



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0157456
(43) 공개일자 2024년11월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 5/18 (2006.01) C08J 3/205 (2006.01)
C08K 7/02 (2006.01) C08L 5/04 (2006.01)
C08L 5/08 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08J 5/18 (2021.05)
C08J 3/205 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0054319
(22) 출원일자 2023년04월25일
심사청구일자 2023년04월25일

(71) 출원인
국립부경대학교 산학협력단
부산광역시 남구 용소로 45, 부경대학교내 (대연동)
(72) 발명자
엄영호
부산광역시 연제구 고분로 270, 102동 1502호 (연산동, 센텀수영강푸르지오아파트)
김효정
부산광역시 해운대구 윗반송로31번길 113-13 1층 (반송동)
(74) 대리인
남진필, 박중수, 정지향, 차상윤

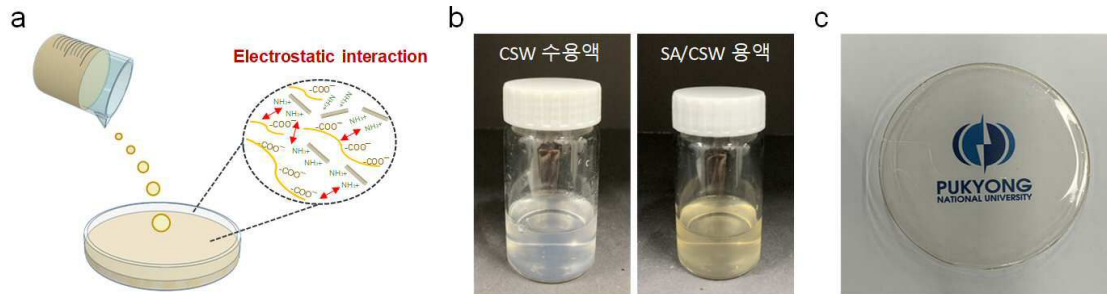
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 완전 수계 제조 공정에 의한 키토산 나노휘스커를 포함하는 소듐 알지네이트 나노복합체 필름 제조 방법

(57) 요약

키토산 나노휘스커를 포함하는 나노복합체 필름 제조 방법이 개시된다. 본 발명의 일 실시예에 따른 키토산 나노휘스커를 포함하는 나노복합체 필름 제조 방법은 물에 키토산 나노휘스커(chitosan nanowhisker)를 분산시킨 수용액에 소듐 알지네이트를 첨가하고 교반시켜 혼합 용액을 제조하는 단계, 상기 혼합 용액을 상온에서 정치시키는 단계, 및 상기 혼합 용액을 기판 상에 도포하고 건조시키는 단계를 포함할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08K 7/02 (2013.01)

C08L 5/04 (2013.01)

C08L 5/08 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711163758
과제번호	2020R1C1C1009340
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)
연구과제명	셀룰로오스/키토산 나노피브릴을 활용한 “폐플라스틱 문제 해결”형 생분해성-고강도 바이오복합체 섬유 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	부경대학교
연구기간	2022.03.01 ~ 2023.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

물에 키토산(chitosan) 나노휘스커(nanowhisker)를 분산시킨 수용액에 소듐 알지네이트를 첨가하고 교반시켜 혼합 용액을 제조하는 단계;

상기 혼합 용액을 상온에서 정치시키는 단계; 및

상기 혼합 용액을 기판 상에 도포하고 건조시키는 단계;를 포함하는,

키토산 나노휘스커를 포함하는 나노복합체 필름 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 교반은 50 내지 80 °C로 1 내지 4 시간 동안 수행하는 것을 특징으로 하는,

키토산 나노휘스커를 포함하는 나노복합체 필름 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 혼합 용액에 포함된 키토산 나노휘스커의 농도는 상기 소듐 알지네이트 농도 대비 0.5 내지 1.5 중량% 인 것을 특징으로 하는,

키토산 나노휘스커를 포함하는 나노복합체 필름 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 건조는 25 내지 60 °C에서 수행하는 것을 특징으로 하는,

키토산 나노휘스커를 포함하는 나노복합체 필름 제조 방법.

청구항 5

제1항 방법으로 제조된, 상기 나노복합체 필름의 인장 강도는 120 MPa 이상이고, 파단신율은 11% 이상인,

키토산 나노휘스커를 포함하는 나노복합체 필름.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 키토산 나노휘스커를 포함하는 나노복합체 필름 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 소듐 알지네이트는 미역, 다시마 등의 갈조류에서 추출되는 해양 유래 고분자이며, 일상생활에서 흔히 사용되는 석유계 기반 플라스틱을 대체할 수 있는 생분해성 자원으로 각광받고 있다.

[0003] 소듐 알지네이트 기반 혼합 필름이 식품포장재용으로 주로 사용되고 있으나, 식품을 외부로부터의 손상을 막기 위해 절기면서도 높은 기계적 강도의 물성을 필요로 하는 식품포장재용 필름으로써는 기계적 물성이 부족한 실정이다.

[0004] 한편 키토산(Chitosan)은 D-글루코사민과 N-아세틸글루코사민으로 이루어진 선형 다당류로써, 식품, 의약품, 화장품 등의 원료로 활용되고 있는 친환경 물질이다. 키토산은 자연적으로 분해될 수 있는 물질로, 코팅 원료로 사용할 경우 기존의 코팅제에 비해 생분해성이 있어 환경 오염을 줄일 수 있다. 그러나 키토산과 소듐 알지네이트의 혼합 시에 아세트산과 같은 산성 조건을 만족시켜야 하며, 키토산 자체의 기계적 물성이 낮아 식품포장재용 필름으로 사용 시에 보강 효과가 낮은 문제점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명의 일 목적은 우수한 보강 효과 및 기계적 물성이 향상된 키토산 나노휘스커를 포함하는 나노복합체 필름 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 일 측면에서 본 발명은 물에 키토산 나노휘스커(Chitosan nanowhisker)를 분산시킨 수용액에 소듐 알지네이트를 첨가하고 교반시켜 혼합 용액을 제조하는 단계, 상기 혼합 용액을 상온에서 정치시키는 단계, 및 상기 혼합 용액을 기판 상에 도포하고 건조시키는 단계를 포함하는 키토산 나노휘스커를 포함하는 나노복합체 필름 제조 방법을 제공한다.

[0007] 일 실시예에서, 상기 교반은 50 내지 80 °C로 1 내지 4 시간 동안 수행할 수 있다.

[0008] 일 실시예에서, 상기 혼합 용액에 포함된 키토산 나노휘스커의 농도는 상기 소듐 알지네이트 농도 대비 0.5 내지 1.5 중량% 일 수 있다.

[0009] 일 실시예에서, 상기 건조는 25 내지 60 °C에서 수행할 수 있다.

[0010] 일 실시예에서, 상기 나노복합체 필름의 인장 강도는 120 MPa 이상이고, 파단신율은 11% 이상일 수 있다.

발명의 효과

[0011] 본 발명에 따르면, 해양 유래 고분자인 키토산 나노휘스커를 천연 나노 보강재로 이용하여, 소듐 알지네이트의 물성을 보강한 나노복합체 필름을 제조할 수 있다.

[0012] 본 발명은 키토산을 나노섬유화한 키토산 나노휘스커를 활용해 소듐 알지네이트를 나노복합체 필름으로 제조한 것으로, 단순 키토산을 혼합한 것과 비교해, 키토산 나노휘스커를 첨가제(혹은 보강제)로 소듐 알지네이트에 첨가 시 더욱 우수한 보강 효과 및 기계적 물성 향상을 나타낼 수 있다.

[0013] 또한, 단순 키토산을 혼합하는 경우 아세트산과 같은 산성 조건을 만족해야 하나, 본 발명은 순수 물에서도 분산성을 유지하는 키토산 나노휘스커를 물에 분산시켜 수용액을 얻을 수 있으므로, 소듐 알지네이트와 순수 수계에서도 혼합이 가능한 장점이 있다.

[0014] 본 발명에 따라 제조된 나노복합체 필름은 고강도, 완전 생분해성, 인체 무해성 등을 만족하여 기존 식품포장재 필름으로 활용되고 있는 석유계 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP) 등을 대체할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0015] 도 1의 (a)는 본 발명의 실시예에 따른 나노복합체 필름을 제조하기 위한 용매 캐스팅(Solvent casting)을 나타내고, (b)는 순수 물 기반의 키토산 나노휘스커 수용액 및 소듐 알지네이트를 첨가한 혼합 용액을 나타내고, (c)는 본 발명에 따라 제조된 나노복합체 필름을 나타낸다.

도 2a와 b는 본 발명의 비교예 1 및 실시예 3에 따라 제조된 나노복합체 필름의 표면 및 파단면 모폴로지를 각각 나타낸 SEM 이미지이다.

도 3은 본 발명의 비교예 1 및 실시예 1 내지 3에 따라 제조된 나노복합체 필름의 기계적 물성 평가 결과를 나타낸 그래프이다.

도 4는 기존 보고된 소듐 알지네이트 기반 필름들과, 본 발명의 나노복합체 필름의 기계적 물성 평가 결과를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 실시예에 대해 상세히 설명한다. 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시 예들을 도면에 예시하고 본문에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 각 도면을 설명하면서 유사한 참조부호를 유사한 구성요소에 대해 사용하였다. 첨부된 도면에 있어서, 구조물들의 치수는 본 발명의 명확성을 기하기 위하여 실제보다 확대하여 도시한 것이다.

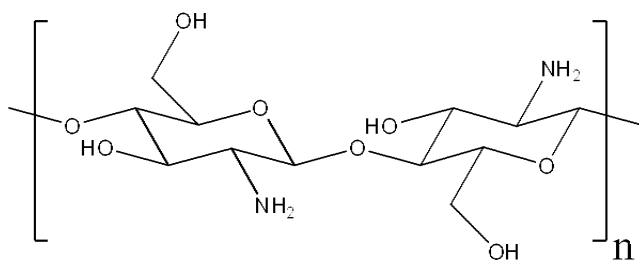
[0017] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시 예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0018] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

[0019] 도 1의 (a)는 본 발명의 실시예에 따른 나노복합체 필름을 제조하기 위한 용매 캐스팅(Solvent casting)을 나타내고, (b)는 순수 물 기반의 키토산 나노휘스커 수용액 및 소듐 알지네이트를 첨가한 혼합 용액을 나타내고, (c)는 본 발명에 따라 제조된 나노복합체 필름을 나타낸다.

[0020] 도 1을 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 키토산 나노휘스커를 포함하는 나노복합체 필름 제조 방법은 물에 키토산 나노휘스커(chitosan nanowhis커)를 분산시킨 수용액에 소듐 알지네이트를 첨가하고 교반시켜 혼합 용액을 제조하는 단계(S110), 상기 혼합 용액을 상온에서 정치시키는 단계(S120), 및 상기 혼합 용액을 기판 상에 도포하고 건조시키는 단계(S130)를 포함할 수 있다.

[0021] 본 명세서의 문맥에서 "키토산"은 D-글루코사민과 N-아세틸글루코사민으로 이루어진 선형 다당류로써 하기 화학식을 가지는 물질을 의미한다.



[0022]

[0023] 본 명세서의 문맥에서 "나노휘스커"는 결정형 나노 섬유질의 일종으로서, 그 직경이 100 nm 이하이고, 직경에 대한 길이의 비가 100 이상인 물질을 의미한다.

[0024] 즉, 본 발명은 키토산을 나노섬유화한 키토산 나노휘스커를 활용해 소듐 알지네이트를 나노복합체 필름으로 제조하는 방법을 제공한다.

[0025] 먼저, 물에 키토산 나노휘스커(chitosan nanowhis커)를 분산시킨 수용액에 소듐 알지네이트를 첨가하고 교반시켜 혼합 용액을 제조하는 S110 단계를 수행한다. 이때, 키토산 나노휘스커와 소듐 알지네이트는 순수 수계에서 혼합될 수 있다.

[0026] 또한, 일 실시예에 있어서, 키토산 나노휘스커 분산 수용액과 소듐 알지네이트의 교반은 50 내지 80 ℃로 1 내지 4시간 동안 수행하는 것이 바람직하다. 상기 온도 범위에서 교반이 이루어지는 경우 키토산 나노휘스커와 소듐 알지네이트가 정전기적 인력으로 인해 충분히 결합될 수 있다.

[0027] 한편, 상기 S110 단계에서, 상기 혼합 용액에 포함된 키토산 나노휘스커의 농도는 상기 소듐 알지네이트 농도 대비 0.5 내지 1.5 중량% 일 수 있다. 상기와 같은 키토산 나노휘스커의 농도는 적절한 양의 보강재를 첨가하기

위한 일 실시예일 뿐이며, 본 발명의 범위는 이에 제한되지 않는다. 가장 바람직하게는 상기 혼합 용액에 포함된 키토산 나노휘스커의 농도는 상기 소듐 알지네이트 농도 대비 1.5 중량% 일 수 있다.

[0028] 다음으로, 상기 혼합 용액을 상온에서 정치시키는 S120 단계를 수행한다. 상기 S120 단계는 혼합 용액 내의 기포를 제거하기 위한 단계로, 약 24시간 동안 상온에서 정치시켜 기포를 제거시킬 수 있다.

[0029] 이후, 상기 혼합 용액을 기관 상에 도포하고 건조시키는 S130 단계를 수행하여 나노복합체 필름을 제조할 수 있다.

[0030] 상기 기관은 본 발명의 실시예에 따른 나노복합체 필름 제조 방법을 실시할 수 있는 종류의 기관이면 제한되지 않는다. 일 실시예에 있어서, 상기 기관은 페트리 디쉬, 플라스틱 필름 등을 포함할 수 있다.

[0031] 또한, 상기 건조는 25 내지 60 ℃에서 수행할 수 있다. 예를 들어, 약 40 ℃로 약 20시간 동안 1차 건조한 후, 약 40 ℃로 약 4시간 동안 진공 하에 2차 건조시킬 수 있다.

[0032] 본 발명에 따른 방법으로 제조된 나노복합체 필름은 20 내지 80 μm 의 두께를 가질 수 있다. 또한, 상기 나노복합체 필름의 인장 강도는 120 MPa 이상이고, 파단신율은 11% 이상일 수 있다.

[0033] 본 발명은 키토산을 나노섬유화한 키토산 나노휘스커를 활용해 소듐 알지네이트를 나노복합체 필름으로 제조한 것으로, 단순 키토산을 혼합한 것과 비교해, 키토산 나노휘스커를 첨가제(혹은 보강제)로 소듐 알지네이트에 첨가 시 더욱 우수한 보강 효과 및 기계적 물성 향상을 나타낼 수 있다.

[0034] 또한, 단순 키토산을 혼합하는 경우 아세트산과 같은 산성 조건을 만족해야 하나, 본 발명은 순수 물에서도 분산성을 유지하는 키토산 나노휘스커를 물에 분산시켜 수용액을 얻을 수 있으므로, 소듐 알지네이트와 순수 수계에서도 혼합이 가능한 장점이 있다.

[0035] 본 발명에 따라 제조된 나노복합체 필름은 고강도, 완전 생분해성, 인체 무해성 등을 만족하여 기존 식품포장재 필름으로 활용되고 있는 석유계 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP) 등을 대체할 수 있다.

[0036] 이하 본 발명의 실시예에 대해 상술한다. 다만, 하기에 기재된 실시예는 본 발명의 일부 실시 형태에 불과한 것으로서, 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0037] [제조예] 키토산 나노휘스커의 제조

[0038] 키토산은 키틴 파우더로부터 제조되었다. 키틴 파우더는 환류, 원심 분리 및 1주일 간의 투석 공정을 통해 가수분해된다. 이를 통해 키틴의 긴 사슬을 상대적으로 짧은 사슬로 분해하였다. 상기와 같이 분해된 사슬은 과량의 수산화나트륨을 첨가한 후 환류, 원심분리 및 1주일 간의 투석 공정을 통해 탈아세틸화된다. 이로써 키토산 나노휘스커 용액이 제조되었다.

[0039] [실시예 1]

[0040] 키토산 나노휘스커(CSW) 용액 0.9 g에 물 26.26 g을 혼합하고 팁 초음파 분산법을 이용해 키토산 나노휘스커가 분산된 수용액을 제조하였다. 이후, 소듐 알지네이트 0.84 g을 첨가하고 65 ℃에서 2시간 교반을 통해 소듐 알지네이트/키토산 나노휘스커 혼합 용액을 제조하였다. 이때 키토산 나노휘스커 용질은 소듐 알지네이트 총 중량 대비 1.5 wt%로 포함되며, 총 용액의 양은 28 g이다. 이후, 용액 내의 기포를 제거하기 위해 상온에서 하루동안 정치시킨 뒤, 직경 8 cm 페트리 디쉬에 혼합 용액 12.5 g을 붓는다. 40 ℃ 오븐에서 20시간 동안 건조 후, 4시간 동안 40℃ 오븐에서 진공 건조시킨다. 이렇게 제조된 필름은 두께 약 40 μm 를 가지며, 기계적 탄성률 및 강도는 7596.6 MPa, 223.3 MPa를 가진다.

[0041] [실시예 2]

[0042] 키토산 나노휘스커 용질이 소듐 알지네이트 총 중량 대비 0.5 wt%로 포함하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 필름을 제조하였다.

[0043] [실시예 3]

[0044] 키토산 나노휘스커 용질이 소듐 알지네이트 총 중량 대비 1.0 wt%로 포함하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 필름을 제조하였다.

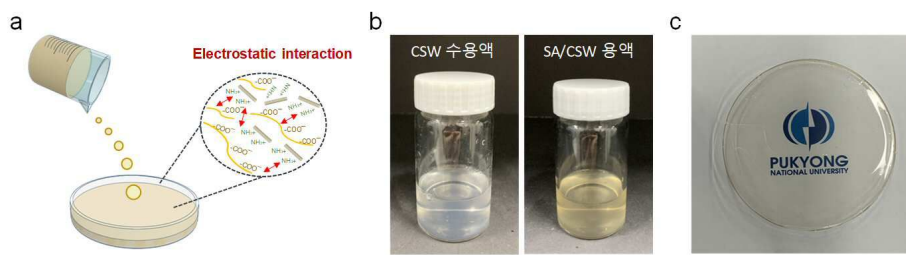
[0045] [비교예 1]

[0046] 키토산 나노휘스커를 포함하지 않는 소듐 알지네이트 필름을 준비하였다.

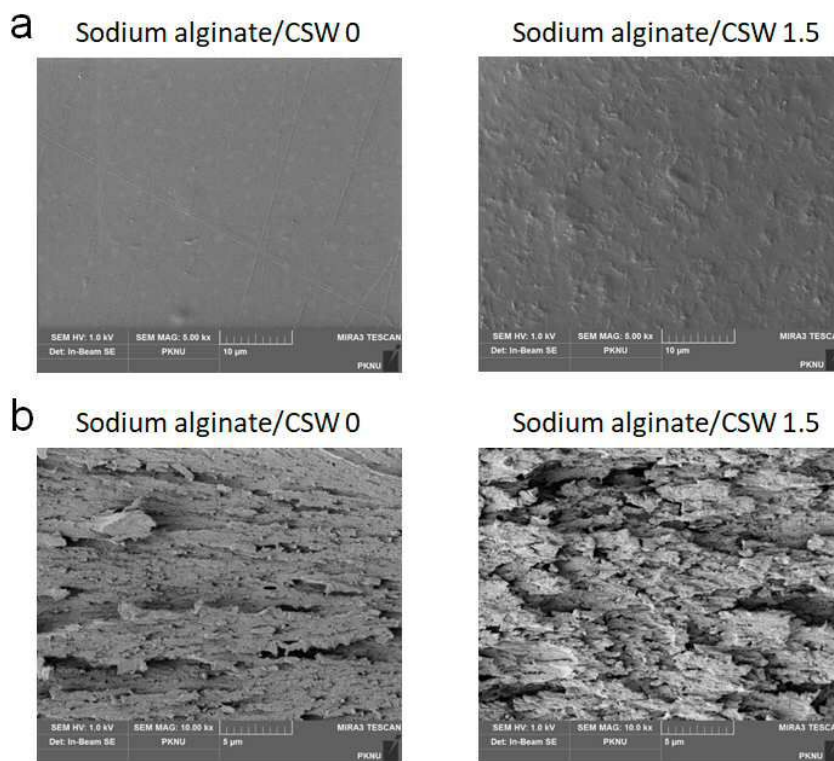
- [0047] **[비교예 2]**
- [0048] 키토산 나노휘스커 대신에 키톤 나노휘스커(CNW)를 포함하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 필름을 제조하였다.
- [0049] **[비교예 3]**
- [0050] 수계가 아닌 산성 조건에서 키토산 나노휘스커 분산 수용액을 제조하기 위해, 동결건조시킨 키토산 나노휘스커 파우더를 아세트산 수용액에 초음파 분산법을 이용해 분산시켰다. 이후의 과정은 실시예 1과 동일하게 필름을 제조하였다.
- [0051] **[실험예 1] 광학 관찰**
- [0052] 실시예 3 및 비교예 1에 따라 제조된 나노복합체 필름의 표면 및 파단면 모폴로지를 관찰하고, 그 결과를 도 2에 도시하였다.
- [0053] 도 2를 참조하면, 키토산 나노휘스커가 없는 소듐 알지네이트 필름은 균일한 표면과 함께 상대적으로 덜 지지분한 파단 모폴로지를 보이는 반면, 키토산 나노휘스커가 첨가된 나노복합체 필름은 표면에 나노휘스커 구조가 뚜렷이 관찰됨과 함께 고르게 분산된 나노휘스커 구조로 인해 파단면 또한 매우 지지분한 모폴로지를 형성한 것을 확인할 수 있다.
- [0054] **[실험예 2] 기계적 물성 평가**
- [0055] 실시예 1 내지 3, 및 비교예 1 내지 3에 따라 제조된 복합체 필름들의 기계적 물성을 평가하였다.
- [0056] 도 3은 비교예1(SA)와 실시예1, 2, 3의 응력-변형률 곡선(Stress-Strain Curve) 및 인장 탄성률(Tensile modulus), 인장 강도(Tensile strength)의 결과를 제공한다. 키토산 나노휘스커가 없는 예에 비해 높은 응력, 인장탄성률 및 인장강도를 제공하며, 키토산 나노휘스커의 농도가 높아짐에 따라 증가하는 결과를 확인할 수 있다.
- [0057] 도 4는 비교예1(SA), 비교예2(CNW 1.5) 및 실시예1(CSW 1.5)의 응력-변형률 곡선(Stress-Strain Curve, SS 곡선)을 제공한다. 본 발명에 해당하는 키토산 나노휘스커를 포함한 결과가 키톤 나노휘스커를 포함한 결과에 비해 우수한 SS 곡선 결과를 제공한다. 도 5는 비교예1(SA), 비교예2(CNW 1.5) 및 실시예1(CSW 1.5)의 인장강도, 파단신율, 모듈러스 및 인성의 결과를 제공한다. 본 발명의 키토산 나노휘스커를 포함한 결과가 모두 우수한 결과를 제공함이 확인된다. 키토산 나노휘스커 대신에 키톤 나노휘스커를 포함하는 비교예 2 필름과 비교하면, 보강효율은 존재하지만 인장 강도 및 파단신율이 상대적으로 감소하는 것을 알 수 있다.
- [0058] 도 6은 순수한 수계 환경에서 제조된 실시예 1 필름과 산 수용액 조건에서 제조된 비교예 3 필름의 SS 곡선의 결과이다. 순수한 수계 환경에서 제조된 실시예 1 필름과 산 수용액 조건에서 제조된 비교예 3 필름을 비교하면, 인장강도는 수계 환경에서 제조한 필름과 비슷한 수치이지만, 파단신율은 감소함을 확인할 수 있다.
- [0059] 한편, 도 7를 보면, 키토산 나노휘스커 대신에 키토산을 포함시킨 소듐알지네이트 복합체 필름의 경우 본 발명의 필름에 비해 극한 인장강도(UTS)가 현저히 낮은 결과를 보였다.
- [0060] 상기에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자는 하기의 특허 청구 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

도면

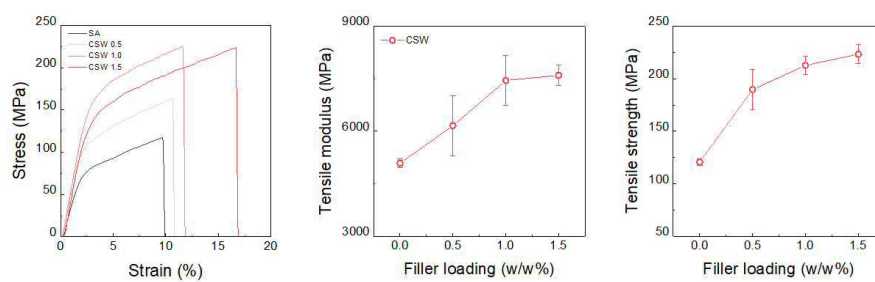
도면1



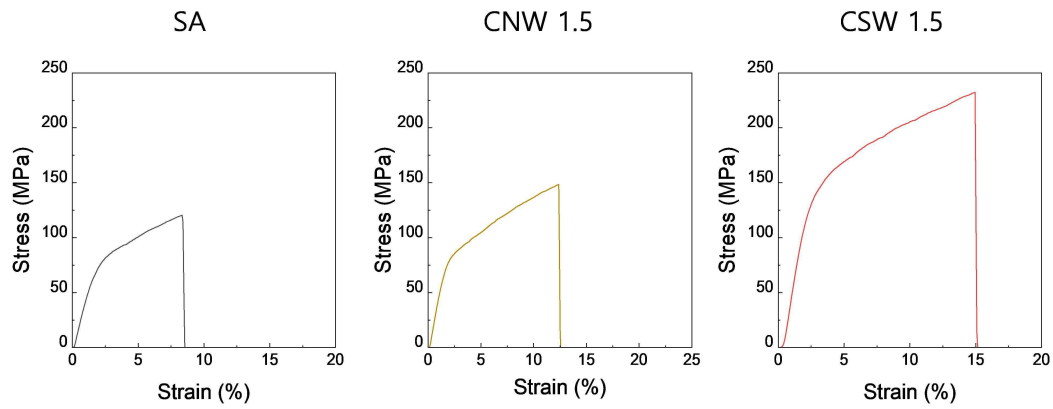
도면2



도면3

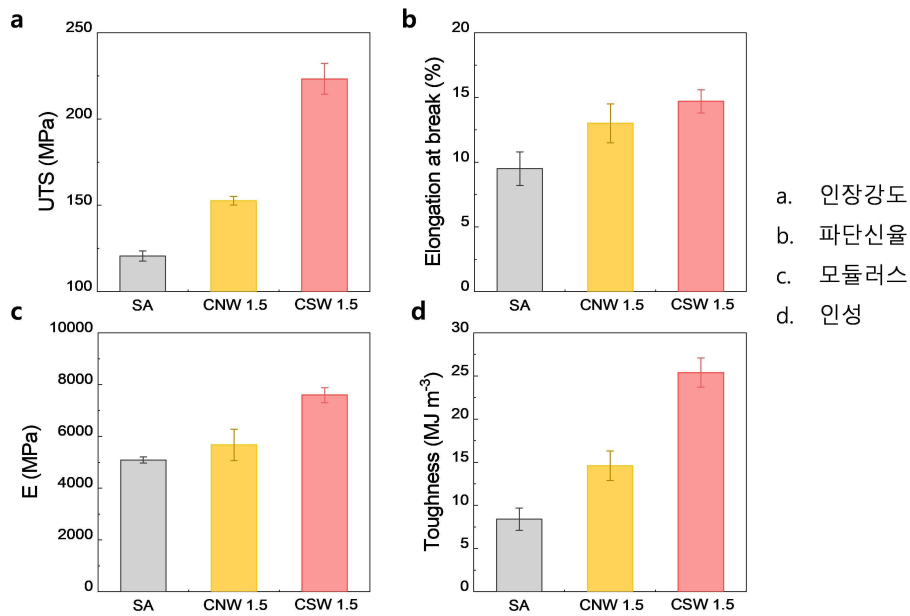


도면4

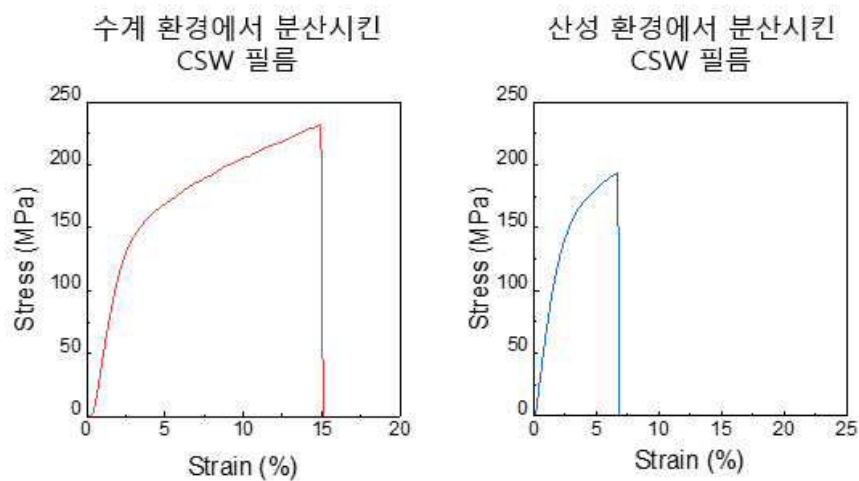


도면5

2. SA vs CNW vs CSW



도면6



도면7

