

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0130072 (43) 공개일자 2014년11월07일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C08B 15/00 (2006.01) C08B 1/00 (2006.01) A61L 2/16 (2006.01)	(71) 출원인 충남대학교산학협력단 대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)	
(21) 출원번호 10-2014-0052684	(72) 발명자	
(22) 출원일자 2014년04월30일 심사청구일자 2014년04월30일	이원실 대전광역시 동구 대전로340번길 20 (대성동, 삼익아파트) 103동 804호	
(30) 우선권주장 1020130048474 2013년04월30일 대한민국(KR)	성용주 대전광역시 유성구 엑스포로 448 엑스포아파트 509동 1402호 최호석 대전광역시 유성구 어은로 57 한빛아파트 123동 404호	
	(74) 대리인 권오식, 김종관, 박창희	

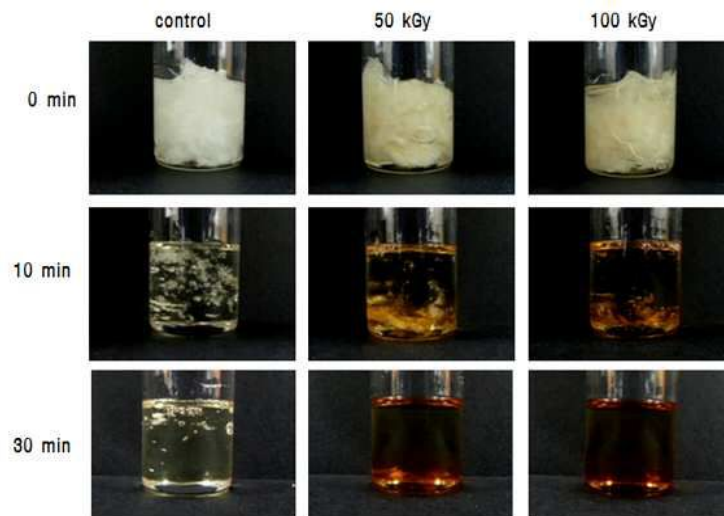
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 셀룰로오스의 제조방법 및 셀룰로오스계 고분자 항균제의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 셀룰로오스의 제조방법 및 셀룰로오스계 고분자 항균제의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명에 따른 셀룰로오스 제조방법은 효율적이고 경제적인 방법으로 고수율로 고순도의 셀룰로오스를 제조할 수 있다.

대표도 - 도5



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2012029268

부처명 교육과학기술부

연구관리전문기관 충남대학교 산학협력단

연구사업명 원자력연구 기반확충사업

연구과제명 전자빔 조사 및 이온성 액체를 이용한 비목질 바이오매스의 셀룰로오스 추출 공정 및 셀룰로오스 응용제품(고정형 향균제) 제조방법 연구

기 여 율 1/1

주관기관 한국연구재단

연구기간 2012.06.12 ~ 2014.05.31

특허청구의 범위

청구항 1

- a) 바이오매스 원료에 방사선을 조사하여 바이오매스를 전처리하는 단계;
 b) 상기 전처리된 바이오매스를 상기 화학식 1로 표시되는 이온성 액체에 용해시키는 단계;
 c) 상기 이온성 액체에 용해된 바이오매스로부터 셀룰로오스를 추출하여 셀룰로오스를 얻는 단계;를 포함하는 셀룰로오스의 제조방법.

[화학식 1]



[상기화학식 1에서, X^+ 은 이미다조리움이온, 피리디움이온, 암모늄이온, 포스포늄이온, 셀퍼늄이온, 피라졸륨이온 또는 피롤리듐이온이고; Y^- 은 BF_4^- , PF_6^- , $AlCl_4^-$, $halogen^-$, $CH_3CO_2^-$, $CF_3CO_2^-$, $CH_3SO_4^-$, $CF_3SO_3^-$, $(CF_3SO_2)N^-$, NO_3^- , SbF_6^- , $Sb_2F_{11}^-$, $MePhSO_3^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$ 또는 $(CF_3SO_2)_3C^-$ 이다.]

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 바이오매스 원료는 왕겨, 먼섬유, 케나프, 대나무, 닥나무, 옥수수대, 벼짚, 아마, 저마, 대마, 황마 및 EFB에서 선택되는 하나 또는 이들의 혼합물인 셀룰로오스의 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 방사선은 총 조사량이 10 내지 1000Kgy인 셀룰로오스의 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 이온성 액체는 1-알틸-3-메틸이미다졸륨 클로라이드, 1,3-디메틸이미다졸륨 클로라이드, 1-부틸-3-메틸이미다조리움 클로라이드, 1-부틸-3-메틸이미다조리움 디시안아미드, 1-부틸-3-메틸이미다조리움 헥사플루오로안티모네이트, 1-부틸-3-메틸이미다조리움 헥사플루오로포스페이트, 1-부틸-3-메틸이미다조리움 하이드로젠카보네이트, 1-부틸-3-메틸이미다조리움 하이드로젠설페이트, 1-부틸-3-메틸이미다조리움 메틸설페이트, 1-부틸-3-메틸이미다조리움 테트라클로로알루미늄에이트, 1-부틸-3-메틸이미다조리움 테트라클로로보레이트, 1-부틸-3-메틸이미다조리움 티오시아네이트, 1-도데실-3-메틸이미다조리움 아이오다이드, 1-에틸-2,3-디메틸이미다조리움 클로라이드, 1-에틸-3-메틸이미다조리움 브로마이드, 1-에틸-3-메틸이미다조리움 클로라이드, 1-에틸-3-메틸이미다조리움 헥사플루오로포스페이트, 1-에틸-3-메틸이미다조리움 테트라플루오로보레이트, 1-헥실-3-메틸이미다조리움 테트라플루오로보레이트 및 1-부틸-4-메틸피리디움 클로라이드에서 선택되는 하나이상인 셀룰로오스의 제조방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 c)단계의 추출은 물, 아세트나이트릴 또는 이들의 혼합물로 수행되는 것인 셀룰로오스의 제조방법.

청구항 6

A) 바이오매스 원료에 방사선을 조사하여 바이오매스를 전처리하는 단계;

B) 상기 전처리된 바이오매스에 하기 화학식 2로 표시되는 이온성 액체를 추가하여 전처리된 바이오매스내의 셀

룰로오스에 상기 이온성 액체가 그래프팅된 셀룰로오스계 고분자 향균제를 제조하는 단계;

C) 상기 제조된 셀룰로오스계 고분자 향균제를 분리하는 단계;를 포함하는 셀룰로오스계 고분자 향균제의 제조 방법.

[화학식 2]



[상기화학식 2에서, X^+ 은 이미다조리움이온, 피리디움이온, 암모늄이온, 피라졸륨이온 또는 피롤리듐이온이고; Y_1^- 은 $(R_1)(R_2)PO_2^-$ (여기서 R_1 는 수소, 하이드록시 (C1-C5)알킬 또는 (C1-C5)알콕시이며, R_2 는 하이드록시 또는 (C1-C5)알콕시임.)이다.]

청구항 7

제 6항에 있어서,

분리는 아세토나이트릴을 용매로 사용하여 수행되는 셀룰로오스계 고분자 향균제의 제조방법.

청구항 8

제 6항에 있어서,

상기 이온성 액체는 1,3-디메틸이미다졸륨 메틸-포스파이트 또는 1-부틸-3-메틸이미다조리움 디부틸포스페이트 인 셀룰로오스계 고분자 향균제의 제조방법.

청구항 9

제 6항에 있어서,

상기 바이오매스 원료는 왕겨, 면섬유, 케나프, 대나무, 닥나무, 옥수수대, 벚짳, 아마, 저마, 대마, 황마 및 EFB에서 선택되는 하나 또는 이들의 혼합물인 셀룰로오스계 고분자 향균제의 제조방법.

청구항 10

제 6항 내지 제 9항에서 선택되는 어느 한항에 따라 제조된 셀룰로오스계 고분자 향균제.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 바이오매스로부터 셀룰로오스를 제조하는 방법 및 본 발명에 따라 제조된 셀룰로오스에 이온성 액체가 그래프트 반응하여 이루어진 셀룰로오스계 고분자 향균제를 제조하는 방법을 제공하는 것으로, 보다 상세하게는 전자빔 조사와 이온성 액체를 이용하여 면펄프, 왕겨, EFB(Empty Fruit Bunch) 등의 바이오매스로부터 셀룰로오스를 제조하는 방법 및 본 발명에 따라 제조된 셀룰로오스에 이온성 액체가 그래프트 반응하여 이루어진 셀룰로오스계 고분자 향균제를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 셀룰로오스는 나무나 식물의 주요 구성성분으로서, 나무와 식물 등에서 방대한 양의 셀룰로오스가 천연적으로 합성되고 있다. 그럼에도 불구하고 셀룰로오스를 포함하는 왕겨, EFB(Empty Fruit Bunch) 등의 바이오매스는 그 응용에 있어 용도가 제한적인데, 이는 셀룰로오스가 고도의 결정구조를 이루고 있어서 형태학상으로 효소 등의 접근이 어렵고 용해도가 낮기 때문이다.

[0003] 한국공개특허공보 제2012-0093430에서 제안하는 바와 같이 에탄올생산을 위한 리그노셀룰로오스 자원의 상업적 이용에는 바이오매스, 효소 또는 화학용제와의 접근성을 높이기 위하여 리그노셀룰로오스 자원의 소위"전처리"공정이 요구된다.

[0004] 이러한 전처리 공정으로는 기존의 산 또는 알칼리 등의 유기용매를 기반으로 하고 있으며 이러한 전처리 공정의 효율성에도 불구하고, 크라프트 펄핑방법으로 대표되는 기존의 셀룰로오스 분리 및 제조공정에는 비록 많은 약

품들을 재회수하여 사용하고 여러 가지 환경적인 측면에서 많은 보완적 기술들이 개발되어 적용되고 있지만 여전히 공해유발 및 고에너지산업으로 간주되고 있다.

[0005] 최근 들어, 기존의 산 또는 알칼리 등의 유기용매를 기반으로 높은 온도와 압력조건에서 이루어지던 셀룰로오스의 분리 및 정제기술을 극복할 수 있는 새로운 친환경적기술들이 선진국을 중심으로 중점적으로 행하여지고 있으나, 여전히 높은 수율을 가지면서도 경제적이고 효과적인 공정에 관한 연구가 요구되고 있는 실정이다.

[0006] 특히 왕겨나 EFB등의 난용성 바이오매스는 용해도가 낮아 이로부터 셀룰로오스를 추출하는 것은 매우 어렵다.

[0007] 한편, 지난 수세기동안 고분자에 저분자량의 향균제를 고정화하여 여러가지 향균 고분자를 제조하고 있다. 기존의 저분자량의 향균제에 비교하여 고분자 향균제는 향상된 향균활성, 저감된 잔류독성, 증가된 향균활성 및 선택성 그리고 길어진 수명 등의 장점을 가지고 있다. 그러나 고도의 결정구조로 이루어진 셀룰로오스는 낮은 용해도 및 화학용제와의 접근성의 어려움 등으로 셀룰로오스를 모체로 하여 이를 향균제에 응용하는 데는 아직도 많은 제약을 가지고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 한국공개특허공보 제2012-0093430

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 바이오매스부터 셀룰로오스의 제조방법을 제공한다.

[0010] 또한 본 발명은 본 발명에 따라 제조된 셀룰로오스에 이온성 액체가 그래프트 반응하여 이루어진 셀룰로오스계 고분자 향균제의 제조방법을 제공한다.

[0011] 또한 본 발명은 본 발명의 셀룰로오스계 고분자 향균제의 제조방법에 따라 제조된 셀룰로오스계 고분자 향균제를 제공한다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 출원인은 상기와 같은 과제를 달성하기 위해 바이오매스로부터 셀룰로오스를 효과적으로 제조하기 위해 사용되는 용매인 이온성 액체를 사용하였으며, 나아가 셀룰로오스 자체의 상대적으로 높은 분자량과 결정성 등은 이온성 액체에서의 용해성 저하의 원인이 됨으로 바이오매스에 X-선, 감마선, 전자선 등의 고에너지파의 조사하여 바이오매스 내의 셀룰로오스 주사슬의 절단 등으로 셀룰로오스 용해속도의 변화를 가져올 수 있을 것으로 판단되어 본 발명을 완성하였다.

[0013] 즉, 본 발명은 바이오매스로부터 셀룰로오스를 제조함에 있어 이온성 액체와 방사선 조사, 특히 전자빔을 처리하여 놀랍게도 높은 순도와 수율의 셀룰로오스를 제조하였다.

[0014] 보다 상세하게 본 발명에서는 이온성 액체의 용해 효율 향상을 위해 대표적인 셀룰로오스 원료인 면 펄프 및 왕겨, EFB(Empty Fruit Bunch) 등 난용성 바이오매스에 대하여 방사선 특히, 전자빔 처리를 적용하여 그 영향을 평가하였다. 전자빔 처리 정도에 의한 용해속도 변화를 평가하고 실제 용해 후 이온성 액체로부터 셀룰로오스를 다시 석출하여 재생된 셀룰로오스의 구조적 특성을 비교 분석하였다. 이러한 연구를 통해 향후 새로운 셀룰로오스 고부가가치 소재 제조를 위한 셀룰로오스 용해 기술로서 이온성 액체의 적용성 확대를 제공하고자 하였다.

[0015] 본 발명은 다양한 용도에 적용 가능한 셀룰로오스의 제조방법을 제공하는 것으로, 본 발명의 셀룰로오스의 제조방법은,

[0016] a) 바이오매스에 방사선을 조사하여 바이오매스를 전처리 하는 단계;

[0017] b) 상기 전처리된 바이오매스를 하기 화학식 1로 표시되는 이온성 액체에 용해시키는 단계; 및

[0018] c) 상기 이온성 액체에 용해된 바이오매스로부터 셀룰로오스를 추출하여 셀룰로오스를 얻는 단계;를 포함한다.

- [0019] [화학식 1]
- [0020] X^+Y^-
- [0021] [상기화학식 1에서, X^+ 은 이미다조리움이온, 피리디움이온, 암모늄이온, 포스포늄이온, 설퍼늄이온, 피라졸륨이온 또는 피롤리듐이온이고; Y^- 은 BF_4^- , PF_6^- , $AlCl_4^-$, $halogen^-$, $CH_3CO_2^-$, $CF_3CO_2^-$, $CH_3SO_4^-$, $CF_3SO_3^-$, $(CF_3SO_2)N^-$, NO_3^- , SbF_6^- , $Sb_2F_{11}^-$, $MePhSO_3^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$ 또는 $(CF_3SO_2)_3C^-$ 이다.]
- [0022] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 바이오매스는 왕겨, 면섬유, 케나프, 대나무, 닥나무, 옥수수대, 벚짳, 아마, 저마, 대마, 황마 및 EFB에서 선택되는 하나 또는 이들의 혼합물일 수 있으며, 상기 전자빔은 총조사량이 10 내지 1000KGy일 수 있다.
- [0023] 본 발명의 일 실시예에 따른 화학식 1로 표시되는 이온성 액체는 구체적으로, 1-알틸-3-메틸이미다졸륨 클로라이드, 1,3-디메틸이미다졸륨 클로라이드, 1-부틸-3-메틸이미다조리움 클로라이드, 1-부틸-3-메틸이미다조리움 디시안아미드, 1-부틸-3-메틸이미다조리움 헥사플루오로안티모네이트, 1-부틸-3-메틸이미다조리움 헥사플루오로포스페이트, 1-부틸-3-메틸이미다조리움 하이드로겐카보네이트, 1-부틸-3-메틸이미다조리움 하이드로겐설페이트, 1-부틸-3-메틸이미다조리움 메틸설페이트, 1-부틸-3-메틸이미다조리움 테트라클로로알루미늄네이트, 1-부틸-3-메틸이미다조리움 테트라클로로보레이트, 1-부틸-3-메틸이미다조리움 티오시아네이트, 1-도데실-3-메틸이미다조리움 아이오다이드, 1-에틸-2,3-디메틸이미다조리움 클로라이드, 1-에틸-3-메틸이미다조리움 브로마이드, 1-에틸-3-메틸이미다조리움 클로라이드, 1-에틸-3-메틸이미다조리움 헥사플루오로포스페이트, 1-에틸-3-메틸이미다조리움 테트라플루오로보레이트, 1-헥실-3-메틸이미다조리움 테트라플루오로보레이트 및 1-부틸-4-메틸피리디움 클로라이드에서 선택되는 하나이상일 수 있다.
- [0024] 본 발명의 일 실시예에 따른 c)단계의 추출은 물, 아세토나이트릴 또는 이들의 혼합물로 수행될 수 있다.
- [0025] 또한 본 발명은 A) 바이오매스 원료에 방사선을 조사하여 바이오매스를 전처리하는 단계;
- [0026] B) 상기 전처리된 바이오매스에 하기 화학식 2로 표시되는 이온성 액체를 추가하여 전처리된 바이오매스내의 셀룰로오스에 이온성 액체가 그래프팅된 셀룰로오스계 고분자 향균제를 제조하는 단계;
- [0027] C) 상기에서 제조된 셀룰로오스계 고분자 향균제를 분리하는 단계;를 포함하는 셀룰로오스계 고분자 향균제의 제조방법을 제공한다.
- [0028] [화학식 2]
- [0029] $X^+Y_1^-$
- [0030] [상기화학식 2에서, X^+ 은 이미다조리움이온, 피리디움이온, 암모늄이온, 피라졸륨이온 또는 피롤리듐이온이고; Y_1^- 은 $(R_1)(R_2)PO_2^-$ (여기서 R_1 는 수소, 하이드록시 (C1-C5)알킬 또는 (C1-C5)알콕시이며, R_2 는 하이드록시 또는 (C1-C5)알콕시임.)이다.]
- [0031] 본 발명의 셀룰로오스계 고분자 향균제의 제조방법의 일 실시예에 따른 분리는 아세토나이트릴을 용매로 사용하여 수행될 수 있다.
- [0032] 본 발명의 셀룰로오스계 고분자 향균제의 제조방법의 일 실시예에 따른 상기 이온성 액체는 1,3-디메틸이미다졸륨 메틸-포스파이트 또는 1-부틸-3-메틸이미다조리움 디부틸포스페이트일 수 있다.
- [0033] 본 발명의 셀룰로오스계 고분자 향균제의 제조방법의 일 실시예에 따른 바이오매스 원료는 왕겨, 면섬유, 케나프, 대나무, 닥나무, 옥수수대, 벚짳, 아마, 저마, 대마, 황마 및 EFB에서 선택되는 하나 또는 이들의 혼합물일 수 있다.
- [0034] 또한 본 발명은 본 발명의 셀룰로오스계 고분자 향균제의 제조방법에 따라 제조된 셀룰로오스계 고분자 향균제를 제공한다.

발명의 효과

[0035] 본 발명의 셀룰로오스의 제조방법은 방사선으로 전처리된 바이오매스를 특정한 이온성 액체를 이용하여 용해시킴으로써 왕겨, EFB 등과 같은 난용성 바이오매스를 용이하게 용해시킬 수 있을 뿐 아니라 종래의 열 또는 알칼리 추출에 비해 보다 친환경적이며,약품사용이 줄어 경제적이면서도 높은 수율로 고순도의 셀룰로오스를 얻을 수 있는 매우 효과적인 방법이다.

[0036] 또한 본 발명의 셀룰로오스계 고분자 항균제의 제조방법은 방사선으로 전처리된 바이오매스를 특정한 이온성 액체를 이용하여 전처리된 바이오매스내에 존재하는 셀룰로오스를 특정한 이온성 액체로 그래프트 반응시키는 간단한 공정으로 항균성이 높은 셀룰로오스계 고분자 항균제 제조가 가능하다.

[0037] 또한 본 발명의 셀룰로오스계 고분자 항균제는 기존의 저분자 항균제에 비해 높은 활성 및 선택성, 낮은 잔류독성, 길어진 장수명을 가져 식품가공, 의료기기, 항균섬유, 살균소독제, 의약품보존제로 사용가능하다.

도면의 간단한 설명

[0038] 도 1은 본 발명의 실시예 1의 전자빔의 총조사선량에 따른 면펄프와 왕겨 및 EFB의 온수 추출함량을 나타낸 그래프이며,

도 2는 본 발명의 실시예 1의 전자빔의 총조사선량에 따른 면펄프와 왕겨 및 EFB의 알칼리 추출함량을 나타낸 그래프이며,

도 3은 본 발명의 실시예 1의 전자빔의 총조사선량에 따른 면 섬유의 TGA 그래프를 나타낸 도면이며,

도 4은 본 발명의 실시예 3의 전자빔으로 전처리된 면 펄프를 1-알릴-3-메틸이미다졸륨 클로라이드(이하 AC라 함)에 녹여 시간에 따른 용해이미지를 나타낸 도면이며,

도 5은 본 발명의 실시예 4의 전자빔으로 전처리된 왕겨를 1,3-디메틸이미다졸륨 포스파이트(이하 Me라 함)에 녹여 시간에 따른 용해이미지를 나타낸 도면이며,

도 6은 본 발명의 실시예 5의 전자빔으로 전처리된 왕겨를 1-알릴-3-메틸이미다졸륨 클로라이드(이하 AC라 함)에 녹여 시간에 따른 용해이미지를 나타낸 도면이며,

도 7은 본 발명의 실시예 6의 전자빔으로 전처리된 왕겨를 1,3-디메틸이미다졸륨 메틸-포스파이트(이하 Me라 함)에 녹여 시간에 따른 용해이미지를 나타낸 도면이며,

도 8은 본 발명의 실시예 7의 전자빔으로 전처리된 EFB를 1-알릴-3-메틸이미다졸륨 클로라이드(이하 AC라 함)에 녹여 시간에 따른 용해이미지를 나타낸 도면이며,

도 9는 본 발명의 실시예 8의 전자빔으로 전처리된 EFB를 1,3-디메틸이미다졸륨 메틸-포스파이트(이하 Me라 함)에 녹여 시간에 따른 용해이미지를 나타낸 도면이며,

도 10은 본 발명의 실시예 10에 따라 제조된 셀룰로오스계 고분자 항균제의 이미지를 나타낸 도면이며,

도 11은 본 발명의 실시예 10에 따라 제조된 셀룰로오스계 고분자 항균제의 TGA그래프를 나타낸 도면이다.

도 12는 본 발명의 실시예 10에 따라 제조된 셀룰로오스계 고분자 항균제의 ¹³C NMR 스펙트럼을 나타낸 도면이다.

도 13은 셀룰로오스와 본 발명의 실시예 10에 따라 제조된 포스포릴화된 셀룰로오스의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸 도면이다.

도 14는 본 발명의 실시예 11에 따라 왕겨로부터 Me를 이용하여 1차 석출된 물질을 보여주는 사진이다.

도 15는 본 발명의 실시예 11에 따라 왕겨로부터 Me를 이용하여 2차 석출된 물질을 보여주는 사진이다.

도 16은 본 발명의 실시예 12의 항균성 시험결과를 나타내는 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0039] 본 발명은 바이오매스로부터 경제적이고 효율적으로 셀룰로오스를 제조하는 방법을 제공하며, 본 발명의 셀룰로오스의 제조방법은,

[0040] a) 바이오매스 원료에 방사선을 조사하여 바이오매스를 전처리하는 단계;

- [0041] b) 상기 전처리된 바이오매스를 상기 화학식 1로 표시되는 이온성 액체에 용해시키는 단계;
- [0042] c) 상기 이온성 액체에 용해된 바이오매스로부터 셀룰로오스를 추출하여 셀룰로오스를 얻는 단계;를 포함한다.
- [0043] [화학식 1]
- [0044] X^+Y^-
- [0045] [상기화학식 1에서, X^+ 은 이미다조리움이온, 피리디움이온, 암모늄이온, 포스포늄이온, 설퍼늄이온, 피라졸륨이온 또는 피롤리듐이온이고; Y^- 은 BF_4^- , PF_6^- , $AlCl_4^-$, $halogen^-$, $CH_3CO_2^-$, $CF_3CO_2^-$, $CH_3SO_4^-$, $CF_3SO_3^-$, $(CF_3SO_2)N^-$, NO_3^- , SbF_6^- , $Sb_2F_{11}^-$, $MePhSO_3^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$ 또는 $(CF_3SO_2)_3C^-$ 이다.]
- [0046] 본 발명의 셀룰로오스의 제조방법은 셀룰로오스를 포함하는 바이오매스를 방사선으로 전처리함으로써 고도의 결정구조를 가지는 셀룰로오스의 사슬 구조를 파괴하여 높은 수율의 셀룰로오스를 얻을 수 있다.
- [0047] 뿐만 아니라 방사선으로 전처리하고 전처리된 바이오매스를 특정한 이온성 액체에 녹여 셀룰로오스의 용해도를 높여 높은 수율의 셀룰로오스를 용이하게 추출할 수 있다.
- [0048] 본 발명의 바이오매스는 셀룰로오스를 포함하는 원료를 의미하며, 한정이 있는 것은 아니나. 셀룰로오스 성분을 가지는 목질계, 비목질계, 해조류 또는 이들의 혼합물일 수 있으며, 바람직하게는 왕겨, 면섬유, 케나프, 대나무, 닥나무, 옥수수대, 벚짳, 아마, 저마, 대마, 황마 및 EFB에서 선택되는 하나 또는 이들의 혼합물일 수 있으며, 보다 바람직하게는 면섬유, 왕겨 또는 EFB 보다 더 바람직하게는 왕겨 또는 EFB일 수 있다.
- [0049] 본 발명의 방사선은 한정이 있는 것은 아니나, X-선, 감마선 또는 전자선일 수 있으며, 바람직하게는 전자선일 수 있다.
- [0050] 본 발명의 일 실시예에 따른 방사선은 총 조사량이 10 내지 1000Kgy일 수 있으며, 셀룰로오스 이외의 부산물의 농도를 낮추면서도 높은 수율로 고순도의 셀룰로오스를 제조하기 위한 측면에서 바람직하게는 25 내지 700Kgy일 수 있다.
- [0051] 본 발명의 일 실시예에 따른 셀룰로오스의 제조방법은 셀룰로오스의 수율을 높이고 셀룰로오스의 제조공정을 단축시키기 위해 a)단계 전에 바이오매스 원료를 분쇄하는 공정이 추가로 더 수행될 수 있다.
- [0052] 본 발명의 일 실시예에 따른 a)단계에서 전처리된 바이오매스 원료를 특정한 이온성 액체에 용해시키는 단계에서 용해는 상온(15 내지 35℃)에서 수행될 수 있으나, 셀룰로오스의 용해시간을 단축시키기 위해 열을 가할 수도 있다.
- [0053] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 화학식 1로 나타내는 이온성 액체는 구체적으로 1-알릴-3-메틸이미다졸륨 클로라이드, 1,3-디메틸이미다졸륨 클로라이드, 1-부틸-3-메틸이미다조리움 클로라이드, 1-부틸-3-메틸이미다조리움 디시안아미드, 1-부틸-3-메틸이미다조리움 헥사플루오로안티모네이트, 1-부틸-3-메틸이미다조리움 헥사플루오로포스페이트, 1-부틸-3-메틸이미다조리움 하이드로젠카보네이트, 1-부틸-3-메틸이미다조리움 하이드로젠설페이트, 1-부틸-3-메틸이미다조리움 메틸설페이트, 1-부틸-3-메틸이미다조리움 테트라클로로알루미늄에이트, 1-부틸-3-메틸이미다조리움 테트라클로로보레이트, 1-부틸-3-메틸이미다조리움 티오시아네이트, 1-도데실-3-메틸이미다조리움 아이오다이드, 1-에틸-2,3-디메틸이미다조리움 클로라이드, 1-에틸-3-메틸이미다조리움 브로마이드, 1-에틸-3-메틸이미다조리움 클로라이드, 1-에틸-3-메틸이미다조리움 헥사플루오로포스페이트, 1-에틸-3-메틸이미다조리움 테트라플루오로보레이트, 1-헥실-3-메틸이미다조리움 테트라플루오로보레이트 및 1-부틸-4-메틸피리디움 클로라이드에서 선택되는 하나이상일 수 있으며, 전자빔으로 전처리된 바이오매스 원료로부터 보다 높은 순도와 수율의 셀룰로오스를 얻기위한 측면에서 1-알릴-3-메틸이미다졸륨 클로라이드일 수 있다.
- [0054] 본 발명의 일 실시예에 따른 c)단계의 추출은 사용된 이온성 액체의 종류에 따라 사용되는 용매가 상이할 수 있으나, 물, 아세트나이트릴 또는 이들의 혼합물일 수 있으며, 바람직하게는 보다 높은 수율의 셀룰로오스를 얻기 위한 측면에서 물이 바람직하다.
- [0055] 또한 본 발명은 바이오매스 원료에 포함된 셀룰로오스와 특징의 이온성 액체, 바람직하게는 포스포이트기를 음이온으로 가지는 이온성 액체와 반응하여 셀룰로오스계 고분자 항균제를 제조하는 방법을 제공하는 것으로, 본 발명의 셀룰로오스계 고분자 항균제의 제조방법은,

- [0056] A) 바이오매스 원료에 방사선을 조사하여 바이오매스를 전처리하는 단계;
- [0057] B) 상기 전처리된 바이오매스에 하기 화학식 2로 표시되는 이온성 액체를 추가하여 전처리된 바이오매스내의 셀룰로오스에 이온성 액체가 그래프팅된 셀룰로오스계 고분자 향균제를 제조하는 단계;
- [0058] C) 상기 제조된 셀룰로오스계 고분자 향균제를 분리하는 단계;를 포함한다.

[0059] [화학식 2]



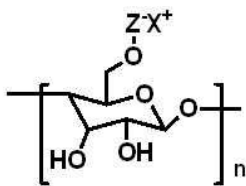
[0061] [상기화학식 2에서, X^+ 은 이미다조리움이온, 피리디늄이온, 암모늄이온, 피라졸륨이온 또는 피롤리듐이온이고; Y_1^- 은 $(R_1)(R_2)PO_2^-$ (여기서 R_1 는 수소, 하이드록시 (C1-C5)알킬 또는 (C1-C5)알콕시이며, R_2 는 하이드록시 또는 (C1-C5)알콕시임.)이다.]

[0062] 본 발명의 셀룰로오스계 고분자 향균제의 제조방법은 바이오매스 원료로부터 셀룰로오스를 추출하는 동시에 셀룰로오스계 고분자 향균제가 제조됨으로부터 간단한 공정으로 제조가 가능하며, 저렴한 원료인 바이오매스 원료로부터 셀룰로오스계 고분자 향균제를 제조함으로써 매우 경제적이고 효율적인 방법이다.

[0063] 또한 본 발명의 셀룰로오스계 고분자 향균제의 제조방법에 따라 제조된 셀룰로오스계 고분자 향균제는 향균성의 수명이 길고 잔류독성이 낮으면서도 높은 향균활성을 가진다.

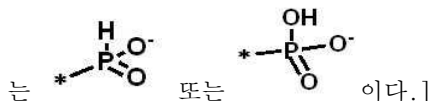
[0064] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 셀룰로오스계 고분자 향균제는 하기 화학식 3으로 표시되는 것일 수 있다.

[0065] [화학식 3]



[0066]

[0067] [상기 화학식 3에서, X^+ 은 이미다졸륨이온, 피리디늄이온, 암모늄이온, 피라졸륨이온 또는 피롤리듐이온이고, Z^-



[0068] 우수한 향균활성을 가지기위한 측면에서 바람직하게 상기 화학식 3에서 X^+ 은 이미다졸륨이온일 수 있다.

[0069] 본 발명에 기재된 화학식에서 n 은 방사선, 바람직하게는 전자빔의 조사량에 따라 달라질 수 있으며, 1 내지 10000의 정수일 수 있으며, 바람직하게는 1 내지 5000일 수 있다.

[0070] 본 발명의 셀룰로오스계 고분자 향균제의 제조방법의 일 실시예에 따른 분리는 용매에 한정이 있는 것은 아니나, 효과적인 분리측면에서 아세트나이트릴을 용매로 사용하여 수행될 수 있으며, 구체적으로 아세트나이트릴을 사용하여 사용된 이온성 액체와 용매교환으로 분리가 진행될 수 있다.

[0071] 본 발명의 셀룰로오스계 고분자 향균제의 제조방법의 일 실시예에 따른 상기 화학식 2로 표시되는 이온성 액체는 바람직하게 1,3-디메틸이미다졸륨 메틸-포스파이트 또는 1-부틸-3-메틸이미다조리움 디부틸포스페이트일 수 있으며, 보다 높은 활성을 가지며 더불어 분리가 용이한 측면에서 보다 바람직하게는 1,3-디메틸이미다졸륨 메틸-포스파이트일 수 있다.

[0072] 본 발명의 일 실시예에 따른 B)단계의 그래프트 반응은 상온(15 내지 35℃)에서 수행될 수 있다.

[0073] 본 발명의 셀룰로오스계 고분자 향균제의 제조방법의 일 실시예에 따른 바이오매스는 셀룰로오스를 포함하는 원료를 의미하며, 바람직하게는 왕겨, 면섬유, 케나프, 대나무, 닥나무, 옥수수대, 벼짚, 아마, 저마, 대마, 황마 및 EFB에서 선택되는 하나 또는 이들의 혼합물일 수 있으며, 보다 바람직하게는 면섬유, 왕겨 또는 EFB일 수 있다.

- [0074] 또한 본 발명은 본 발명의 셀룰로오스계 고분자 향균제의 제조방법에 따라 제조된 셀룰로오스계 고분자 향균제를 제공한다.
- [0075] 본 발명의 셀룰로오스계 고분자 향균제는 셀룰로오스의 순도가 높아 잔류독성이 낮을 뿐만 아니라 별도의 가공과정없이 특정한 이온성 액체만을 이용한 간단한 공정으로 제조가 가능하며, 향균활성도 매우 높다.
- [0076] 이하 본 발명의 구체적인 실시예를 자세하게 기재하나, 이에 한정이 있는 것은 아니다.
- [0077] 이하의 실시예에 사용한 면 펄프 시료는 면 린터 섬유의 정선을 통해 제조된 것을 국내 조폐공사(주)에서 공급받아 사용하였다.
- [0078] [실시예 1] 전자빔 조사량에 따른 온수 및 알칼리 추출
- [0079] 면 펄프, 왕겨 및 EFB 각각에 전자빔 가속기(ELV-8 Type, EB-TECH CO., 2.5MeV)를 사용하여 대기 중 상온 하에서 25, 50, 75, 100Kgy의 조사량으로 조사하였다. 전자빔 가속기의 컨베이어 속도는 10m/sec로 23mA의 조건에서 1회 통과 시 25Kgy의 조사량이 조사되도록 조정하였다. 전자빔 전처리는 원료의 밀도에 영향을 받기 때문에 균일한 처리 조건을 위해 지퍼백에 분산시켜 처리하였다. 전자빔이 조사된 면 펄프, 왕겨 및 EFB는 대기 상에서 건조 시킨 후 나이프밀로 분쇄한 후 40메쉬의 체로 걸러내어 온수 추출 및 알칼리 추출을 진행하였다. 온수 추출은 TAPPI Standard T207 cm-99, 알칼리 추출은 TAPPI Standard T212 om-02에 의거하여 실험을 실시하였으며, 그 결과를 도 1 및 2에 나타내었다.
- [0080] 도 1 및 2에서 나타난 바와 같이 전자빔 총 조사량에 따라 추출되는 셀룰로오스량이 달라짐을 알 수 있었으며, 특히 면펄프의 경우 알칼리 추출시 전자빔으로 전처리하지 않은 경우 추출량이 현저히 낮은 것을 알 수 있으며, 전자빔 처리에 의해 셀룰로오스의 수산화 라디칼이 발생되어 추출량이 증가하는 것으로 판단된다.
- [0081] 또한 도 3에 전자빔 조사선량에 따른 면 펄프의 열적 특성 변화를 TGA 그래프로 나타내었으며, 도 3에서 보이는 바와 같이 전자빔 처리하지 않은 면 펄프의 결정성 셀룰로오스는 300°C에서 급격히 분해되어 500°C에서 원래의 16% 정도로 감소되었다. 전자빔 조사량을 50에서 200Kgy로 점차 증가시키기에 따라 분해되기 시작하는 온도가 낮아졌으며, 500°C에서의 잔류량도 10% 정도로 눈에 띄게 감소되었다. 상기 TGA 곡선에서 나타난 바와 같이 전자빔 조사 처리에 의해 면 펄프의 셀룰로오스 사슬 구조의 파괴로 인한 결정성이 현저히 감소함을 알 수 있다.
- [0082] [실시예 2] 기계적 분쇄 처리에 따른 면 펄프의 용해도 특성
- [0083] 면 펄프의 기계적 분쇄처리에 의한 용해도 특성을 알아보기고자 분쇄한 면 펄프와 분쇄처리하지 않은 면 펄프를 이온성 액체 1-알틸-3-메틸이미다졸륨 클로라이드(이하 AC라 함)와 1,3-디메틸이미다졸륨 메틸-포스파이트(이하 Me라 함)에 의한 면 펄프용해 실험을 실시하였다. 기계적 절단 처리에 의한 용해도 특성을 하기 표 1에 나타내었으며, 기계적 절단 처리에 의해서 면 펄프의 용해 효율이 높아지는 것을 확인할 수 있다.

표 1

기계적 분쇄 처리에 따른 용해 시간 변화

이온성 액체	분쇄처리여부	용해시간
AC	o	40min
	x	4h
Me	o	30min
	x	4h

- [0084]
- [0085] [실시예 3] 전처리한 면 펄프의 AC로 용해
- [0086] 면 펄프에 전자빔 가속기(ELV-8 Type, EB-TECH CO., 2.5MeV)를 사용하여 대기 중 상온 하에서 25, 50, 75,

100Kgy의 조사량으로 조사하였다. 전자빔 가속기의 컨베이어 속도는 10m/sec로 23mA의 조건에서 1회 통과 시 25Kgy의 조사량이 조사되도록 조정하였다. 전자빔 전처리는 원료의 밀도에 영향을 받기 때문에 균일한 처리 조건을 위해 지퍼백에 분산시켜 처리하였다. 전자빔이 조사된 면 펄프는 대기 상에서 건조 시킨 후 나이프밀로 분쇄한 후 40메쉬의 체로 걸러낸 면 펄프 0.5g을 이온성 액체인 AC 10g에 용해시켰다.

[0087] 전자빔 전처리된 면 펄프를 AC에 용해시킨 결과를 시간에 따라 용해되는 이미지로써 육안적으로 평가하였으며, 도 4에 AC의 용해 진행과정 중의 이미지를 용해 시간에 따라 나타내었다. 도 4에 보이는 바와 같이 AC는 30분에 서 완전히 용해되었으며 전자빔에 조사선량에 따라 용해도에 차이가 나타나는 것을 확인하였다.

[0088] [비교예 1]

[0089] 전자빔 처리하지 않은 면 펄프를 사용한 것을 제외하고는 실시예 3과 동일한 방법으로 실시하였으나, 전자빔 처리를 하지 않은 면 펄프는 1시간 후에도 용해되지 않았음을 확인하였으며, 전자빔 처리가 면 펄프의 용해도에 큰 영향을 주는 것을 알 수 있다.

[0090] [실시예 4] 전처리한 면 펄프의 Me로 용해

[0091] 실시예 3에서 이온성 액체로 Me를 사용한 것을 제외하고는 실시예 3과 동일하게 실시하였으며, 그 결과를 도 5에 나타내었다.

[0092] 도 5에서 보이는 바와 같이 이온성 액체를 Me로 사용한 경우 40분에 완전히 용해되었으며 전자빔에 조사선량에 따라 용해도에 차이가 나타나는 것을 확인하였다. 또한 AC보다 Me에서 면 펄프의 용해속도가 더 빠르게 나타나는 것을 확인하였다.

[0093] [비교예 2]

[0094] 전자빔 처리하지 않은 면 펄프를 사용한 것을 제외하고는 실시예 3과 동일한 방법으로 실시하였으나, 전자빔 처리를 하지 않은 면 펄프는 1시간 후에도 용해되지 않았음을 확인하였으며, 전자빔 처리가 면 펄프의 용해도에 큰 영향을 주는 것을 알 수 있다.

[0095] [실시예 5] 전처리한 왕겨의 AC로 용해

[0096] 실시예 3에서 100, 200, 300, 500, 700Kgy의 조사량으로 조사시킨 것과 왕겨 5g을 이온성 액체인 AC 495g에 용해시킨 것을 제외하고는 실시예 3과 동일하게 실시하였으며, 그 결과를 도 6에 나타내었다.

[0097] 도 6에서 보이는 바와 같이 조사량(100Kgy ~ 700Kgy)에 따라 용해도에 차이가 있으며 3 내지 24시간 후에 완전히 용해되었음을 확인하였다.

[0098] [비교예 3]

[0099] 전자빔 처리하지 않은 왕겨를 사용한 것을 제외하고는 실시예 5와 동일한 방법으로 실시하였으나, 전자빔 처리를 하지 않은 왕겨는 24시간 후에도 용해되지 않았음을 확인하였으며, 전자빔 처리가 왕겨의 용해도에 큰 영향을 주는 것을 알 수 있다.

[0100] [실시예 6] 전처리한 왕겨의 Me로 용해

[0101] 이온성 액체로 Me를 사용한 것을 제외하고는 실시예 5와 동일하게 실시하였으며, 그 결과를 도 7에 나타내었다.

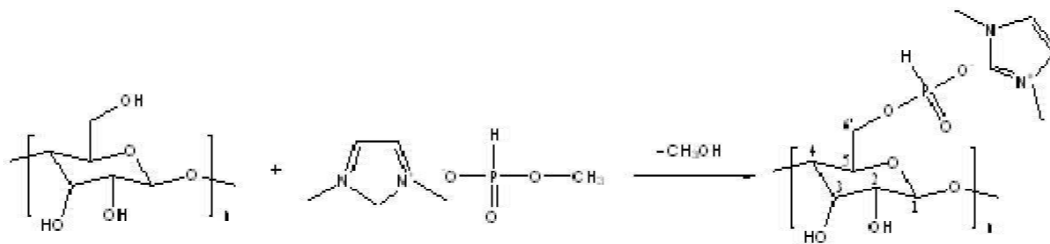
[0102] 도 8에서 보이는 바와 같이 조사량(100Kgy ~ 700Kgy)에 따라 용해도에 차이가 있으며 3 내지 24시간 후에 완전히 용해되었음을 확인하였다.

- [0103] [비교예 4]
- [0104] 전자빔 처리하지 않은 왕겨를 사용한 것을 제외하고는 실시예 6과 동일한 방법으로 실시하였으나, 전자빔 처리를 하지 않은 왕겨는 24시간 후에도 용해되지 않았음을 확인하였으며, 전자빔 처리가 왕겨의 용해도에 큰 영향을 주는 것을 알 수 있다.
- [0105] [실시예 7] 전처리한 EFB의 AC로 용해
- [0106] 전자빔 처리한 EFB를 사용한 것을 제외하고는 실시예 5와 동일한 방법으로 실시하였으며, 그 결과를 도 8에 나타내었다.
- [0107] 도 8에서 보이는 바와 같이 조사량(100Kgy ~ 700Kgy)에 따라 용해도에 차이가 있으며 3 내지 24시간 후에 완전히 용해되었음을 확인하였다.
- [0108] [비교예 5]
- [0109] 전자빔 처리하지 않은 EFB를 사용한 것을 제외하고는 실시예 7과 동일한 방법으로 실시하였으나, 전자빔 처리를 하지 않은 왕겨는 24시간 후에도 용해되지 않았음을 확인하였으며, 전자빔 처리가 왕겨의 용해도에 큰 영향을 주는 것을 알 수 있다.
- [0110] [실시예 8] 전처리한 EFB의 Me로 용해
- [0111] 전자빔 처리한 EFB를 사용한 것을 Ac대신 Me를 사용한 것을 제외하고는 실시예 5와 동일한 방법으로 실시하였으며, 그 결과를 도 9에 나타내었다.
- [0112] 도 9에서 보이는 바와 같이 조사량(100Kgy ~ 700Kgy)에 따라 용해도에 차이가 있으며 3 내지 24시간 후에 완전히 용해되었음을 확인하였다.
- [0113] [비교예 6]
- [0114] 전자빔 처리하지 않은 EFB를 사용한 것을 제외하고는 실시예 8과 동일한 방법으로 실시하였으나, 전자빔 처리를 하지 않은 EFB는 24시간 후에도 용해되지 않았음을 확인하였으며, 전자빔 처리가 EFB의 용해도에 큰 영향을 주는 것을 알 수 있다.
- [0115] [실시예 9] 먼펄프로부터 AC를 이용한 셀룰로오스의 제조방법
- [0116] 각각 1.5g의 먼 펄프에 전자빔 미처리, 50 kGy 및 100 KGy 전자빔 처리 시료를 이온성 액체 AC 10g에 녹인 용액을 준비하였고 증류수를 추가하여 이온성 액체와 용매교환을 실시하였다. 각각 이온성 액체가 담긴 바이알에 증류수를 10 ml을 투입하여 셀룰로오스를 석출하였고, 상등액을 분리한 후 증류수 10g을 3번 정도 추가적으로 적용하여 잔류 이온성 액체를 제거하여 셀룰로오스를 얻었다.
- [0117] [실시예 10] 먼펄프로부터 Me를 이용한 셀룰로오스계 고분자 향균제의 제조방법
- [0118] 실시예 9에서 이온성 액체로 AC 대신 Me를 사용하고, 증류수 대신 아세트나이트릴을 사용한 것을 제외하고는 실시예 9와 동일하게 실시하여 얻어진 셀룰로오스계 고분자 향균제를 도 10에 나타내었다.
- [0119] 또한 도 11에 석출된 셀룰로오스계 고분자 향균제의 TGA 그래프를 나타내었다.
- [0120] 도 11에 보이는 바와 같이 셀룰로오스(Microcrystalline Cellulose: MCC)와 먼 펄프는 300°C 및 350°C 부근에서 급격히 분해되어 600°C에서 셀룰로오스는 원래 중량의 0~12% 밖에 남아 있지 않았다. 반면 Me에 의해 용해된 먼 펄프로부터 석출된 셀룰로오스계 고분자 향균제는 250°C 부근에서 눈에 띄게 분해되기 시작하지만 MCC와 같이 분

해되는 양은 크지 않았다. 또한 전자빔 조사량에 따라 분해되는 양도 증가됨을 알 수 있다. 이 사실은 셀룰로오스의 결정화도가 감소하기 때문으로 판단된다.

[0121] 또한 도 12 a)에 보이는 바와 같이는 재생된 셀룰로오스를 DMSO-d₆로 측정된 ¹³C NMR 스펙트럼이다. 재생된 셀룰로오스에 포스파이트기가 결합되었다는 것은 ¹³C NMR 스펙트럼만으로는 알 수 없으나 D₂O로 측정된 ¹³C NMR 스펙트럼인 도 12 b)에서 나타낸 바와 같이 62.3 ppm (6)에서의 피크와 아울러 64.3 ppm (6')에서의 피크가 함께 나타나는 것을 보아 C6에서 수산기에 치환이 이루어졌음이 분명하다. 이 결과는 Me에서 MCC (microcrystalline powder)에 용해시켜 재생된 셀룰로오스의 ¹³C스펙트럼 결과와 동일하다[H. T. Vo, Y. J. Kim, E. H. Jeon, C. S. Kim, H. S. Kim, and H. Lee, Chem. Eur. J. 2012, 18, 9019 - 9023]. 상기 결과는 아래 반응식 2와 같이 글루코오스 단위체의 수산기가 [Dmim][(MeO)(H)PO₂]의 메틸포스파이트 양이온과의 상호작용에 의하여 치환됨과 동시에 메탄올이 제거되어 디메틸이미다졸륨 셀룰로오스 포스파이트가 생성된다는 것을 보여 주고 있다.

[0122] [반응식 2]



[0123]

[0124] 또한 도 13에서 보는 바와 같이 셀룰로오스와 포스포틸화된 셀룰로오스(셀룰로오스계 고분자 향균제)의 FT-IR 스펙트럼을 측정하였다. 이온성 액체 Me로 용해시켜 포스포틸화된 셀룰로오스는 전자빔 조사량에 관계없이 공히 2356 및 1576cm⁻¹에서 새로운 흡수 밴드가 나타났는데, 이것은 각각 포스파이트의 P-H 신축진동과 이미다졸륨 고리의 C=N 신축진동에 해당된다. 이로서 포스포틸화된 셀룰로오스가 형성되었음을 알 수 있다.

[0125] [실시에 11] 왕겨로부터 Me를 이용한 셀룰로오스계 고분자 향균제의 제조방법

[0126] 0.5g의 왕겨에 200 Kgy의 전자빔을 처리한 시료를 이온성 액체 Me 49.5g에 녹인 용액을 준비하였고 증류수를 추가하여 이온성 액체와 용매교환을 실시하였다. 각각 이온성 액체가 담긴 바이알에 아세트니트릴을 200ml를 투입하여 석출된 물질을 여과한 후 걸러진 물질(상층)을 속슬렛추출법으로 아세톤을 사용하여 도 14와 같은 물질을 석출하였다. 또한 여과액은 시간이 경과함에 따라 가라앉은 반투명한 겔 상태의 물질 50g에 아세트니트릴 200ml를 투입하여 교반하면 침전물이 생성되며 이를 여과한 후 걸러진 물질(하층)을 속슬렛추출법으로 아세톤을 사용하여 도 15와 같은 물질을 석출하였다. 도 14 및 15와 같이 석출된 물질에 대하여 25 ~ 900℃, 10℃/분, 질소 분위기의 조건에서 TGA 분석을 실시한 결과를 도 16에 나타내었다. TGA분석결과 900℃에서 무기물 함량이 하층에서 25.48%, 상층에서 23.88%로 나타났다. 이러한 결과로 볼 때 상층과 하층의 구성에는 큰 차이가 없으며 단지 하층의 함량이 다소 높은 것은 상대적으로 무기물의 용해도가 낮기 때문인 것으로 볼 수 있다. 또한 14 및 15와 같이 석출된 물질에 대하여 EDAX 분석결과 Si 성분이 나타나는 것을 확인하였으며, 이는 TGA 분석 결과 나타난 무기물은 이미 왕겨의 구성성분으로 알려진 실리카임을 확인할 수 있었다.

[0127] [실시에 12] 셀룰로오스계 고분자 향균제의 항균활성의 평가

[0128] 실시예 10에서 제조된 셀룰로오스계 고분자 향균제의 항균활성은 진탕플라스크법(KS J 4206:2008)에 의해 평가되었다. 시험을 위한 균주는 포도상구균(그람-양성균)(균주 1) 및 대장균(그람-음성균)(균주 2)을 사용하였다. 시료 농도 0.5%에서 포도상구균(*Staphylococcus aureus* ATCC 6538) 및 대장균(*Escherichia coli* ATCC 25922)으로 접종된 향균제의 시험편은 모두 항균활성을 보였다. 아래의 표 2와 같이 시험균액을 37±1℃에서 24시간 동안 진탕 배양(진탕회수 120회/분)한 후 시험편에 살아있는 균의 수는 10이하로 감소비는 99.9%이상이었으며, 대조군(셀룰로오스계 고분자 향균제 무존재, blank)의 경우 감소비가 없었다.

표 2

항균성 시험결과

시험 군주	균수 (세균수/mL) 세균 감소율 (%)	blank	항균제 처리
균주1	초기균수	1.4×10^4	1.4×10^4
	24시간 후	1.0×10^7	< 10
	세균 감소율	-	99.9
균주2	초기균수	1.4×10^4	1.4×10^4
	24시간 후	1.0×10^8	<10
	세균 감소율	-	99.9

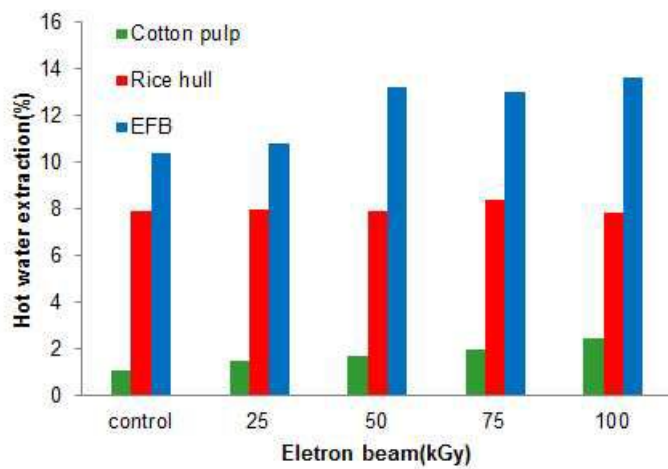
[0129]

[0130] 도 16에서는 본 발명의 실시예 12의 항균성 시험결과에 대한 이미지를 나타내었다.

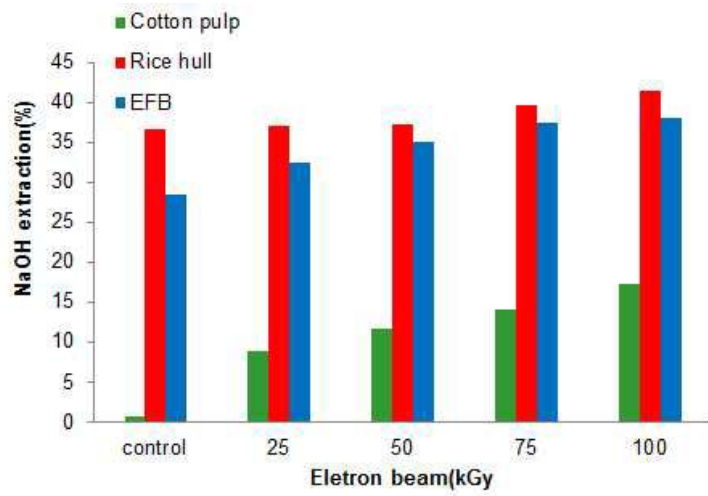
[0131] 상기 표 2와 도 16에서 보이는 바와 같이 본 발명의 본 발명의 셀룰로오스계 고분자 항균제가 높은 활성을 보이는 것을 알 수 있다.

도면

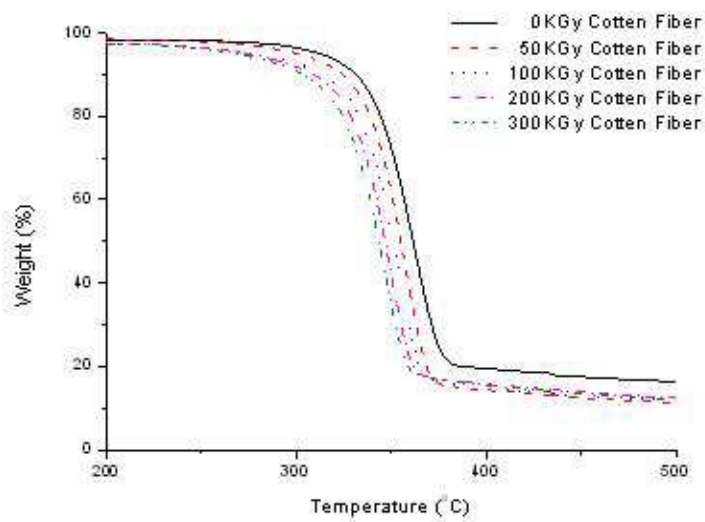
도면1



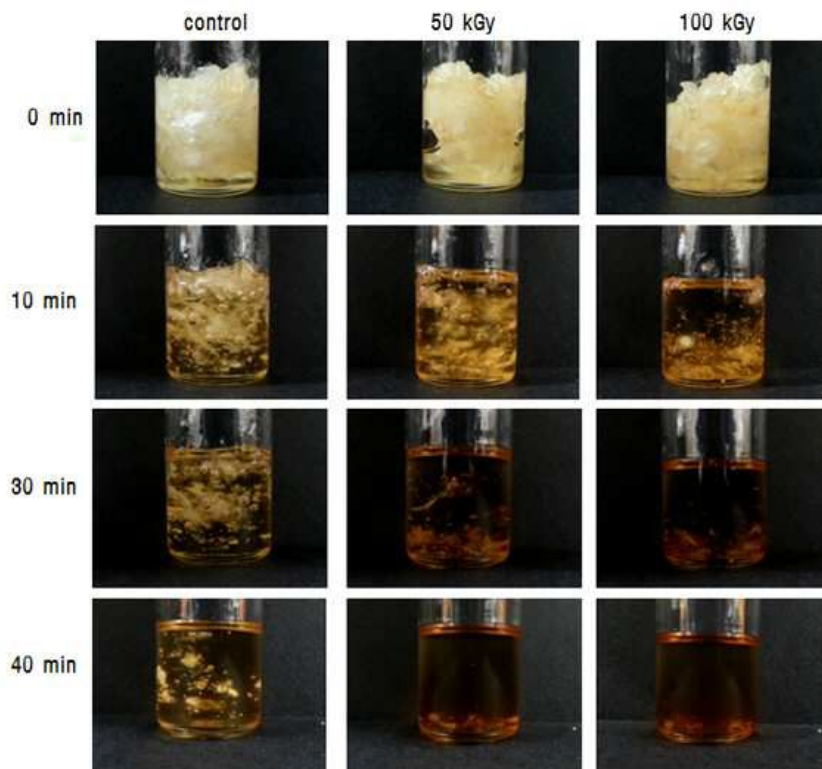
도면2



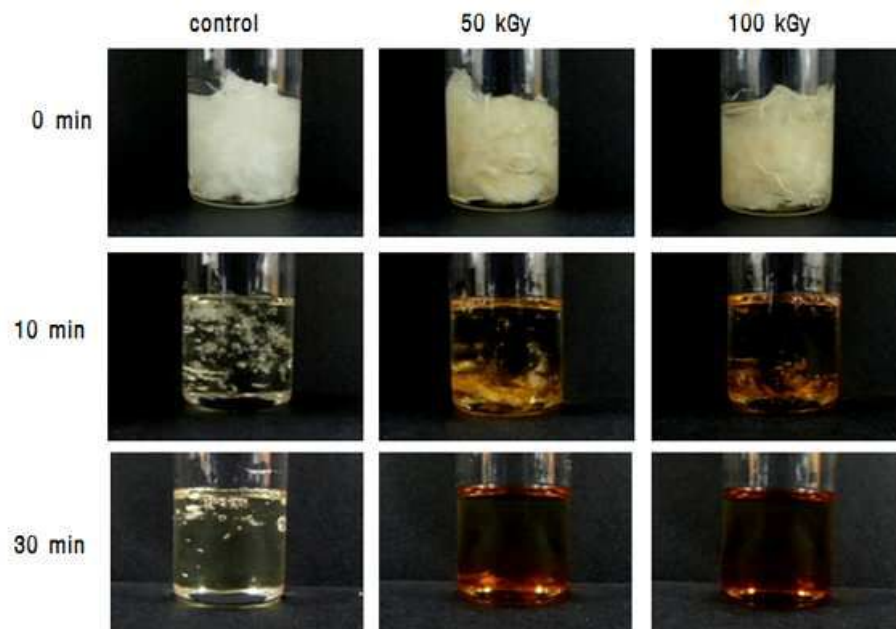
도면3



도면4



도면5



도면6



도면7



도면8

실험 결과

2-2. E-beam / Ac 를 이용한 EFB용해 실험



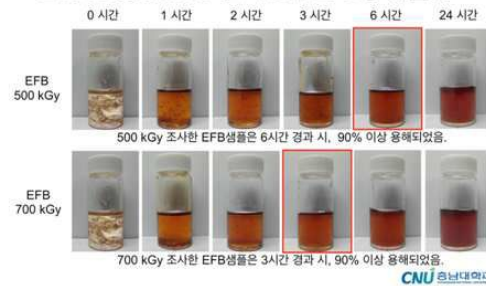
실험 결과

2-2. E-beam / Ac 를 이용한 EFB용해 실험



실험 결과

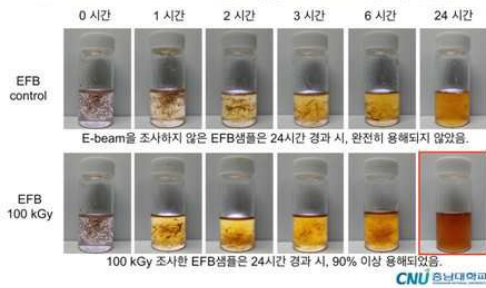
2-2. E-beam / Ac 를 이용한 EFB용해 실험



도면9

실험 결과

1-2. E-beam / Me 를 이용한 EFB 용해 실험



실험 결과

1-2. E-beam / Me 를 이용한 EFB 용해 실험

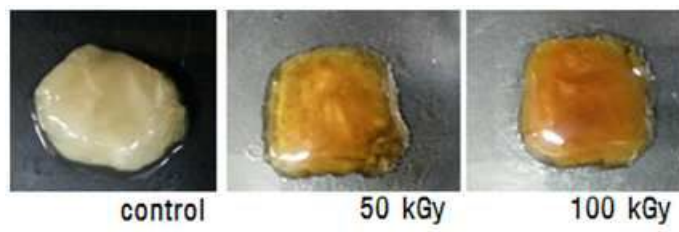


실험 결과

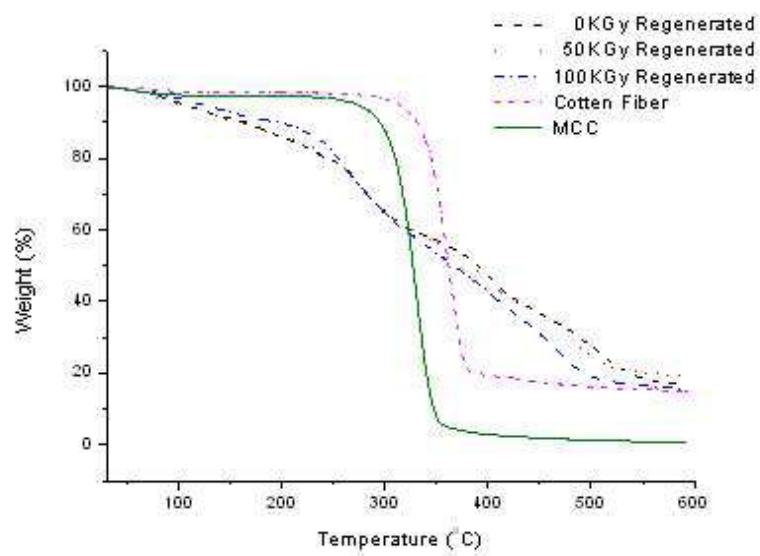
1-2. E-beam / Me 를 이용한 EFB 용해 실험



도면10

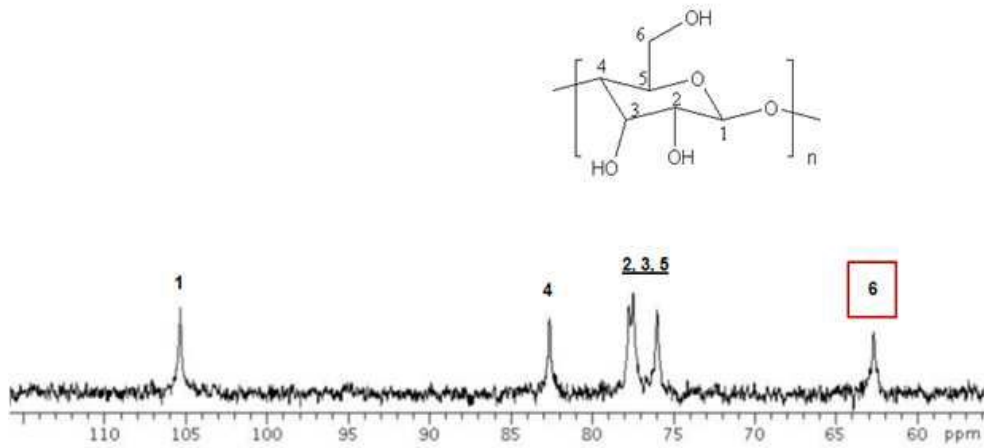


도면11

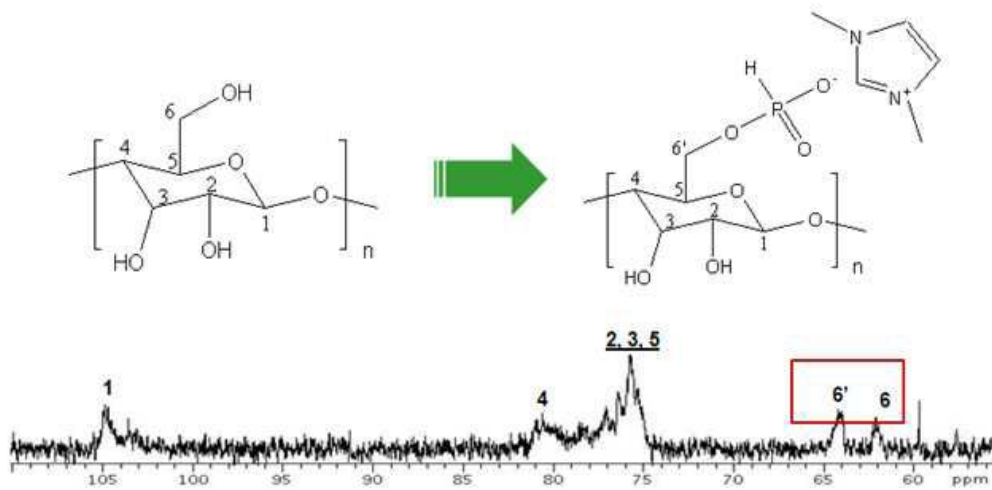


도면12

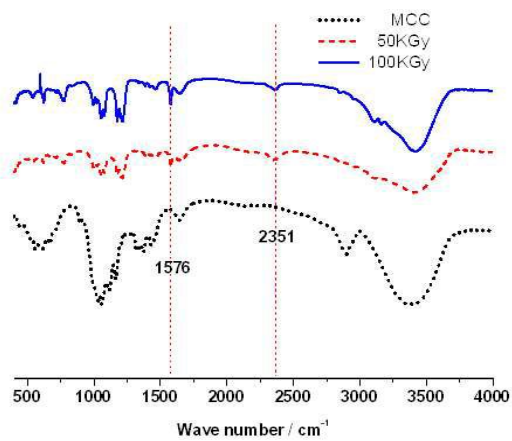
(a) 이온성 액체 : AC, solvent : DMSO-d₆



(b) 이온성 액체 : Me, solvent : D₂O



도면13



도면14



도면15



도면16

셀룰로오스 고정형 항균제 - 항균성 시험

1. 항균성 시험 결과 사진

