



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0122378
(43) 공개일자 2019년10월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
D21C 9/00 (2006.01) C08B 1/00 (2006.01)
D21H 21/18 (2006.01)
(52) CPC특허분류
D21C 9/002 (2013.01)
C08B 1/003 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0046075
(22) 출원일자 2018년04월20일
심사청구일자 2018년04월20일

(71) 출원인
경상대학교산학협력단
경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)
(72) 발명자
이지영
경상남도 진주시 금산면 중장로154번길 49, 113동 303호(진주금산두산위브아파트)
김경민
대구광역시 북구 침산로21길 10, 201동 307호(침산동, 대한동아침산2차무지개아파트)
조해민
경상남도 진주시 개양로6번길 26, 303호(가좌동)
(74) 대리인
최규환

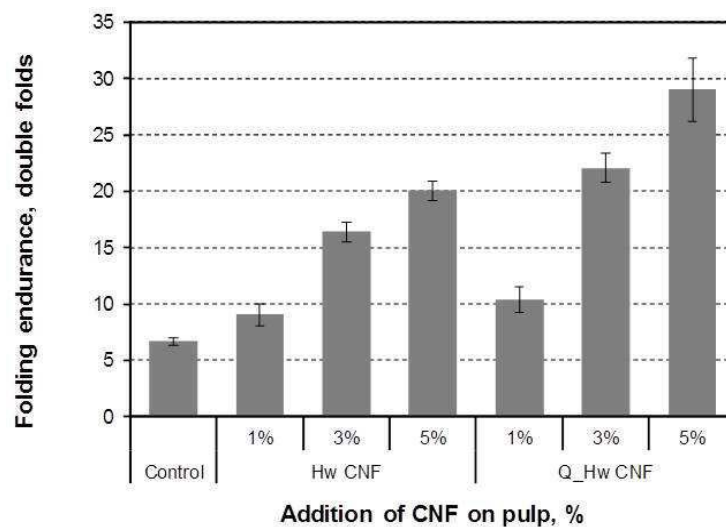
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 지력증강제용 양이온성 나노셀룰로오스의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 지력증강제용 양이온성 나노셀룰로오스의 제조 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 본 발명의 제조 방법에 따라 제조된 양이온성 나노셀룰로오스를 이용하여 종이를 제조할 경우, 일반적인 나노셀룰로오스보다 종이의 지력을 현저하게 증가시킬 수 있으므로, 고강도 종이제품을 제조하는데 매우 유용하게 사용될 수 있다.

대표도 - 도6



(52) CPC특허분류

D21C 9/007 (2013.01)

D21H 21/18 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1415153642 (세부과제번호: 10067241)

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 섬유생활스트림간협력

연구과제명 나노셀룰로오스를 적용한 보안용 고내구성 특수지 제조기술 개발

기 여 율 1/1

주관기관 한국조폐공사기술연구원

연구기간 2017.10.01 ~ 2018.07.31

명세서

청구범위

청구항 1

- 1) 펄프에 기계적 분쇄를 수행하여 나노셀룰로오스를 제조하는 단계;
- 2) 상기 단계 1)에서 제조된 나노셀룰로오스에 용매를 첨가하여 용매치환하는 단계; 및
- 3) 상기 단계 3)에서 용매치환된 나노셀룰로오스에 양이온화제 및 촉매제를 첨가하여 반응시키는 단계;를 포함하는 지력증강제용 양이온성 나노셀룰로오스의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 펄프는 활엽수 펄프, 침엽수 펄프 및 면 펄프로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 지력증강제용 양이온성 나노셀룰로오스의 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 기계적 분쇄는 고압 균질화(high pressure homogenization) 또는 그라인딩(grinding)인 것을 특징으로 하는 지력증강제용 양이온성 나노셀룰로오스의 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 용매는 N,N-디메틸아세트아미드(N,N-Dimethylacetamide), 메탄올, 톨루엔 및 아세톤으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 지력증강제용 양이온성 나노셀룰로오스의 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 양이온화제는 글리시딜트리메틸암모늄 클로라이드(Glycidyltrimethylammonium chloride), (2-3-에폭시프로필) 트리메틸암모늄 클로라이드((2-3-epoxypropyl) trimethylammonium chloride), (2-클로로에틸) 트리메틸암모늄 클로라이드((2-chloroethyl) trimethylammonium chloride), (3-클로로-2-하이드록시프로필) 트리메틸암모늄 클로라이드((3-chloro-2-hydroxypropyl) trimethylammonium chloride) 및 (2-하이드라지닐-2-옥소에틸) 트리메틸암모늄 클로라이드((2-hydrazinyl-2-oxoethyl) trimethylammonium chloride)로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나인 것이고, 촉매제는 KOH(potassium hydroxide) 또는 NaOH(sodium hydroxide)인 것을 특징으로 하는 지력증강제용 양이온성 나노셀룰로오스의 제조 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항의 방법으로 제조된 지력증강제용 양이온성 나노셀룰로오스.

청구항 7

제6항의 나노셀룰로오스를 종이 원료가 되는 펄프 섬유 현탁액에 투입하여 종이를 제조하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 지력증강제용 양이온성 나노셀룰로오스의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 다양한 산업계에서는 모든 분야에 융·복합적으로 응용될 수 있는 나노 수준의 복합소재를 개발하려는 움직임이 활발하다. 그 중에서도 지구상에서 가장 풍부하게 존재하는 유기 화합물인 셀룰로오스로부터 얻어지는

나노 물질은 가장 잠재적 가능성이 큰 재료로 평가받고 있다. 주로 셀룰로오스로부터 기계적 처리를 통해 얻어지는 나노셀룰로오스(cellulose nanofibril, CNF)와 화학적 처리를 수반한 셀룰로오스 나노크리스탈(cellulose nanocrystal, CNC)에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 박테리아 셀룰로오스(bacterial cellulose, BC)를 이용한 나노섬유 개발 연구도 이루어지고 있다. 현재 가장 많이 이용되는 CNF는 펄프 섬유가 고압 균질기(homogenizer) 또는 마이크로 그라인더(grinder)를 통해 직경 5-15 nm, 섬유폭 100 nm 이하의 나노 수준으로 제조된 것을 말한다. 이렇게 제조된 CNF는 다른 물질에 비해 재생 가능성이 크고 인체에 무해하며 높은 비표면적과 피브릴화로 인해 투입 시 높은 강도 발현 효과를 나타내고 화학적 변형이 용이하므로 고부가가치의 친환경 신소재라 할 수 있다. 하지만 아직은 CNF가 여러 분야에서 핵심 기술로 상용화되기에는 더 많은 연구가 필요하다고 판단된다.

[0003] 일반적으로 종이에 강도 특성이 부가되려면 섬유와 섬유 사이에 결합력이 존재하여야 하며, 상기 결합력은 수소 결합과 반데르발스 결합에 기인하는 것으로 알려져 있다. 특히, 섬유는 수산기를 많이 함유하고 있으므로 이와 관련된 수소 결합이 강도 발현의 주된 요인이다. 섬유와 섬유 사이의 결합력이 일정한 수준 이상이면 섬유와 섬유 사이의 결합 면적이 증가할수록 종이 강도가 향상된다.

[0004] 일반적으로 펄프 섬유에 지력 증강의 효과를 부가하기 위해서는 펄프 섬유에 기계적 처리를 수행하거나 건조 지력증강제를 첨가한다. 기계적 처리 방법 중 대표적인 것은 리파이닝 처리로서 이를 통해 섬유의 유연성의 증가 및 피브릴화를 통한 섬유간 결합면적의 증가를 도모한다. 이러한 리파이닝 처리는 인장강도, 파열강도, 내절도, 내부결합강도, 스티프니스, 마모저항성, 찌김저항성, 밀도, 투기저항성, 표면 평활성 등 다양한 강도 및 물성의 증진 효과를 얻을 수 있는 반면, 인열강도, 압축성, 유연성, 두께, 불투명도 등은 저하되는 문제점이 있다.

[0005] 건조 지력증강제는 대표적으로 천연고분자 물질인 전분계 지력증강제와 합성 고분자 물질인 폴리아크릴 아미드계 지력증강제를 사용하고 있다. 이러한 지력증강제는 섬유와 섬유 사이에서 수소 결합을 할 수 있는 결합 면적을 늘려 지력 증강을 도모한다.

[0006] 상술한 종래의 지력 증강 방법은 에너지 소모가 많거나 공정 부하가 많고 약품 사용으로 인해 환경적인 부하가 가중되는 문제점이 있다. 또한 각 공정에서 사용되는 약품들은 서로 영향을 주기 때문에 약품 본래의 효과를 내는데 지장을 줄 가능성이 있으며, 투입량 등의 측면에서 새로운 부하를 양산할 수 있다. 또한 일반적인 지력증강제는 일정 투입량 이상에서는 더 이상의 개선 효과가 없는 한계가 있다. 따라서 친환경적이면서 지력 증강 효과가 뛰어난 새로운 물질의 사용이 필요하다.

[0007] 한편, 한국등록특허 제1229710호는 지력증강제용 NFC를 이용한 종이 제조 방법을 개시하고 있으며, 한국공개특허 제2008-0083109호는 종이 제조 방법에서 양이온성 나노입자를 사용하는 콜로이드 및 가용성 물질의 제거를 개시하고 있다. 하지만, 본 발명의 지력증강제용 양이온성 나노셀룰로오스의 제조 방법에 대해서는 아직까지 개시된 바가 없다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 상기와 같은 요구에 의해 도출된 것으로서, 본 발명자들은 활엽수 펄프를 고해(refining)시킨 후, 그라인딩(grinding)을 실시하여 제조한 나노셀룰로오스에 DMAC(N,N-Dimethylacetamide)를 첨가하여 용매치환한 후, 양이온화제인 GMA(Glycidyltrimethylammonium chloride)와 촉매제인 KOH(potassium hydroxide)를 첨가하여 반응시킴으로써 제조한 양이온성 나노셀룰로오스를 이용하여 수초지를 제조하였을 때, 일반적인 나노셀룰로오스를 이용하여 제조한 수초지보다 수초지의 인장강도, 파열강도 및 내절도가 현저하게 증가된 것을 확인함으로써, 본 발명을 완성하였다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 1) 펄프에 기계적 분쇄를 수행하여 나노셀룰로오스를 제조하는 단계; 2) 상기 단계 1)에서 제조된 나노셀룰로오스에 용매를 첨가하여 용매치환하는 단계; 및 3) 상기 단계 3)에서 용매치환된 나노셀룰로오스에 양이온화제 및 촉매제를 첨가하여 반응시키는 단계;를 포함하는 지력증강제용 양이온성 나노셀룰로오스의 제조 방법을 제공한다.

[0010] 또한, 본 발명은 상기 방법으로 제조된 지력증강제용 양이온성 나노셀룰로오스를 제공한다.

[0011] 또한, 본 발명은 상기 나노셀룰로오스를 종이 원료가 되는 펄프 섬유 현탁액에 투입하여 종이를 제조하는 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0012] 본 발명의 제조 방법에 따라 제조된 양이온성 나노셀룰로오스를 이용하여 종이를 제조하였을 경우, 일반적인 나노셀룰로오스보다 종이의 지력을 현저하게 증가시킬 수 있으므로, 고강도 종이제품을 제조하는데 매우 유용하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0013] 도 1은 본 발명의 일 구현 예에 따른 4차 아민화반응을 통해 제조한 양이온성 나노셀룰로오스(Q_Hw CNF)의 평균 입도(A) 및 제타포텐셜(B)을 측정한 결과이다. Hw CNF는 4차 아민화 반응을 수행하지 않은 일반적인 나노셀룰로오스를 의미한다.

도 2는 본 발명의 일 구현 예에 따른 FE-SEM 이미지 촬영을 이용하여 4차 아민화 반응을 수행하지 않은 일반적인 나노셀룰로오스(A) 및 4차 아민화 반응을 수행한 양이온성 나노셀룰로오스(B)의 평균 섬유폭을 측정한 결과이다.

도 3은 본 발명의 일 구현 예에 따른 4차 아민화반응을 통해 제조한 양이온성 나노셀룰로오스(Q_Hw CNF)가 투입된 수초지의 벌크를 측정한 결과이다. Control은 나노셀룰로오스를 투입하지 않은 수초지이며, Hw CNF는 4차 아민화 반응을 수행하지 않은 일반적인 나노셀룰로오스가 투입된 수초지를 나타낸다.

도 4는 본 발명의 일 구현 예에 따른 4차 아민화반응을 통해 제조한 양이온성 나노셀룰로오스(Q_Hw CNF)가 투입된 수초지의 인장강도(tensile strength)를 측정한 결과이다. Control은 나노셀룰로오스를 투입하지 않은 수초지이며, Hw CNF는 4차 아민화 반응을 수행하지 않은 일반적인 나노셀룰로오스가 투입된 수초지를 나타낸다.

도 5는 본 발명의 일 구현 예에 따른 4차 아민화반응을 통해 제조한 양이온성 나노셀룰로오스(Q_Hw CNF)가 투입된 수초지의 파열강도(burst strength)를 측정한 결과이다. Control은 나노셀룰로오스를 투입하지 않은 수초지이며, Hw CNF는 4차 아민화 반응을 수행하지 않은 일반적인 나노셀룰로오스가 투입된 수초지를 나타낸다.

도 6은 본 발명의 일 구현 예에 따른 4차 아민화반응을 통해 제조한 양이온성 나노셀룰로오스(Q_Hw CNF)가 투입된 수초지의 내절도(folding endurance)를 측정한 결과이다. Control은 나노셀룰로오스를 투입하지 않은 수초지이며, Hw CNF는 4차 아민화 반응을 수행하지 않은 일반적인 나노셀룰로오스가 투입된 수초지를 나타낸다.

도 7은 본 발명의 일 구현 예에 따른 4차 아민화반응을 통해 제조한 양이온성 나노셀룰로오스(Q_Hw CNF)가 투입된 수초지의 광산란계수(light scattering coefficient)를 측정한 결과이다. Control은 나노셀룰로오스를 투입하지 않은 수초지이며, Hw CNF는 4차 아민화 반응을 수행하지 않은 일반적인 나노셀룰로오스가 투입된 수초지를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] 본 발명의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은

[0015] 1) 펄프에 기계적 분쇄를 수행하여 나노셀룰로오스를 제조하는 단계;

[0016] 2) 상기 단계 1)에서 제조된 나노셀룰로오스에 용매를 첨가하여 용매치환하는 단계; 및

[0017] 3) 상기 단계 3)에서 용매치환된 나노셀룰로오스에 양이온화제 및 촉매제를 첨가하여 반응시키는 단계;를 포함하는 지력증강제용 양이온성 나노셀룰로오스의 제조 방법을 제공한다.

[0018] 본 발명에 있어서, 나노셀룰로오스는 섬유폭이 100nm 이하이며, 섬유의 종횡비(aspect ratio)가 100 이상인 것일 수 있으며, 바람직하게는 섬유폭이 50-100nm이며, 섬유의 종횡비가 100-200일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0019] 본 발명의 지력증강제용 양이온성 나노셀룰로오스의 제조 방법에서, 상기 펄프는 활엽수 펄프, 침엽수 펄프 및 면 펄프로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상일 수 있으며, 바람직하게는 활엽수 펄프일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0020] 또한, 상기 단계 1)에서 펄프에 기계적 분쇄를 수행하기 전에, 활엽수 펄프를 여수도 400~500ml CSF 조건으로

고해 처리하는 것일 수 있으며, 바람직하게는 활엽수 펄프를 여수도 450ml CSF 조건으로 고해 처리하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0021] 또한, 상기 기계적 분쇄는 고압 균질화(high pressure homogenization) 또는 그라인딩(grinding)일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0022] 또한, 상기 용매는 N,N-디메틸아세트아미드(N,N-Dimethylacetamide), 메탄올, 톨루엔 및 아세톤으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나일 수 있으며, 바람직하게는 N,N-디메틸아세트아미드(N,N-Dimethylacetamide)일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0023] 또한, 상기 양이온화제는 글리시딜트리메틸암모늄 클로라이드(Glycidyltrimethylammonium chloride), (2-3-에폭시프로필) 트리메틸암모늄 클로라이드((2-3-epoxypropyl) trimethylammonium chloride), (2-클로로에틸) 트리메틸암모늄 클로라이드((2-chloroethyl) trimethylammonium chloride), (3-클로로-2-하이드록시프로필) 트리메틸암모늄 클로라이드((3-chloro-2-hydroxypropyl) trimethylammonium chloride) 및 (2-하이드라지닐-2-옥소에틸) 트리메틸암모늄 클로라이드((2-hydrazinyl-2-oxoethyl) trimethylammonium chloride)로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나인 것이고, 촉매제는 KOH(potassium hydroxide) 또는 NaOH(sodium hydroxide)인 것일 수 있으며, 바람직하게는 상기 양이온화제는 글리시딜 트리메틸암모늄 클로라이드(Glycidyltrimethylammonium chloride)이고, 상기 촉매제는 KOH(potassium hydroxide)일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0024] 또한, 본 발명은 상기 방법으로 제조된 지력증강제용 양이온성 나노셀룰로오스를 제공한다.

[0025] 또한, 본 발명은 상기 나노셀룰로오스를 종이 원료가 되는 펄프 섬유 현탁액에 투입하여 종이를 제조하는 방법을 제공한다.

[0026] 본 발명의 종이를 제조 방법에서, 상기 나노셀룰로오스는 종이 원료가 되는 펄프 섬유 현탁액 100 중량부에 대하여 2~7 중량부를 투입하는 것일 수 있으며, 바람직하게는 3~5 중량부를 투입하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0027] 이하, 실시예를 이용하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로 본 발명의 범위가 이들에 의해 제한되지 않는다는 것은 당해 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어 자명한 것이다.

[0028] 재료 및 방법

[0029] 1. 공시재료

[0030] 4차 아민화 반응을 통한 양이온성 나노셀룰로오스(CNF; cellulose nanofibril) 제조를 위해, 활엽수 표백 크라프트 펄프(HwBKP)를 사용하였고, 화학제품은 GMA(Glycidyltrimethylammonium chloride) 및 DMAC(N,N-Dimethylacetamide)를 사용하였으며, KOH(Potassium Hydroxide Flake)는 1M 수용액으로 제조하여 사용하였다. 또한, 용매치환을 위해 DMAC(N,N-Dimethylacetamide), 에탄올(C₂H₅OH, 95%, DAEJUNG, Korea) 및 n-헥산(C₆H₁₄, 95%, DAEJUNG, Korea)을 사용하였다. 사용한 화학제품의 정보는 하기 표 1에 개시하였다.

표 1

화학제품	화학식	농도	구입처
GMA	C ₁₆ H ₁₄ ClNO	90.0%	시그마-알드리치
DMAC	C ₄ H ₉ NO	99.5%	시그마-알드리치
KOH	KOH	93.0%	대정
에틸알코올	C ₂ H ₅ OH	95.0%	대정
n-헥산	C ₆ H ₁₄	95.0%	대정

[0032] 2. 4차 아민화 반응을 이용한 양이온성 나노셀룰로오스(CNF)의 제조

[0033] 활엽수 표백 크라프트 펄프(HwBKP) 자체로는 섬유장이 길어서 바로 그라인딩하기에 적합하지 않으므로 실험실용

밸리비터(Valley beater)를 이용하여 450ml CSF 수준으로 고해를 먼저 실시하였다. 고해한 펄프를 1% 농도로 희석한 후 그라인더(Super Masscollider, Masuko Sangyo Co., Ltd, Japan)를 이용하여 운전속도 1,500 rpm 및 스톤간격 150 μ m 조건에서 활엽수 나노셀룰로오스(Hw CNF)를 제조하였다.

[0034] 4차 아민화 반응을 이용한 양이온성 나노셀룰로오스(Q-Hw CNF)를 제조하기 위해, 상기 제조해둔 활엽수 나노셀룰로오스(Hw CNF)를 1% 농도로 희석한 후, 이를 물에 침지하여 섬유 내 공극 사이에 시약이 잘 침투할 수 있도록 해주었다. 이후에, 원심분리기(LaboGene 1248, 자이로젠, Korea)를 이용하여 물을 제거하였고, DMAC(N,N-Dimethylacetamide)를 용매로 하여 2회 용매치환을 실시하였다. 상온에서 20시간 동안 대기한 후 전건섬유 1g당 양이온화제인 GMA(Glycidyltrimethylammonium chloride) 0.8g과 촉매 역할을 해줄 1M의 KOH 수용액 50ml를 투입하였다. 투입 후 항온수조에서 65℃의 온도 조건으로 8시간 동안 반응시켰으며, 반응물에 잔류하고 있는 DMAC를 완전히 제거하기 위해 원심분리기를 이용하여 증류수로 5회 세척하였다.

[0035] 3. 주요 물성 측정

[0036] 상기 제조한 일반적인 나노셀룰로오스(Hw CNF) 및 양이온성 나노셀룰로오스(Q-Hw CNF)의 주요 물성을 측정하기 위해 입도분석기(1090 LD, CILAS, France)를 이용하여 평균입도를 측정하였고, 제타포텐셜 측정기(Zetasizer Nano ZS, Malvern, UK)를 이용하여 제타 전위를 측정하였다. 최종적으로 Hw CNF 및 Q-Hw CNF가 나노사이즈로 제조되었음을 확인하기 위해 FE-SEM(JSM-7610F, JEOL, Japan)으로 섬유 이미지를 촬영하여 섬유폭을 측정하였다. 4차 아민화 반응 후 변화를 확인하기 위해 섬유 배열 형태도 분석하였으며, 측정에 앞서 에틸알코올 및 n-헥산 순서로 용매치환을 실시하였으며, FE-SEM 측정용 시트는 건조 시 섬유가 응집되는 현상을 최소화하기 위해 진공여과장치를 이용하여 제조하였다.

[0037] 4. 양이온성 나노셀룰로오스(Q-Hw CNF)를 투입한 수초지 제조 및 강도 측정

[0038] 수초지 제조를 위해 우선 실험실용 밸리비터(Valley beater)를 이용하여 침엽수 표백 크라프트 펄프(SwBKP)와 활엽수 표백 크라프트 펄프(HwBKP)를 450ml CSF 조건으로 고해를 실시한 후, SwBKP와 HwBKP를 2:8로 혼합하였다. 혼합한 펄프를 0.7% 농도로 희석하여 지료를 준비하였다. 상기 제조된 Hw CNF와 Q-Hw CNF는 준비된 지료에 전건섬유 대비 1%, 3% 및 5%를 각각 투입하여 평량 60 $\pm$ 5g/m²의 수초지를 각각 제조하였다. 지료에 CNF를 투입한 후에는 600 rpm으로 5분간 교반하였으며, 제조된 습지필은 410 $\pm$ 10 kPa에서 5분간 압착한 후 실린더 드라이어로 120℃의 조건에서 건조시켰다.

[0039] 주요 강도 측정에 앞서 23℃ 및 50% RH(상대습도) 조건에서 24시간 동안 조습처리를 해주었고, 미국의 종이 펄프 기술 협회 표준 시험법(TAPPI standard method)에 의거하여 벌크(TAP PI T 411), 인장강도(TAPPI T 494), 파열강도(TAPPI T 403) 및 내절도(JIS 8115)를 측정하였다.

[0040] 5. 광산란계수 측정 방법

[0041] 분광광도계(Elrepho spectrophotometer, L&W, Sweden)를 이용하여 광산란계수를 측정하였다. 분광광도계의 UV 레벨을 표준 백색 광원 C에 대응하도록 설정한 후, 측정 가능한 최소한의 두께를 가진 수초지의 투과율을 측정하고 검정색 물체를 대어 불투명도를 측정하여 산란력 값을 산출하였다. 측정 수초지는 각 샘플 당 측정 횟수를 6회 이상으로 설정하였으며, 광산란계수의 공식은 하기에 개시한 바와 같다.

[0042]
$$S = (sW/w) \times 10$$

[0043] 여기에서 S는 광산란계수, sW는 산란력, w는 평량을 나타낸다.

[0044] 실시예 1. 본 발명의 양이온성 나노셀룰로오스(Q-Hw CNF)의 물리적 특성 평가

[0045] 본 발명에서는 활엽수 표백 크라프트 펄프(HwBKP)를 이용하여 나노셀룰로오스(Hw CNF)를 제조하였으며, 4차 아민화 반응을 통해 양이온성 나노셀룰로오스(Q-Hw CNF)를 제조하였다. 이렇게 제조된 두 종류의 CNF(Hw CNF 및 Q-Hw CNF)는 입도, 제타포텐셜 및 FE-SEM을 측정하여 물리적 특성 변화를 평가하였다. 그 결과, 도 1에 개시한 바와 같이 평균입도의 경우, Hw CNF는 18.03 μ m, Q-Hw CNF는 17.29 μ m인 것으로, 4차 아민화 반응 처리 여부와는

크게 관계가 없는 것을 확인하였으며, 제타포텐셜을 측정하였을 때, Hw CNF는 평균 16 mV 수준으로 일반적인 나노셀룰로오스의 경향대로 음이온성을 나타낸 반면, Q_Hw CNF는 제타전위가 +24.3 mV로 완전하게 전하가 역전되었음을 볼 수 있었다(도 1). 이는 4차 아민화 반응을 통해 CNF의 수산기(-OH)가 4차 아민기(-NH₄⁺)로 치환되었음을 나타낸다. 또한, 이미지 분석을 통한 CNF의 평균 섬유폭을 측정 결과, 나노셀룰로오스(Hw CNF)는 45.7 μ m, 양이온성 나노셀룰로오스(Q_Hw CNF)는 46.1 μ m로, 4차 아민화 반응 유무에 따라 차이가 나타난다고 할 만큼의 뚜렷한 변화는 나타나지 않았다(도 2). 섬유 배열 상태를 살펴보면 Q_Hw CNF가 Hw CNF보다 섬유 간 거리가 먼 것으로 관찰되는데 이것은 위의 제타포텐셜에서 설명한 바와 같이 CNF 표면이 화학적 전처리를 통해 양이온성을 띠게 되면서 섬유 피브릴 간 정전기적 반발현상이 나타난 것으로 보인다.

[0046] 실시예 2. 본 발명의 양이온성 나노셀룰로오스(Q_Hw CNF)를 투입한 수초지의 강도 특성 변화 확인

[0047] 벌크, 인장강도, 파열강도 및 내절도 측정을 통해 나노셀룰로오스(CNF)를 투입하지 않은 대조군(Control)과 Hw CNF 및 Q_Hw CNF 투입량에 따른 각각의 수초지의 강도 특성을 평가하였다. 처리 조건별 CNF(Control, Hw CNF 및 Q_Hw CNF)가 투입된 각각의 수초지의 벌크를 측정한 결과, 도 3에 개시한 바와 같이 Hw CNF 및 Q_Hw CNF 모두 투입량이 증가할수록 대체로 벌크는 감소하였는데, 대조군(Control)과 비교해보면 CNF 투입량이 1%일 때는 CNF의 조건과 관계없이 큰 차이가 나타나지 않았지만, 3% 이상일 때부터 뚜렷하게 감소하였다. 4차 아민화 반응에 따른 변화를 살펴보면, Q_Hw CNF가 Hw CNF보다 더 낮은 벌크를 나타내었다. 이러한 벌크 감소는 밀도가 상승함을 나타내므로 이는 양이온성을 띠는 Q_Hw CNF가 음전하를 띠는 펄프 섬유에 더 많이 잔류하여 섬유 간 결합면적을 향상시키면서 밀도가 증가하였다고 판단된다.

[0048] 또한, 처리 조건별 CNF(Control, Hw CNF 및 Q_Hw CNF)가 투입된 각각의 수초지의 인장강도를 살펴보면, CNF 투입량이 증가할수록 인장강도가 증가하였고, 4차 아민화 반응에 따른 변화 측면에서도 Q_Hw CNF의 인장강도가 더 높게 나타났다(도 4). 이는 마찬가지로 대조군(Control)보다는 CNF를 투입한 수초지가 섬유 간 결합면적이 증가하고, Hw CNF보다는 Q_Hw CNF가 섬유 간 결합면적을 더 증가시키기 때문에 강도가 상승하였다고 판단된다.

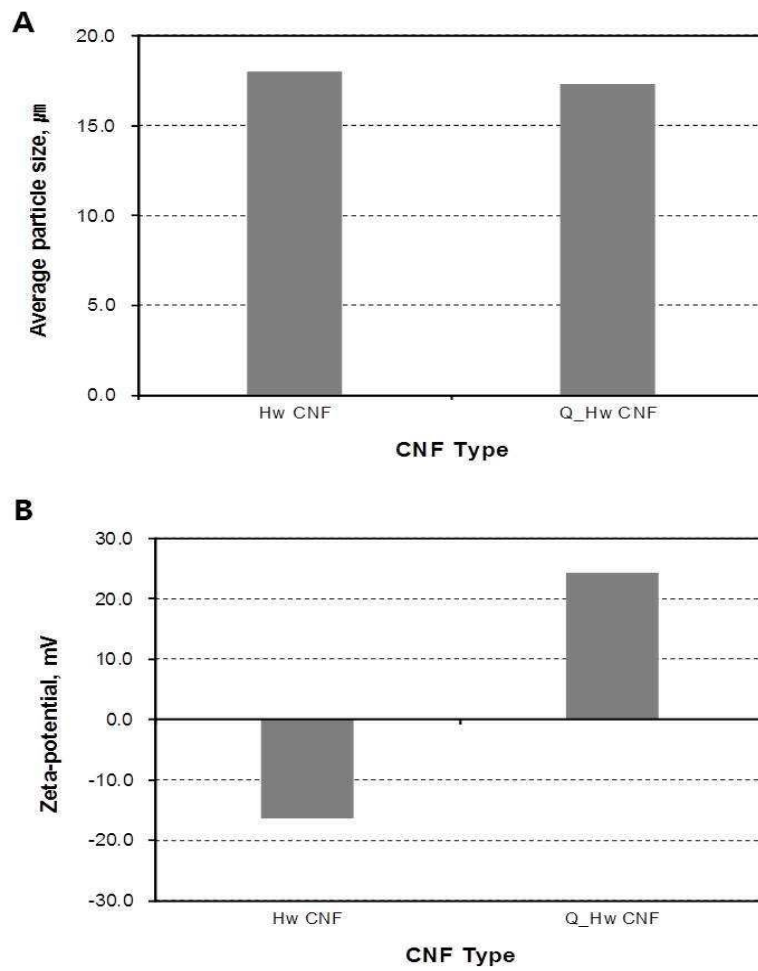
[0049] 마지막으로, 처리 조건별 CNF(Control, Hw CNF 및 Q_Hw CNF)가 투입된 각각의 수초지의 파열강도 및 내절도를 측정한 결과, CNF 투입량이 증가할수록 Hw CNF 및 Q_Hw CNF의 강도 모두 증가하였으며, 특히 4차 아민화 반응에 따른 변화 측면에서도 파열강도 및 내절도 모두 Q_Hw CNF가 더 높은 강도를 나타내었다(도 5 및 도 6). 특히 내절도의 경우 반응 여부에 따라 가장 큰 강도 차이를 보였으며, 전체적으로 인장강도, 파열강도, 내절도 모두 같은 경향성을 띠고 있음을 확인하였다.

[0050] 실시예 3. 본 발명의 양이온성 나노셀룰로오스(Q_Hw CNF)를 투입한 수초지의 광산란계수 측정

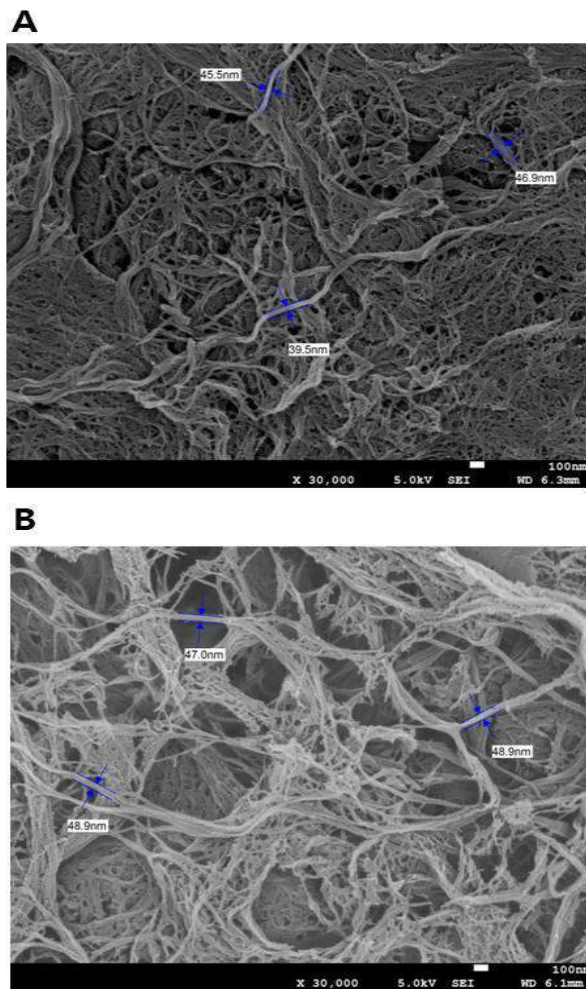
[0051] 빛은 광학적 접촉 시 섬유 표면에서 반사되지 않으므로 섬유 간 결합면적이 증가하여 섬유 사이 간격이 좁아지면 상대적으로 광산란계수가 낮다. 섬유 간 결합면적과 강도 사이의 연관성을 검증하기 위해, 섬유 간 결합에 직접적인 영향을 받는 광산란계수를 측정하였다. 그 결과, 도 7에 개시한 바와 같이 Hw CNF 및 Q_Hw CNF 투입량이 증가할수록 광산란계수는 감소하였고, 4차 아민화 반응에 따른 변화 측면에서도 Hw CNF에 비해 Q_Hw CNF가 더 낮은 광산란계수를 나타내었다. 이는 Q_Hw CNF를 투입할수록 섬유 간 결합면적이 증가하는 것으로 판단된다.

도면

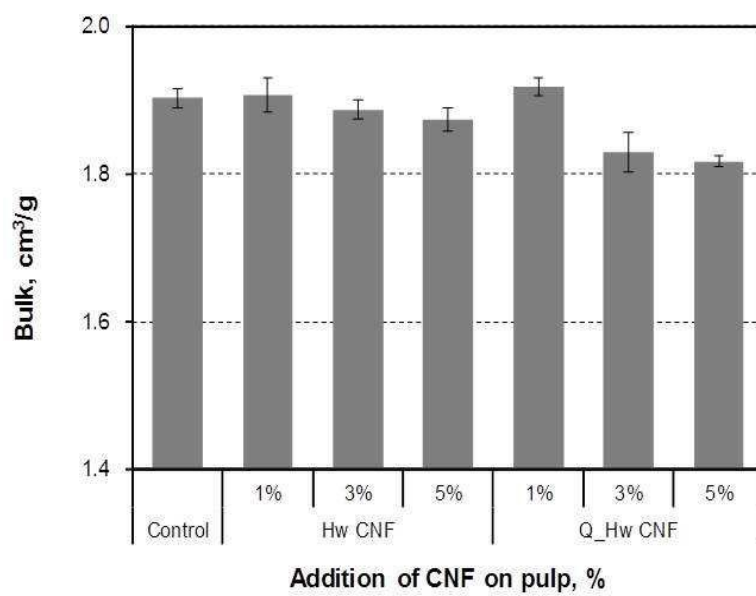
도면1



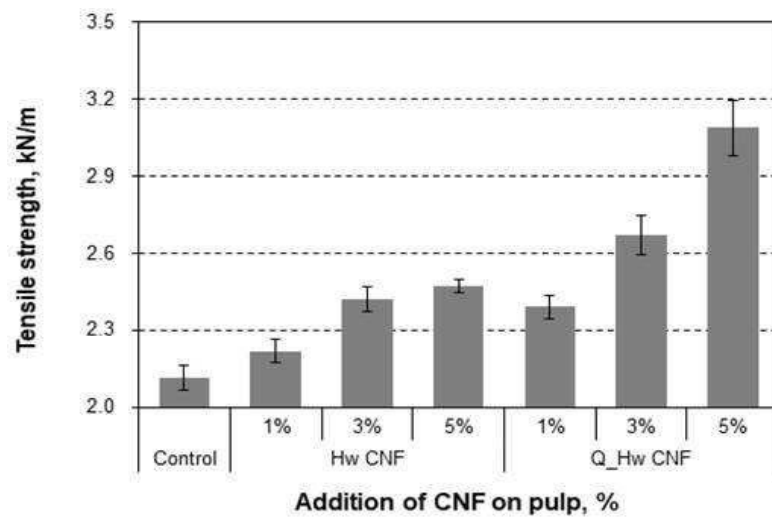
도면2



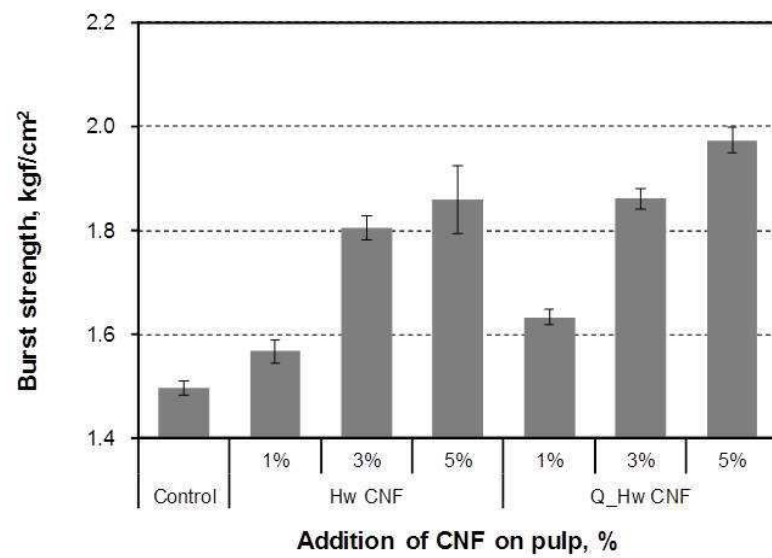
도면3



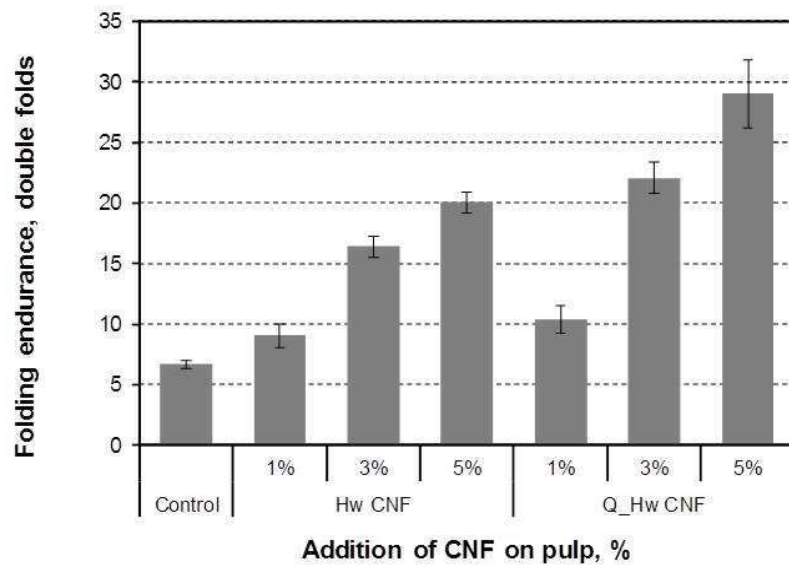
도면4



도면5



도면6



도면7

