



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년04월04일
(11) 등록번호 10-1965586
(24) 등록일자 2019년03월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08B 15/08 (2006.01) C08B 1/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08B 15/08 (2013.01)
C08B 1/003 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0129984
(22) 출원일자 2017년10월11일
심사청구일자 2017년10월11일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020150073195 A*
KR101694255 B1
JP2008308802 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
인하대학교 산학협력단
인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)
(72) 발명자
김건중
서울특별시 동작구 성대로25가길 12
유지혜
인천광역시 남구 인하로47번길 62, 404호
(74) 대리인
특허법인 공간

전체 청구항 수 : 총 6 항

심사관 : 이에리

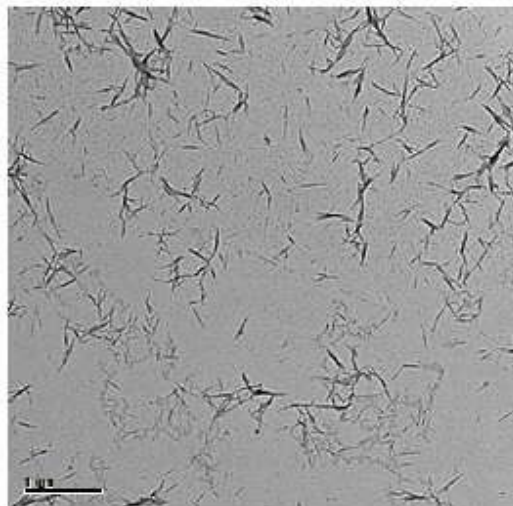
(54) 발명의 명칭 나노 결정질 셀룰로오스를 제조하는 방법

(57) 요약

본 발명은 나노 결정질 셀룰로오스를 제조하는 방법에 관한 것으로, 상세하게는 면모에 2가지 이상 혼합 된 용액을 첨가하는 단계; 위의 혼합 용액에 의해 팽윤되고 산화되어 중합도를 저하시키는 단계; 상기의 셀룰로오스를 세척하는 단계; 호모게나이징으로 셀룰로오스의 용매에 분산시키는 단계로 이루어진 것을 특징으로 한다.

본 발명에 따른 나노 결정질 셀룰로오스의 제조방법은 기존의 생산방법과는 다르게 강산과 TEMPO촉매를 사용하지 않고 제조할 수 있으며, 산업적으로 안정적이고, 경제적으로 대량생산할 수 있는 장점이 있다. 또한, 반응시간이 짧고 공정과정이 비교적 간단하며 면모를 이용하기에 순도 높은 나노 결정질 셀룰로오스를 얻을 수 있다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 55271-1

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 서울대학교 산학협력단

연구사업명 엔지니어링전문인력양성사업

연구과제명 Catalytic Process for Oxidative Dehydrogenation of Light Alkanes

기 여 율 1/1

주관기관 한국산업기술진흥원

연구기간 2017.02.01 ~ 2018.01.31

명세서

청구범위

청구항 1

나노 결정질 셀룰로오스를 제조하는 방법에 있어서,

면모를 절단하여 물에 넣고 교반 및 가열하여 면모 분산액을 얻는 단계 (단계 1); 차아염소산나트륨을 포함하고, 수산화나트륨, 아염소산나트륨, 염소산나트륨 중 선택된 1종 이상을 같이 포함하여 물에 용해시킨 혼합용액을 상기 단계1에서의 면모 분산액에 투입하여 면모와 반응시키는 단계(단계2);

상기 단계2에서의 얻어진 면모분산액에서 셀룰로오스를 여과/세척하는 단계(단계3);

단계3에서 얻어진 셀룰로오스에 물을 추가하고 호모게나이저로 분산시키는 단계(단계 4);를 포함하되,

상기 단계 2의 혼합용액에는 N-옥실 화합물이 존재하지 않는 것인 나노 결정질 셀룰로오스 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 단계 1 및 단계2는 60 ℃ 내지 100 ℃의 온도를 유지시키는 것을 특징으로 하는 나노 결정질 셀룰로오스의 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 단계 2는 차아염소산나트륨을 포함하고, 수산화나트륨, 아염소산나트륨, 염소산나트륨 중 선택된 1종 이상을 같이 포함하여 물에 용해시킨 혼합용액을 상기 단계1에서의 면모 분산액의 물량 대비 20 내지 30wt% 사용하는 것을 특징으로 하는 나노 결정질 셀룰로오스의 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 단계 2의 혼합용액은 수산화나트륨(NaOH)은 0.5 내지 1wt%로 사용하며, 차아염소산나트륨(NaClO)은 4 내지 10wt%를 사용하고, 아염소산나트륨(NaClO₂) 1 내지 10wt%, 염소산나트륨(NaClO₃)은 1 내지 10wt%를 사용하는 것을 특징으로 하는 나노 결정질 셀룰로오스의 제조방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 단계 2에서 혼합 용액의 pH는 13 내지 8인 것을 특징으로 하는 나노 결정질 셀룰로오스의 제조 방법.

청구항 6

제 1항에 있어서,

제조되는 나노 결정질 셀룰로오스는 100 nm 내지 300 nm의 길이와 10 nm 내지 25 nm의 폭을 갖는 봉상의 형태를 갖는 것을 특징으로 하는 나노 결정질 셀룰로오스의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 나노 결정질 셀룰로오스(nanocrystal cellulose)를 제조하는 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 2 가지 이상의 화합물로 셀룰로오스를 팽윤·산화시켜, 호모게나이징으로 분산시킴으로써 나노 결정질 셀룰로오스를

제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 셀룰로오스는 β -1,4-글루코오스를 단위로 이루어진 고분자이며, 식물 세포벽의 주 구성성분으로 지구상에서 가장 풍부한 천연고분자이다. 식물에 있어서 셀룰로오스는 전체 질량의 약 33%를 차지하며, 그 중 면화에서는 90%, 목본식물에서는 50%정도로 나타난다.
- [0003] 셀룰로오스는 재생 가능하고, 생분해성, 생체적합성, 우수한 기계적 강도와 탄성계수, 용이한 화학개질성, 수분 흡수성 및 열안정성 등의 많은 장점을 가지고 있다. 이러한 장점들 때문에 포장 산업, 제지 산업, 인공 피부, 화장품, 고분자재료 산업분야에서 친환경 미래 소재로 셀룰로오스를 활용하려는 연구활동이 활발하게 진행되고 있다.
- [0004] 비특허문헌 1에서는
- [0005] a) 화학적인 방법으로, 황산이나 염산을 이용하여 가수분해반응으로 제조되는 셀룰로오스 나노크리스탈(Cellulose NanoCrystal, CNC),
- [0006] b) 물리적인 방법으로, 초음파 및 고압의 장비를 이용하여 제조되는 셀룰로오스 나노섬유(Cellulose NanoFiber, CNF),
- [0007] c) 박테리아를 배양시켜 얻을 수 있는 박테리아 셀룰로오스(Bacteria Cellulose, BC),
- [0008] d) 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl(TEMPO) 촉매의 산화반응으로 제조되는 TEMPO-산화 셀룰로오스 나노피브릴(TEMPO-Oxidized Cellulose Nanofibril, TOCN)을 제조하는 종래의 기술 방법이 기재되어 있다.
- [0009] 그러나, 기존에 사용되는 화학적 처리 방법은 셀룰로오스의 가수분해를 위해 황산이나, 염산, 인산과 같은 극한 조건에서 실시하고 있기에 상용화하는데 어려움이 있다. 기계적 처리방법은 에너지 비용이 높으며, 박테리아 배양법은 용적 대비 수율이 낮은 문제점이 있다. 또한, 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl(TEMPO) 촉매의 산화반응으로 제조되는 방법으로는 반응시간이 상당히 오래 걸리며, 촉매의 가격이 높기에 대량으로 생산하기 힘들다.
- [0010] 이에 본 발명자들은 강산이나 TEMPO촉매를 이용하지 않고 나노 결정질 셀룰로오스를 제조할 수 있는 화학적 처리 방법에 관하여 연구하였으며, 강산으로 셀룰로오스를 제조할 때는 표백과 팽윤을 위해 차아염소산나트륨과 수산화나트륨을 사용하고, TEMPO촉매를 이용하여 셀룰로오스를 제조할 때는 차아염소산나트륨이 셀룰로오스를 산화시켜 준다는 것을 확인하였다.
- [0011] 따라서, 두 가지 방법을 융합하여 강산과 TEMPO촉매 없이 나노 결정질 셀룰로오스를 제조할 수 있음을 확인하였고, 이에 본 발명을 완성하였다. 본 발명의 효과로 산을 이용했을 때보다 안정적이며, TEMPO촉매를 사용하지 않아 경제적이기에 산업체에서 대량생산하는데 유용한 기술이다.

선행기술문헌

비특허문헌

- [0012] (비특허문헌 0001) 1. Mi-Jung Cho, Byung-Dae Park "Current Research on Nanocellulose-Reinforced Nanocomposites" Mokchae Konghak vol. 38(6) PP587~601 (2010)
- (비특허문헌 0002) 2. Ji-Hye Seo, Kyoung-Hwa Choi, Byoung-Uk Cho "Effects of Alkali-Cosolvent Swelling Pretreatment on Grinding Properties of BKP" Journal of Korea TAPPI Vol. 48. No. 6, pp247-254 (2016)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0013] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로, 강산과 TEMPO촉매 없이 우수한 나노 결정질 셀룰로오스를 제조할 수 있는, 산업적으로 안전하고 경제적인 방법을 제공하고자 하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0014] 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 면모를 절단하여 물에 넣고 교반 및 가열하여 면모 분산액을 얻는 단계(단계 1); 및 차아염소산나트륨을 포함하고, 수산화나트륨, 아염소산나트륨, 염소산나트륨 중 선택된 1종 이상을 같이 포함하여 물에 용해시킨 혼합용액을 상기 단계1에서의 면모 분산액에 투입하여 면모와 반응시키는 단계(단계2); 상기 단계2에서의 얻어진 면모분산액에서 셀룰로오스를 여과/세척하는 단계(단계3); 단계3에서 얻어진 셀룰로오스에 물을 추가하고 호모게나이저로 분산시키는 단계(단계 4);를 포함하는 나노 결정질 셀룰로오스의 제조방법을 제공한다.
- [0015] 또한, 발명의 일실시예에 있어서, 상기 단계 1 및 단계2는 60 ℃ 내지 100 ℃의 온도를 유지시키는 것을 특징으로 한다.
- [0016] 또 다른 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 단계 2는 차아염소산나트륨을 포함하고, 수산화나트륨, 아염소산나트륨, 염소산나트륨 중 선택된 1종 이상을 같이 포함하여 물에 용해시킨 혼합용액을 상기 단계1에서의 면모 분산액의 물량 대비 20 내지 30wt% 사용하는 것을 특징으로 한다.
- [0017] 또 다른 발명의 일 실시예에 있어서, 수산화나트륨(NaOH)은 0.5 내지 1wt%로 사용하며, 차아염소산나트륨(NaClO)은 4 내지 10wt%를 사용하고, 아염소산나트륨(NaClO₂) 1 내지 10wt%, 염소산나트륨(NaClO₃)은 1 내지 10wt%를 사용하는 것을 특징으로 한다.
- [0018] 또 다른 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 단계 2에서 혼합 용액의 pH는 13 내지 8인 것을 특징으로 한다.
- [0019] 또 다른 발명의 일 실시예에 있어서, 제조되는 나노 결정질 셀룰로오스는 100 nm 내지 300 nm의 길이와 10 nm 내지 25 nm의 폭을 갖는 봉상의 형태를 갖는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [0020] 본 발명에 의하면, 강산과 TEMPO촉매를 사용하지 않고 나노 결정질 셀룰로오스를 제조할 수 있다. 또한, 팽윤과 산화반응이 동시 진행되어 반응시간을 단축시킬 수 있다.
- [0021] 본 발명으로 산업에서 안정적이고 경제적으로 나노 결정질 셀룰로오스를 대량생산할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0022] 도 1은 실시예 2에서 제조된 나노 결정질 셀룰로오스의 미세구조를 투과전자 현미경으로 관찰한 사진이다.
- 도 2은 실시예 6에서 제조되고, 원심분리기로 분리해낸 미분해 된 나노 결정질 셀룰로오스의 미세구조를 투과전자 현미경으로 관찰한 사진이다.
- 도 3은 실시예 2에서 제조된 나노 결정질 셀룰로오스의 엑스레이 회절분석법으로 결정성을 관찰 한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0023] 본 발명에 의하여 나노 결정질 셀룰로오스를 얻기 위해, 1) 면모를 절단하여 물에 넣고 교반 및 가열하여 면모 분산액을 얻는 단계(단계 1); 및 2) 차아염소산나트륨을 포함하고, 수산화나트륨, 아염소산나트륨, 염소산나트륨 중 선택된 1종 이상을 같이 포함하여 물에 용해시킨 혼합용액을 상기 단계1에서의 면모 분산액에 투입하여 면모와 반응시키는 단계(단계2); 3) 상기 단계2에서의 얻어진 면모분산액에서 셀룰로오스를 여과/세척하는 단계(단계3); 4) 단계3에서 얻어진 셀룰로오스에 물을 추가하고 호모게나이저로 분산시키는 단계(단계 4);를 포함하는 제조방법을 제공한다.
- [0024] 이하, 본 발명에 대한 각 단계별로 상세히 설명한다.
- [0025] 본 발명에 따른 나노 결정질 셀룰로오스 제조방법에 있어서 단계1은 셀룰로오스가 98% 이상으로 이루어진 섬유인 면모를 준비하는 단계이다. 상기 단계에서는, 반응에 용이하도록 가로와 세로 1 cm 이하의 크기로 준비하는 것이 단계이다.
- [0026] 상기 단계 1의 면모는 바람직하게는 탈지면이며, 가로와 세로 1 cm 이하의 크기를 갖는 솜을 물에 넣어 교반 및 가열시켜 준다. 이때 원료가 상기 재료와 크기에 제한되는 것은 아니다.
- [0027] 상기 단계 1에서는 10분 내지 20분 동안 60~100 ℃로 물을 가열시켜주며, 교반 속도는 제한 없이 사용할 수 있

다. 또한, 가열시간을 이에 제한 하지 않는다.

- [0028] 본 발명에 따른 나노 결정질셀룰로오스의 제조방법에 있어서 단계 2는 상기 단계1의 면모에 혼합 용액을 첨가하여 팽윤 및 가수분해시키는 단계이다.
- [0029] 상기 단계 2에서 사용되는 화합물은 차아염소산나트륨을 포함하며, 수산화나트륨, 아염소산나트륨, 염소산나트륨 중 선택된 1 종류 이상을 같이 포함한다.
- [0030] 본 발명의 적절한 실시 형태에 따르면, 수산화나트륨은 0.5% 내지 1wt%, 차아염소산나트륨은 4% 내지 10wt%, 아염소산나트륨은 1% 내지 10wt%, 염소산나트륨은 1% 내지 10wt%로 혼합하여 사용한다. 이때 화합물은 단계 1의 물 대비 20 내지 30wt%로 이용된다. 물 대비 용액이 이에 제한 되는 것은 아니나, 많이 이용할수록 셀룰로오스의 수득율은 기하 급수적으로 감소한다.
- [0031] 이때, 2개 이상의 화합물을 혼합하여 pH를 13 내지 8의 용액으로 제조하여 알칼리의 농도에 따른 반응성을 확인하였다.
- [0032] 상기 단계 2에서 수산화나트륨과 차아염소산나트륨, 아염소산나트륨, 염소산나트륨이 수산화기(-OH)를 알칼리셀룰로오스(-ONa)로 변경시키며, Na이온의 높은 반발력으로 섬유가 팽윤된다. 이때, 미세한 실 모양의 분자는 움직이기 쉽게 되며, 화합물이 침투하기 용이한 상태가 된다. 또한, 차아염소산나트륨이 셀룰로오스 분자간의 글루코시드 결합(-O-)을 끊어주어 중합도가 낮아지게 되며 산화된다.
- [0033] 상기 단계 2에서 반응하는 온도는 60~100 ℃로 유지시켜주며, 교반 속도는 제한 없이 사용할 수 있다.
- [0034] 상기 단계 3은 반응 된 셀룰로오스를 화합물로부터 분리하는 단계로, 진공여과나 원심분리기를 통해 탈액 및 수세하는 단계이다. 진공여과시, 진공펌프에 여과장치를 연결하고 홀 사이즈가 1마이크로미터인 필터지를 이용하여 여과하며, 원심분리기를 사용시 20분간 7000 rpm으로 분리 할 수 있다. 그러나, 여과 방법이 상기 방법으로 제한되는 것은 아니다.
- [0035] 상기 단계 4에서는 여과된 후의 셀룰로오스를 물에 분산시키기 위해 호모게나이징을 이용한다. 호모게나이징은 6000 rpm 내지 7000 rpm으로 5분이내로 처리하였으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0036] 또한, 본 발명의 제조방법의 단계 4에서 호모게나이징 할 때 면모 대비 물의 양이 98wt% 내지 99.9wt%이면 분산성이 좋은 액체상태의 나노 결정질 셀룰로오스를 제조 할 수 있으며, 물의 양이 95wt% 내지 97wt%이면 섬유질의 선형이 서로 교차하여 겔 형태로 제조 할 수 있다. 겔 형태로 제조되는 물 대비 농도는 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0037] 여과시 분리된 알칼리 용액은 티오 황산나트륨($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), 아황산나트륨(Na_2SO_3), 과산화수소(H_2O_2) 등을 이용하여 후처리 될 수 있다. 상기 티오 황산나트륨 등은 수족관 및 수영장과 스파에서 물의 염소 수준을 낮추는 것과 수돗물을 탈 염소화하는 데 사용되며 하천에 방출되기 전에 수처리 시설에서 많이 사용된다. 시약 농도는 2 mg/L 내지 3 g/L로 하여 처리하며, 이에 제한 되는 것은 아니다.
- [0038] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 상세히 설명한다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명을 설명하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 내용을 한정하지는 않는다.

실시예 1

- [0039] 가로와 세로 1 cm의 크기를 갖는 탈지면 1 g을 물 100 ml에 넣고 교반을 하며 10분간 100 ℃로 가열시켜 주고 NaOH 1wt%와 NaOCl 4wt%의 수용액 20 ml를 4등분하고 이를 30분마다 탈지면 분산액에 투입하여 용액이 pH12 내지 13으로 일정하게 유지하며 2시간 동안 교반 및 100 ℃로 가열하였다.
- [0040] 상기의 시료를 진공펌프로 여과하고 수세를 한 후, 물 100 ml에 수세된 셀룰로오스를 넣고 호모게나이징 7000 rpm으로 2분동안 분산시켜 제조하였다.

실시예 2

- [0041] 상기 실시예 1에서 3시간 동안 교반하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 제조하였다.

실시예 3

- [0042] 가로와 세로 1 cm의 크기를 갖는 탈지면 1 g을 물 100 ml에 넣고 교반을 하며 10분간 100 ℃로 가열시켜 주고

NaOH 0.7wt%와 NaOCl 4wt%의 혼합물 20 ml를 30분마다 나눠 넣어 용액이 pH10 내지 11로 일정하게 유지하며 2 시간 동안 교반 및 100 ℃로 가열하였다.

[0043] 상기의 시료를 진공펌프로 여과하여 수세를 한 후, 물 100 ml에 수세 된 셀룰로오스를 넣고 호모게나이징 7000 rpm으로 2분동안 분산시켜 제조하였다.

실시예 4

[0044] 상기 실시예 3에서 3시간 동안 교반하는 것을 제외하고는 상기 실시예 3과 동일하게 수행하여 제조하였다.

실시예 5

[0045] 가로와 세로 1 cm의 크기를 갖는 탈지면 1 g을 물 100 ml에 넣고 교반을 하며 10분간 100 ℃로 가열시켜 주고 NaOH 0.5wt%와 NaOCl 4wt%의 혼합물 20 ml를 30분마다 나눠 넣어 용액이 pH8 내지 9로 일정하게 유지하며 2 시간 동안 교반 및 100 ℃로 가열하였다.

[0046] 상기의 시료를 진공펌프로 여과하여 수세를 한 후, 물 100 ml에 수세 된 셀룰로오스를 넣고 호모게나이징 7000 rpm으로 2분동안 분산시켜 제조하였다.

실시예 6

[0047] 상기 실시예 5에서 3시간 동안 교반하는 것을 제외하고는 상기 실시예 5와 동일하게 수행하여 제조하였다.

[0048] 실시예에서는 단계 2만 달리했을 뿐 다른 단계는 모두 동일하게 수행하여 나노 결정질 셀룰로오스를 제조하였다.

실시예 7

[0049] 가로와 세로 1 cm의 크기를 갖는 탈지면 1 g을 물 100 ml에 넣고 교반을 하며 10분간 100 ℃로 가열시켜 주고 NaOH 1wt%와 NaOCl 10wt%의 혼합물 20 ml를 30분마다 나눠 넣어 용액이 pH12 내지 13으로 일정하게 유지하며 2 시간 동안 교반 및 100 ℃로 가열하였다.

[0050] 상기의 시료를 진공펌프로 여과하여 수세를 한 후, 물 100 ml에 수세 된 셀룰로오스를 넣고 호모게나이징 7000 rpm으로 2분동안 분산시켜 제조하였다.

실시예 8

[0051] 상기 실시예 7에서 3시간 동안 교반하는 것을 제외하고는 상기 실시예 7와 동일하게 수행하여 제조하였다.

[0052] <비교예 1>

[0053] 가로와 세로 1 cm의 크기를 갖는 탈지면 1 g을 물 100 ml에 넣고 교반을 하며 10분간 100 ℃로 가열시켜 주고 NaOH 1wt%와 NaOCl 1wt%의 혼합물 20 ml를 30분마다 나눠 넣어 용액이 pH11 내지 12으로 일정하게 유지하며 2 시간 동안 교반 및 100 ℃로 가열하였다.

[0054] 상기의 시료를 진공펌프로 여과하여 수세를 한 후, 물 100 ml에 수세 된 셀룰로오스를 넣고 호모게나이징 7000 rpm으로 2분동안 분산시켜 제조하였다.

[0055] <비교예 2>

[0056] 상기 비교예 1에서 3시간 동안 교반하는 것을 제외하고는 상기 비교예 1과 동일하게 수행하여 제조하였다.

[0057] <비교예 3>

[0058] 가로와 세로 1 cm의 크기를 갖는 탈지면 1 g을 물 100 ml에 넣고 교반을 하며 10분간 100 ℃로 가열시켜 주고 NaOH 1wt%를 20 ml를 30분마다 나눠 넣어 용액이 pH10 내지 11으로 일정하게 유지하며 2시간 동안 교반 및 100 ℃로 가열하였다.

[0059] 상기의 시료를 진공펌프로 여과하여 수세를 한 후, 물 100ml에 수세 된 셀룰로오스를 넣고 호모게나이징 7000 rpm으로 2분동안 분산시켜 제조하였다.

[0060] <비교예 4>

[0061] 상기 비교예 3에서 3시간 동안 교반하는 것을 제외하고는 상기 비교예 3과 동일하게 수행하여 제조하였다.

표 1

비교	pH	수산화나 트륨 (wt%)	차아염소 산나트륨 (wt%)	반응시간 (시간)	셀룰로오스 길이 (nm)	미분해율 (wt%)
실시예 1	12-13	1	4	2	100-600	28
실시예 2	12-13	1	4	3	100-300	4
실시예 3	10-11	0.7	4	2	100-600	34
실시예 4	10-11	0.7	4	3	100-600	30
실시예 5	8-9	0.5	4	2	100-600	42
실시예 6	8-9	0.5	4	3	100-600	38
실시예 7	12-13	1	10	2	100-300	0
실시예 8	12-13	1	10	3	100-300	0
비교예 1	11-12	1	1	2	-	-
비교예 2	11-12	1	1	3	-	-
비교예 3	10-11	1	0	2	-	-
비교예 4	10-11	1	0	3	-	-

[0062]

[0063] 상기 실시예 1 내지 8에서는 셀룰로오스가 100~600 nm 정도로 분해되었으며, 미분해율은 0~34% 정도였으나, 비교예에서는 분해 자체가 이루어지지 않았다.

실시예 9

[0064] 가로와 세로 1 cm의 크기를 갖는 탈지면 1 g을 물 100 ml에 넣고 교반을 하며 10분간 100 °C로 가열시켜 주고 NaOCl 4wt%와 NaClO₂ 2wt%의 혼합물 20 ml를 30분마다 나눠 넣어 용액이 pH12 내지 13으로 일정하게 유지하며 2 시간 동안 교반 및 100 °C로 가열하였다.

[0065] 상기의 시료를 진공펌프로 여과하여 수세를 한 후, 물 100 ml에 수세 된 셀룰로오스를 넣고 호모게나이징 7000 rpm으로 2분동안 분산시켜 제조하였다.

실시예 10

[0066] 상기 실시예 9에서 3시간 동안 교반하는 것을 제외하고는 상기 실시예 11과 동일하게 수행하여 제조하였다.

실시예 11

[0067] 가로와 세로 1 cm의 크기를 갖는 탈지면 1 g을 물 100 ml에 넣고 교반을 하며 10분간 100 °C로 가열시켜 주고 NaOCl 4wt%와 NaClO₃ 2wt%의 혼합물 20 ml를 30분마다 나눠 넣어 용액이 pH12 내지 13으로 일정하게 유지하며 2 시간 동안 교반 및 100 °C로 가열하였다.

[0068] 상기의 시료를 진공펌프로 여과하여 수세를 한 후, 물 100 ml에 수세 된 셀룰로오스를 넣고 호모게나이징 7000 rpm으로 2분동안 분산시켜 제조하였다.

실시예 12

[0069] 상기 실시예 11에서 3시간 동안 교반하는 것을 제외하고는 상기 실시예 13과 동일하게 수행하여 제조하였다.

[0070] <비교예 5>

[0071] 가로와 세로 1 cm의 크기를 갖는 탈지면 1 g을 물 100 ml에 넣고 교반을 하며 10분간 100 °C로 가열시켜 주고

NaOCl 6wt%의 혼합물 20 ml를 30분마다 나눠 넣어 용액이 pH12 내지 13으로 일정하게 유지하며 2시간 동안 교반 및 100 ℃로 가열하였다.

[0072] 상기의 시료를 진공펌프로 여과하여 수세를 한 후, 물 100 ml에 수세 된 셀룰로오스를 넣고 호모게나이징 7000 rpm으로 2분동안 분산시켜 제조하였다.

[0073] <비교예 6>

[0074] 상기 비교예 5에서 3시간 동안 교반하는 것을 제외하고는 상기 실시예 11과 동일하게 수행하여 제조하였다.

[0075] <비교예 7>

[0076] 가로와 세로 1 cm의 크기를 갖는 탈지면 1 g을 물 100 ml에 넣고 교반을 하며 10분간 100 ℃로 가열시켜 주고 NaClO₂ 6wt%의 혼합물 20 ml를 30분마다 나눠 넣어 용액이 pH12 내지 13으로 일정하게 유지하며 2시간 동안 교반 및 100 ℃로 가열하였다.

[0077] 상기의 시료를 진공펌프로 여과하여 수세를 한 후, 물 100 ml에 수세 된 셀룰로오스를 넣고 호모게나이징 7000 rpm으로 2분동안 분산시켜 제조하였다.

[0078] <비교예 8>

[0079] 상기 비교예 7에서 3시간 동안 교반하는 것을 제외하고는 상기 실시예 11과 동일하게 수행하여 제조하였다.

[0080] <비교예 9>

[0081] 가로와 세로 1 cm의 크기를 갖는 탈지면 1 g을 물 100 ml에 넣고 교반을 하며 10분간 100 ℃로 가열시켜 주고 NaClO₃ 6wt%의 혼합물 20 ml를 30분마다 나눠 넣어 용액이 pH12 내지 13으로 일정하게 유지하며 2시간 동안 교반 및 100 ℃로 가열하였다.

[0082] 상기의 시료를 진공펌프로 여과하여 수세를 한 후, 물 100 ml에 수세 된 셀룰로오스를 넣고 호모게나이징 7000 rpm으로 2분동안 분산시켜 제조하였다.

[0083] <비교예 10>

[0084] 상기 비교예 9에서 3시간 동안 교반하는 것을 제외하고는 상기 실시예 13과 동일하게 수행하여 제조하였다.

표 2

비교	pH	NaClO (wt%)	NaClO ₂ (wt%)	NaClO ₃ (wt%)	반응시간 (시간)	셀룰로오스 스길이 (nm)	미분해율 (wt%)
실시예 9	12-13	4	2	0	2	100-600	18
실시예 10	12-13	4	2	0	3	100-600	8
실시예 11	12-13	4	0	2	2	500-800	69
실시예 12	12-13	4	0	2	3	500-800	63
비교예 5	10-11	6	0	0	2	-	-
비교예 6	10-11	6	0	0	3	-	-
비교예 7	10-11	0	6	0	2	-	-
비교예 8	10-11	0	6	0	3	-	-
비교예 9	10-11	0	0	6	2	-	-
비교예 10	10-11	0	0	6	3	-	-

[0085]

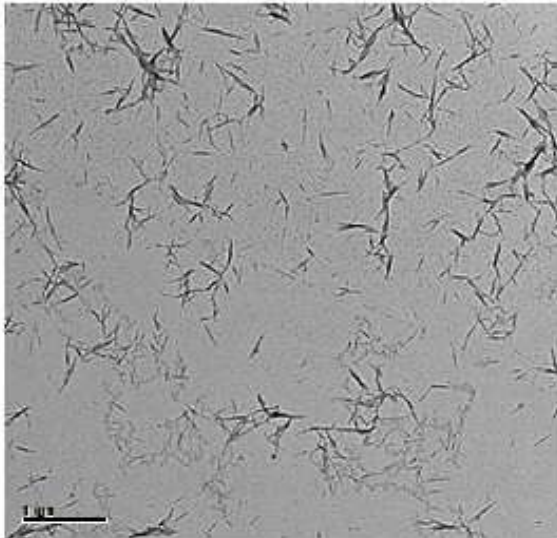
[0086] 표2에는 실시예9~12와 비교예 5~10의 실험조건 및 결과를 요약하였다. 표에서 보이듯이 실시예 9~12는 셀룰로오스가 분해가 이루어져 나노 결정질 셀룰로오스가 형성되나, 비교예에서는 아예 분해자체가 이루어지지 않았다.

이를 통해, 차아염소산나트륨 뿐만이 아니라 수산화나트륨, 아염소산나트륨, 염소산나트륨의 단독으로는 산화반응이 발생하지 않아 나노 결정질 셀룰로오스를 제조할 수 없지만, 차아염소산나트륨을 혼합하여 첨가해 주면 강산이나, TEMPO 촉매 없이도 나노 결정질 셀룰로오스를 제조할 수 있음을 알 수 있다.

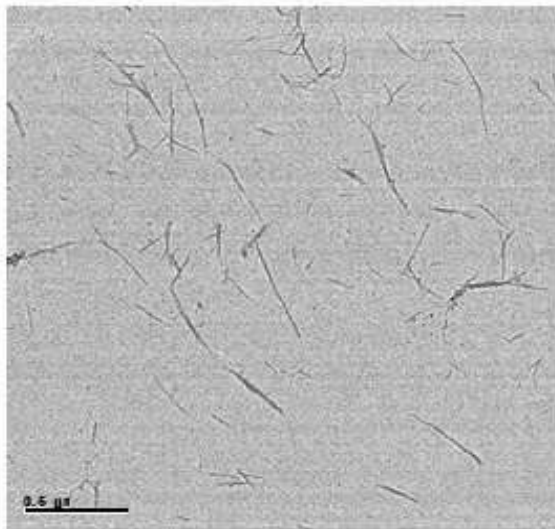
- [0087] 또한, 수산화나트륨은 0.5 내지 1wt%가 바람직하며, 차아염소산나트륨은 4 내지 10wt%, 그리고 아염소산나트륨은 1 내지 10wt%, 염소산나트륨은 1 내지 10wt%의 범위 내에서 포함되는 것이 바람직하다.
- [0088] <실험예 1> 나노 결정질 셀룰로오스의 미세구조 관찰
- [0089] 상기 실시예 2에서 제조된 나노 결정질 셀룰로오스의 미세구조를 투과전자 현미경으로 관찰한 결과를 도 1에 도시하였다.
- [0090] 도 1에 도시한 바와 같이, 100 nm 내지 300 nm의 길이와 10 nm 내지 25 nm의 폭을 갖는 봉상의 형태를 갖는 나노 결정질 셀룰로오스를 제조할 수 있음을 알 수 있다.
- [0091] 상기 실시예 6에서 원심분리기를 통해 분리된 미분해된 나노 결정질 셀룰로오스의 미세구조를 투과전자 현미경으로 관찰한 결과를 도 2에 도시하였다.
- [0092] 도 2에 도시한 바와 같이, 100 nm 내지 600 nm의 길이와 20 nm 내지 30 nm의 폭을 갖는 봉상의 형태를 갖는 나노 결정질 셀룰로오스를 제조할 수 있음을 알 수 있다.
- [0093] <실험예 2> 나노 결정질 셀룰로오스의 결정성 관찰
- [0094] 상기 실시예 2에서 제조된 나노 결정질 셀룰로오스의 결정성을 엑스레이 회절분석법으로 관찰한 결과를 도 3에 도시하였다.
- [0095] 도 3에 도시한 바와 같이, 제품의 피크의 형태와 실시예 2의 피크의 형태가 같음을 알 수 있다. 이를 통해 본 발명의 제조 방법으로도 셀룰로오스 자체가 갖고 있는 고유의 결정성이 파괴되지 않고 나노 결정질 셀룰로오스를 제조할 수 있음을 알 수 있다.

도면

도면1



도면2



도면3

