

박테리아 셀룰로오스기반 투명 종이의 연구 동향

중앙대학교 윤옥자
(yokk777@hanmail.net)

1. 서론

➤ 박아테리아 셀룰로오스 (bacterial cellulose; BC)기반 투명 종이 특징¹⁻³

- BC 기반 복합 재료 개발 기술은 BT/NT/ET 등의 융합에 의하여 새로운 개념이며 기술적인 측면에서 시너지 효과를 기대할 수 있어 최근 빠르게 연구되고 있는 영역임.
- BC 기반 나노 종이는 열적 안정성, 높은 광학적 투명성을 가지며, electronic device 제작 과정인 연속 roll-to roll 과정이 용이하여 다양한 고부가가치 응용이 기대됨.
- BC 기반 나노 셀룰로오스의 잠재적인 응용분야로 전자종이(paper electronics) 분야와 생분해 및 재생 가능한 인쇄 전자 기판으로의 응용성이 확대 할 것으로 보임.
- BC 기반 바이오 매스 개발은 재생 및 재활용이 가능하여 화학펄프 소재의 대체나 석유화학 제품의 개발을 줄임으로써 친환경적 고 기능성 신소재로의 개발을 목적으로 연구되고 있음.

➤ 응용

- 투명 전기·전자 재료, smart paper, flexible electrodes, flexible displays 등에 이용가능성이 높음.

2. 박테리아 셀룰로오스 기반 투명 종이의 연구동향

➤ TUTORIAL REVIEW Environmental science and engineering applications of nanocellulose-based nanocomposites⁵

1. Introduction

- Nanocellulose(<10nm) 기반 나노복합체는 높은 역학적, 물리적 성질, 높은 표면적, biodegradability, biocompatibility, 낮은 visual light scattering 등의 특징들을 가지고 있음.
- Scheme 1에서와 같이 식물 셀룰로오스(wood, wheat straw, potato pulp 등)는 물리적, 화학적(산 처리 등의 분리 제조과정을 통하여 nanocellulose가 만들어지나 BC 기반 nanocellulose는 단지 산 처리에 의한 가수분해 과정을 통하여 제조됨.
- Nanocellulose는 SWCNTs보다 약간 작은 강도, CNTs와 비슷한 낮은 열적 팽창, 낮은 밀도를 가짐.
- Nanocellulose의 응용: papers, transparent films, fibers, hydrogels, spherical particles 등에 응용되며, 높은 역학적, 열적, 광학적 성질을 가지고 있어 aerogels 등을 만드는데 사용됨.

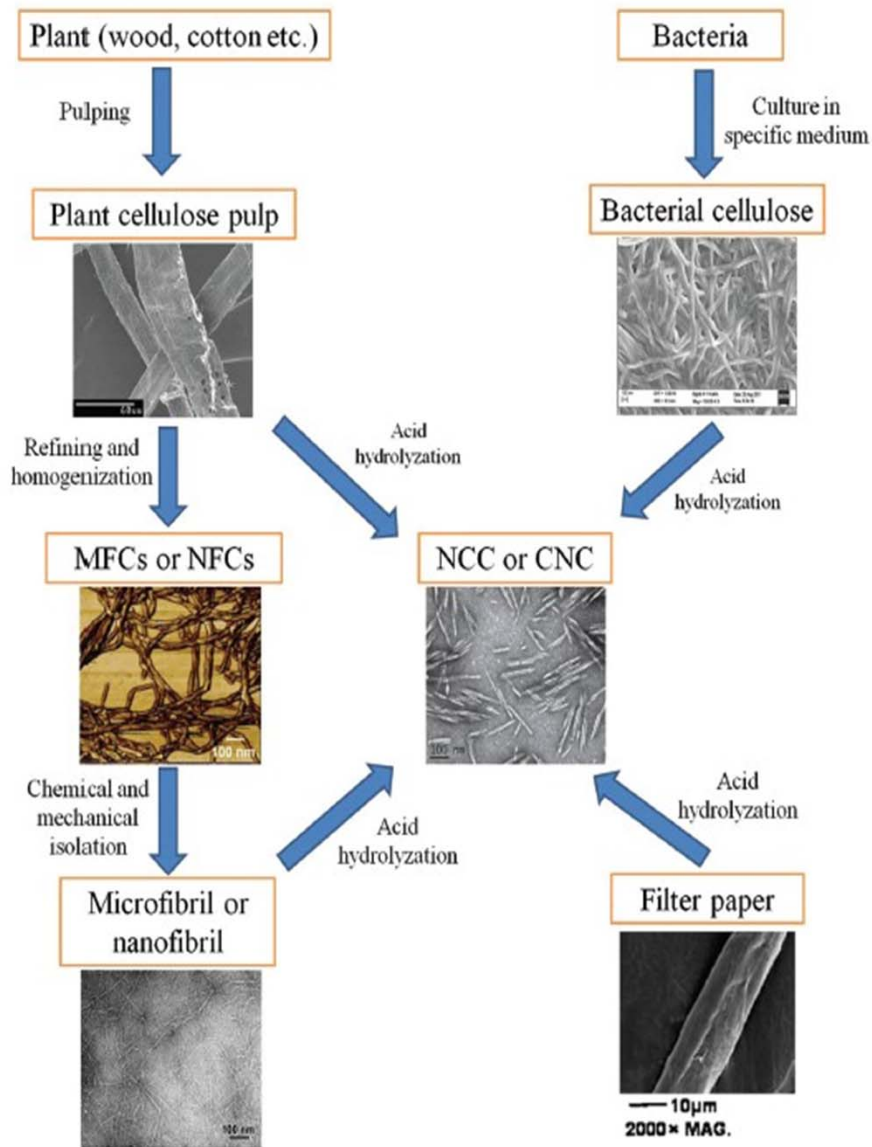
2. Preparation of nanocellulose

- Microfibrillated celluloses(MFCs)는 식물에서 리그닌과 hemicellulose를 제거하기 위해 표백제를 처리하여 micron크기의 cellulose pulp를 기계적인 처리에 의해 제조됨.
- Endoglucanases를 처리하여 잘 분산된 10-20nm MFCs와 5nm microfibrils를 얻었는데 이는 효소적 가수분해에 의한 것으로 적절한 효소처리와 처리시간이 대량의 MFCs를 얻을 수 있음을 보고함.

- MFCs의 분산을 향상시키는 방법으로 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxylradical (TEMPO) mediated oxidation를 처리하여 MFCs표면에 carboxylic groups을 형성 함으로써 쉽게 분산처리됨.
- Fig. 1과 같이 TEMPO/NaOCl/NaClO₂ 처리에 의한 용액은 TEMPO만 처리 했을때 보다 더 잘 분산된 용액을 만들게 되어 이 용액으로 만든 paper는 건조시 표면의 결합력과 반응력을 잃어 버리면서 투과성이 향상되었음.
- Plant cellulose pulp, filter paper, BC에 mineral acid Hydrolysis 처리함으로써 낮은 aspect ratios를 가진 nanocrystalline cellulose (NCC)를 만듦.
- 낮은 농도에서 NCCS는 물에서 등방성 상을 형성하고 농도가 임계 값을 초과 할 경우에는 nematic/chiral nematic 상을 유지하며 물이 증발 후에도 형태가 그대로 유지됨. 이러한 성질들은 색깔있는 필름 등을 만들 때 구조적으로 다른 첨가제와 결합하는데 도움이 됨. Nematic/chiral nematic 상은 적당한 가수분해 온도와 시간이 표면 위의 sulfate ester groups과 치환되고 microcrystal size에 영향을 줌으로써 얻을 수 있음.

2. Preparation of nanocellulose paper and film

- 일반적인 nanocellulose paper의 준비 방법은 nanocellulose 용액을 다공성 substrate를 통하여 필터하고, substrate 위에 형성된 cellulose mat를 압력을 가한 다음 말리는 과정을 통하여 paper를 만듦.
- Nanocellulose paper와 일반적인 cellulose paper의 차이점은 paper의 다공성과 paper 제조에 사용된 cellulose fiber들의 직경의 차이가 있음.



Scheme 1 Relationship between different kinds of nanocelluloses.

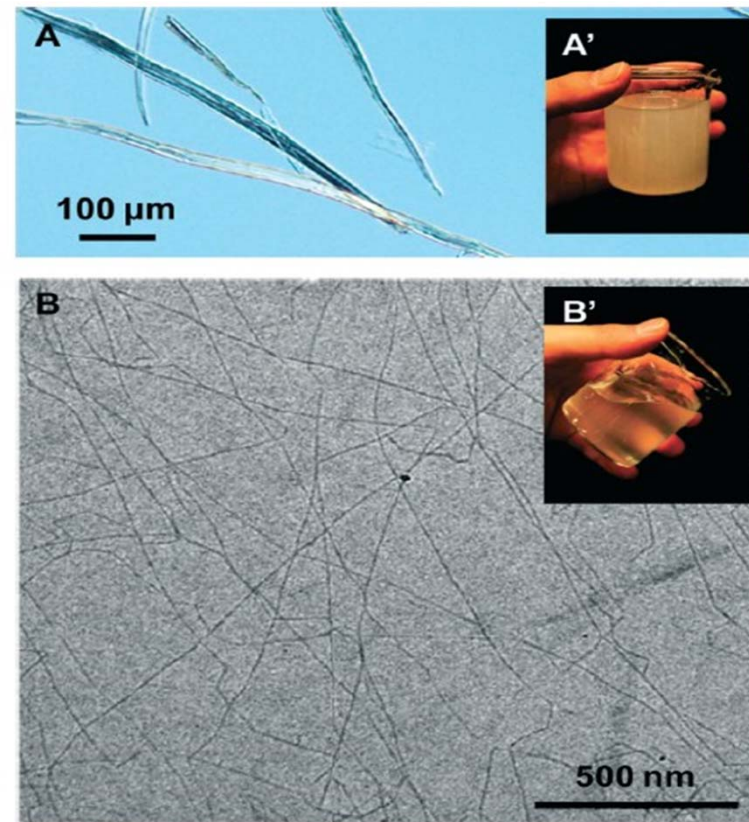


Fig. 1 a) Optical micrograph of TEMPO-oxidized cellulose fiber; b) TEM of the TEMPO-oxidized cellulose fiber. Reprinted with permission from T. Saito, M. Hirota, N. Tamura, S. Kimura, H. Fukuzumi, L. Heux, A. Isogai, Individualization of nano-sized plant cellulose fibricatals by direct surface carboxylation using TEMPO lyst under neutral conditions, *Biomacromolecules*, 2009, 10(7), 1992–1996.

- Nanocellulose paper의 직경과 다공성이 가시광의 파장보다 작아 산란이 거의 일어나지 않기 때문에 투명 nanocellulose paper가 만들어짐. 또한 nanocellulose paper의 표면을 polishing하였더니 투명성과 유연성이 향상됨을 보고하고 있음.
- MFCs와 전도성 폴리머 polypyrrole 복합한 paper는 높은 electronic conductivity와 ion-exchange capacity를 가짐.
- Fig. 2에서와 같이 BC를 이용한 nanocellulose paper는 BC가 생성될때 멤브레인 형태로 생성되기 때문에 filtration 단계는 생략하고 BC hydrogel에 압력을 가하여 간단하게 BC paper가 만들어짐. BC 기반 nanocomposite paper의 강도는 증가하고 투명성 또한 거의 다른 nanocellulose paper와 동일함.
- Resin/BC composite papers의 투명성은 resins의 굴절률과 온도에 무관하다고 보고함.



Fig. 2 Comparison of the transparent papers made from BC (left) and MFC (right). Reprinted with permission from K. Y. Lee, T. Tammelin, K. Schultzer, H. Kiiskinen, J. Samela, A. Bismarck, High performance cellulose nanocomposites: comparing the reinforcing ability of bacterial cellulose and nanofibrillated cellulose, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2012, 4(8), 4078–4086.

➤ **Optically Transparent Membrane Based on Bacterial Cellulose/Polycaprolactone⁶**

- BC/polycaprolactone (PCL) 복합체 기반 광학적 투명한 멤브레인은 잘 건조된 BC에 PCL acetone 용액을 스며들게 하여 만들었으며 광학적 투명성이 향상되었고 mechanical properties 또한 향상되었으며 이러한 결과는 가시광선 파장대보다 작은 산란을 일으키는 PCL nano-sized spherulites가 BC 표면에 침전된 효과임을 증명함. 향후 biocompatible flexible display 와 biodegradable food packaging에 사용되어 질 수 있음.

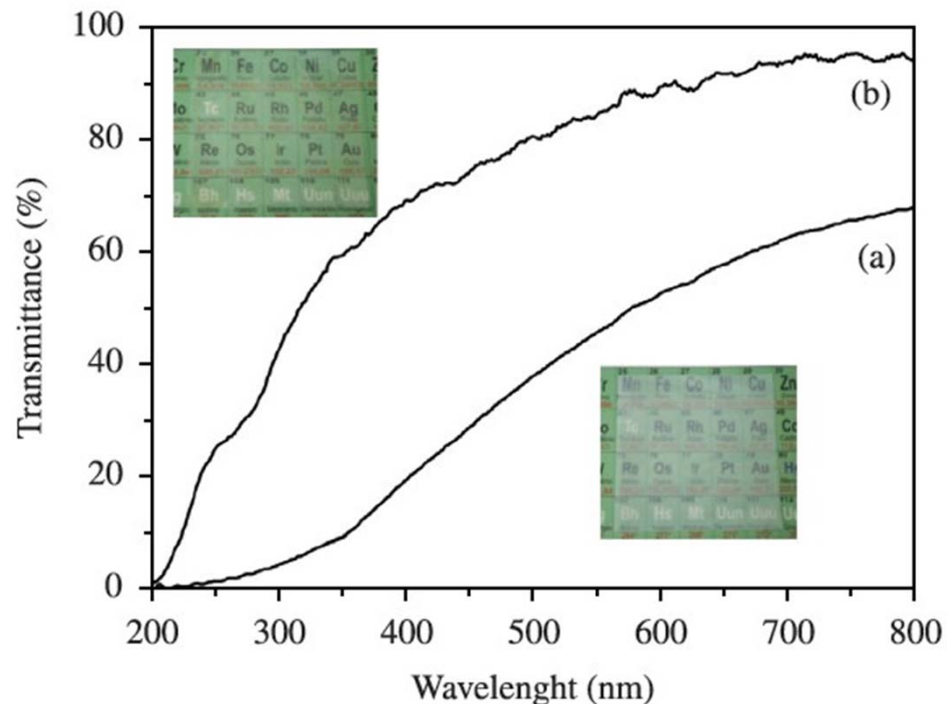


Fig. 1. Optical transmission spectra for the: a) BC membrane, b) BC/PCL membrane. Inset images of the pure BC membrane (below) and transparent BC/PCL membrane (up).

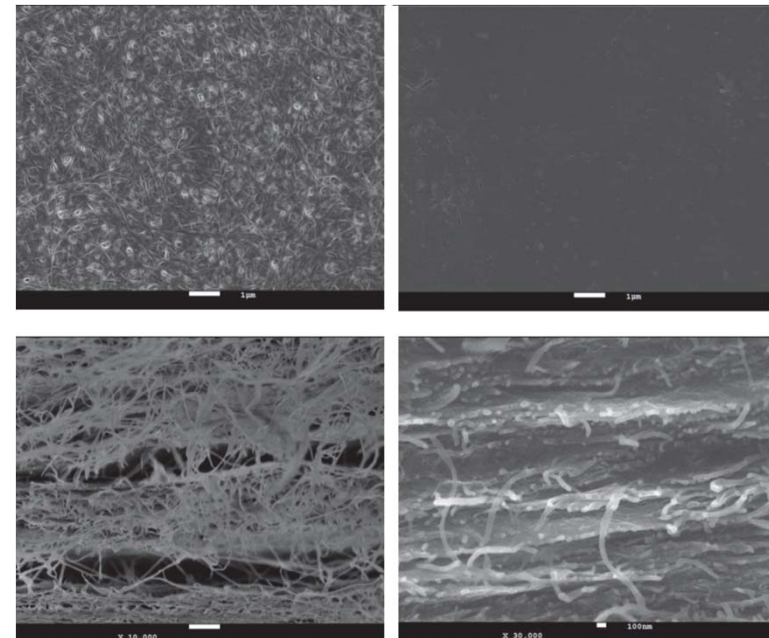


Fig. 2. SEM images of: a) BC membrane surface, b) BC/PCL membrane, c) Cross-section image of BC membrane and d) Cross-section image of BC/PCL membrane.

➤ Surface Modification of Bacterial Cellulose Nanofibers for Property Enhancement of Optically Transparent Composites: Dependence on Acetyl-Group DS⁷

- BC nanofiber에 acrylic resin로 표면 처리하여 광학적으로 투명한 복합체가 되도록 아세틸화하였으며 아세틸화에 의한 표면 변화는 cellulose의 굴절률을 감소시켜 투과율이 증가하였으며 수분 함유량과 열팽창 계수는 감소했음.

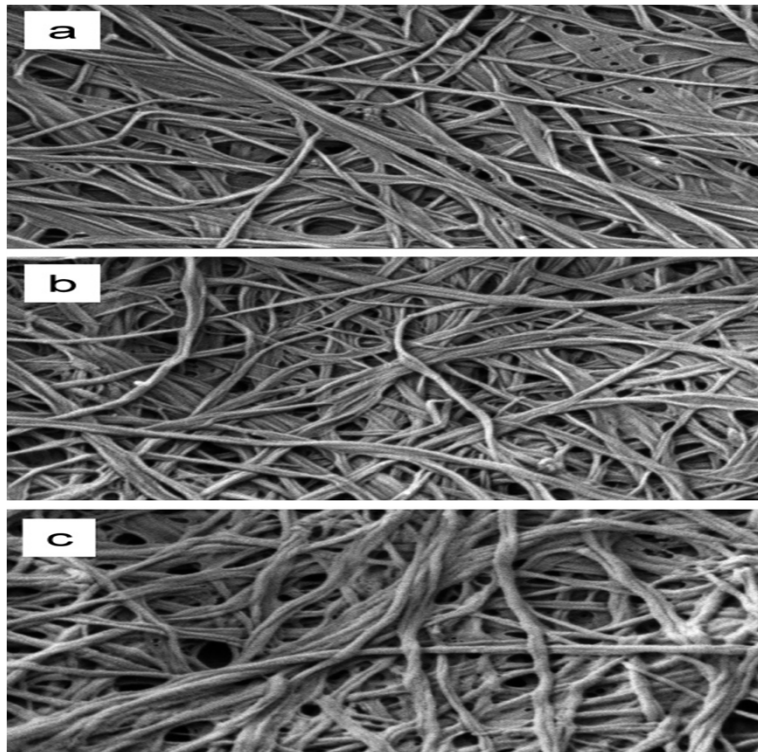


Fig. 4. SEM images of (a) untreated, (b) DS 0.45, and (c) DS 1.55 BC samples. For all photographs, the length of the scale bar is 500 nm.



Fig. 7. Appearance of optically transparent acetyl BC nanocomposite.

3. 결론

- BC 기반 투명 종이는 저 비용, flexible, 빠른 프린팅하기 위한 porous substrate, 다른 재료들과 강한 결합 등 새로운 기능으로 개발이 용이하여 다양한 응용이 기대됨.⁸
- BC 기반 투명 종이는 전지, 전자 재료로서 electronics 와 power에 응용, thin film transistor, 태양전지, 전자 종이, flexible electrodes, flexible displays 등에 응용이 가능함.⁹
- BC 기반 종이는 표면이 거칠고 투명하지 않아 이러한 문제점을 극복하기 위하여 높은 압력과 nanopaper의 제조를 통하여 뛰어난 광학적 투명성, 매끄러운 표면의 종이 제작이 가능하게 됨.
- BC 기반 투명 종이 개발에 따른 고부가가치 창출과 친환경적 산업화 기술력 확보가 중요하다고 판단됨.

4. 참고 문헌

1. KISTI 미리안, “펄프 및 제지 산업에 적용된 나노 기술”, 2013
2. 이선영, 전상진, 박상범, 최돈하, 이상영, 도금현, 강인애, “나노셀룰로오스 복합재료의 제조기술 개발”, 국립산림과학원, 2013
3. Masaya N., Changjae K., Tohru S., Tetsuji I., Tsukasa T., Katsuaki S., “High thermal stability of optical transparency in cellulose nanofiber paper”, 2013, 102, 181911-181914
4. Zhijun S., Glyn O. P., Guang Y., “MINIREVIEW Transparent paper: fabrications, properties, and device applications”, Energy & Environmental Science, 2014, 7, 269-287
5. Gebauer D., Oliynyk V., Salajkova M., Sort J., Zhou Q., Bergström L., Salazar-Alvarez G., “A transparent hybrid of nanocrystalline cellulose and amorphous calcium carbonate nanoparticles”, Nanoscale, 2011, 3, 3563–3566.
6. H. S. Barud, S. J. L. Ribeiro, C. L. P. Carone, R. Ligabue, Sandra Einloft, P. V. S. Queiroz, A. P. B. Borges, V. D. Jahno, “Optically Transparent Membrane Based on Bacterial Cellulose/Polycaprolactone”, Polímeros, 2013, 23, 135-138
7. Shinsuke I., Masaya N., Kentaro A., Keishin H., Fumiaki N., Hiroyuki Y., “Surface Modification of Bacterial Cellulose Nanofibers for Property Enhancement of Optically Transparent Composites: Dependence on Acetyl-Group DS”, Biomacromolecules 2007, 8, 1973-1978

8. Jun W., Xia Y., Junjie D., Rui R., "Transparent and conductive paper from nanocellulose Fibers", Energy Environmental Science, 2013, 6, 513-518
9. "Making electronic paper", Chemical & Engineering news, 2004