



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0041323
(43) 공개일자 2022년04월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08J 5/18 (2006.01) C08B 1/00 (2006.01)

C08J 3/09 (2006.01) C08L 1/02 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C08J 5/18 (2021.05)

C08B 1/003 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-0124367

(22) 출원일자 2020년09월25일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

현대자동차주식회사

서울특별시 서초구 현릉로 12 (양재동)

기아 주식회사

서울특별시 서초구 현릉로 12 (양재동)

경희대학교 산학협력단

경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)

(72) 발명자

홍채환

서울특별시 양천구 목동서로 221, 508호(목동)

정진우

경기도 수원시 장안구 장안로 232, 111동 703호
(정자동, 동신1차아파트)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

유미특허법인

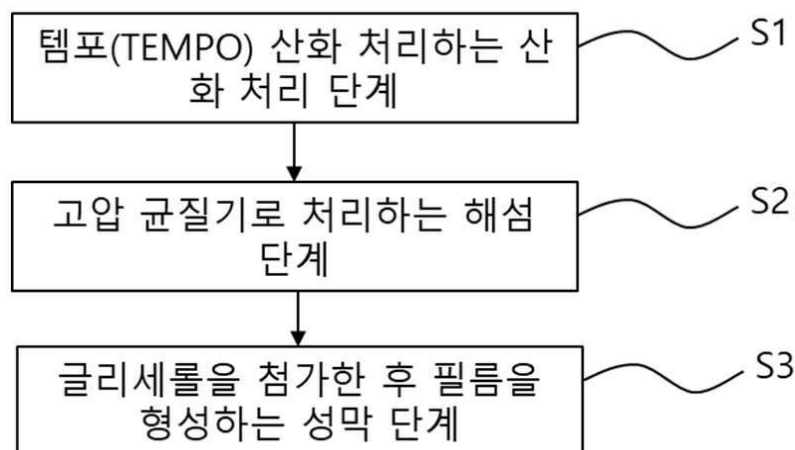
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 셀룰로오스 나노섬유 필름 및 이의 제조방법

(57) 요약

셀룰로오스 섬유를 템포(TEMPO, (2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)oxyl) 산화 처리하여 셀룰로오스 섬유 분산액을 제조하는 산화 처리 단계, 상기 셀룰로오스 섬유 분산액을 고압 균질기(high pressure homogenizer)로 처리하여 셀룰로오스 나노섬유 현탁액을 제조하는 해섬 단계, 그리고 상기 셀룰로오스 나노섬유 현탁액에 글리세롤 또는 이의 유도체를 혼합한 후, 도포 및 건조하여 필름을 형성하는 성막 단계를 포함하는 셀룰로오스 나노섬유 필름의 제조방법을 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08J 3/095 (2013.01)

C08L 1/02 (2013.01)

(72) 발명자

유정복

경기도 용인시 수지구 성북1로164번길 20, 105동
703호(성북동, 버들치마을 성북자이1차)

이강윤

경기도 수원시 영통구 영일로21번길 8-1, 204호 (영통동)

명세서

청구범위

청구항 1

셀룰로오스 섬유를 템포(TEMPO, (2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)oxyl) 산화 처리하여 셀룰로오스 섬유 분산액을 제조하는 산화 처리 단계,

상기 셀룰로오스 섬유 분산액을 고압 균질기(high pressure homogenizer)로 처리하여 셀룰로오스 나노섬유 현탁액을 제조하는 해섬 단계, 그리고

상기 셀룰로오스 나노섬유 현탁액에 글리세롤 또는 이의 유도체를 혼합한 후, 도포 및 건조하여 필름을 형성하는 성막 단계

를 포함하는 셀룰로오스 나노섬유 필름의 제조방법.

청구항 2

제1항에서,

상기 산화 처리 단계는, 상기 셀룰로오스 섬유를 차아염소산나트륨(NaOCl), 브롬화나트륨(NaBr) 및 템포(TEMPO)를 혼합한 용액에 첨가하여, pH 10 내지 10.5에서 2 시간 내지 10 시간 동안 촉매 산화 처리하는, 셀룰로오스 나노섬유 필름의 제조방법.

청구항 3

제1항에서,

상기 해섬 단계는 상기 셀룰로오스 섬유 분산액을 상기 고압 균질기에서 40 MPa 내지 100 MPa로 1 회 내지 10 회 처리하는, 셀룰로오스 나노섬유 필름의 제조방법.

청구항 4

제1항에서,

상기 셀룰로오스 나노섬유 현탁액은 상기 셀룰로오스 나노섬유 현탁액 전체 중량에 대하여 상기 셀룰로오스 나노섬유를 1 중량% 내지 3 중량% 포함하는, 셀룰로오스 나노섬유 필름의 제조방법.

청구항 5

제1항에서,

상기 글리세롤 또는 이의 유도체는 글리세롤, 트라이에틸렌글리콜, 트라이아세틴, 또는 이들의 조합을 포함하는, 셀룰로오스 나노섬유 필름의 제조방법.

청구항 6

제1항에서,

상기 글리세롤 또는 이의 유도체는 상기 셀룰로오스 나노섬유 건조 중량 100 중량부에 대하여 1 중량부 내지 50 중량부로 첨가되는, 셀룰로오스 나노섬유 필름의 제조방법.

청구항 7

제1항에서,

상기 필름을 형성하는 단계에서 상기 건조는 20 °C 내지 60 °C의 온도 및 20 % 내지 90 %의 상대습도의 항온항습기 내에서 상기 셀룰로오스 나노섬유 필름을 반 건조하는, 셀룰로오스 나노섬유 필름의 제조방법.

청구항 8

제1항에서,

상기 필름을 형성하는 단계는 반 건조된 셀룰로오스 나노섬유 필름을 25 ℃ 내지 100 ℃에서 열 압축하여 평탄화하는 단계를 더 포함하는, 셀룰로오스 나노섬유 필름의 제조방법.

청구항 9

다수의 공극을 포함하는 형태로 적층된 셀룰로오스 나노섬유들, 및

상기 셀룰로오스 나노섬유들 사이에 위치하는 글리세롤 또는 이의 유도체를 포함하며,

상기 셀룰로오스 나노섬유는 표면에 0.1mmol/g 내지 1.5mmol/g의 카르복실기 또는 이의 유도체를 포함하는 템포(TEMPO)-산화 셀룰로오스 나노섬유인, 셀룰로오스 나노섬유 필름.

청구항 10

제9항에서

상기 셀룰로오스 나노섬유 필름은 제1항에 따른 제조방법에 의하여 제조되는, 셀룰로오스 나노섬유 필름.

청구항 11

제9항에서,

상기 셀룰로오스 나노섬유 필름의 두께는 200 μm 이상인, 셀룰로오스 나노섬유 필름.

청구항 12

제1항에서,

상기 셀룰로오스 나노섬유 필름의 수축율은 10 % 미만인, 셀룰로오스 나노섬유 필름.

발명의 설명**기술 분야**

[0001] 본 발명은 셀룰로오스 나노섬유 필름 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 상기 셀룰로오스 나노섬유 필름은 자동차 부품의 보호필름, 디스플레이 장치의 보호필름, 대면적/고강성의 평판형 복합재료 제품 제조 용도, 가스 분리막, 및 이차전지의 분리막에 적용 가능하다.

배경 기술

[0002] 식물 자원으로부터 얻어지는 셀룰로오스는 지구상에 존재하는 가장 풍부한 천연 고분자이며 그 기계적 물성과 내열성이 우수하며 환경 친화적이라는 장점이 있다. 이런 이유로 상기 셀룰로오스는 여러 석유 기반 합성 고분자를 대체할 수단으로 연구가 되고 있다.

[0003] 특히, 셀룰로오스 나노섬유 현탁액을 활용하여, 산업적 용도의 건조 필름을 제조하는 방법이 다양한 분야에서 개발되고 있다. 상기 셀룰로오스 나노섬유 필름은 상기 셀룰로오스 나노섬유의 높은 분산성으로 인하여 투명 고분자를 대체할 수 있는 장점이 있지만, 필름의 성막화 건조 과정에서 셀룰로오스 섬유 간의 강한 수소 결합으로 인하여, 건조 과정에서 강한 수축하려는 힘이 발생하고, 이러한 이유 때문에 필름을 mm 수준으로 두껍게 제작하는 데 한계가 있어, 그 활용이 포장재 등의 박막 수준에서 멈추어 있다.

[0004] 지금까지 연구된 셀룰로오스 나노섬유 현탁액의 필름화 성막 공정은, 두꺼운 조건에서는 공개된 결과가 없고, 얇은 박막 형태의 셀룰로오스 나노섬유 필름과 다른 종류의 합성 고분자를 라미네이트(합판) 형식으로 혼용하는 경우가 알려져 있다. 그러나, 상기의 방법들은, 최종 건조된 필름의 평탄도, 수축(shrinkage) 및 뒤틀림(warping) 등의 물성 측면에서 품질이 균일하지 않고, 심한 편차를 가지는 문제가 상존한다.

[0005] 또한, 지금까지 공개된 건조 필름의 사이즈는 2x2 cm² 수준으로서, 대면적으로 제조를 시도하고자 할 때, 적절

한 방법이 없는 현실이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 일 구현예는 내열성이 높고 인장강도 등의 기계적 물성과 투명도가 우수하며, 높은 두께 및 대면적으로 제조되는 경우에도 수축 및 뒤틀림이 억제되고, 높은 평탄도를 달성할 수 있는 셀룰로오스 나노섬유 필름의 제조방법을 제공한다.

[0007] 다른 구현예는 상기 제조방법을 이용하여 제조된 셀룰로오스 나노섬유 필름을 제공한다.

과제의 해결 수단

[0008] 일 구현예에 따르면, 셀룰로오스 섬유를 템포(TEMPO, (2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)oxyl) 산화 처리하여 셀룰로오스 섬유 분산액을 제조하는 산화 처리 단계, 상기 셀룰로오스 섬유 분산액을 고압 균질기(high pressure homogenizer)로 처리하여 셀룰로오스 나노섬유 현탁액을 제조하는 해섬 단계, 그리고 상기 셀룰로오스 나노섬유 현탁액에 글리세롤 또는 이의 유도체를 혼합한 후, 도포 및 건조하여 필름을 형성하는 성막 단계를 포함하는 셀룰로오스 나노섬유 필름의 제조방법을 제공한다.

[0009] 상기 산화 처리 단계는, 상기 셀룰로오스 섬유를 차아염소산나트륨(NaOCl), 브롬화나트륨(NaBr) 및 템포(TEMPO)를 혼합한 용액에 첨가하여, pH 10 내지 10.5에서 2 시간 내지 10 시간 동안 촉매 산화 처리할 수 있다.

[0010] 상기 해섬 단계는 상기 셀룰로오스 섬유 분산액을 상기 고압 균질기에서 40 MPa 내지 100 MPa로 1 회 내지 10 회 처리할 수 있다.

[0011] 상기 셀룰로오스 나노섬유 현탁액은 상기 셀룰로오스 나노섬유 현탁액 전체 중량에 대하여 상기 셀룰로오스 나노섬유를 1 중량% 내지 3 중량% 포함할 수 있다.

[0012] 상기 글리세롤 또는 이의 유도체는 글리세롤, 트라이에틸렌글리콜, 트라이아세틴, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0013] 상기 글리세롤 또는 이의 유도체는 상기 셀룰로오스 나노섬유 건조 중량 100 중량부에 대하여 1 중량부 내지 50 중량부로 첨가될 수 있다.

[0014] 상기 필름을 형성하는 단계에서 상기 건조는 20 °C 내지 60 °C의 온도 및 20 % 내지 90 %의 상대습도의 항온항습기 내에서 상기 셀룰로오스 나노섬유 필름을 반 건조할 수 있다.

[0015] 상기 필름을 형성하는 단계는 반 건조된 셀룰로오스 나노섬유 필름을 25 °C 내지 100 °C에서 열 압축하여 평탄화하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0016] 다른 구현예에 따르면, 다수의 공극을 포함하는 형태로 적층된 셀룰로오스 나노섬유들, 및 상기 셀룰로오스 나노섬유들 사이에 위치하는 글리세롤 또는 이의 유도체를 포함하며, 상기 셀룰로오스 나노섬유는 표면에 0.1 mmol/g 내지 1.5 mmol/g의 카르복실기 또는 이의 유도체를 포함하는 템포(TEMPO)-산화 셀룰로오스 나노섬유인, 셀룰로오스 나노섬유 필름을 제공한다.

[0017] 상기 셀룰로오스 나노섬유 필름은 상기 셀룰로오스 나노섬유 필름의 제조방법에 의하여 제조될 수 있다.

[0018] 상기 셀룰로오스 나노섬유 필름의 두께는 200 μm 이상일 수 있다.

[0019] 상기 셀룰로오스 나노섬유 필름의 수축율은 10 % 미만일 수 있다.

발명의 효과

[0020] 일 구현예에 따른 셀룰로오스 나노섬유 필름의 제조방법은 내열성이 높고 인장강도 등의 기계적 물성과 투명도가 우수하며, 높은 두께 및 대면적으로 제조되는 경우에도 수축 및 뒤틀림이 억제되고, 높은 평탄도를 달성할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 셀룰로오스 나노섬유 필름의 제조방법을 나타내는 공정 순서도이다.

도 2는 실시예 1에서 제조된 셀룰로오스 나노섬유 필름의 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0022] 이후 설명하는 기술의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 구현예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 구현되는 형태는 이하에서 개시되는 구현예들에 한정되는 것이 아니라 할 수 있다. 다른 정의가 없다면 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 또 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 용어들은 명백하게 특별히 정의되어 있지 않은 한 이상적으로 또는 과도하게 해석되지 않는다. 명세서 전체에서 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0023] 또한, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다.
- [0024] 일 구현예에 따르면, 산화 처리 단계, 해섬 단계, 그리고 성막 단계를 포함하는 셀룰로오스 나노섬유 필름의 제조방법을 제공한다.
- [0025] 도 1은 상기 셀룰로오스 나노섬유 필름의 제조방법을 나타내는 공정 순서도이다. 이하, 상기 도 1을 참조하여 상기 셀룰로오스 나노섬유 필름의 제조방법을 상세하게 설명한다.
- [0026] 상기 산화 처리 단계(S1)에서는, 셀룰로오스 섬유를 템포(TEMPO, (2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)oxyl) 산화 처리하여 셀룰로오스 섬유 분산액을 제조한다.
- [0027] 상기 셀룰로오스 섬유로는 예를 들면, 식물유래의 섬유, 동물유래의 섬유, 미생물유래의 섬유 등을 사용할 수 있다. 이들 섬유는 필요에 따라 단독으로 또는 복수를 조합하여 사용할 수 있다. 일 예로, 상기 셀룰로오스 섬유로는 식물유래의 섬유(식물섬유)를 사용할 수 있고, 상기 식물섬유의 일종인 펄프 섬유를 사용할 수 있다.
- [0028] 상기 식물섬유로는 예를 들면, 활엽수, 침엽수 등을 원료로 하는 목재 펄프, 짚, 버갠스 등을 원료로 하는 비목재 펄프, 회수 폐지, 파지 등을 원료로 하는 폐지 펄프(DIP) 등을 사용할 수 있다. 이들 식물섬유는 단독으로 또는 복수를 조합하여 사용할 수 있다.
- [0029] 상기 목재 펄프로는 예를 들면, 활엽수 크라프트펄프(LKP), 침엽수 크라프트펄프(NKP) 등의 화학 펄프, 기계 펄프(TMP), 폐지 펄프(DIP) 등을 사용할 수 있다. 이들 목재 펄프는 단독으로 또는 복수를 조합하여 사용할 수 있다.
- [0030] 상기 산화 처리는, 상기 셀룰로오스 섬유를 차아염소산나트륨(NaOCl), 브롬화나트륨(NaBr) 및 템포(TEMPO)를 혼합한 용액에 첨가하여 이루어질 수 있다.
- [0031] 상기 산화 처리 용액을 제조하기 위한 용매는 극성 용매를 포함할 수 있으며 예를 들어, 증류수, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 부탄올, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [0032] 상기 산화 처리는 촉매인 템포(TEMPO, (2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)oxyl)를 이용하는 템포-산화 처리일 수 있다. 상기 템포는 촉매의 한 종류로서, 상업적으로 구할 수 있고 수용성이며 안전한 특성을 가진다.
- [0033] 상기 템포는 일정 조건에서 나이트로소늄 이온(nitrosonium ion)으로 산화되어, 상기 셀룰로오스 섬유의 6 번 탄소의 수산기($-\text{OH}$)와 반응하며, 이 수산기를 카르복실기($-\text{COOH}$) 또는 이의 유도체인 카르복실레이트기($-\text{COOM}$, M은 알칼리금속 또는 알칼리토금속이다)로 치환한다.
- [0034] 상기 산화 처리는 pH 9.5 내지 10.5, 예를 들어 pH 10 내지 10.5에서, 2 시간 내지 10 시간, 예를 들어 2 시간 내지 4 시간 동안 이루어질 수 있다. 상기 산화 처리의 pH가 9.5 미만인 경우 용액의 수산기(OH^-)의 농도가 낮아지면서 반응속도가 저하되는 현상이 나타날 수 있고, 하이포할라이트(hypohalite)에 의한 산화분해 반응이 촉진되어 셀룰로오스 섬유의 분자량이 낮아질 수 있으며, pH 10.5를 초과하는 경우 수산화기(OH^- , hydroxide)에 의해 고분자 사슬의 분해가 일어날 수 있다. 상기 산화 처리의 시간이 2 시간 미만인 경우 치환 반응이 덜 진행될 수 있다.
- [0035] 상기 해섬 단계(S2)는 상기 얻어진 셀룰로오스 섬유 분산액을 고압 균질기(high pressure homogenizer)로 처리하여 셀룰로오스 나노섬유 현탁액을 제조한다.
- [0036] 상기 고압 균질기로는 셀룰로오스 섬유의 분산액을 일직선상에서 대향 충돌시키는 것을 사용할 수 있다. 이와

같은 장치로는 예를 들면, 대향 충돌형 고압 균질기로 마이크로플루이다이저(MICROFLUIDIZER), 또는 습식 제트 밀 등을 이용할 수 있다. 상기 장치에서는 가압된 셀룰로오스 섬유 분산액이 합류부에서 대향 충돌하도록 2개의 상류 측 유로가 형성되어 있다. 또한, 상기 셀룰로오스 섬유의 분산액은 합류부에서 충돌하고, 충돌한 셀룰로오스 섬유의 분산액은 하류 측 유로로부터 유출된다. 상류 측 유로에 대하여 하류 측 유로는 수직으로 마련되어 있고, 상류 측 유로와 하류 측 유로로 T자형 유로가 형성되어 있다. 상기 장치를 사용하면, 상기 장치의 에너지가 충돌 에너지로 최대한으로 변환되기 때문에, 보다 효율적으로 상기 셀룰로오스 섬유를 해섬할 수 있다.

[0037] 상기 고압 균질기의 압력은 40 MPa 내지 100 MPa, 예를 들어 95 MPa 내지 100 MPa일 수 있다. 상기 고압 균질기의 압력이 40 MPa 미만인 경우 템포 산화된 셀룰로오스 섬유 다발 사이의 결합을 이기지 못해 나노 섬유화 되는 비율이 낮아질 수 있고, 100 MPa를 초과하는 경우 템포 산화 셀룰로오스 나노 섬유가 끊어져 길이(중합도)가 짧아지거나 고온에 의한 탄화가 발생할 수 있다.

[0038] 상기 고압 균질기로 처리하는 단계는 1 회 내지 10 회, 예를 들어 4 회 내지 10 회 반복될 수 있다.

[0039] 상기 셀룰로오스 나노섬유 현탁액은 상기 셀룰로오스 나노섬유 현탁액 전체 중량에 대하여 상기 셀룰로오스 나노섬유를 1 중량% 내지 3 중량% 포함할 수 있다. 상기 셀룰로오스 나노섬유의 함량이 1 중량% 미만인 경우 원하는 두께의 시트를 만들기까지 건조 시간이 과도하게 길어져 시간, 비용, 에너지 등의 효율이 저하될 수 있고, 3 중량%를 초과하는 경우 높은 점성에 의해 겔처럼 뭉쳐 균일한 용액 상태를 유지할 수 없어 공정상 문제가 있을 수 있다.

[0040] 상기 템포-산화 처리 및 고압 균질기로 해섬하여 제조된 셀룰로오스 나노섬유는, 직경(Fiber Diameter)이 50 nm 이하이고, 길이(Fiber Length)가 1 μ m 이하인 나노 사이즈 섬유이다.

[0041] 한편, 셀룰로오스 나노섬유는 기계적 물성과 투명도가 우수한 친환경 나노섬유로, 투명 고분자를 대체할 수 있는 장점이 있다. 그러나, 상기 셀룰로오스 나노섬유로 제조된 필름은 건조된 상태에서 두께 50 μ m 이하의 수준으로 제조되는 것이 일반적이며, 이 두께 수준에서는 필름 형성 과정에서 수축(shrinkage) 및 뒤틀림(warping) 현상이 두드러지지 않으나, 두께 100 μ m 이상으로 필름 제조시, 건조 과정에서 수축 및 뒤틀림 현상이 발생하여, 그 활용이 포장재 등의 박막 수준에서 멈추어 있다.

[0042] 구체적으로, 상기 셀룰로오스 나노섬유는 표면에 하이드록실(-OH)기가 많고, 또한 템포-산화 처리 셀룰로오스 나노섬유는 6 번 탄소의 하이드록실기(-OH)가 카르복실기(-COOH) 또는 이의 유도체인 카르복실레이트기(-COOM, M은 알칼리금속 또는 알칼리토금속이다)로 치환되어 있으며, 물 베이스의 용액 페이스트(paste) 상태의 초기 성상이며, 이후 건조 과정을 통하여 건조된 필름 형상으로 전환하게 되는데, 상기 건조 과정에서 상기 셀룰로오스 나노섬유 또는 템포-산화 처리 셀룰로오스 나노섬유는 표면 하이드록실기와 카르복실기, 카르복실레이트기의 강한 수소 결합으로 인하여, 수축이 발생하게 된다. 얇은 박막에서는 그 정도가 무시할 수 있는 수준이지만 두꺼운 필름 형태의 모습을 얻고자 할 때에는 강한 수축으로 인해 원하는 모양을 얻기 힘들어진다.

[0043] 이에, 본 발명에서는 상기 성막 단계(S3)에서 상기 템포-산화 처리 셀룰로오스 나노섬유는 현탁액에 글리세롤 또는 이의 유도체를 혼합한 후, 도포 및 건조하여 필름을 형성함으로써, 상기 두께 이상의 두꺼운 두께로 필름을 형성하더라도 건조 과정에서 수축 및 뒤틀림을 억제할 수 있다.

[0044] 구체적으로, 글리세롤 또는 이의 유도체는 상기 템포-산화 처리 셀룰로오스 나노섬유의 카르복실기 및 하이드록실기와 수소 결합과 반데르 발스 상호 작용이 유리하며, 또한 동시에 물과의 혼화성이 높을 뿐만 아니라, 분자량이 낮아 섬유 사이의 윤활제 역할을 하여 유연성을 부여하며, 특히 상기 템포-산화 처리 셀룰로오스 나노섬유 사이의 강한 수소결합을 방해하여 두꺼운 필름 성막 공정에서 수축 및 뒤틀림을 억제할 수 있고, 최종 제품의 품질 균일도를 향상시킬 수 있다.

[0045] 상기 글리세롤은 3 개의 알코올로서, 예를 들어 유지의 가수분해에 의해 지방산과 함께 얻어질 수 있다. 구체적으로, 상기 글리세롤 또는 이의 유도체는 글리세롤, 트라이에틸렌글리콜(triethylene glycol), 트리아세틴(triacetin 혹은 glyceryl triacetate, 글리세릴 트리아세테이트), 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 특히, 트리아세틴 또는 에스터 치환기를 포함하는 글리세롤 유도체를 사용하는 경우, 상기 템포-산화 처리 셀룰로오스 나노섬유의 카르복실기 또는 이의 유도체와의 수소 결합과 반데르 발스 상호 작용을 통하여, 두꺼운 필름 성막 공정에서 수축 및 뒤틀림을 더욱 억제할 수 있다.

[0046] 상기 글리세롤 또는 이의 유도체는 상기 셀룰로오스 나노섬유 건조 중량 100 중량부에 대하여 1 중량부 내지 50 중량부, 예를 들어 10 중량부 내지 25 중량부로 첨가될 수 있다. 상기 글리세롤의 함량이 1 중량부 미만인 경우

글리세롤의 수분 흡수력 및 유지력이 상대적으로 낮아 항온 항습기 내부에서 반 건조 상태의 필름을 얻을 수 없을 수 있으며, 셀룰로오스 나노 섬유 수축이 발생할 수 있고, 50 중량부를 초과하는 경우 수분 흡수력 및 유지력이 높아 무른 물성을 갖게 되고 형태 유지가 어려울 수 있다.

[0047] 상기 필름을 형성하는 단계에서, 상기 건조는 20 °C 내지 60 °C, 예를 들어 40 °C 내지 50 °C의 온도 및 50 % 내지 90 %, 예를 들어 80 % 내지 90 %의 상대습도의 항온항습기 내에서 상기 셀룰로오스 나노 섬유 필름을 반 건조하는 것일 수 있다. 상기 건조 온도가 20 °C 미만인 경우 건조 속도가 느려질 수 있고, 60 °C를 초과하는 경우 글리세롤이 변색되거나 및 고온에 의한 수분 손실로 수축이 발생할 수 있다.

[0048] 상기 필름을 형성하는 단계는 상기 반 건조된 셀룰로오스 나노 섬유 필름을 25 °C 내지 70 °C, 예를 들어 55 °C 내지 65 °C에서 열 압축하여, 평탄한 필름 형태를 유지할 수 있다. 상기 열 압축 온도가 25 °C 미만인 경우 최종 건조단계의 소모 시간이 길어질 수 있고, 70 °C를 초과하는 경우 고온에 의하여 글리세롤이 변색될 수 있다.

[0049] 다른 구현예에 따르면, 상기 제조방법에 의해 제조된 셀룰로오스 나노 섬유 필름을 제공한다.

[0050] 이에 따라, 상기 셀룰로오스 나노 섬유 필름은 다수의 공극을 포함하는 형태로 적층된 템포(TEMPO)-산화 셀룰로오스 나노 섬유들, 및 상기 셀룰로오스 나노 섬유들 사이에 위치하는 글리세롤 또는 이의 유도체를 포함한다.

[0051] 상기 셀룰로오스 나노 섬유는, 상기 템포-산화 처리되어 상기 하이드록실기가 카르복실기 또는 이의 유도체로 치환됨에 따라, 0.1 mmol/g 내지 1.5 mmol/g의 카르복실기 또는 이의 유도체를 포함할 수 있다. 상기 카르복실기의 함량이 0.1 mmol/g 미만일 경우 섬유 사이의 반발력이 낮아 균일한 분산액이 얻어지지 않으며 1.5 mmol/g 이상일 경우 산화가 과도하게 진행되어 분자 사슬의 결합이 끊어져 중합도가 낮아지는(셀룰로오스 섬유의 길이가 짧아지는) 현상이 발생할 수 있다.

[0052] 또한, 상기 셀룰로오스 나노 섬유 필름은 상기 템포-산화 처리 및 상기 고압 균질기를 이용하여 제조된 셀룰로오스 나노 섬유 현탁액과 상기 글리세롤 또는 이의 유도체를 혼합하여 성막됨으로써, 200 μm 이상, 예를 들어 800 μm 내지 1 mm의 두께로 형성되는 경우에도, 건조시 10 % 미만, 예를 들어 7 % 내지 10 %의 수축율을 가질 수 있다.

[0053] 상기 셀룰로오스 나노 섬유 필름은 자동차 부품 및 산업용 용도로 다양하게 활용 가능하다. 구체적으로, 신차의 스크래치 발생을 방지하는 보호필름으로 응용이 가능하며, 상기 필름과 특정 폴리머 레진과의 혼합 및 경화 반응을 통하여, 차량용 네비게이션 등 디스플레이 장치의 프로텍터로 응용이 가능하다.

[0054] 또한, 상기 셀룰로오스 나노 섬유 필름은 대면적, 고강성의 평판형 복합재료 제품 제조 응용에 가능하다.

[0055] 또한, 상기 셀룰로오스 나노 섬유 필름은 혼합 가스의 특정 성분을 분리하는 분리막, 이차전지의 분리막 등의 분야에도 응용이 가능하다.

[0056] 이하에서는 발명의 구체적인 실시예들을 제시한다. 다만, 하기에 기재된 실시예들은 발명을 구체적으로 예시하거나 설명하기 위한 것에 불과하며, 이로써 발명의 범위가 제한되어서는 아니된다.

[0057] **[제조예: 셀룰로오스 나노 섬유 필름의 제조]**

[0058] (실시예 1)

[0059] 마이크로 크기의 셀룰로오스 섬유를 차아염소산나트륨(NaOCl), 브롬화나트륨(NaBr), 템포(TEMPO)를 녹인 용액에 넣고 촉매 산화시켜 셀룰로오스 섬유 분산액을 제조하였다. 이때, pH를 10으로 맞추어 2 시간 동안 반응시켰다.

[0060] 그 후, 원심분리를 통해(4000 rpm, 10 분) 산화 용액을 제거하고 템포 산화 셀룰로오스 섬유를 증류수에 재분산 후 템포 산화 셀룰로오스 섬유 용액을 얻었다. 100 MPa의 고압 균질기에서 10 회 처리를 통하여, 마이크로 사이즈의 섬유를 나노 섬유화한 후, 원심분리를 하여(4000 rpm, 10 분) 미처 나노 섬유화 되지 않은 거대 입자를 제거하여 투명한 셀룰로오스 나노 섬유 현탁액(셀룰로오스 나노 섬유 2 중량%)을 제조하였다.

[0061] 상기 템포-산화 및 고압 균질기를 이용하여 제조한 셀룰로오스 나노 섬유 현탁액 100 mL에 글리세롤 0.5 g을(건조 셀룰로오스 나노 섬유 100 중량부 대비 25 중량부)로 혼합한 후, 진공 챔버에서 용액 내부 기포를 제거하고, 90 cm² 면적의 몰드에 도포한 후 40 °C, 상대습도 90 %의 항온항습기 내에서 물 용매를 건조시켰다.

[0062] 반 건조 상태의 셀룰로오스 나노 섬유 필름을 60 °C에서 열 압축하여 평탄하게 건조시켜 두께 200 μm인 셀룰로오스 나노 섬유 필름을 제조하였다. 제조된 셀룰로오스 나노 섬유 필름의 사진을 도 2에 나타내었다.

[0063] (실시예 2 내지 5 및 비교예 1 내지 3)

[0064] 하기 표 1과 같이 제조 조건을 변경한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 셀룰로오스 나노섬유 필름을 제조하였다.

표 1

[0065]

	실시예1	실시예2	실시예3	실시예4	실시예5	비교예1	비교예2	비교예3
몰드 면적 (cm ²)	90	90	90	90	90	90	90	90
현탁액 (나노섬유 함량/현탁액 용 량)	2wt%/ 100mL	2wt%/ 100mL	2wt%/ 100mL	2wt%/ 200mL	2wt%/ 400mL	2wt%/ 100mL	2wt%/ 100mL	2wt%/ 100mL
글리세롤	0.5 g	1 g	2 g	1g	2g	-	-	0.5 g
건조 온도	40 ℃	40 ℃	40 ℃	40 ℃	40 ℃	60 ℃	40 ℃	25 ℃
건조 습도	90 %	90 %	90 %	90 %	90 %	40 %	90 %	90 %
열 압축 온도	60 ℃	60 ℃	60 ℃	60 ℃	60 ℃	60 ℃	60 ℃	-

[0066] [실험예]

[0067] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 셀룰로오스 나노섬유 필름에 대하여, 건조 전후의 길이 변화를 측정하여 수축율(%)을 측정하였고, 육안으로 뒤틀림 정도를 측정하였다. 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

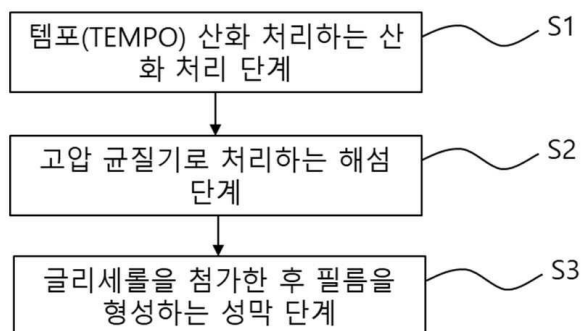
[0068]

	실시예1	실시예2	실시예3	실시예4	실시예5	비교예1	비교예2	비교예3
수축율(%)	<10%	<8%	<7%	<10%	<10%	>50%	>50%	>30%
뒤틀림(육안 판정)	없음	없음	없음	없음	없음	매우 심함	매우 심함	심함

[0069] 상기 표 2를 참조하면, 상기 실시예에서 제조된 셀룰로오스 나노섬유 필름은 상기 비교예에서 제조된 셀룰로오스 나노섬유 필름에 비하여, 높은 두께 및 대면적으로 제조되는 경우에도 수축 및 뒤틀림이 억제됨을 확인할 수 있다.

도면

도면1



도면2

