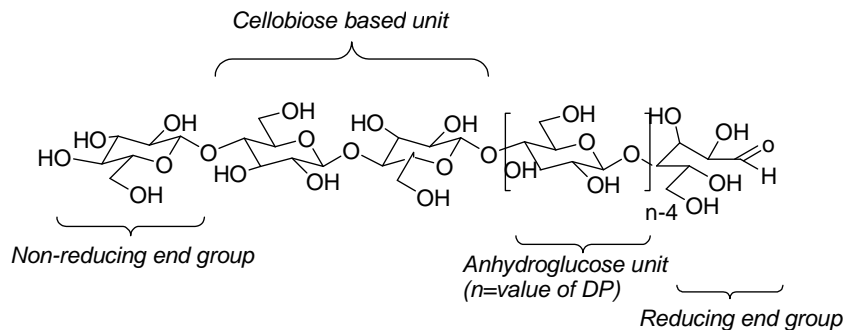


그림 1. 셀룰로오스의 구조

최근 개발된 용매로는 디메틸아세트아미드/염화리튬 용매계, 염화아연 수용액 용

매계 등이 개발되었으며, 특히 엔-메틸모폴린 엔-옥시드/물 (NMMO/H₂O) 용매계에 대하여 많은 연구가 이루어지고 있다. 국내에서도 KIST와 한일합섬의 공동연구로 펄프를 NMMO/H₂O 용매에 직접 용해시켜 제조되는 리오셀 (Lyocell) 섬유를 생산하는 기술개발에 성공하였다. KIST-한일합섬이 상용화한 NMMO 공정은 유독성 화학물질(이황화탄소)을 용매로 사용하는 기존의 비스코스 레이온 공정에 비해 제조 공정이 간단하며 외국에서 사용하는 슬러리 농축법과는 달리, 펄프를 용매에 직접 녹이는 직접용해법을 사용하고 용매를 회수한 신공법이다. 그러나 NMMO/H₂O를 사용하는 경우 고온추출, 셀룰로오스의 변질, NMMO의 가연성 및 폭발성 그리고 높은 용매가격 등의 단점이 있어 보다 환경친화적인 용매의 개발이 필요한 실정이다.

2. 이온성액체를 이용한 셀룰로오스의 용해

이온성액체는 유기양이온과 음이온으로 구성되어 있으면서 100°C 이하에서 액체로 존재하는 염으로 열적-화학적 안정성, 비가연성, 극히 낮은 휘발성 등의 성질을 갖고 있어 촉매, 전해질, 분리매체, 용매 등에 대한 활용연구가 약 10 여년 전부터 전 세계적으로 폭발적으로 진행되고 있다. 특히 유기, 무기물에 대한 탁월한 용해력으로 인해 기존의 휘발성 유기화합물 (VOC)과 구별하여 ‘청정 용매’로 불리우고 있다.

미국 알라바마대학 Robin D. Rogers 교수팀은 2002년 이미다졸륨계 이온성액체를 사용하여 난용성 물질인 셀룰로오스를 용해시킨 후 재생하는 연구 내용을 JACS (2002) 및 Chem. Commun. (2005)에 발표하였다. 이로 인하여 Rogers 교수는 2005년 US Presidential Green Chemistry Challenge Awards를 수상하였고 관련 기술은 독일 BASF 社로 이전되었다. Rogers 교수팀이 발표한 일련의 특허 및 논문에서는 셀룰로오스에 대해 가장 우수한 용해력을 갖는 이온성액체로 1-부틸-3-메틸이미다졸늄클로라이드 (1-butyl-3-methylimidazolium chloride; BMIM chloride)를 꼽고 있는데 약 25 wt%까지 셀룰로오스를 녹일 수 있고 그 때 음이온의 종류가 셀룰로오스에 대한 용해도에 큰 영향을 미친다고 한다. 즉 할라이드계 (Cl⁻, Br⁻) 혹은 유사할라이드계 (SCN⁻, N(CN)₂⁻) 의 경우 5 - 25 wt% 까지 셀룰로오스를 녹일 수 있지만 BF₄⁻, PF₆⁻와 같은 비배위성 음이온의 경우에 전혀 용해도를 갖지 않는 것으로 알려졌다. 이온성액체에 녹인 후 재생한 셀룰로오스는 SEM 사진 측정 결과

재생 전 후의 형태가 많이 변형되었으나 고분자 사슬의 길이나 분산도 (polydispersity)는 크게 변하지 않은 것으로 나타났다.

중국 The Chinese Academy of Science의 J. Zhang 박사팀은 이중 결합을 갖고 있는 이온성액체인 1-알릴-3-메틸이미다졸륨 클로라이드 (AMIM chloride)를 합성 하였고, AMIM chloride를 이용한 셀룰로오스의 균일계 아세틸레이션 반응에 대한 연구를 수행하였다. AMIM chloride은 BMIM chloride와 비교하여 낮은 용융점 (17°C)을 갖고 있고 따라서 그 점도도 상대적으로 낮아 셀룰로오스를 녹이는 시간을 크게 단축시킬 수 있는 장점이 있다고 한다. 발표논문에 의하면 AMIM chloride 은 100°C에서 전처리 없이 5wt%의 셀룰로오스를 15분 안에 용해할 수 있으며, 셀룰로오스의 변질도 발견되지 않았다.

최근 인하대학교에서 열린 ‘Current status of Ionic liquids Techology’ 심포지움에서 BASF의 E. Uerdingen 박사는 이온성액체를 이용한 셀룰로오스 용해기술에 대해 소개했는데 그는 기존의 클로라이드 음이온 이온성액체에 비하여 아세테이트 음이온 이온성액체가 여러 가지로 우수한 성질을 보여준다고 발표하였다 (표 1 참조).

이온성액체에 용해시킨 셀룰로오스는 용액에 물이나 에탄올, 아세톤 등의 용매를 첨가하는 방식으로 회수할 수 있다. 이온성액체 내에 존재하는 물은 셀룰로오스 용해에 큰 영향을 미쳐서 용액에 약 1wt% 이상의 물을 첨가하는 경우 이온성액체는 셀룰로오스에 대한 용해 능력을 완전히 잃어버리는 것으로 나타났다. 이밖에도 evaporation, ionic exchange, pervaporation, reverse osmosis 등의 방법이 이온성액체의 재활용에 이용될 수 있다.

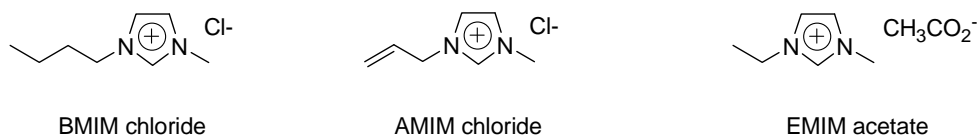


그림 2. 셀룰로오스 용해에 효과적인 이온성액체의 구조.

표 1. BMIM chloride와 EMIM acetate의 물성 비교

	BMIM chloride	EMIM acetate
Cellulose concentration in solution	~ 20wt%	>20wt%
Acute oral toxicity	LD ₅₀ ~300mg/kg Toxic	LD ₅₀ ~2000mg/kg Non-harmful
Melting point	70°C	<-20°C
Corrosivity	Strong	Very little
Viscosity at 80°C	147mPa*s	10mPa*s

3. 이온성액체 내에서 셀룰로오스 유도체 합성

셀룰로오스의 히드록시 그룹(-OH)을 변형시켜 유도체를 제조하는 일은 셀룰로오스 연구의 중요한 연구 분야이고 대부분의 상용 공정이 비균일계로 진행되고 있다. 그러나 용매를 이용한 균일계 반응을 이용한다면 좀 더 새로운 작용기를 도입하거나 그 치환 정도 (Degree of substitution, DS)을 조절할 수 있어 이온성액체와 같은 용매를 사용한 균일계 유도체 합성 연구도 활발하게 진행되고 있다.

중국 Zhang 그룹에서는 AMIM chloride를 용매로 하여 무촉매 조건에서 셀룰로오스 아세테이트를 합성하는 연구를 수행하였는데, 반응시간 및 무수아세트산의 양을 변화시켜 DS를 조절할 수 있다고 발표하였다. 그리고 영국 Leicester 대학의 Abbott 교수팀은 choline chloride-zinc chloride로 이루어진 이온성액체를 이용하여 4차 암모늄 그룹을 갖는 셀룰로오스를 합성하고 암모늄 그룹의 도입으로 인하여 새로운 셀룰로오스 화합물의 표면의 친수성이 크게 증가된다고 보고하고 있다.

독일 Friedrich Schiller Univ. of Jena의 Heinze 교수팀은 이미다졸륨계 양이온과 할라이드 음이온으로 이루어진 이온성액체를 이용하여 온화한 반응 조건과 짧은 반응시간 내에 셀룰로오스의 아세틸레이션(acetylation)과 카바닐레이션(carbonylation) 반응을 수행하였고 생성된 화합물과 반응 전 셀룰로오스의 고분자체인 길이를 비교했을 때 큰 변화가 없었다고 발표하였다.

4. 그 외 바이오 물질의 용해

2002년 호주 Monashi 대학의 Forsyth 교수팀은 디시안아마이드 (dicyanamide, $N(CN)_2^-$) 음이온을 갖는 이온성액체가 탄수화물 용해에 효과적이라는 사실을 발표하였고 그 후 Liu 등도 글루코오스와 녹말 등에 대한 용해 연구를 수행하였다. 동물에서 얻어지는 고분자 화합물인 견(silk)이나 모(wool)에 대한 이온성액체의 용해도도 미국과 중국의 과학자들에 의해 연구 되었는데 모두 클로라이드 음이온을 갖는 이온성액체를 사용한 특징을 갖고 있다.

5. 땃음말

셀룰로오스는 지구상에 가장 풍부한 천연자원 중 하나이고 사용 후 폐기하는 경우에도 인간 및 자연에 대한 독성이 없는 물질이다. 따라서 셀룰로오스를 추출하고 가공하는 과정이 이온성액체를 이용한 환경친화적인 공정으로 바뀌고 그 용도개발이 더 폭넓게 이루어진다면 현재 석유 기반의 고분자 화합물에 대한 대체품으로 충분히 자리 잡을 수 있을 것이다. 더불어 셀룰로오스를 원료로 한 바이오 에탄올 및 바이오 부탄올은 차세대 친환경 연료로 전 세계적으로 활발한 연구가 진행되고 있고 이 분야 역시 이온성액체를 사용하였을 때 기존의 방법에 비하여 상당히 가능성 있는 결과를 보여주는 자료가 발표되고 있다. 아직은 국내에서 셀룰로오스를 포함한 바이오 매스 활용 기술에 대한 관심이 크지 않지만 최근 한국과학기술연구원과 생산기술연구원에서 관련연구를 시작하였으므로 향후 수 년 내에 이온성액체 및 셀룰로오스 응용기술과 관련된 획기적인 연구결과가 나오길 기대한다.

References

1. D. Klemm, B. Philipp, T. Heinze, U. Heinze, U. Wagenknecht, Comprehensive Cellulose Chemistry, WILEY_VCH Verlag GmbH, Weinheim, 1998.
2. R. P. Swatloski, S.K. Spear, J. D. Holbrey, R. D. Rogers, JACS 124, 4974 (2002).
3. H. Zhang, J. Wu, J. Zhang, J. He, Macromolecules 38, 8272 (2005).
4. A. P. Abbott, T. J. Bell, S. Handa, B. Stoddart, Green Chem., 8, 784 (2006).
5. S. Barthel, T. Heinze, Green Chem., 8, 301 (2006).
6. S. Zhu, Y. Wu, Q. Chem, Z. Yu, C. Wang, S. Jin, Y. Ding, G. Wu, Green

- Chem., 8, 325 (2006).
7. J. Wu, J. Zhang, H. Zhang, J. He, Q. Ren, M. Guo, *Biomacromolecules*, 5, 266 (2004).
 8. H. Xie, S. Li, S. Zhang, *Green Chem.*, 7, 606 (2005).
 9. 'Current Status of Ionic Liquid Technology', The 7th Inha ERC International Symposium, Inha University, Feb. 9, 2006.