



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년06월17일
(11) 등록번호 10-2411208
(24) 등록일자 2022년06월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
D21C 3/26 (2006.01) D21C 5/00 (2006.01)
D21C 9/18 (2006.01) D21H 11/02 (2006.01)
(52) CPC특허분류
D21C 3/26 (2013.01)
D21C 5/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0033844
(22) 출원일자 2020년03월19일
심사청구일자 2020년03월19일
(65) 공개번호 10-2021-0117531
(43) 공개일자 2021년09월29일
(56) 선행기술조사문헌
KR100946630 B1*
KR101871194 B1*
KR1020200012103 A
KR1020190062101 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
강원대학교산학협력단
강원도 춘천시 강원대학길 1 (효자동)
(72) 발명자
이승환
강원도 춘천시 안마산로 133, 101동 1006호(e편한 세상 춘천 한숲시티)
권구중
강원도 춘천시 후석로186번길 25, 103동 904호(석사동, 두산아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김정현

전체 청구항 수 : 총 7 항

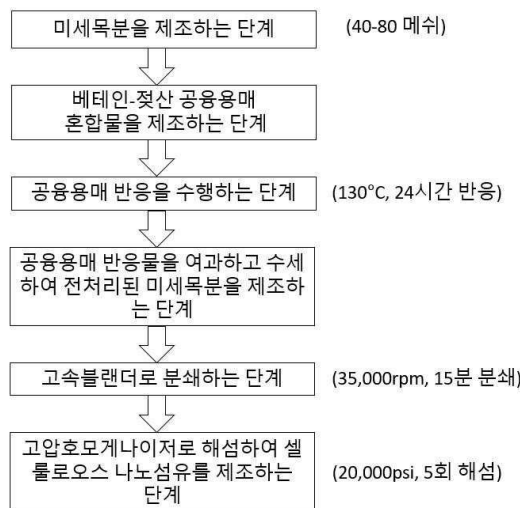
심사관 : 이병걸

(54) 발명의 명칭 **베테인-젖산 공융용매를 이용한 셀룰로오스 나노섬유의 제조방법**

(57) 요약

본 발명의 베테인-젖산 공융용매를 이용한 셀룰로오스 나노섬유의 제조방법은 미세목분을 베테인-젖산 공융용매로 전처리하므로 기계적 분쇄 및 해섬의 효율이 증가하여 직경이 작고 균질한 셀룰로오스 나노 섬유를 제조할 수 있는 장점이 있다. 본 발명의 수소결합 수용체인 베테인은 전처리된 미세목분을 증류수로 수세하는 것만으로 용이하게 제거 가능하므로 염화칼린을 사용하는 종래의 공융용매에 대비하여 경제적인 장점이 있다.

대표도 - 도1



- (52) CPC특허분류
D21C 9/18 (2013.01)
D21H 11/02 (2013.01)

박찬우

강원도 춘천시 퇴계로 128, 201동 406호(휴먼시아
남춘천2단지아파트)

- (72) 발명자

한송이

강원도 춘천시 지석로 97, 107동 407호(
현진에버빌1차)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2018R1A6A1A03025582
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	이공분야 대학중점연구소지원사업
연구과제명	강원지역 산림바이오매스 유래 “나노셀룰로오스 융복합 응용연구 허브” 구축
기여율	1/1
과제수행기관명	강원대학교 산학협력단
연구기간	2018.06.01 ~ 2027.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

미세목분을 베테인-젖산 공용용매(betaine-lactic acid deep eutectic solvent)로 전처리하는 단계 및 상기 전처리된 미세목분을 분쇄 및 해섬하여 셀룰로오스 나노섬유(cellulose nano fibril)를 제조하는 단계를 포함하는 베테인-젖산 공용용매를 이용한 셀룰로오스 나노섬유의 제조방법이며,

상기 전처리는 상기 미세목분을 베테인과 젖산이 1:1의 몰비로 혼합되어 제조된 베테인-젖산 공용용매와 혼합한 후 120 내지 140℃에서 12 내지 28시간동안 반응시키는 것을 특징으로 하는 베테인-젖산 공용용매를 이용한 셀룰로오스 나노섬유의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 베테인은 수소결합 수용체로 사용되고 상기 젖산은 수소결합 공여체로 사용되는 것을 특징으로 하는 베테인-젖산 공용용매를 이용한 셀룰로오스 나노섬유의 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 미세목분을 베테인-젖산 공용용매로 전처리하는 단계는;

목편을 분쇄하여 미세목분으로 제조하는 제 1 단계;

상기 미세목분과 상기 베테인-젖산 공용용매를 혼합하여 공용용매 혼합물을 제조하는 제 2 단계;

상기 공용용매 혼합물을 120 내지 140℃에서 12 내지 28시간동안 교반하여 공용용매 반응물을 제조하는 제 3 단계; 및

상기 공용용매 반응물을 여과하여 고체상의 전처리된 미세목분을 수득하는 제 4 단계;

를 포함하는 것을 특징으로 하는 베테인-젖산 공용용매를 이용한 셀룰로오스 나노섬유의 제조방법.

청구항 4

삭제

청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 전처리된 미세목분을 분쇄 및 해섬하여 셀룰로오스 나노섬유(cellulose nano fibril)를 제조하는 단계는;

상기 전처리된 미세목분에 증류수를 첨가하고 30,000 내지 40,000rpm의 속도의 고속블랜더를 이용하여 조분쇄하여 공용용매 반응분쇄물을 제조하는 제 6 단계; 및

상기 공용용매 반응분쇄물을 고압호모게나이저로 해섬(fibrillation)하여 셀룰로오스 나노섬유(cellulose nano fibril)를 제조하는 제 7 단계;

를 포함하는 것을 특징으로 하는 베테인-젖산 공용용매를 이용한 셀룰로오스 나노섬유의 제조방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서, 상기 고압호모게나이저는 15,000 내지 25,000psi의 압력으로 1 내지 5회 해섬(defibratio

n)하는 것을 특징으로 하는 베테인-젯산 공용용매를 이용한 셀룰로오스 나노섬유의 제조방법.

청구항 7

제 5 항에 있어서, 상기 전처리된 미세목분은 리그닌 함량이 18 내지 22%인 것을 특징으로 하는 베테인-젯산 공용용매를 이용한 셀룰로오스 나노섬유의 제조방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 상기 셀룰로오스 나노섬유는 28 내지 35nm의 직경을 가지는 것을 특징으로 하는 베테인-젯산 공용용매를 이용한 셀룰로오스 나노섬유의 제조방법.

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 베테인-젯산 공용용매를 이용한 셀룰로오스 나노섬유의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 셀룰로오스 나노섬유(cellulose nano fibril)는 주로 목재로부터 얻어지며 복합체에 첨가되면 물리적 특성이 강화되는 바이오매스 유래 나노물질이다. 목재에 함유된 셀룰로오스는 헤미셀룰로오스, 리그닌과 함께 세포벽과 세포간층을 구성하는 물질로서 이 성분들은 복잡한 매트릭스를 형성하고 있어, 해중합에 매우 강하다. 따라서 목재로부터 셀룰로오스 나노섬유를 생산하기 위해서는 화학적 전처리(TEMPO 촉매산화, 효소 등)를 통해 목재에 함유된 셀룰로오스 이외의 헤미셀룰로오스, 리그닌의 함량을 감소시키면서 동시에 이들 성분간 단단한 결합구조를 완화시켜 기계적 분쇄 및 해섬에 의한 에너지 소비와 시간을 줄이기 위해 많은 노력을 기울이고 있다. 그러나 기존의 화학적 전처리는 비용이 많이 들고 독성이 있기 때문에 저렴하면서도 비독성 및 녹색용매에 의한 전처리 방법이 요구되고 있다.

[0004] 공용용매(deep eutectic solvent)는 녹색용매로서 바이오매스 전처리 및 전환을 위한 친환경적이고 효율적인 새로운 용매로 주목받고 있다. 공용용매는 수소결합 공여체 (hydrogen-bonding donor)와 수소결합 수용체 (hydrogen-bonding acceptor)가 혼합된 혼합물이다. 공용용매의 융점은 수소결합 공여체와 수소결합 수용체 사이의 강한 수소 결합 상호 작용으로 인하여 각 성분의 융점보다 훨씬 낮은 특성이 있다. 공용용매와 바이오매스가 혼합하면 공용용매내의 양이온과 음이온은 바이오매스 구성성분의 수산기와 강한 수소결합을 형성함으로써, 리그노셀룰로오스를 용해시킬 수 있는 특성을 보이고 있다. 셀룰로오스 나노섬유의 제조에 사용된 공용용매는 염화콜린을 수소결합 공여체로 사용하고 글리세롤, 요소 또는 젯산 등의 카르복실산을 수소결합 수용체로서 사용하는 것이 보고된 바 있다. 그러나 상기 염화콜린 기반 공용용매와 유사한 전처리 효과를 가지면서도 후처리비용이 저렴한 공용용매가 개발된다면 셀룰로오스 나노섬유에 대한 경제적인 대량생산이 가능할 것으로 판단된다.

[0006] 본 명세서에서 언급된 특허문헌 및 참고문헌은 각각의 문헌이 참조에 의해 개별적이고 명확하게 특정된 것과 동일한 정도로 본 명세서에 참조로 삽입된다.

선행기술문헌

특허문헌

삭제

비특허문헌

삭제

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 본 발명은 상기 문제점을 해결하기 위한 것으로 아미노산인 베테인(betaine)을 수소결합 수용체로 사용하고 젖산(lactic acid)를 수소결합 공여체로 사용하는 베테인-젖산 공용용매를 제공하되, 상기 공용용매의 조성 및 상기 공용용매를 사용하여 목재를 전처리하는 반응조건을 최적화하여 종래의 염화콜린 기반 공용용매를 대체할 수 있는 환경 친화적인 새로운 셀룰로오스 나노섬유 제조용 공용용매 및 이를 이용한 셀룰로오스 나노섬유의 제조 방법을 제공하는데 그 목적이 있다.
- [0012] 본 발명의 다른 목적 및 기술적 특징은 이하의 발명의 상세한 설명, 청구의 범위 및 도면에 의해 보다 구체적으로 제시된다.

과제의 해결 수단

- [0014] 본 발명은 미세목분을 베테인-젖산 공용용매(betaine-lactic acid deep eutectic solvent)로 전처리하는 단계 및 상기 전처리된 미세목분을 분쇄 및 해섬하여 셀룰로오스 나노섬유(cellulose nano fibril)를 제조하는 단계를 포함하는 베테인-젖산 공용용매를 이용한 셀룰로오스 나노섬유의 제조방법을 제공한다.
- [0015] 상기 베테인-젖산 공용용매는 베테인과 젖산이 1 : 0.5 내지 7의 몰비로 혼합되어 제조되며 수소결합 수용체로서 베테인이 사용되며 수소결합 공여체로서 젖산이 사용되는 특징으로 한다.
- [0016] 상기 미세목분은 베테인-젖산 공용용매가 첨가된 후 90 내지 150℃에서 6 내지 36시간동안 교반하는 방법으로 전처리되며 30,000 내지 40,000rpm의 속도의 고속블렌더 및 15,000 내지 25,000psi의 압력의 고압호모게나이저로 기계적 처리가 수행되어 나노 섬유화 된다. 상기 전처리된 미세목분은 리그닌 함량이 18 내지 22%인 것을 특징으로 하며 고속블렌더 및 고압호모게나이저를 이용한 기계적 처리로 제조된 셀룰로오스 나노섬유는 28 내지 35nm의 직경을 가지는 것을 특징으로 한다.
- [0017] 본 발명은 베테인-젖산 공용용매를 이용한 셀룰로오스 나노섬유의 제조방법을 통해 제조한 셀룰로오스 나노섬유를 열압 및 압착탈수하여 제조한 셀룰로오스 나노섬유 시트를 제공한다. 상기 셀룰로오스 나노섬유 시트는 인장강도가 20 내지 50MPa이며 탄성계수가 3.5 내지 7MPa인 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [0019] 본 발명의 베테인-젖산 공용용매를 이용한 셀룰로오스 나노섬유의 제조방법은 미세목분을 베테인-젖산 공용용매로 전처리하므로 기계적 분쇄 및 해섬의 효율이 증가하여 직경이 작고 균질한 셀룰로오스 나노 섬유를 제조할 수 있는 장점이 있다. 본 발명의 베테인-젖산 공용용매는 양이온성 공용용매로 바이오매스 구성성분의 강한 수소결합을 붕괴시키고, 고압호모게나이저로 셀룰로오스 나노섬유의 생산효율을 향상시킬 수 있으며, 에너지 소비를 줄일 수 있는 장점이 있다. 특히 본 발명의 수소결합 수용체인 베테인은 전처리된 미세목분을 증류수로 수세하는 것만으로 용이하게 제거 가능하며 염화콜린을 사용하는 종래의 공용용매에 대비하여 경제적인 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [0021] 도 1은 본 발명의 베테인-젖산 공용용매를 이용한 셀룰로오스 나노섬유의 제조단계를 보여준다.
- 도 2는 본 발명의 베테인-젖산 공용용매처리에 따른 소나무 미세목분의 중량감소율을 보여준다.
- 도 3은 본 발명의 베테인-젖산 공용용매와 염화콜린-요소 공용용매를 이용하여 제조한 CNF를 주사전자현미경(SEM) 및 투사전자현미경(TEM)으로 관찰한 결과를 보여준다. 패널 A)는 실시예 7의 CNF를 주사전자현미경으로 촬영한 것을 보여주며 패널 B)는 실시예 7의 CNF를 주사전자현미경으로 촬영한 것을 보여준다. 패널 C)는 비교

예 2의 CNF를 주사전자현미경으로 촬영한 것을 보여주며 패널 D)는 비교예 2의 CNF를 주사전자현미경으로 촬영한 것을 보여준다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0022] 본 발명은 미세목분을 베테인-젖산 공용용매(betaine-lactic acid deep eutectic solvent)로 전처리하는 단계 및 상기 전처리된 미세목분을 분쇄 및 해섬하여 셀룰로오스 나노섬유(cellulose nanofibril)를 제조하는 단계를 포함하는 베테인-젖산 공용용매를 이용한 셀룰로오스 나노섬유의 제조방법을 제공한다.
- [0023] 본 발명의 미세목분을 베테인-젖산 공용용매로 전처리하는 단계는 미세목분의 리그닌, 헤미셀룰로오스, 및 셀룰로오스 사이에 존재하는 강한 에테르 및 수소결합을 해체하므로 미세목분의 기계적 분쇄 및 해섬 효율을 향상시키기 위한 과정이다.
- [0024] 상기 미세목분을 베테인-젖산 공용용매로 전처리하는 단계는 목편을 분쇄하여 미세 목분으로 제조하는 제 1 단계, 상기 미세 목분과 상기 베테인-젖산 공용용매를 혼합하여 공용용매 혼합물을 제조하는 제 2 단계, 상기 공용용매 혼합물을 90 내지 150℃에서 6 내지 36시간동안 교반하여 공용용매 반응물을 제조하는 제 3 단계 및 상기 공용용매 반응물을 여과하여 고체상의 전처리된 미세목분을 수득하는 제 4 단계를 포함한다.
- [0025] 상기 공용용매는 베테인과 젖산이 1 : 0.5 내지 7의 몰비로 혼합된 것을 특징으로 한다. 상기 베테인은 이온화되어 수소결합 수용체로서 작용하게 되고 상기 젖산은 수소결합 공여체로 작용하게 된다. 따라서 상기 베테인과 젖산이 상기 미세목분과 혼합되면 미세목분의 리그닌, 헤미셀룰로오스 및 셀룰로오스 사이의 강한 결합력을 완화시키고, 다른 성분들에 비해 리그닌을 용해시켜 제거하게 되므로 적은 기계적 강도로도 미세목분의 해체 및 섬유화가 용이해 진다. 상기 베테인과 젖산의 몰비가 1:0.5 미만이면 수소결합 공여체가 너무 적어 미세목분의 용해도 향상효과가 미미하며 상기 베테인과 젖산의 몰비가 1:7을 초과하더라도 미세목분의 용해도 향상효과가 크게 증가하지 않는다. 바람직하게는 상기 베테인과 젖산의 몰비는 1:0.8 내지 5이다. 보다 바람직하게는 1:1이다.
- [0026] 상기 미세목분은 목편을 기계적으로 분쇄하여 제조한 것으로 그 입자의 크기가 100 내지 20 메쉬(mesh)에 해당하는 것을 특징으로 한다. 상기 메쉬는 90%이상의 입자가 일정크기의 체가름을 통과하는 상태의 시료를 의미하는 것으로 20메쉬는 직경 0.9mm인 체가름에 관한 것이고 100메쉬는 직경 0.15mm인 체가름에 관한 것이다. 상기 미세목분의 입자크기가 100메쉬 미만이면 목분의 수득율이 매우 낮고 상기 미세목분의 입자크기가 20메쉬를 초과하면 입자크기가 너무 커 표면적이 작으므로 반응시간을 늘려야하는 단점이 있다.
- [0027] 상기 미세목분과 상기 베테인-젖산 공용용매를 혼합하여 제조한 공용용매 혼합물은 90 내지 150℃에서 6 내지 36시간동안 교반하여 공용용매 반응물을 제조한다.
- [0028] 상기 공용용매 혼합물에 열을 가하면서 교반함으로써 상기 베테인과 젖산 공용용매가 미세목분의 조직에 용이하게 침투하고 할 수 있도록 한다. 상기 반응온도가 90℃ 미만이면 반응시간을 더 늘려야 하며 상기 반응온도가 150℃를 초과하더라도 최소 반응시간은 별 차이가 없다. 반응시간이 6시간 미만이면 150℃에서 반응을 수행하더라도 미세목분의 전처리가 미흡하여 셀룰로오스의 기계적 처리로 인한 나노섬유화가 저하될 수 있으며 반응시간이 36시간을 초과하더라도 전처리 정도는 크게 증가하지 않는다. 바람직하게는 상기 미세목분과 상기 베테인-젖산 공용용매를 혼합하여 제조한 공용용매 혼합물은 120 내지 140℃에서 12 내지 28시간동안 교반하여 공용용매 반응물을 제조하며 보다 바람직하게는 130℃에서 24시간동안 교반한다.
- [0029] 상기 공용용매 반응물은 여과하여 고체상의 반응물만을 수득하고 이를 수세하여 전처리된 미세목분을 제조한다. 반응이 수행된 미세목분을 증류수를 이용하여 수세하게 되면 미세목분의 전체적인 중량이 감소하게 이는 미세목분의 구성성분인 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스 및 리그닌이 감소되었기 때문이다. 상기 전처리된 미세목분은 기계적 분쇄 및 해섬(defibrillation)을 통하여 셀룰로오스 나노섬유(cellulose nanofibril)로 제조된다.
- [0030] 상기 전처리된 미세목분을 분쇄 및 해섬하여 셀룰로오스 나노섬유(cellulose nanofibril)를 제조하는 단계는 상기 전처리된 미세목분에 증류수를 첨가하고 30,000 내지 40,000rpm의 속도의 고속블랜더를 이용하여 조분쇄하여 공용용매 반응분쇄물을 제조하는 제 6 단계 및 상기 공용용매 반응분쇄물을 고압호모게나이저로 해섬하여 셀룰로오스 나노섬유(cellulose nano fibril)를 제조하는 제 7 단계를 포함한다.
- [0031] 상기 전처리된 미세목분은 리그닌 함량이 18 내지 22%이며 30,000 내지 40,000rpm의 속도의 고속블랜더로 10 내지 20분간 분쇄한 후 고압호모게나이저를 이용하여 15,000 내지 25,000psi의 압력으로 1 내지 5회 해섬하게 되면 28 내지 35nm의 직경을 가지는 셀룰로오스 나노섬유가 제조된다.

- [0032] 상기 전처리된 미세목분의 리그닌 함량이 22%를 초과하면 고속블렌더 및 고압호모게나이저를 이용한 분쇄 및 해섬 시간이 더 소요되는 단점이 있다.
- [0033] 상기 고속블렌더의 회전속도가 30,000rpm미만이면 공융용매 반응 후 잔류하는 리그닌의 제거가 불충분하여 셀룰로오스 나노섬유의 순도가 저하될 수 있으며 분쇄시간을 더 투입하여도 리그닌의 제거가 불충분 할 수 있다. 상기 고속블렌더의 회전속도가 40,000rpm을 초과하더라도 리그닌의 제거효과는 크게 향상되지 않으며 오히려 과도한 열이 발생하여 셀룰로오스 입자가 변형 될 수 있다.
- [0034] 상기 고압호모게나이저의 압력이 15,000psi 미만이면 셀룰로오스 나노섬유의 균질도가 저하될 수 있으며 상기 고압호모게나이저의 압력이 25,000psi를 초과하더라도 셀룰로오스 나노섬유의 직경이 더 작아지지 않는다.
- [0035] 본 발명은 상기의 제조방법으로 제조한 셀룰로오스 나노섬유를 열압 및 압착탈수하여 제조한 셀룰로오스 나노섬유 시트를 제공한다. 상기 셀룰로오스 나노섬유는 직경이 28 내지 35nm이며 상기 셀룰로오스 나노섬유 시트는 인장강도가 20 내지 50MPa이며 탄성계수가 3.5 내지 7MPa인 것을 특징으로 한다.
- [0036] 상기 셀룰로오스 나노섬유 시트는 투명성, 공간성 및 비표면적을 제어하는 방법으로 산업용 고기능성 분리막, 고성능 필터, 전지용 세파레타, 투명필름 등으로 제조될 수 있으며 종이 또는 필름상에 코팅되어 산소 또는 가스의 통과를 제어할 수 있는 포장용기 등으로 제조될 수 있다.
- [0037] 하기 실시예를 통해 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0039] **실시예**
- [0041] **실시예: 공융용매를 이용한 나노셀룰로오스의 제조**
- [0043] 1) 소나무 미세목분의 준비
- [0044] 셀룰로오스 나노섬유(cellulose nano fibril, CNF)의 제조를 위하여 소나무 목편을 준비하고 이를 분쇄하여 소나무 미세목분을 제조하였다. 상기 소나무 미세목분은 분쇄기를 이용하여 40 내지 80 메쉬의 입자크기가 되도록 분쇄하였다.
- [0046] 2) 공융용매의 준비
- [0047] 베테인(betaine)-젖산(lactic-acid) 기반 CNF 제조용 공융용매(이하 베테인-젖산 공융용매)는 베테인과 젖산을 1:1, 1:2, 1:5의 몰비가 되도록 혼합하여 제조하였다. 상기 몰비에 따라 베테인-젖산 공융용매(1/1), 베테인-젖산 공융용매(1/2), 또는 베테인-젖산 공융용매(1/5)로 명명하였다.
- [0048] 염화콜린(choline chloride)-요소(Urea) 기반 CNF 제조용 공융용매(이하 염화콜린-요소 공융용매)는 염화콜린과 요소를 1:2의 몰비로 혼합하여 제조하였다.
- [0050] 3) 공융용매를 이용한 CNF의 제조
- [0051] 실시예로서 베테인-젖산 공융용매를 이용하여 CNF를 제조하였다. 비교예로서 공융용매를 처리하지 않고 기계적 분쇄 및 해섬만으로 CNF를 제조하였다. 다른 비교예로서 염화콜린-요소 공융용매를 사용하여 CNF를 제조하였다.
- [0052] 소나무 미세목분 2g에 상기 베테인-젖산 공융용매를 98g을 첨가하여 베테인-젖산 공융용매 혼합물을 제조하였다.
- [0053] 상기 베테인-젖산 공융용매 혼합물은 플라스크에 넣고 oil bath를 이용하여 100℃, 120℃, 또는 130℃에서 6시간, 12시간, 또는 24시간 동안 교반하면서 반응시켜 베테인-젖산 공융용매 반응물을 제조하였다.
- [0054] 상기 베테인-젖산 공융용매 반응물을 여과하여 고체상을 수득한 후 이를 감압여과를 통해 1,4-dioxane/water(4/1)로 1차 세척하고 증류수로 2차 수세하였다.
- [0055] 상기 수득한 고체상의 베테인-젖산 공융용매 반응물에 증류수를 첨가하여 1% 농도가 되도록 조절하였다. 그 후 35,000rpm의 속도로 회전하는 고속블렌더에서 15분 동안 조분쇄하여 베테인-젖산 공융용매 반응분쇄물을 제조하였다. 상기 베테인-젖산 공융용매 반응분쇄물은 고압호모게나이저(high-pressure homogenizer)에서 20,000psi의 압력으로 최대 5회 반복 해섬(fibrillation)하는 방법으로 CNF를 제조하였다.
- [0056] 공융용매를 사용하지 않는 경우 상기 제조한 소나무 미세목분에 증류수를 첨가하여 1% 농도가 되도록 조절하였다. 그 후 35,000rpm의 속도로 회전하는 고속블렌더에서 15분 동안 조분쇄하였으며 상기 조분쇄된 분쇄물은 고압호모게나이저(high-pressure homogenizer)에서 20,000psi의 압력으로 최대 5회 반복 해섬(defibrillation)하는

방법으로 CNF를 제조하였다. 해섬과정에서 고압호모게나이저의 노즐 막힘의 원인이 되는 큰 입자의 목분이 발견되는 경우 이를 적절히 제거해주었다.

[0057] 공융용매로서 염화콜린-요소 공융용매를 사용하는 경우 베테인-젓산 공융용매를 사용하는 경우와 동일한 방법으로 CNF를 제조하되, 소나무 미세목분과 염화콜린-요소 공융용매의 반응조건은 100℃에서 6시간 반응으로 고정하였다.

[0058] 하기 표 1은 본 발명의 실시예 및 비교예의 CNF 제조조건을 보여준다.

표 1

[0059]

	공융용매	반응온도	반응시간	분쇄	해섬
비교예 1	없음	없음	없음	고속블랜더 (35,000rpm)	고압호모게나이저 (20,000psi, 5회)
비교예 2	염화콜린:요소=1:2	100℃	6시간	고속블랜더 (35,000rpm)	고압호모게나이저 (20,000psi, 5회)
실시예 1	베테인:젓산=1:1	100℃	24시간	고속블랜더 (35,000rpm)	고압호모게나이저 (20,000psi, 5회)
실시예 2	베테인:젓산=1:2	100℃	24시간	고속블랜더 (35,000rpm)	고압호모게나이저 (20,000psi, 5회)
실시예 3	베테인:젓산=1:5	100℃	24시간	고속블랜더 (35,000rpm)	고압호모게나이저 (20,000psi, 5회)
실시예 4	베테인:젓산=1:1	120℃	24시간	고속블랜더 (35,000rpm)	고압호모게나이저 (20,000psi, 5회)
실시예 5	베테인:젓산=1:2	120℃	24시간	고속블랜더 (35,000rpm)	고압호모게나이저 (20,000psi, 5회)
실시예 6	베테인:젓산=1:5	120℃	24시간	고속블랜더 (35,000rpm)	고압호모게나이저 (20,000psi, 5회)
실시예 7	베테인:젓산=1:1	130℃	24시간	고속블랜더 (35,000rpm)	고압호모게나이저 (20,000psi, 5회)
실시예 8	베테인:젓산=1:2	130℃	24시간	고속블랜더 (35,000rpm)	고압호모게나이저 (20,000psi, 5회)
실시예 9	베테인:젓산=1:5	130℃	24시간	고속블랜더 (35,000rpm)	고압호모게나이저 (20,000psi, 5회)
실시예 10	베테인:젓산=1:1	130℃	6시간	고속블랜더 (35,000rpm)	고압호모게나이저 (20,000psi, 5회)
실시예 11	베테인:젓산=1:1	130℃	12시간	고속블랜더 (35,000rpm)	고압호모게나이저 (20,000psi, 5회)
실시예 12	베테인:젓산=1:2	130℃	6시간	고속블랜더 (35,000rpm)	고압호모게나이저 (20,000psi, 5회)
실시예 13	베테인:젓산=1:2	130℃	12시간	고속블랜더 (35,000rpm)	고압호모게나이저 (20,000psi, 5회)
실시예 14	베테인:젓산=1:5	130℃	6시간	고속블랜더 (35,000rpm)	고압호모게나이저 (20,000psi, 5회)
실시예 15	베테인:젓산=1:5	130℃	12시간	고속블랜더 (35,000rpm)	고압호모게나이저 (20,000psi, 5회)

[0061] 도 2는 본 발명의 베테인-젓산 공융용매처리에 따른 소나무 미세목분의 중량감소율을 보여준다. 도 2에 따르면 소나무 목분에 베테인-젓산 공융용매를 첨가하고 반응시킨 결과 반응온도와 반응시간이 증가할수록 중량감소율이 증가하는 것이 확인되었다.

[0062] 하기 표 2는 베테인-젓산 공융용매(1/1)를 사용하는 조건에서 반응온도와 반응시간을 조절하여 처리한 후 측정된 구성성분의 함량을 보여준다.

표 2

[0063]	공용용매	반응온도	반응시간	Chemical composition (%)		
				Cellulose	Hemicellulose	Klason lignin
비교예 1	N/A	-	-	44.9	23.8	31.3
비교예 2	염화콜린:요소=1:2	100℃	6시간	42.3	19.2	27.4
실시예 1	베테인:젖산=1:1	100℃	24시간	52.7	19.1	28.2
실시예 10	베테인:젖산=1:1	130℃	6시간	52.6	19.6	27.8
실시예 7	베테인:젖산=1:1	130℃	24시간	58.9	20.7	20.4

[0065] 베테인-젖산 공용용매를 사용한 실시예 1, 7 및 10은 공용용매를 사용하지 않은 비교예 1에 대비하여 리그닌의 함량이 현저하게 낮은 것이 확인되었다(표 2 참조). 특히, 반응온도 및 반응시간이 증가함에 따라 리그닌의 함량이 저하하였다.

[0066] 도 3은 본 발명의 실시예 7과 비교예 2의 CNF를 주사전자현미경(SEM) 및 투사전자현미경(TEM)으로 관찰한 결과를 보여준다. 관찰결과 베테인-젖산 공용용매(1/1)로 처리한 실시예 7 경우 균일한 형태로 나노화된 CNF가 존재하는 것이 관찰되는 반면 염화콜린-요소 공용용매로 처리한 비교예 2의 경우 나노화된 CNF와 나노화되지 않은 CNF가 혼재하고 있는 것이 확인된다.

[0068] 실시예: 베테인(betaine)-젖산(lactic acid) 기반 나노셀룰로오스 제조용 공용용매로 제조한 셀룰로오스 나노섬유를 함유하는 셀룰로오스 나노섬유 시트

[0069] 상기 비교예 1, 비교예 2, 실시예 7 및 실시예 10을 통하여 제조한 CNF를 이용하여 셀룰로오스 나노섬유 시트(이하, 나노종이)를 제조하고 인장특성을 측정하였다. 상기 인장특성은 인장강도(tensile strength), 및 탄성계수(elastic modulus)이다. 상기 나노종이는 상기 제조한 CNF를 감압여과한 후 105℃에서 열압 및 압착탈수하는 방법으로 제조하였다.

[0070] 하기 표 3은 비교예 1, 비교예 2, 실시예 7 및 실시예 10을 통하여 제조한 CNF의 물성 및 이를 이용하여 제조한 나노종이의 인장특성을 보여준다.

표 3

[0071]	항목	비교예 3	비교예 4	실시예 16	실시예 17
	나노종이 제조에 사용한 CNF	비교예 1	비교예 2	실시예 10	실시예 7
	고압호모게나이저 해섬 횟수	5	5	5	5
	CNF의 평균직경(nm)	323±77	145.6±52.6	33.0±5.3	30.2±4.8
	여과시간(sec)	26	3600	140	162
	나노종이의 인장강도(MPa)	11.4±10.4	14.6±3.5	23.2±2.8	43.1±6.8
	나노종이의 탄성계수(MPa)	3.4±0.2	1.2±1.1	3.6±0.5	5.0±0.6

[0073] 베테인-젖산 공용용매를 사용하여 제조한 나노종이(실시예 16 및 17)는 공용용매를 사용하지 않고 기계적 분쇄 및 해섬만을 수행하여 제조한 CNF를 이용하여 제조한 나노종이(비교예 3)에 대비하여 인장강도가 약 2-4배 정도 증가한 것으로 확인되었다. 이는 베테인과 젖산 공용용매 처리를 통해 소수성 리그닌의 함량이 감소되었으므로 셀룰로오스 나노섬유 사이의 수소결합이 향상되어 나타난 결과로 판단된다.

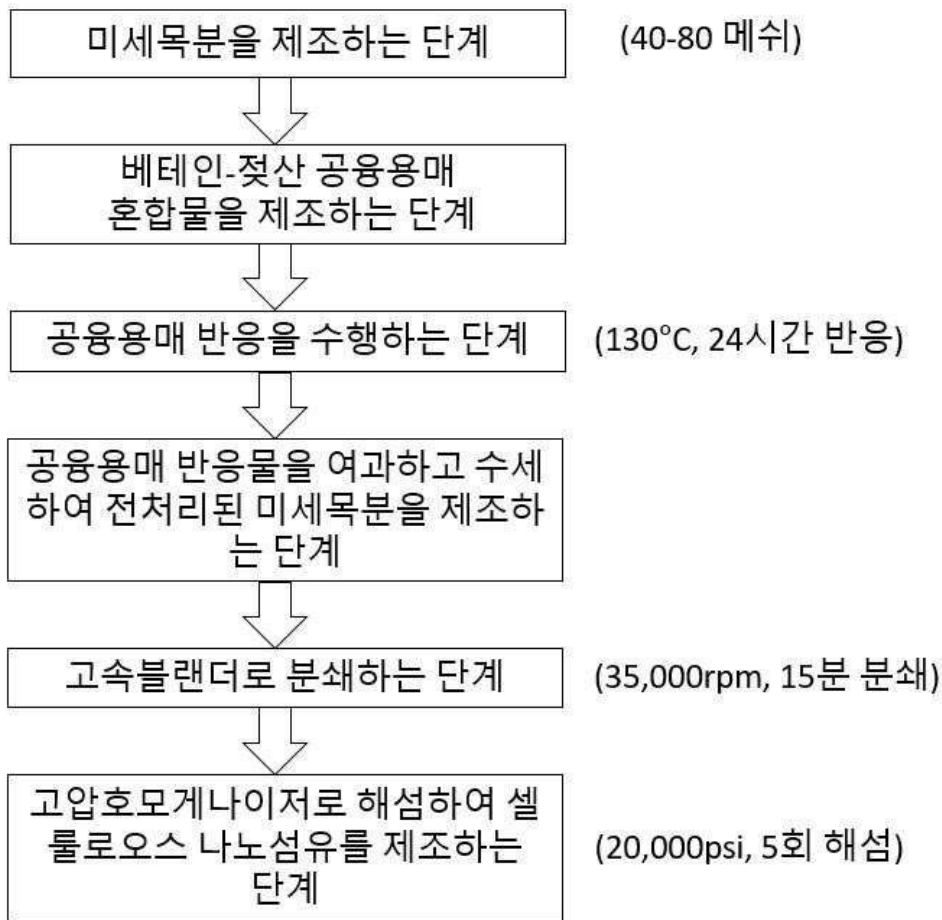
[0074] 베테인-젖산 공용용매 처리를 통한 기계적 해섬의 효율성이 향상된 결과, CNF의 직경(실시예 7, 10)은 더욱 작아지고 CNF의 균질성 또한 향상된 것으로 확인된다. 직경이 작고 균질한 CNF를 이용하여 나노종이를 제조하게 되면 나노종이 내부에 CNF가 촘촘하게 위치하게 되고 이는 수소결합력의 향상으로 이어져 나노종이의 인장특성이 향상된 것으로 판단된다.

[0075] 비교예 4는 염화콜린-요소 공용용매로 제조한 CNF로 베테인과 젖산 공용용매로 제조한 CNF(실시예 7, 10)에 비해 평균직경이 매우 크게 나타났다. 또한, 염화콜린-요소 공용용매 처리된 CNF로 제조한 나노종이(비교예 2)의 인장강도 및 탄성률은 베테인-젖산 공용용매 처리된 CNF로 제조한 나노종이(실시예 16, 17)에 비해 현저하게 낮게 나타났다. 이는 베테인-젖산 공용용매가 염화콜린-요소 공용용매에 비해 CNF 해섬의 효율을 향상시킨다는 것을 의미한다.

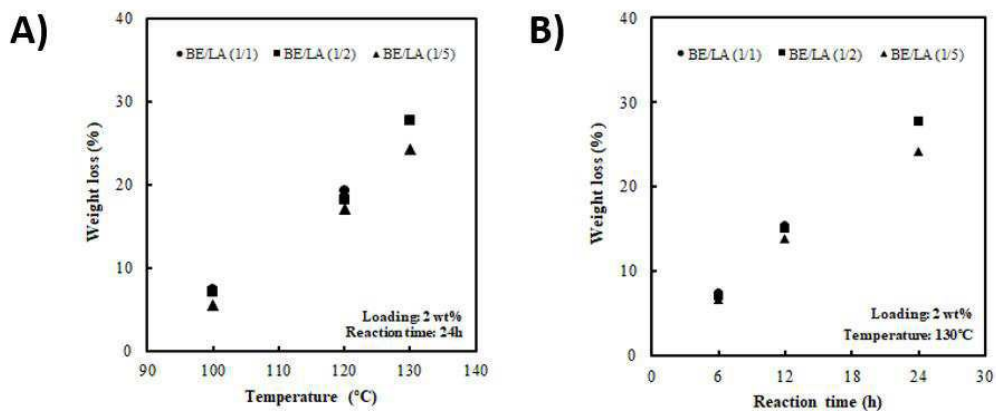
- [0076] 따라서 베타인을 수소결합수용체로 하고 젯산을 수소결합 공여체로 하는 본 발명의 베타인-젯산 공용용매는 염화콜린을 수소결합수용체로 하고 요소를 수소결합 공여체로 사용하는 염화콜린-요소 공용용매에 대비하여 CNF 제조용 공용용매로서 더 우수한 성능을 보이는 것으로 판단된다.
- [0077] 상기 결과를 바탕으로 본 발명의 베타인-젯산 공용용매는 종래의 염화콜린계 공용용매를 대체할 수 있을 것으로 판단되며 본 발명의 수소결합수용체인 베타인이 후처리 공정이 단순하여 생산비용 또한 절감할 수 있을 것으로 판단된다.
- [0079] **실험예: 중량감소율, 리그닌 함량, 셀룰로오스 함량의 분석**
- [0080] 공용용매를 처리한 소나무 미세목분의 무게를 측정하고 처리전 소나무 미세목분의 무게와 비교하여 중량감소율을 산출하였다. 공용용매를 처리한 소나무 미세목분에 대하여 72% 황산을 이용한 Klason 리그닌법을 적용하여 리그닌의 함량(Klason lignin %)을 평가하였다. sodium chlorite-acetic acid법(일명, Wise법 또는 SA처리)을 통해 홀로셀룰로오스를 제조하고, 17.5% NaOH 처리를 통해 헤미셀룰로오스를 제거하는 방법으로 잔사의 헤미셀룰로오스 및 셀룰로오스 함량을 평가하였다.
- [0081] 고속블랜더와 고압호모게나이저로 제조한 CNF에 대하여 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM) 및 투과전자현미경(Transmission electron microscopy, TEM)을 이용하여 그 형상을 관찰하였으며, CNF의 직경은 주사전자현미경을 이용하여 측정하였다.
- [0082] 상기 셀룰로오스 나노섬유 시트(나노종이)는 5×0.4 내지 0.6×70 mm (너비 \times 두께 \times 길이) 크기로 절단한 후 Hounsfield Test Equipment(Redhill, UK)를 사용하여 분석하였다. 상기 인장특성은 만능재료시험기를 이용하여 스펠길이 30mm 조건에서 5mm/min 크로스헤드 속도로 측정하였다.
- [0084] 본 명세서에서 설명된 구체적인 실시예는 본 발명의 바람직한 구현예 또는 예시를 대표하는 의미이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 한정되지는 않는다. 본 발명의 변형과 다른 용도가 본 명세서 특허청구범위에 기재된 발명의 범위로부터 벗어나지 않는다는 것은 당업자에게 명백하다.

도면

도면1

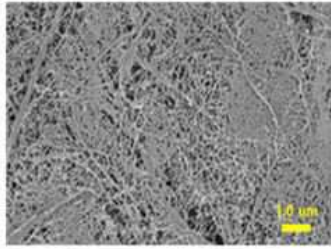


도면2

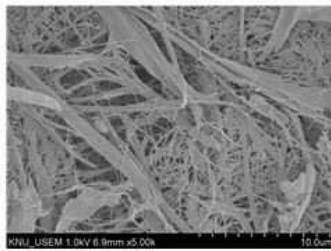


도면3

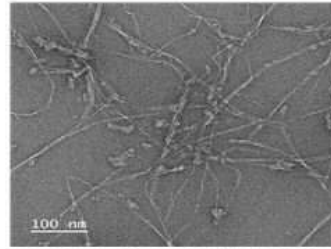
A)



C)



B)



D)

