

[2016년 하계 환경연수프로그램]

TEMPO-Mediated Oxidation of Native Cellulose

참여기간: 160704 ~ 160729

참여연구실: 친환경 생체모사 재료연구실

지도교수: 황동수 교수님

소속: 한양대학교 유기나노공학과

이름: 허준

목 차

1. 서론

2. 실험

2.1. 시약

2.2. 실험과정

2.2.1. TEMPO-mediated oxidation of cellulose

2.2.2. Washing 및 Grinding

2.2.3. Conversion test

3. 결과 및 고찰

3.1. 초기 조건에 따른 Conversion 차이와 이에 대한 고찰

4. 결론

5. 참고문헌

1. 서론

TEMPO 및 그 유사체는 Ames test 에서 부정적인 결과를 가지는 대부분이 수용성인 안정한 nitroxyl radical 이다. TEMPO 를 이용한 촉매 산화는 온화한 조건 하에서 alcoholic hydroxyl 기를 aldehyde, ketone, carboxyl 등으로 효율적이고 선택적으로 변환시키는 반응의 새로운 방법을 제시하였다.

이와 관련된 많은 관련 연구가 지난 20 년간 광범위하게 진행되어왔는데, 특히 Nooy 는 starch 와 amylopectin, pullulan 와 같은 물에 녹는 polysaccharides 의 C6 primary hydroxyls 을 선택적으로 carboxylate 기로 치환 시키는데 TEMPO 매개 산화반응을 도입하였다.

이 시스템에서 매우 적은 양의 TEMPO 와 NaBr 을 pH 10~11 의 polysaccharide 용액에 용해시킨 뒤, 일차산화제로 NaClO 용액의 첨가하면서 산화반응이 시작된다.

Aldehyde 를 통해 일차 hydroxyl 기가 carboxylate 로 변하는 과정은 그림 1 과 같이 진행되는 것으로 추정된다.

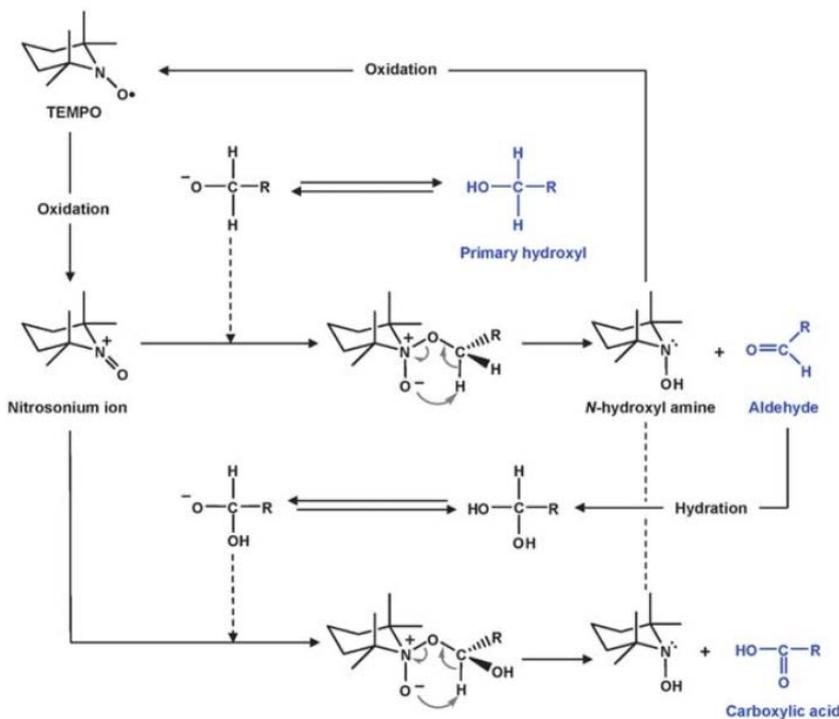


그림 1 TEMPO 를 이용한 hydroxyl 기의 carboxyl 기로의 변환 과정. (1)*

이러한 1 차 hydroxyl 기의 선택적 전환은 다양한 반응을 통해서 연구되었는데, 대표적으로는 그림 2 에서와 같이 pH 10-11 의 수용액 상에서의 TEMPO / NaBr/ NaClO 를 이용한 산화가 있다.

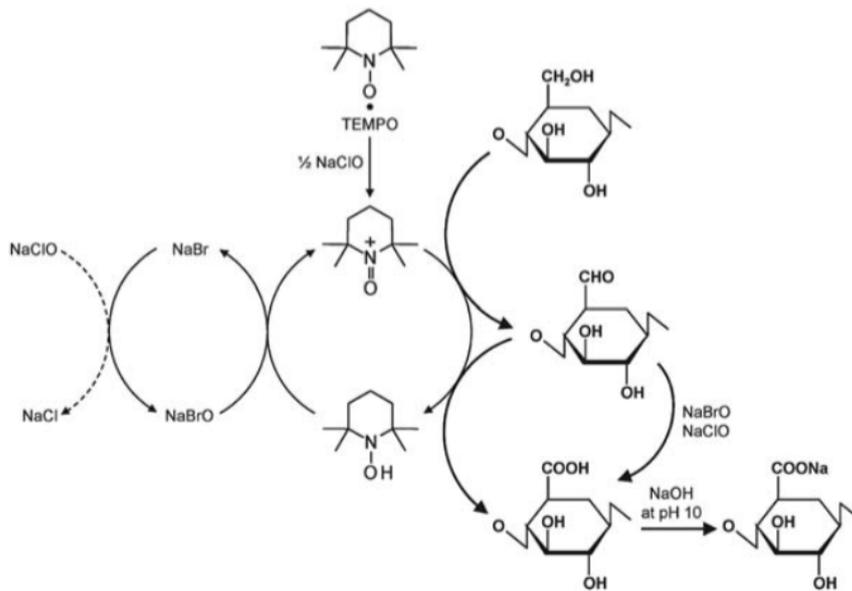


그림 2 TEMPO/NaBr/NaClO를 이용한 Cellulose 의 C6 위치에 있는 1차 hydroxyl기의 carboxylate기로의 선택적 변환. (1)*

반응 중에는 pH 를 10 으로 유지하기 위해 지속적으로 NaOH 를 넣어줘야 하는데, 이를 통해 NaOH 소비량을 측정함으로써 산화 과정을 추적할 수 있다.

TEMPO/NaBr/NaClO 를 통한 산화 작용이 cotton linters 와 bleached kraft pulps , bacterial cellulose 과 같은 native celluloses 에 적용될 때는 반응 시간이 매우 길거나 극적인 반응 조건에서라도 수용성인 생성물이 거의 생성되지 않는다.

반면에 regenerated cellulose 나 mercerized cellulose, NH₃-treated native celluloses 등의 슬러리는 투명한 용액이 되는데, 이는 이러한 산화 과정을 통해 친수성 부분이 많이 얻어지기 때문이다. 이러한 특성은 산화물이 sodium (1 → 4)-b-D-poly- glucuronate 나 D-glucuronosyl 로 구성된 cellouronic acid (CUA) 의 나트륨염을 가지고 있기 때문에 나타난다. 이를 통해 TEMPO 매개 산화작용을 통해 셀룰로오스의 C6 1 차 hydroxyl 기가 선택적으로 C6 sodium carboxylate 기로 전환되는 것을 알 수 있다.

또한 이러한 전환은 TEMPO 뿐만 아니라 반응계에 존재하는 NaBrO 나 NaClO 를 통해서도 진행될 수 있다는 것을 그림 2 를 통해서 알 수 있다.

2. 실험

2.1. 시약 및 기구

-

- Cellulose(coffee filter)
- NaBr
- NaClO
- TEMPO
- NaOH
- HCl
- NaCl
- Distilled water
- pH meter
- Conductivity meter
- Mechanical stirrer, impeller(steel)
- PP bottle (larger than 20L)

2.2. 실험과정

2.2.1. TEMPO-mediated oxidation of cellulose

1. 1차 합성

1) 200g의 셀룰로오즈(커피 필터)를 10L의 증류수가 들어있는 PP 용기에 넣은뒤 pH meter와 mechanical stirrer를 용기에 설치한다.

2) Stirrer를 작동시킨 뒤, TEMPO 3.12g, NaBr 20.58g, NaClO 2700ml(4% solution)을 첨가한다.

3) pH meter를 통해 pH를 측정하며 NaOH 1M용액을 이용하여 pH가 10을 유지시키며 pH변화가 없어질 때까지 반응을 지속시킨다 (20시간 가량)

2. 2차 합성 (농도를 2배로 늘림)

1) 400g의 셀룰로오즈(커피 필터)를 10L의 증류수가 들어있는 PP 용기에 넣은뒤 pH meter와 mechanical stirrer를 용기에 설치한다.

2) Stirrer를 작동시킨 뒤, TEMPO 6.24g, NaBr 41.16g, NaClO 1700ml(15% solution)을 첨가한다.

3) pH meter를 통해 pH를 측정하며 NaOH 1M용액을 이용하여 pH가 10을 유지시키며 pH변화가 없어질 때까지 반응을 지속시킨다. (3시간 가량)

(NaClO를 추가적으로 400ml가량 첨가하였다. 즉 2100ml의 NaClO가 소비되었다)

2.2.2. Washing 및 Grinding

반응이 완료된 셀룰로오즈의 pH를 낮추고 불순물을 제거하기 위해 washing을 진행한다. 깨끗한 헝겊으로 수분을 빼내고 증류수로 희석시켜 녹이는 작업을 3회 가량 반복, 물이 잘 빠져나오지 않을 때까지 작업을 반복한다.

Washing이 끝난 셀룰로오즈 용액을 grinder를 이용하여 물리적으로 간다.

2.2.3. Conversion test

셀룰로오스의 conversion은 적정을 하며 변화하는 전도도를 측정함으로써 구할 수 있다. 과정은 아래와 같다.

- 1) 0.3g의 셀룰로오즈(동결건조)를 55ml의 증류수에 녹인 뒤 0.01M NaCl 5ml를 가한 후 셀룰로오즈가 충분히 녹을 때까지 magnetic bar로 잘 섞는다.
- 2) 0.1M HCl을 이용하여 용액의 pH가 2.5~3 이 되도록 맞춘다.
- 3) 0.04M NaOH를 0.1 mL/ min의 속도로 용액에 첨가하며 pH가 11이 될 때 까지 시간에 따른 pH와 conductivity의 변화를 추적한다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 초기 조건에 따른 Conversion 차이와 이에 대한 고찰

1차 합성과 2차 합성실험에는 결과에 있어서 2가지 차이점이 있었다. 첫째로 1차에 비해 2차 실험에서 하이드록실기의 컨버전이 감소했다는 것과 반응시간이 크게 감소했다는 것이다. 이는 전체적으로 계의 농도가 2배 정도 증가하였으며 고농도의 NaClO를 사용하면서 나타난 차이로 사료된다.

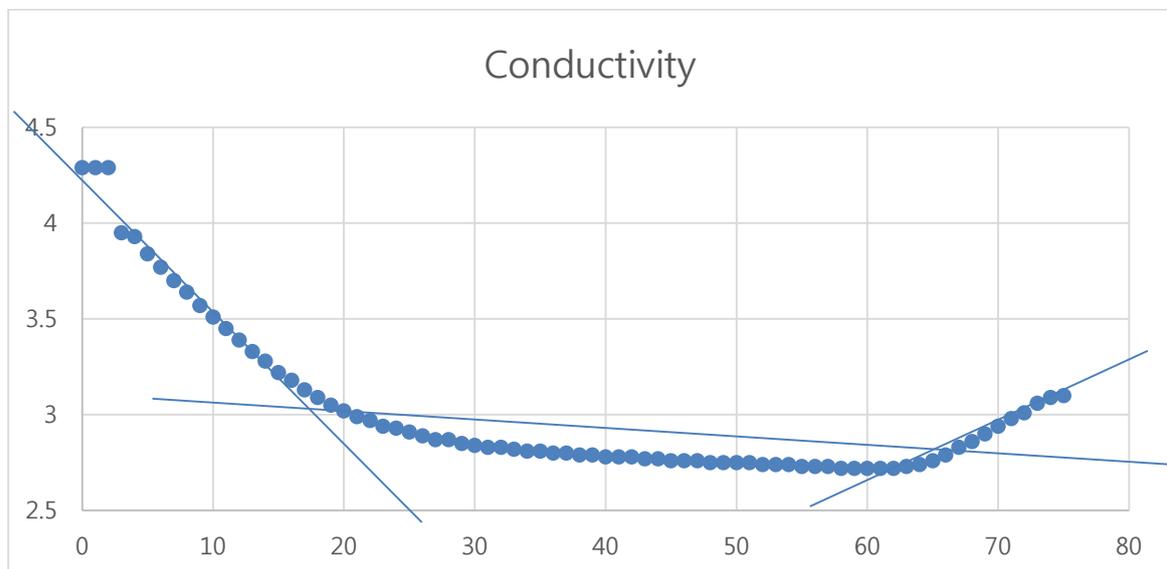


그림 3 1차 실험 conversion test conductivity plot

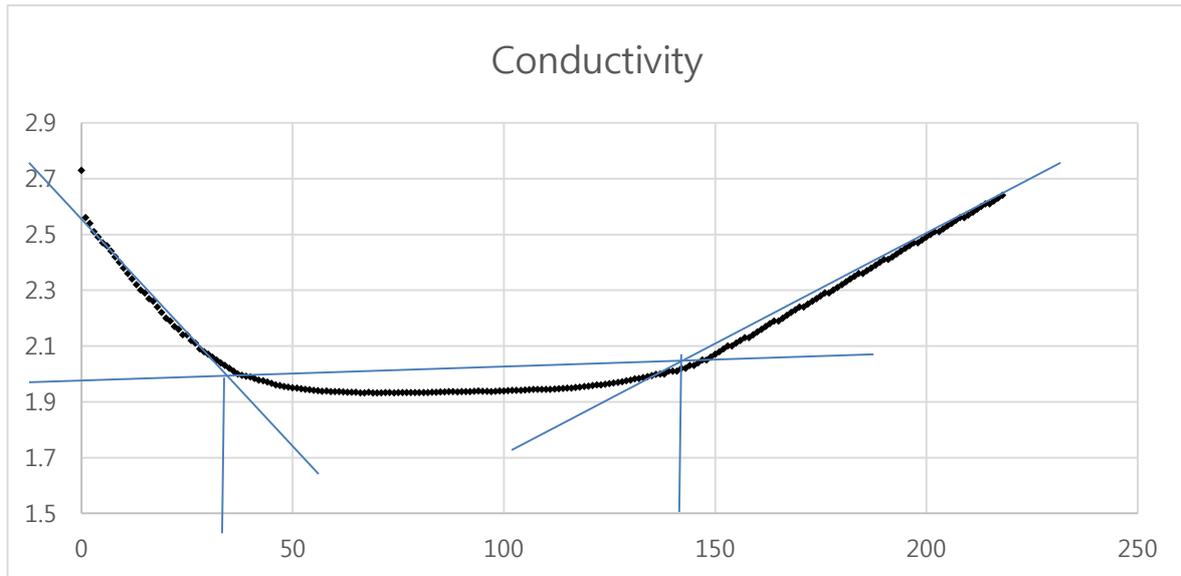


그림 4,6 2차 실험 conversion test conductivity plot

Conductivity의 변화 추이를 통해 carboxyl group의 전환율을 구할 수 있는데 그 원리는 음과 같다. 초기의 전도도 감소는 중화반응으로 인한 수소이온 농도의 감소로 인한 현상이다. pH가 증가하고 당량점에 도달해가면서(전도도 그래프의 평평한 영역에 해당) OH-이온이 carboxyl기의 H+를 Na+ 치환 시키고 그 결과 전도도가 일정하게 유지된다. 마지막으로 carboxyl기가 모두 이온화 됨에 따라 가해지는 NaOH가 모두 이온으로서 작용하여 전도도가 시간에 비례하여 증가하는 구간이 나타나게 된다.

따라서 평평한 구간에서 소비된 NaOH의 mol수가 0.3g의 산화된 셀룰로오즈 상에 치환된 carboxyl기의 mol수가 된다.

1차 실험의 경우 0.3ml/min의 속도로 진행 되었으므로 평평한 구간에서 투입된 NaOH의 양은 12.6ml가 되며 총 0.000504 mol의 NaOH가 투입되었다. 결론적으로 1.512 mmol/g의 carboxyl기가 셀룰로오즈에 치환되어있는 것으로 측정되었으며 이를 통해 전환율이 27.2%정도 되는 것으로 볼 수 있다.

같은 원리로 2차 실험의 경우 1.248 mmol/g, 22.5%의 전환율을 갖는 다는 것을 계산할 수 있다.

이러한 현상은 고농도의 반응물에 의해 급격한 반응이 유도되어 crystalline을 이루고 있는 셀룰로오즈가 비교적 적게 분해되어 나타나는 것으로 여겨진다.

아래의 그래프를 보면 일반적인 조건하에서 해당되는 carboxyl 당량을 얻기 위해 필요되는 NaClO의 양을 알 수 있는데, 10 mmol/g-pulp를 400g의 셀룰로오즈에 대하여 계산해 보면 $(74.442/1000) \cdot 10 \cdot 400 = 297.768g$ 임을 알 수 있다.

일반적인 NaClO 용액의 비중이 약 1.2g/ml 인 것으로 미루어 보아 계산상으로는 306g 의 NaClO 가 첨가되었다. 반응이 진행되지 않아 실험도중에 추가적으로 NaClO 를 공급한 것을 감안한다면 과량의 NaClO 가 존재하였는데도 conversion 이 증가하지 않은 것을 볼 수 있었다.

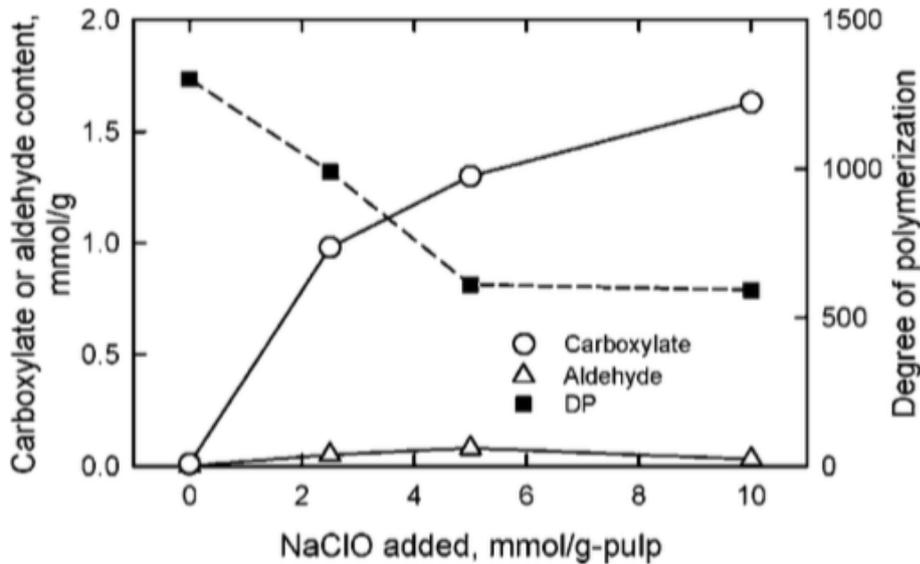


그림 5 주어진 반응조건 내에서 NaClO의 양과 생성물 및 분자량과의 관계 (1)*

우선 2차 실험에서의 시료의 양에 대하여 논해보면, 주어진 양의 시료를 넣었을 때 2시간 정도 경과 후에 pH가 변하지 않으며 반응이 중단되는 거동을 보인다. 이에따라 새롭게 NaClO를 첨가하자 반응이 어느정도 진행되다가 다시 멈추는 것을 관찰할 수 있었다. 또한 특정 양 이상에서는 추가적으로 NaClO를 첨가하여도 반응이 진행되지 않았다.

시료 자체가 과량으로 들어간 것에 대한 것은 2가지 가능성이 있다.

첫째, 시료 자체의 NaClO농도가 명시된 값과 다를 경우 이와 같은 현상이 나타날 수 있다.

둘째, NaClO가 의도된 반응 이외에 다른 반응에 소비되었을 가능성이 있다. 이 경우 NaClO로 인해 셀룰로오즈 사슬의 cleavage가 그 후보가 될 수 있으나 실질적으로 수율이 증가한 것으로 미루어 보아 분자량이 크게 감소하지 않았고, 단순히 반응이 진행되지 않은 것으로 보여진다.

따라서 시료의 과량 투입 문제는 시료 자체의 농도가 명시된 것과 다르기 때문에 생겨난 것이 타당하다고 판단된다.(이에 대한 추가적인 실험은 진행하지 못하였다.)

결론적으로 보면 과량의 NaClO가 투입되었음에도 반응이 진행되지 못하여 전환율이 낮게 나타난 것이라고 볼 수 있는데, 이는 결정구조의 특성으로 인한 것으로 보여진다. 산화 반응은 아래의 그림에서 볼 수 있듯이 섬유질의 결정의 표면에서 주로 일어나게 된다.

따라서 추가적인 반응이 일어나기 위해서는 결정구조가 파괴되는 것이 선행되어야 하는데, 열역학적 안정한 구조를 가지고 있는 결정을 파괴하는 과정에 표면의 carboxyl기에 붙어있는 이온들과 그 입체구조가 기여하게 된다. 결정구조가 파괴되므로 자유에너지가 (Gibbs free E) 최종적으로 파괴되는 것이 선호 된다고 볼 수도 있지만 결정이 파괴되는 데 있어서는(용점이 아니므로) 분자 자체의 역학(dynamics)가 결정적인 역할을 하게 된다. 따라서 결정 표면의 치환이 어느정도 일어나더라도 결정구조가 깨짐에는 어느 정도 시간이 소요되는데, 위의 반응에서는 고농도에서의 급격한 반응으로 인한 빠른 치환 속도가 결정 파괴 속도를 크게 웃돌아 반응이 원활하게 진행되지 못한 것이라고 판단된다.

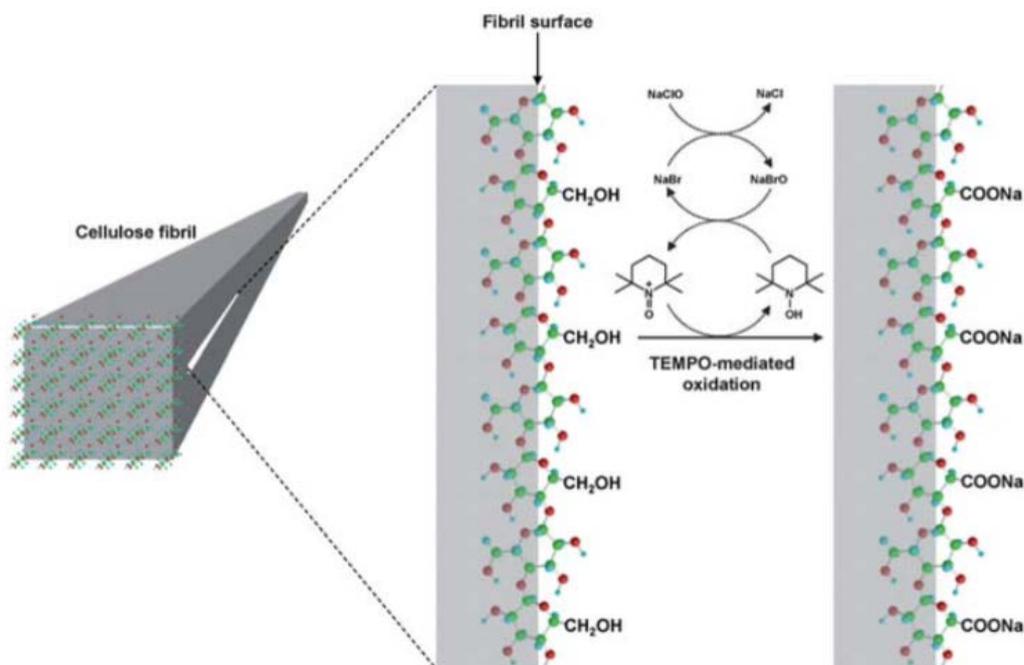


그림 6 산화반응 과정. (1)*

이러한 결론에 대해서는 분자량 측정과 나노섬유의 크기 비교 및 표면의 치환정도를 비교하여 검증할 수 있을 것이다.

4. 결론

고농도에서의 반응을 통해 빠른 반응을 기대할 수 있었으나 높은 전환율을 얻기 위해서는 이러한 고농도의 조건이 적절하지 못함을 볼 수 있었다. 이러한 현상은 셀룰로오스 분자와 결정구조에서 결정구조 파괴 거동이 충분한 시간을 갖지 못하고 일어나게 됨으로써 일시적으로 반응이 중단되어 나타난 것으로 사료된다. 따라서 이러한 고농도의 반응 조건은 급격한 반응으로 인해 반응 자체의 조절이 힘들고, 저 전환율의 나노 섬유를 얻는 데는 효과적이나 높은 전환율의 나노 섬유를 얻는 데에는 큰 이점을 갖지 않는다.

5. 참고문헌

- [1] Isogai, A., Saito, T., & Fukuzumi, H. (2011). TEMPO-oxidized cellulose nanofibers. *Nanoscale*, 3(1), 71.