(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0098001
(43) 공개일자 2020년08월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08B 1/00 (2006.01) *C07C 215/08* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08B 1/003 (2013.01)
C07C 215/08 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0015538
(22) 출원일자 2019년02월11일
심사청구일자 2019년02월11일

(71) 출원인
강원대학교산학협력단
강원도 춘천시 강원대학길 1 (효자동)
(72) 발명자
이승환
강원도 춘천시 우석로101번길 86, 106동 1505호 (석사동, 석사대우아파트)
권구중
강원도 춘천시 향교옆길15번길 19(교동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김정현

전체 청구항 수 : 총 5 항

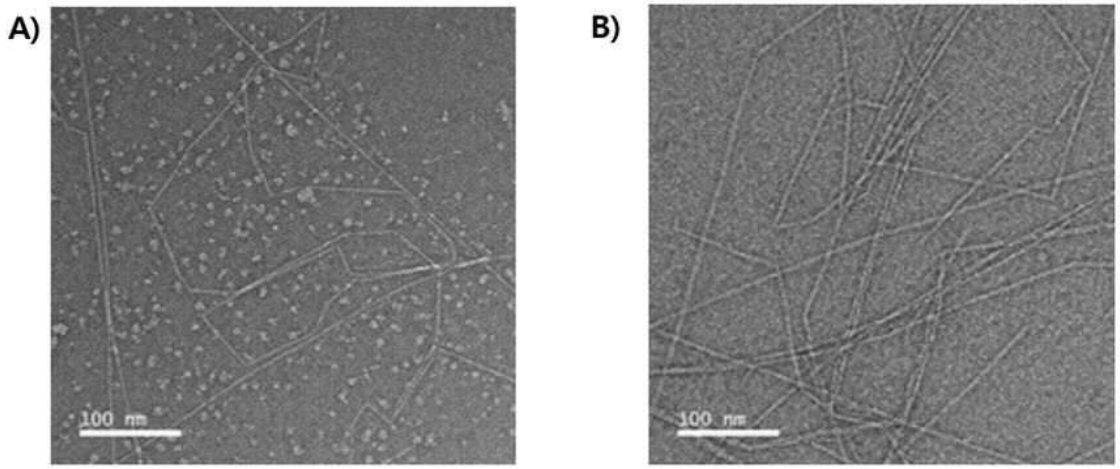
(54) 발명의 명칭 **나노셀룰로오스 제조용 공융용매 및 이를 이용한 나노셀룰로오스 제조 방법**

(57) 요 약

본 발명은 나노셀룰로오스 제조용 공융용매 및 이를 이용한 나노셀룰로오스 제조 방법을 제공한다.

본 발명의 나노셀룰로오스 제조용 공융용매는 간단한 혼합만으로 제조가 가능하고 처리가 간단하여 경제성이 우수한 장점이 있으며 종래의 수소결합 공여체 또는 수소결합 수용체에 비해 융점이 낮은 물질을 사용하므로 반응 효율이 우수한 장점이 있다. 또한, 본 발명의 나노셀룰로오스 제조용 공융용매는 암모늄염과 할로겐화물 및 수소결합공여체로 구성되어 방출되어도 위험하지 않은 환경 친화적 생체적합성 화합물이므로 정화 또는 폐기 처리에 수반되는 비용 및 환경오염의 우려가 없는 장점이 있다.

대 표 도 - 도7



(72) 발명자

한송이

강원도 춘천시 후석로186번길 25, 103동 904호(석사동, 두산아파트)

박찬우

강원도 춘천시 퇴계로 128, 201동 406호(퇴계동, 휴먼시아 남춘천2단지아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2018R1A6A1A03025582
부처명	교육부
연구관리전문기관	한국연구재단
연구사업명	중점연구소지원(이공계분야)사업
연구과제명	강원지역 산림바이오매스 유래-나노셀룰로오스 융복합 응용연구 허브-구축
기 여 율	1/1
주관기관	강원대학교 산학협력단
연구기간	2018.06.01 ~ 2027.02.28

명 세 서

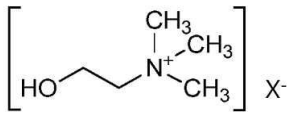
청구범위

청구항 1

나노셀룰로오스 제조용 공융용매(deep eutectic solvent)에 있어서,

하기의 화학식을 가지는 콜린(choline)의 염:

[화학식]



(상기 X는 플루오린(F), 염소(Cl), 브로민(Br), 또는 아이오딘(I)이다.), 및

수소결합공여체를 포함하는 나노셀룰로오스 제조용 공융용매.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 수소결합공여체는 글리세롤(glycerilne), 요소(urea), 또는 젖산(lactic acid)인 것을 특징으로 하는 나노셀룰로오스 제조용 공융용매.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 콜린의 염과 수소결합공여체는 1 : 2 내지 10 (콜린의 염 : 수소결합공여체)의 몰비로 혼합되는 것을 특징으로 하는 나노셀룰로오스 제조용 공융용매.

청구항 4

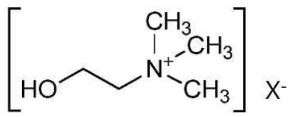
셀룰로오스를 준비하는 단계;

상기 셀룰로오스를 나노셀룰로오스 제조용 공융용매로 처리하는 단계; 및

상기 나노셀룰로오스 제조용 공융용매로 처리된 셀룰로오스를 분쇄하여 나노셀룰로오스를 제조하는 단계;를 포함하는 나노셀룰로오스의 제조방법에 있어서,

상기 나노셀룰로오스 제조용 공융용매는 하기의 화학식을 가지는 콜린(choline)의 염:

[화학식]



(상기 X 는 플루오린(F), 염소(Cl), 브로민(Br), 또는 아이오딘(I)이다.), 및 수소결합공여체를 포함하는 나노셀룰로오스 제조용 공융용매인 것을 특징으로 하는 나노셀룰로오스의 제조방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서, 상기 셀룰로오스를 준비하는 단계는 목재를 아염소산(chlorite)의 염으로 처리하여 리그닌(lignin)을 제거하는 것을 특징으로 하는 나노셀룰로오스의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 나노셀룰로오스 제조용 공융용매 및 이를 이용한 나노셀룰로오스 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 나노크기의 재료는 물리·화학·역학적 특성이 우수하기 때문에 강화복합소재로서 넓리 사용된다. 지구상에 가장 풍부하게 존재하며 생분해성 및 생체적합성이 우수한 천연고분자인 셀룰로오스는 화석자원의 대체자원으로 주목을 받아 다양한 용도로 활용하기 위한 연구가 진행되고 있다. 특히 나노셀룰로오스에 대한 관심이 크게 증가하고 있다. 나노셀룰로오스는 나노미터의 직경과 나노 또는 마이크로미터의 길이를 가지는 막대형태 혹은 섬유형태를 가진다. 나노셀룰로오스는 밀도가 작고 강도가 우수하며 넓은 비표면적을 가지고 있는 바이오기반 소재이다. 나노셀룰로오스는 제조방법에 따라 셀룰로오스 나노피브릴(cellulose nanofibrill, CNF)와 셀룰로오스 나노크리스탈(cellulose nanocrystal, CNC)로 크게 구분할 수 있다. CNF는 고압호모게나이징, 그라인딩, 리파이닝 등 강력한 기계적 전단력과 마찰력에 의해 제조되는 섬유로 에너지 소비와 시간이 필요한 단점이 있다. 이를 극복하기 위해 TEMPO 촉매산화, 효소 등을 이용하여 에너지 소비를 감소시키는 화학적 전처리를 적용하고 있다. 그러나 이러한 화학적 전처리는 셀룰로오스의 강력한 수소결합을 완화시키기 위해 표면에 양이온, 음이온성 및 양친매성기와 같은 관능기를 부착시키는 등의 복잡한 과정을 거쳐야한다. 또한, 화학적 전처리 방법은 사용하는 용매에 따라 폐수처리, 부유 및 응집 등과 같은 문제가 발생한다. 따라서 독성이 없고 재활용성이 가능하고, 비반응성이면서 셀룰로오스의 나노피브릴화(nanofibrilation)를 향상시키는 용매를 활용한다면 나노셀룰로오스 생산에 새로운 경로를 열 수 있을 것으로 판단된다.

[0005] 본 명세서에서 언급된 특허문헌 및 참고문헌은 각각의 문헌이 참조에 의해 개별적이고 명확하게 특정된 것과 동일한 정도로 본 명세서에 참조로 삽입된다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 한국공개특허 10-2009-0110322

비특허문헌

[0008] (비특허문헌 0001) 이은정 et. al., J. Korean Soc. Int. Agric. 2016 28(2): 268~273.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 상기 문제점을 해결하기 위해 고안된 것으로 처리가 간단하고, 안전하며, 비용 면에서 효율적이고, 정화 또는 폐기 처리 시 문제를 수반하지 않는 공융용매를 이용하여 나노셀룰로오스를 제조하는 방법을 제공한

다.

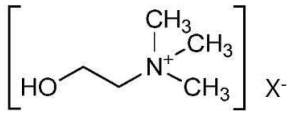
[0010] 따라서 본 발명의 목적은 콜린(choline)의 염 및 수소결합공여체를 포함하는 나노셀룰로오스 제조용 공융용매 및 이를 이용한 나노셀룰로오스의 제조방법을 제공하는 데 있다.

[0011] 본 발명의 다른 목적 및 기술적 특징은 이하의 발명의 상세한 설명, 청구의 범위 및 도면에 의해 보다 구체적으로 제시된다.

과제의 해결 수단

[0013] 본 발명의 나노셀룰로오스 제조용 공융용매는 하기의 화학식을 가지는 콜린(choline)의 염:

[0014] [화학식]



[0015]

[0016] (상기 X는 플루오린(F), 염소(Cl), 브로민(Br), 또는 아이오딘(I)이다.), 및 수소결합공여체를 포함하는 나노셀룰로오스 제조용 공융용매이다.

[0017] 상기 수소결합공여체는 글리세롤(glycerilne), 요소(urea), 또는 젖산(lactic acid)이며 상기 콜린의 염과 수소결합공여체는 1 : 2 내지 10 (콜린의 염 : 수소결합공여체)의 몰비로 혼합된다.

[0018] 본 발명은 셀룰로오스를 준비하는 단계; 상기 셀룰로오스를 나노셀룰로오스 제조용 공융용매로 처리하는 단계; 및 상기 공융용매로 처리된 셀룰로오스를 분쇄하여 나노셀룰로오스를 제조하는 단계;를 포함하는 나노셀룰로오스의 제조방법을 제공한다.

[0019] 상기 셀룰로오스를 준비하는 단계는 목재를 아염소산(chlorite)염과 초산을 이용한 탈리그닌(delignification)처리 (일명 Wise법)에 의하여 리그닌을 제거하는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0021] 본 발명은 나노셀룰로오스 제조용 공융용매 및 이를 이용한 나노셀룰로오스 제조 방법을 제공한다.

[0022] 본 발명의 나노셀룰로오스 제조용 공융용매는 간단한 혼합만으로 제조가 가능하고 처리가 간단하여 경제성이 우수한 장점이 있으며 종래의 수소결합 공여체 또는 수소결합 수용체에 비해 융점이 낮은 물질을 사용하므로 반응효율이 우수한 장점이 있다. 또한, 본 발명의 나노셀룰로오스 제조용 공융용매는 암모늄염과 할로겐화물 및 수소결합공여체로 구성되어 방출되어도 위험하지 않은 환경 친화적 화합물이므로 정화 또는 폐기 처리에 수반되는 비용 및 환경오염의 우려가 없는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0024] 도 1은 염화콜린/젖산 공융용매 처리 시료에 대한 FTIR 스펙트럼을 보여준다. 패널 A)는 소나무 변재를 처리한 결과이며 패널 B)는 소나무 심재를 처리한 결과이다.

도 2는 염화콜린/요소 공융용매 처리 시료에 대한 FTIR 스펙트럼을 보여준다. 패널 A)는 소나무 변재를 처리한 결과이며 패널 B)는 소나무 심재를 처리한 결과이다.

도 3은 염화콜린/글리세롤 공융용매 처리 시료에 대한 FTIR 스펙트럼을 보여준다. 패널 A)는 소나무 변재를 처리한 결과이며 패널 B)는 소나무 심재를 처리한 결과이다.

도 4는 Wise법 처리 시료에 대한 FTIR 스펙트럼을 보여준다. 패널 A)는 소나무 변재를 처리한 결과이며 패널 B)는 소나무 심재를 처리한 결과이다.

도 5는 Wise 법 및 염화콜린/젖산(1:6) 공융용매 처리를 수행하고 분쇄하여 제조한 나노셀룰로오스에 대한 투과전자현미경 관찰결과를 보여준다. 패널 A)는 Wise 법 3시간 처리한 결과이며 패널 B)는 Wise 법 6시간 처리한 결과이다.

도 6은 Wise 법 및 염화콜린/요소(1:6) 공융용매 처리를 수행하고 분쇄하여 제조한 나노셀룰로오스에 대한 투과전자현미경 관찰결과를 보여준다. 패널 A)는 Wise 법 3시간 처리한 결과이며 패널 B)는 Wise 법 6시간 처리한 결과이다.

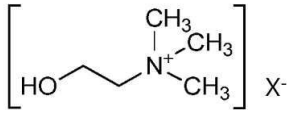
도 7은 Wise 법 및 염화콜린/글리세롤(1:6) 공융용매 처리를 수행하고 분쇄하여 제조한 나노셀룰로오스에 대한 투과전자현미경 관찰결과를 보여준다. 패널 A)는 Wise 법 3시간 처리한 결과이며 패널 B)는 Wise 법 6시간 처리한 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 본 발명은 나노셀룰로오스 제조용 공융용매(deep eutectic solvent)에 있어서,

[0026] 하기의 화학식을 가지는 콜린(choline)의 염:

[0027] [화학식]



[0028]

[0029] (상기 X는 플루오린(F), 염소(Cl), 브로민(Br), 또는 아이오딘(I)이다.), 및 수소결합공여체(hydrogen bond donor)를 포함하는 나노셀룰로오스 제조용 공융용매를 제공한다.

[0030] 나노셀룰로오스는 식물세포벽으로부터 기계적 또는 화학적으로 얻을 수 있는 천연고분자로서 투명성, 재생가능성, 생분해성, 생체안정성, 열안정성, 성형성이 우수하한 장점이 있다. 상기 나노셀룰로오스의 치수는 폭이 수-수백 ㎚ 이며, 길이는 수 ㎚에서 수 ㎛에 달하는 막대기 형태 또는 섬유형태의 소재이다.

[0031] 상기 공융용매(deep eutectic solvent)는 두 종류의 성분이 혼합되어 각 성분보다 더 낮은 녹는점을 갖는 공융혼합물을 의미하며 주로 100 ℃이하에서 액상으로 존재한다. 상기 공융용매는 점도, 밀도, 전도도 및 용해성 등의 물리화학적 성질이 이온성 액체와 유사한 특징이 있으며 사암모늄염과 수소결합공여체의 성질을 바꾸어 물리화학적 성질을 미세조정하면 다양한 임무 맞춤형 공융용매를 만들 수 있다.

[0032] 본 발명의 공융용매는 나노셀룰로오스 제조에 최적화된 공융용매로서 아염소산나트륨 등 탈리그닌 과정 후 사용하면, 간단한 분쇄작업만으로도 폭이 수 ㎚에 불과한 나노셀룰로오스를 제조할 수 있는 장점이 있다.

[0033] 본 발명의 공융용매는 암모늄염으로서 콜린의 염을 사용한다. 상기 콜린의 염은 상기의 화학식을 가지는 콜린과 상기 플루오린(F), 염소(Cl), 브로민(Br), 또는 아이오딘(I)이 결합된 염일 수 있으며 바람직하게는 염소(Cl)이다.

[0034] 본 발명의 공융용매는 수소결합공여체로서 글리세롤(glycerilne), 요소(urea), 또는 젖산(lactic acid)을 사용할 수 있으며 바람직하게는 글리세롤을 사용한다.

[0035] 나노셀룰로오스는 폭이 작을수록 분산성이 우수하여 용도가 다양해진다. 따라서 폭(width)이 작은 나노셀룰로오스를 제조 할수록 산업적으로 이용 가능성이 향상된다.

[0036] 이를 위하여 본 발명에서는 실시예를 통해 폭(width)이 작은 나노셀룰로오스를 제조할 수 있는 공융용매를 개발하고 이를 실험적으로 확인하였다.

[0037] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 본 발명의 공융용매는 상기 콜린의 염과 수소결합공여체를 1 : 2 내지 10 (콜린의 염 : 수소결합공여체)의 몰비로 혼합하여 제조한다. 상기 콜린의 염과 수소결합공여체의 혼합몰비가 1:2 미만이면 수소결합공여체의 수가 너무 적어 셀룰로오스 사이의 강한 수소결합을 완화시킬 수 없게 된다. 상기 수소결합이 완화되지 않으면 셀룰로오스의 분쇄시간이 더 소요되어 경제성이 저하된다. 또한 상기 콜린의 염과 수소결합공여체의 혼합몰비가 1:10을 초과하더라도 상기 제조된 나노셀룰로오스의 폭은 더 작아지지 않는다. 바람직하게는 본 발명의 공융용매는 상기 콜린의 염과 수소결합공여체로서 글리세롤을 사용하며 상기 콜린의 염과

글리세롤의 혼합몰비는 1:6이다.

[0038] 본 발명은 상기 나노셀룰로오스 제조용 공융용매를 이용한 나노셀룰로오스의 제조방법을 제공한다.

[0039] 상기 나노셀룰로오스의 제조방법은 제 1 단계: 셀룰로오스를 준비하는 단계; 제 2 단계: 셀룰로오스를 나노셀룰로오스 제조용 공융용매로 처리하는 단계; 제 3 단계: 공융용매로 처리된 셀룰로오스를 분쇄하여 나노셀룰로오스를 제조하는 단계를 포함한다.

[0040] 상기 제 1 단계: 셀룰로오스를 준비하는 단계는 목질 또는 바이오매스의 셀룰로오스 함량을 향상시키는 단계이다. 목질을 사용하는 경우 목질에 함유된 리그닌을 제거하여야 한다. 상기 리그닌은 셀룰로오스를 둘러싸고 있다. 따라서 리그닌을 제거하지 않으면 셀룰로오스를 둘러싸고 있는 이 성분의 영향으로 화학적 처리에 한계가 발생하게 된다.

[0041] 먼저 목질을 분쇄하여 분산이 가능한 분말 상태로 준비하고 아염소산(chlorite)의 염과 초산으로 처리(Wise법)하여 리그닌(lignin)을 제거한다. 상기 Wise법은 초산 용액에 아염소나트륨을 일정량 첨가한 후 80 ℃의 온도에서 교반하여 수행할 수 있다.

[0042] 본 발명의 실시예에 따르면, 상기 Wise법을 이용한 리그닌 제거는 2 내지 6 시간동안 반응시켜 수행한다. 바람직하게는 3 시간 이상을 반응시켜 수행한다. 상기 반응시간이 2 시간 미만이면 제거되지 않은 리그닌으로 인해 셀룰로오스 수율이 저하될 수 있고 나노섬유 제조를 위한 분쇄시간이 더 소요될 수 있다. 또한 상기 반응시간이 6 시간을 초과하면 셀룰로오스가 과도하게 분해되어 셀룰로오스의 수율이 저하된다. 상기 반응시간은 3 시간이 가장 바람직한데, 이 경우는 셀룰로오스 나노섬유 제조용 공융용매로서 콜린염과 글리세롤이 1:6의 몰비로 혼합된 혼합물을 사용하는 경우이다. 상기 공융용매로 6 시간 처리 후 분쇄하면 2.1±0.8 ㎚의 폭을 가진 우수한 셀룰로오스 나노섬유를 제조할 수 있다. 상기 Wise법으로 처리한 시료는 여과 후 중화시켜 다음 단계에 사용할 수 있다.

[0043] 상기 제 2 단계: 나노셀룰로오스 제조용 공융용매로 처리하는 단계는 상기 준비한 셀룰로오스의 분자응집체간 수소결합을 끊어 팽윤시키는 단계이다. 상기 제 1 단계에 의해 리그닌에 제거되면 상기 셀룰로오스 분자응집체간에 공간이 생기게 되며, 이에 본 발명의 공융용매의 침투가 용이해지고 셀룰로오스 분자응집체간의 사이의 수소결합이 공융용매의 수소결합공여체에 의해 완화되게 되므로 간단한 분쇄만으로 상기 셀룰로오스를 나노화 할 수 있다.

[0044] 상기 제 1 단계에서 준비한 셀룰로오스에 대하여 나노셀룰로오스 제조용 공융용매로 처리한다. 상기 나노셀룰로오스 제조용 공융용매는 콜린염과 글리세롤이 1:6의 몰비로 혼합된 혼합물을 사용한다. 상기 공융용매처리는 100 ℃에서 400 rpm으로 교반하여 수행한다. 상기 처리가 끝나면 여과하여 습식상태로 냉장보관한다.

[0045] 상기 제 3 단계: 셀룰로오스를 분쇄하여 나노셀룰로오스를 제조하는 단계는 상기 공융용매 처리된 셀룰로오스를 기계적으로 나노화하는 단계이다. 이를 위하여 분쇄기(blender)를 사용하여 원료의 농도를 0.5 %로 하여 22,000 rpm으로 5 분간 분쇄한다.

[0046] 하기 실시예를 통해 본 발명을 상세히 설명한다.

[0048] **실시예**

[0049] **1. 셀룰로오스의 준비: 목분에 대한 Wise법 처리**

[0050] **1.1 Wise법 처리 시료에 대한 수율 및 화학조성분 분석**

[0051] 소나무(pine)의 변재(sapwood)와 심재(heartwood)를 분쇄하여 목분을 제조한 후 아염소산염과 초산을 이용한 Wise법 처리를 수행하여 리그닌을 제거하였다.

[0052] 하기 표 1은 Wise법 처리에 의한 반응시간별 화학조성분 분석결과 및 수율을 보여준다. Ara는 아라비노스(Arabinose), Gal은 갈락토스(Galactose), Glu는 포도당(Glucose), Xyl은 자일로스(xylose), Man은 만노스(Mannose)를 의미한다. 표 1의 비교예 1 은 대조군으로서 무처리 시료에 대한 결과를 보여준다.

[0053] 실험결과, 전체적으로 비교예 1에 제시한 결과보다 wise법에 의한 처리로 구성당과 리그닌(실시예 1, 2, 3 및 4)이 감소하는 것으로 나타났다. 산불용성 리그닌 함량은 처리시간에 따라 감소하는 것으로 나타났으며 심재가 변재에 대비하여 다소 효율적인 리그닌 제거율을 보여주었다.

[0054] Glucose는 처리시간이 길어질수록 가장 높게 감소하는 경향을 보여주었고, Arabinose, Galactose도 처리시간이 길어질수록 많이 분해되는 것을 알 수 있었다.

[0055] 처리시간이 길어질수록 수율은 감소하는 것으로 나타났으며 6 시간 처리에 의해 변재의 수율은 56.7 %, 심재는 54.9 %정도였다. 그러나 변재와 심재사이의 수율변화는 크지 않는 것으로 나타났다.

[0056] 일반적으로 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스의 비율이 70 내지 80 % 정도를 차지하고 있는데, 이보다 낮은 수율을 나타내고 있어 아염소산염 처리시간을 길게 하면 리그닌 이외에 탄수화물 성분도 분해되는 것으로 추정된다.

표 1

[0057]

	반응시간	위치	Ara	Gal	Glu	Xyl	Man	전체 당	산불용성 리그닌	Wise법 처리 후 수율
비교예 1	-	변재	2.0	3.7	46.5	6.3	13.9	72.3	28.7	-
		심재	2.5	4.9	48.9	8.7	12.4	77.5	27.1	-
실시예 1	3시간	변재	1.2	2.3	40.8	5.0	9.8	59.1	11.3	76.2%
		심재	1.4	1.2	37.1	6.9	9.0	55.6	8.0	75.4%
실시예 2	4시간	변재	1.0	1.7	33.7	4.4	8.1	49.0	6.5	68.6%
		심재	1.2	1.0	37.0	6.4	7.9	53.5	4.7	71.3%
실시예 3	5시간	변재	0.8	1.2	33.4	4.2	6.8	46.4	1.7	57.6%
		심재	0.8	0.6	35.5	5.3	6.1	48.3	0.9	59.1%
실시예 4	6시간	변재	0.8	1.1	32.9	4.1	6.8	45.8	1.4	56.7%
		심재	0.6	0.4	35.0	4.4	5.5	45.9	0.1	54.9%

[0059] **1.2 Wise법 처리 시료에 대한 상대결정화도 및 적외선 분광 분석**

[0060] 하기 표 2는 Wise법 처리시료의 상대 결정화도를 보여준다. 비교예 1은 wise법으로 처리하지 않은 무처리재에 대한 상대결정화도를 나타낸 것이다. wise처리에 의한 반응시간(실시예 1, 2, 3 및 4)이 길어질수록 상대결정화도가 증가하였고, 심재가 변재보다 높게 나타났다.

[0061] FTIR 스펙트럼 분석결과, Wise법 처리를 5 시간 실시한 변재와 심재 시료에서 1,632 cm^{-1}에서의 강한 피크가 나타났고, 1,506 cm^{-1}피크가 반응시간이 길어질수록 감소되는 것이 확인되어 효과적인 리그닌을 제거에 의해 셀룰로오스의 강한 수소결합이 나타나는 것을 시사하고 있다(도 1 참조).

표 2

[0062]

	반응시간	상대결정화도	
		변재	심재
비교예 1	-	46.2%	53.8%
실시예 1	3시간	56.8%	57.3%
실시예 2	4시간	59.7%	63.5%
실시예 3	5시간	63.7%	68.3%
실시예 4	6시간	63.7%	74.6%

[0064] **2. 셀룰로오스의 준비: 목분에 대한 공융용매 처리**

[0065] **2.1 공융용매처리에 의한 수율 분석**

[0066] 소나무(pine)의 변재(sapwood)와 심재(heartwood)를 분쇄하여 목분을 제조한 후 공융용매(deep eutectic solvent)처리를 수행하였다. 본 발명의 공융용매는 암모늄염으로서 콜린(choline)을 사용하고 할로겐화물로서 염소(chloride)를 사용하며, 수소결합수용체로서 젖산(lactic acid), 요소(urea), 글리세롤(glycerine)을 사용하였다.

[0067] 본 발명의 공융용매는 염화콜린(Choline chloride)과 젖산을 혼합하여 제조한 염화콜린/젖산 공융용매, 염화콜

린과 요소(urea)를 혼합하여 제조한 염화콜린/요소 공융용매 및 염화콜린과 글리세롤(Glycerine)을 혼합하여 제조한 염화콜린/글리세롤 공융용매를 사용하였다. 상기 혼합은 염화콜린과 수소결합수용체인 젖산, 요소, 또는 글리세롤을 각각 1:2, 1:6, 1:10의 몰비(molar ratio)로 혼합하여 제조하였다.

[0068] 하기 표 3은 상기 공융용매처리에 의해 얻어진 수율을 보여준다. 상기 수율은 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스 및 리그닌을 포함한다.

[0069] 전체적으로 공유용매 조성물의 몰비 및 처리시간이 증가함에 따라 수율이 감소하는 것으로 나타났다. 염화콜린/젖산 공융용매를 처리하는 경우, 수율의 변화폭이 크게 나타나는 것으로 확인되었다. 또한 염화콜린과 젖산의 혼합비율(몰비)이 1:10인 공융용매의 경우, 12 시간 처리 시 심재의 수율이 50.6 %로 아염소산(acid-chlorite) 처리군(Wise 법 처리-실시예 1, 2, 3 및 4)에 비해 낮은 수율을 보여주었다. 이에 반하여 염화콜린/요소 공융용매 및 염화콜린과 글리세롤 공융용매는 수율 감소의 폭이 크지 않은 것으로 나타났다.

표 3

[0070]

	공융용매	혼합비율(몰비)	반응시간	수율	
				변재	심재
실시예 5	염화콜린+젖산	1:2	2시간	79.7%	73.6%
실시예 6	염화콜린+젖산	1:2	4시간	75.6%	69.7%
실시예 7	염화콜린+젖산	1:2	6시간	72.6%	66.8%
실시예 8	염화콜린+젖산	1:2	12시간	62.7%	60.0%
실시예 9	염화콜린+젖산	1:6	2시간	73.8%	68.5%
실시예 10	염화콜린+젖산	1:6	4시간	67.7%	61.8%
실시예 11	염화콜린+젖산	1:6	6시간	62.7%	56.8%
실시예 12	염화콜린+젖산	1:6	12시간	56.4%	51.8%
실시예 13	염화콜린+젖산	1:10	2시간	70.7%	64.9%
실시예 14	염화콜린+젖산	1:10	4시간	67.6%	62.3%
실시예 15	염화콜린+젖산	1:10	6시간	57.5%	55.7%
실시예 16	염화콜린+젖산	1:10	12시간	56.4%	50.6%
실시예 17	염화콜린+요소	1:2	2시간	90.6%	87.9%
실시예 18	염화콜린+요소	1:2	4시간	90.7%	84.6%
실시예 19	염화콜린+요소	1:2	6시간	90.9%	82.7%
실시예 20	염화콜린+요소	1:2	12시간	85.5%	81.2%
실시예 21	염화콜린+요소	1:6	2시간	85.6%	81.1%
실시예 22	염화콜린+요소	1:6	4시간	85.4%	81.7%
실시예 23	염화콜린+요소	1:6	6시간	86.2%	79.3%
실시예 24	염화콜린+요소	1:6	12시간	85.5%	76.2%
실시예 25	염화콜린+요소	1:10	2시간	86.4%	81.4%
실시예 26	염화콜린+요소	1:10	4시간	84.6%	82.1%
실시예 27	염화콜린+요소	1:10	6시간	86.7%	80.1%
실시예 28	염화콜린+요소	1:10	12시간	84.7%	74.6%
실시예 29	염화콜린+글리세롤	1:2	2시간	92.4%	87.8%
실시예 30	염화콜린+글리세롤	1:2	4시간	90.1%	84.8%
실시예 31	염화콜린+글리세롤	1:2	6시간	89.7%	82.7%
실시예 32	염화콜린+글리세롤	1:2	12시간	84.5%	80.5%
실시예 33	염화콜린+글리세롤	1:6	2시간	83.5%	79.6%
실시예 34	염화콜린+글리세롤	1:6	4시간	85.2%	78.1%
실시예 35	염화콜린+글리세롤	1:6	6시간	84.4%	74.9%
실시예 36	염화콜린+글리세롤	1:6	12시간	84.6%	73.0%
실시예 37	염화콜린+글리세롤	1:10	2시간	85.4%	80.1%
실시예 38	염화콜린+글리세롤	1:10	4시간	85.9%	80.6%
실시예 39	염화콜린+글리세롤	1:10	6시간	84.8%	79.8%
실시예 40	염화콜린+글리세롤	1:10	12시간	83.0%	79.0%

[0072] **2.2 공융용매처리 시료에 대한 화학조성분 분석**

[0073] **2.2.1 염화콜린/젖산 공융용매처리 시료 분석**

[0074] 하기 표 4는 염화콜린/젖산 공융용매로 처리한 실시예의 당(sugar)과 리그닌(lignin) 함량을 분석한 결과를 보여준다.

[0075] 전체 당(total sugar)은 공유용매 조성물의 몰비와 처리시간이 증가함에 따라 감소하는 경향을 보여주었다. 특히, 심재가 변재보다 높은 감소율을 보여주었다. 포도당(Glucose, Glu)은 공융용매의 몰비와 처리시간의 증가에 따라 감소하는 경향을 보여주었으며 아라비노스(Arabinose, Ara) 및 갈락토스(Galactose, Gal)는 공융용매의 몰비와 처리시간에 관계없이 전체적으로 다른 성분에 비해 낮았다. 리그닌 함량은 몰비와 처리시간에 따른 변화가 크지 않았으며, 미처리 시료의 리그닌 함량과도 차이가 크지 않은 것으로 나타났다.

[0076] 염화콜린/젖산 공융용매 처리는 주로 헤미셀룰로오스를 많이 분해시키는 것으로 판단되며, 공유용매 조성물의 몰비와 처리시간 증가가 포도당 분해에도 영향을 주는 것으로 생각된다.

표 4

[0077]

	비율	반응시간	위치	Ara	Gal	Glu	Xyl	Man	전체 당	산불용성 리그닌
실시예 5	1:2	2시간	변재	0.2	1.8	44.3	3.7	7.5	57.6	28.9
			심재	0.1	0.8	41.4	4.6	6.2	53.2	26.0
실시예 6	1:2	4시간	변재	0.2	1.3	45.8	3.2	6.7	57.2	26.8
			심재	0.1	0.6	37.7	3.9	5.2	47.6	26.0
실시예 7	1:2	6시간	변재	0.1	0.3	48.8	2.5	5.3	57.0	23.5
			심재	0.1	0.4	39.3	3.6	5.0	48.4	28.6
실시예 8	1:2	12시간	변재	0.1	0.5	36.2	2.2	4.3	43.3	27.6
			심재	0.1	0.2	34.8	2.7	3.5	41.3	23.0
실시예 9	1:6	2시간	변재	0.1	0.8	43.0	2.8	6.2	53.0	27.5
			심재	0.1	0.5	38.3	3.5	5.1	47.4	25.6
실시예 10	1:6	4시간	변재	0.1	0.4	43.2	2.5	5.4	51.7	27.1
			심재	0.1	0.2	36.0	3.0	4.2	43.4	22.5
실시예 11	1:6	6시간	변재	0.1	0.9	38.1	2.4	4.9	46.4	29.1
			심재	0.1	0.1	34.7	2.5	3.4	40.8	28.5
실시예 12	1:6	12시간	변재	0.0	0.1	39.1	2.0	3.6	44.9	21.6
			심재	0.0	0.1	32.6	2.3	3.1	38.2	25.9
실시예 13	1:10	2시간	변재	0.1	0.7	39.1	3.1	6.3	49.3	26.5
			심재	0.1	0.5	20.9	3.6	4.3	29.4	26.4
실시예 14	1:10	4시간	변재	0.1	0.6	36.3	2.7	5.5	45.1	26.6
			심재	0.1	0.3	22.8	3.3	4.1	30.6	25.6
실시예 15	1:10	6시간	변재	0.1	0.3	33.2	2.2	4.0	39.8	27.9
			심재	0.1	0.1	22.4	2.8	3.3	28.7	24.3
실시예 16	1:10	12시간	변재	0.1	0.2	34.7	2.1	3.8	40.9	27.9
			심재	0.0	0.1	32.6	2.5	3.3	38.6	28.3

[0079] **2.2.2 염화콜린/요소 공융용매처리 시료 분석**

[0080] 하기 표 5는 다양한 조건으로 염화콜린(ChCl)/요소(Urea) 공융용매로 처리한 시료의 당과 리그닌 함량을 보여준다.

[0081] 전체 당은 몰비와 처리시간의 증가에 따라 감소하는 경향을 보여주었다. 특히 심재가 변재보다 높은 감소율을 보여주었다. 전체적으로 염화콜린/요소 공융용매 처리에 의해 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스 구성당의 변화율은 다른 공융용매 조건에 비해 낮은 것으로 나타났다. 그러나 리그닌은 미처리 시료와 비슷한 함량을 보여주었다. 일부 조건에서는 미처리 시료의 리그닌함량보다 다소 높게 나타났다.

표 5

[0082]

	비율	반응시간	위치	Ara	Gal	Glu	Xyl	Man	전체 당	산불용성 리그닌
실시예 17	1:2	2시간	변재	1.5	2.8	44.2	5.4	12.3	66.2	27.5
			심재	1.7	1.6	42.6	7.6	10.4	63.7	27.2
실시예 18	1:2	4시간	변재	1.5	2.9	46.2	5.6	12.4	68.7	27.1
			심재	1.6	1.5	40.4	7.6	10.1	61.2	26.3
실시예 19	1:2	6시간	변재	1.4	2.9	45.0	5.4	11.7	66.4	29.3
			심재	1.6	1.5	39.6	7.2	9.7	59.6	31.2
실시예 20	1:2	12시간	변재	1.2	2.5	42.0	5.3	10.5	61.5	28.6
			심재	1.4	1.2	37.6	7.5	9.7	57.3	24.9
실시예 21	1:6	2시간	변재	1.3	2.4	37.4	5.5	11.4	58.0	28.9
			심재	1.4	1.3	34.4	7.2	8.8	53.1	28.4
실시예 22	1:6	4시간	변재	1.2	2.3	33.6	5.3	9.8	52.3	29.7
			심재	1.4	1.4	38.0	7.5	10.1	58.4	29.0
실시예 23	1:6	6시간	변재	1.1	2.3	32.4	5.5	9.8	51.2	29.3
			심재	1.2	1.2	34.6	6.9	8.5	52.6	28.9
실시예 24	1:6	12시간	변재	1.2	2.4	42.4	5.6	10.7	62.2	31.4
			심재	1.2	1.2	38.8	6.8	8.9	56.9	30.2
실시예 25	1:10	2시간	변재	1.4	2.6	41.7	5.8	11.5	63.0	32.6
			심재	1.5	1.4	40.9	7.6	9.9	61.3	31.3
실시예 26	1:10	4시간	변재	1.2	2.5	44.9	5.5	11.1	65.4	29.8
			심재	1.4	1.3	37.0	7.4	9.9	57.0	28.6
실시예 27	1:10	6시간	변재	1.2	2.6	46.3	5.7	11.5	67.4	29.3
			심재	1.2	1.2	29.8	6.7	8.2	47.0	29.5
실시예 28	1:10	12시간	변재	1.1	2.4	44.7	5.4	10.9	64.6	30.5
			심재	1.0	1.0	30.9	6.2	7.5	46.7	29.0

[0084] **2.2.3 염화콜린/글리세롤 공융용매처리 시료 분석**

[0085] 하기 표 6은 다양한 조건으로 염화콜린(ChCl)/글리세롤(Glycerine) 공융용매 처리한 시료의 당과 리그닌함량을 나타낸 것이다. Ara는 아라비노스(Arabinose), Gal은 갈락토스(Galactose), Glu는 포도당(Glucose), Xyl은 자일로스(xylose), Man은 만노스(Mannose)를 의미한다.

[0086] 전체적으로 염화콜린(ChCl)/요소(Urea) 공융용매 처리 결과와 유사하게 나타났다. 그러나 포도당의 함량은 다른 조건들에 비해 가장 낮은 결과 값을 보여주었다.

표 6

[0087]

	비율	반응시간	위치	Ara	Gal	Glu	Xyl	Man	전체 당	산불용성 리그닌
실시예 29	1:2	2시간	변재	1.7	3.3	48.6	6.0	13.6	73.1	25.7
			심재	1.8	1.8	41.2	7.5	10.6	62.9	26.1
실시예 30	1:2	4시간	변재	1.5	3.0	45.5	5.6	12.4	67.9	24.3
			심재	1.7	1.7	39.5	7.4	10.0	60.3	25.6
실시예 31	1:2	6시간	변재	1.4	3.0	45.4	5.5	12.4	67.8	29.1
			심재	1.6	1.8	38.0	7.0	10.0	58.4	24.2
실시예 32	1:2	12시간	변재	1.0	2.7	42.8	5.5	11.1	63.2	27.1
			심재	1.4	1.6	40.1	8.2	11.2	62.6	24.4
실시예 33	1:6	2시간	변재	1.3	2.6	39.8	5.2	10.4	59.4	27.7
			심재	1.5	1.6	41.1	7.4	9.9	61.5	32.3
실시예 34	1:6	4시간	변재	1.3	2.6	36.2	5.4	10.6	56.0	26.3
			심재	1.5	1.5	35.6	7.2	10.0	55.8	26.8
실시예 35	1:6	6시간	변재	1.2	2.7	39.2	5.7	11.3	60.1	28.3
			심재	1.3	1.4	36.4	7.1	9.8	56.1	26.6
실시예 36	1:6	12시간	변재	1.1	2.7	40.0	5.7	11.3	60.8	28.5

			심재	1.0	1.2	24.3	6.4	7.7	40.6	26.7
실시예 37	1:10	2시간	변재	1.3	2.5	27.4	5.5	9.8	46.5	29.0
			심재	1.5	1.5	26.4	6.8	8.3	44.4	29.1
실시예 38	1:10	4시간	변재	1.3	2.5	25.9	5.7	9.8	45.2	28.7
			심재	1.3	1.3	23.9	6.7	8.0	41.1	28.6
실시예 39	1:10	6시간	변재	1.3	2.7	28.2	6.1	10.5	48.9	28.4
			심재	1.3	1.4	24.9	6.8	8.3	42.6	28.0
실시예 40	1:10	12시간	변재	1.1	2.5	26.8	5.7	9.9	45.9	28.5
			심재	1.2	1.3	23.6	6.5	7.7	40.2	27.8

[0089] **2.3 공융용매처리 시료에 대한 상대결정화도 분석**

[0090] 본 발명의 공융용매를 처리하는 방법은 화학적 처리방법으로서 기계적 처리방법과 달리 셀룰로오스 나노결정(nano-crystal)을 만들 수 있다. 각 공융용매를 처리한 시료의 상대결정화 정도를 분석하기 위해 X-선 회절 분석을 수행하였다. 하기 표 7은 X선 회절 강도곡선으로부터 계산한 상대결정화도를 보여준다.

[0091] 공융용매 처리한 시료는 모든 조건에서 (1-10), (110) 및 (200) 면에서 셀룰로오스 I 결정구조가 확인되었다. 공융용매처리 시료는 처리조건에 따른 상대결정화도가 크게 변화하지 않았으며, 변재와 심재에서 비슷한 경향을 보여주었다.

표 7

[0092]

	용매	혼합비율(몰비)	반응시간	상대결정화도	
				변재	심재
실시예 5	염화콜린+젖산	1:2	2시간	57.3%	51.7%
실시예 6	염화콜린+젖산	1:2	4시간	58.2%	55.7%
실시예 7	염화콜린+젖산	1:2	6시간	57.7%	57.7%
실시예 8	염화콜린+젖산	1:2	12시간	59.7%	58.5%
실시예 9	염화콜린+젖산	1:6	2시간	57.9%	55.6%
실시예 10	염화콜린+젖산	1:6	4시간	57.4%	56.7%
실시예 11	염화콜린+젖산	1:6	6시간	58.3%	56.8%
실시예 12	염화콜린+젖산	1:6	12시간	60.9%	60.0%
실시예 13	염화콜린+젖산	1:10	2시간	56.1%	54.5%
실시예 14	염화콜린+젖산	1:10	4시간	56.5%	54.8%
실시예 15	염화콜린+젖산	1:10	6시간	57.7%	57.3%
실시예 16	염화콜린+젖산	1:10	12시간	57.9%	57.3%
실시예 17	염화콜린+요소	1:2	2시간	50.0%	52.1%
실시예 18	염화콜린+요소	1:2	4시간	52.1%	53.0%
실시예 19	염화콜린+요소	1:2	6시간	51.7%	55.1%
실시예 20	염화콜린+요소	1:2	12시간	53.2%	53.1%
실시예 21	염화콜린+요소	1:6	2시간	51.1%	48.2%
실시예 22	염화콜린+요소	1:6	4시간	50.4%	51.4%
실시예 23	염화콜린+요소	1:6	6시간	50.0%	50.6%
실시예 24	염화콜린+요소	1:6	12시간	51.8%	51.9%
실시예 25	염화콜린+요소	1:10	2시간	53.2%	52.6%
실시예 26	염화콜린+요소	1:10	4시간	50.0%	52.7%
실시예 27	염화콜린+요소	1:10	6시간	52.8%	51.4%
실시예 28	염화콜린+요소	1:10	12시간	50.8%	52.5%
실시예 29	염화콜린+글리세롤	1:2	2시간	52.5%	51.6%
실시예 30	염화콜린+글리세롤	1:2	4시간	53.0%	52.5%
실시예 31	염화콜린+글리세롤	1:2	6시간	53.1%	52.9%
실시예 32	염화콜린+글리세롤	1:2	12시간	53.3%	53.1%
실시예 33	염화콜린+글리세롤	1:6	2시간	51.4%	52.2%
실시예 34	염화콜린+글리세롤	1:6	4시간	50.0%	51.3%
실시예 35	염화콜린+글리세롤	1:6	6시간	52.5%	52.6%
실시예 36	염화콜린+글리세롤	1:6	12시간	51.0%	51.6%

실시예 37	염화콜린+글리세롤	1:10	2시간	51.4%	52.4%
실시예 38	염화콜린+글리세롤	1:10	4시간	50.5%	50.0%
실시예 39	염화콜린+글리세롤	1:10	6시간	50.6%	51.0%
실시예 40	염화콜린+글리세롤	1:10	12시간	50.7%	50.6%

[0094] **2.4 공융용매처리 시료에 대한 적외선 분광 분석**

[0095] 본 발명의 공융용매처리로 인한 특정성분의 변화정도를 판단하기 위하여 감쇠전반사 퓨리에 변환 적외선 분광(attenuated total reflectance Fourier transform infrared, ATR-FTIR) 실험을 수행하고 이를 분석하였다.

[0096] 도 2 내지 4는 공융용매 처리를 수행한 실시예에 대한 ATR-FTIR 스펙트럼을 보여준다. 모든 시료의 스펙트럼에서 2,800 내지 3,500 cm^{-1} 및 800 내지 1,700 cm^{-1}에서 두드러진 흡광도 영역을 보여주고 있다. 3,300 내지 3,500 cm^{-1}의 범위에 나타나는 넓은 흡광도 영역은 수산기 그룹의 늘어남(OH stretching)에 기인하는 피크이다. 상기 수산기로 인한 피크는 셀룰로오스(cellulose), 헤미셀룰로오스(hemicellulose) 및 리그닌(lignin)의 수산기에 의한 피크이다. CH stretching에 의한 흡광도는 2,800 내지 2,900 cm^{-1}범위에서 관찰되며 상기 흡광도는 셀룰로오스의 결정영역에 기인한다. 1,632 cm^{-1}에서의 흡수 피크는 강한 셀룰로오스-물 상호 작용의 존재에 기인하며 1,730 cm^{-1}에 위치한 흡수 피크(C=O stretching) 는 헤미셀룰로스의 아세틸 또는 우론에스테르 그룹과 관련있다. 또한 1,506 cm^{-1}에서 나타난 흡수밴드(C-C stretching)는 리그닌에서 방향족 골격 진동에 기인하는 피크이며 1,430 cm^{-1} 흡수 피크(CH_2 bending vibration)는 셀룰로오스의 결정도와 관련이 있다. 1,317 cm^{-1} 흡수피크(CH_2 wagging)는 분자간 분자내의 수소결합에 기인하는 피크이며 1,053 cm^{-1} 및 1,160 cm^{-1}에서 나타난 흡수피크는 (C-O-C asymmetric valence vibration)은 피라노오스 고리 골격에 관련된 특성이고, 895 cm^{-1}에 위치한 피크(C-H rocking vibration)는 β-glycoside 결합 진동에 관련한 것이다.

[0097] ATR-FTI 스펙트럼 분석결과, 공융용매는 전체적으로 특정 성분의 감소로 인한 눈에 띄는 흡수피크의 변화는 없는 것으로 나타났다.

[0099] **3. 셀룰로오스 나노섬유의 제조**

[0100] **3.1 셀룰로오스 나노섬유 제조방법**

[0101] 목분에 대한 Wise법 및 공융용매 처리결과를 기반으로 나노셀룰로오스를 제조하였다. 상기 Wise법으로 처리된 목분은 리그닌이 제거된다. 상기 리그닌이 제거되면 셀룰로오스 분자응집체 사이에 나노공간이 형성된다. 상기 셀룰로오스 사이의 리그닌의 존재는 나노셀룰로오스를 제조하기 위한 기계적 분쇄를 어렵게 하는 주된 원인이다. 따라서 본 발명에서는 효과적인 나노셀룰로오스의 제조를 위하여, 셀룰로오스 분자응집체 사이의 리그닌의 제거와 셀룰로오스 분자사이의 수소결합의 완화를 위하여, 공융용매를 이용한 화학적 처리를 수행하였다.

[0102] 본 발명의 나노셀룰로오스 제조방법은 목분을 제조하는 단계; 상기 목분에 대하여 아염소산염과 아세트산을 이용한 Wise법 처리를 수행하여 리그닌이 제거된 셀룰로오스를 준비하는 단계; 상기 셀룰로오스를 나노셀룰로오스 제조용 공융용매로 처리하는 단계; 및 상기 공융용매로 처리된 셀룰로오스를 분쇄하여 나노셀룰로오스를 제조하는 단계로 구성된다.

[0103] 상기 목분은 40-80 mesh의 크기인 것을 이용하였다. 상기 Wise법 처리는 아염소산나트륨/아세트산을 이용한 방법으로 증류수 150 ㎖에 탈지시료 2 g을 넣고 아염소산나트륨 0.2 g과 아세트산 0.2 ㎖을 넣은 후 80 ℃의 온도조건에서 교반하였다. 이 때 1 시간에 1 회씩 아염소산나트륨 0.2 g과 아세트산 0.2 ㎖을 첨가하여 3 시간 또는 6 시간동안 수행하였다.

[0104] 산불용성 리그닌 함량은 Klason 리그닌 분석법에 의한 방법으로 수행하였다. 당조성 분석은 Klason 리그닌 함량 측정에서 2 차 가수분해 실시 후 여과한 여액으로 분석하였다. 셀룰로오스의 결정화도는 X 선 회절법에 의해

분석하였다.

[0105] 상기 공융용매는 Wise법으로 3 시간 또는 6 시간 동안 처리한 시료를 염화콜린과 젖산, 요소, 글리세롤을 포함하는 수소결합수용체를 1:6의 몰비로 혼합하여 제조한 공융용매를 사용하였으며 6 시간동안 100 ℃에서 400 rpm으로 교반하여 수행하였다.

[0106] 상기 나노셀룰로오스 제조를 위한 기계적 해섬은 실험용 고속블랜더를 이용하여 22,000 rpm에서 5 분 동안 실시하였다.

[0107] 상기 실험은 상기 실험예로부터 최적의 조건으로 판단되는 결과를 근거하여 실시하였으며 소나무 심재가 변재보다 다소 효율적으로 판단되어 심재에 대해서 분석하였다.

[0109] **3.2 나노셀룰로오스의 특성**

[0110] 도 5 내지 7은 3 또는 6 시간 동안 Wise법으로 처리한 후 각 공융용매를 6 시간 동안 처리하고 블랜더(blender)를 이용하여 고속으로 5 분간 분쇄처리하여 제조한 나노셀룰로오스의 투과전자현미경(transmission electron microscope)으로 관찰한 결과를 보여준다. 관찰결과, 모든 종류의 공융용매를 처리하여 제조한 시료에서 폭이 10 ㎚ 미만인 셀룰로오스 나노섬유가 확인되었다.

[0111] 상기 투과전자현미경의 관찰결과에 대하여 이미지 J 프로그램을 이용하여 셀룰로오스 나노섬유의 폭을 계산하였다. 하기 표 8은 상기 계산 결과를 보여준다.

표 8

[0112]

	Wise법 처리 시간	공융용매(몰비 1:6)		셀룰로오스 나노섬유의 섬유 폭(width)
		종류	반응시간	
실시예 41	3hr	염화콜린+젖산	6시간	7.6±2.9 ㎚
실시예 42	6hr	염화콜린+젖산	6시간	4.7±1.1 ㎚
실시예 43	3hr	염화콜린+요소	6시간	4.3±0.3 ㎚
실시예 44	6hr	염화콜린+요소	6시간	5.1±0.3 ㎚
실시예 45	3hr	염화콜린+글리세롤	6시간	2.1±0.8 ㎚
실시예 46	6hr	염화콜린+글리세롤	6시간	5.4±0.8 ㎚

[0114] 염화콜린/요소 공융용매를 사용한 실시예 43 및 44의 경우, wise법 처리 시간에 상관없이 유사한 섬유폭을 가진 셀룰로오스 나노섬유를 제조할 수 있는 것으로 확인되었다.

[0115] 염화콜린/글리세롤 공융용매를 사용한 실시예의 경우 Wise법 처리시간이 짧은 경우에서 작은 폭을 가진 셀룰로오스 나노섬유가 제조되는 것이 확인되었다.

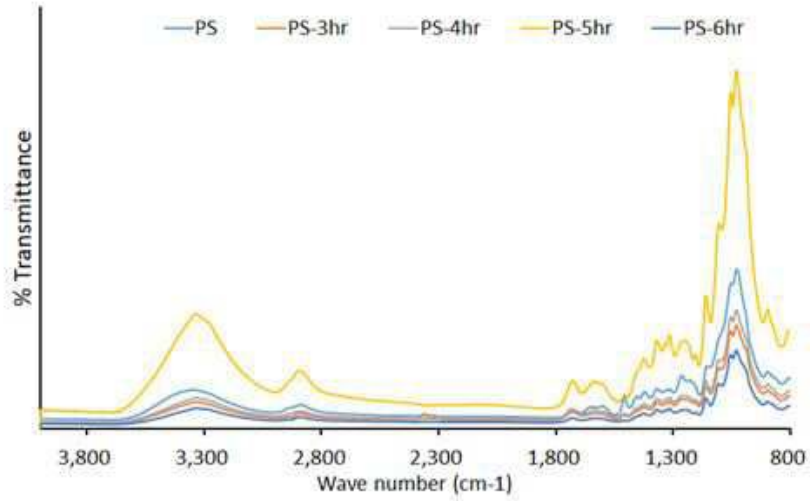
[0116] 가장 폭이 작은 보여준 것은 Wise법으로 3시간 처리하여 리그닌을 제거한 후 염화콜린/글리세롤(1:6) 공융용매로 처리하여 제조한 것으로 셀룰로오스 나노섬유의 폭이 2.1±0.8 ㎚ 이었다.

[0117] 본 명세서에서 설명된 구체적인 실시예는 본 발명의 바람직한 구현예 또는 예시를 대표하는 의미이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 한정되지는 않는다. 본 발명의 변형과 다른 용도가 본 명세서 특허청구범위에 기재된 발명의 범위로부터 벗어나지 않는다는 것은 당업자에게 명백하다.

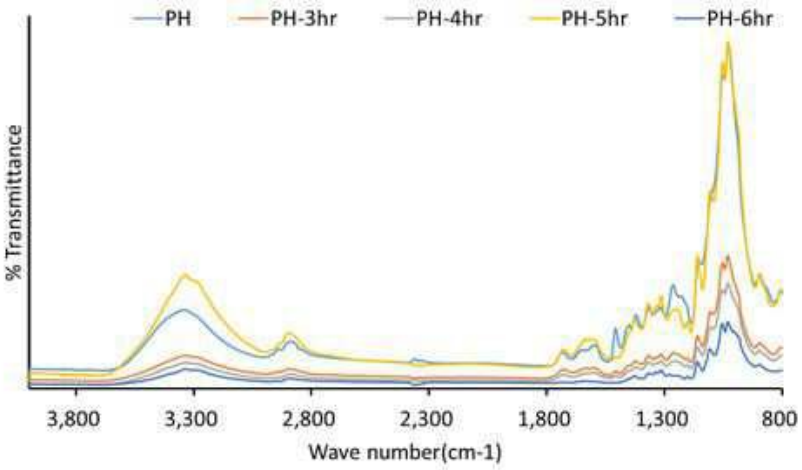
도면

도면1

A)

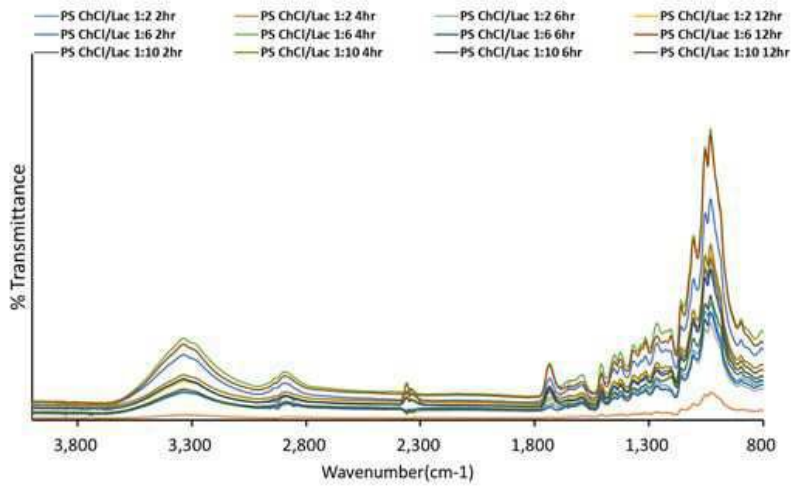

PS
PS-3hr
PS-4hr
PS-5hr
PS-6hr
% Transmittance
3,800
3,300
2,800
2,300
1,800
1,300
800
Wave number (cm-1)

B)

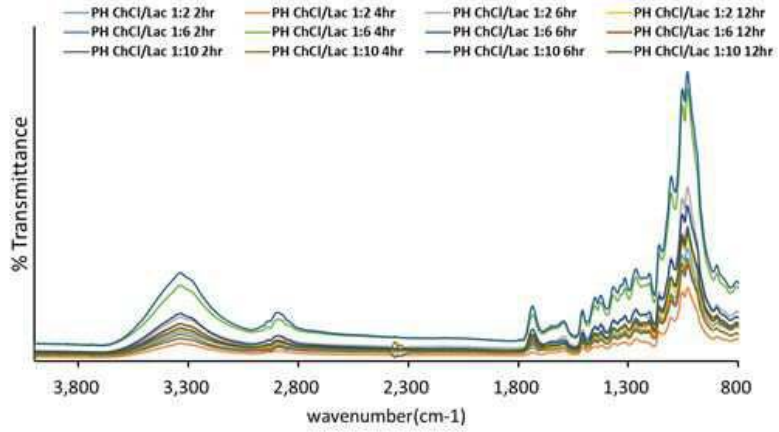

PH
PH-3hr
PH-4hr
PH-5hr
PH-6hr
% Transmittance
3,800
3,300
2,800
2,300
1,800
1,300
800
Wave number(cm-1)

도면2

A)

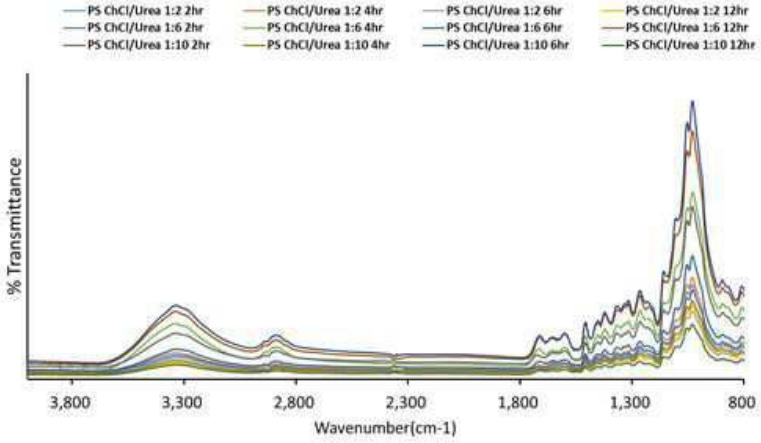

PS ChCl/Lac 1:2 2hr
PS ChCl/Lac 1:2 4hr
PS ChCl/Lac 1:2 6hr
PS ChCl/Lac 1:2 12hr
PS ChCl/Lac 1:6 2hr
PS ChCl/Lac 1:6 4hr
PS ChCl/Lac 1:6 6hr
PS ChCl/Lac 1:6 12hr
PS ChCl/Lac 1:10 2hr
PS ChCl/Lac 1:10 4hr
PS ChCl/Lac 1:10 6hr
PS ChCl/Lac 1:10 12hr
% Transmittance
3,800
3,300
2,800
2,300
1,800
1,300
800
Wavenumber(cm-1)

B)

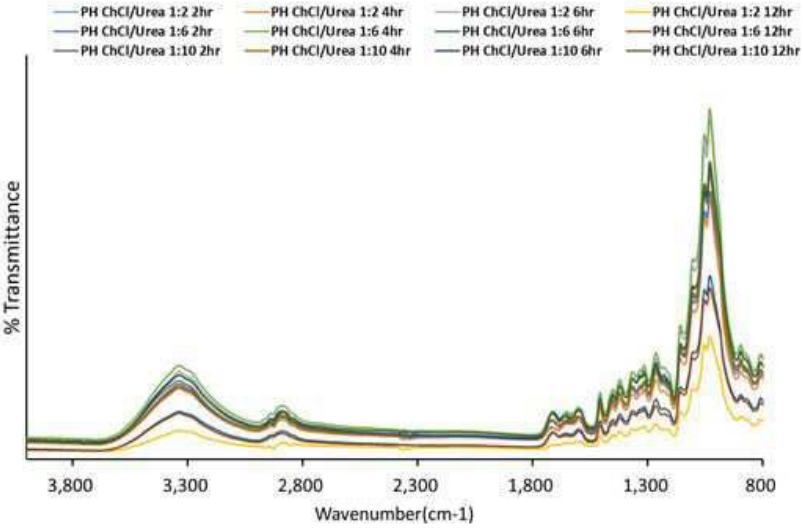

PH ChCl/Lac 1:2 2hr
PH ChCl/Lac 1:2 4hr
PH ChCl/Lac 1:2 6hr
PH ChCl/Lac 1:2 12hr
PH ChCl/Lac 1:6 2hr
PH ChCl/Lac 1:6 4hr
PH ChCl/Lac 1:6 6hr
PH ChCl/Lac 1:6 12hr
PH ChCl/Lac 1:10 2hr
PH ChCl/Lac 1:10 4hr
PH ChCl/Lac 1:10 6hr
PH ChCl/Lac 1:10 12hr
% Transmittance
3,800
3,300
2,800
2,300
1,800
1,300
800
wavenumber(cm-1)

도면3

A)

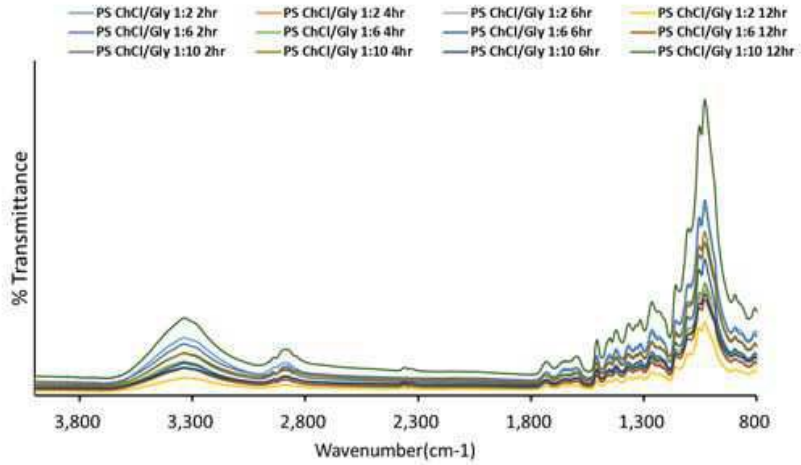

PS ChCl/Urea 1:2 2hr
PS ChCl/Urea 1:2 4hr
PS ChCl/Urea 1:2 6hr
PS ChCl/Urea 1:2 12hr
PS ChCl/Urea 1:6 2hr
PS ChCl/Urea 1:6 4hr
PS ChCl/Urea 1:6 6hr
PS ChCl/Urea 1:6 12hr
PS ChCl/Urea 1:10 2hr
PS ChCl/Urea 1:10 4hr
PS ChCl/Urea 1:10 6hr
PS ChCl/Urea 1:10 12hr
% Transmittance
3,800
3,300
2,800
2,300
1,800
1,300
800
Wavenumber(cm-1)

B)

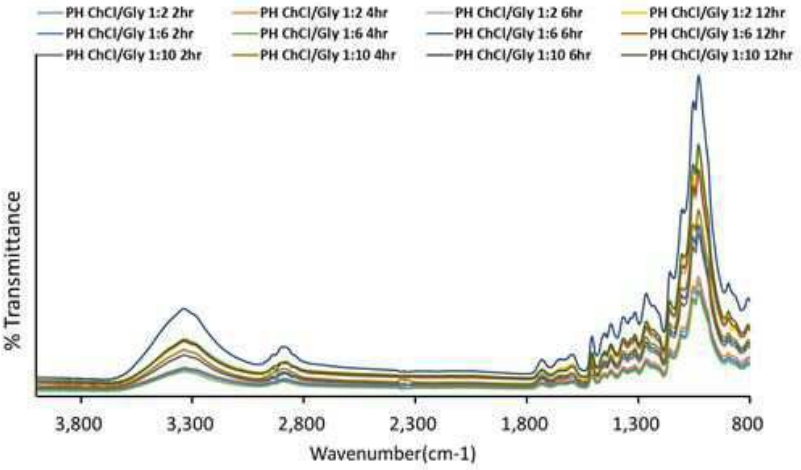

PH ChCl/Urea 1:2 2hr
PH ChCl/Urea 1:2 4hr
PH ChCl/Urea 1:2 6hr
PH ChCl/Urea 1:2 12hr
PH ChCl/Urea 1:6 2hr
PH ChCl/Urea 1:6 4hr
PH ChCl/Urea 1:6 6hr
PH ChCl/Urea 1:6 12hr
PH ChCl/Urea 1:10 2hr
PH ChCl/Urea 1:10 4hr
PH ChCl/Urea 1:10 6hr
PH ChCl/Urea 1:10 12hr
% Transmittance
3,800
3,300
2,800
2,300
1,800
1,300
800
Wavenumber(cm-1)

도면4

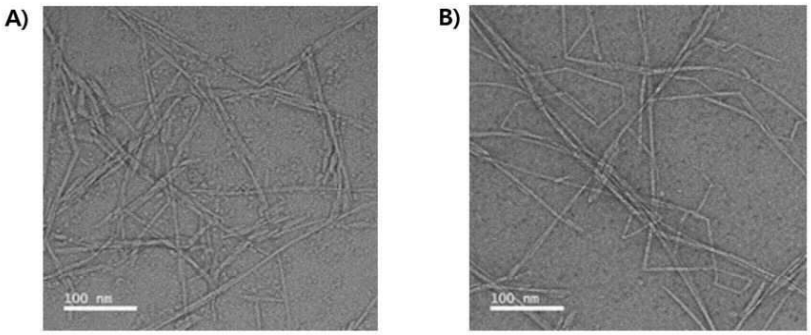
A)


PS ChCl/Gly 1:2 2hr
PS ChCl/Gly 1:2 4hr
PS ChCl/Gly 1:2 6hr
PS ChCl/Gly 1:2 12hr
PS ChCl/Gly 1:6 2hr
PS ChCl/Gly 1:6 4hr
PS ChCl/Gly 1:6 6hr
PS ChCl/Gly 1:6 12hr
PS ChCl/Gly 1:10 2hr
PS ChCl/Gly 1:10 4hr
PS ChCl/Gly 1:10 6hr
PS ChCl/Gly 1:10 12hr
% Transmittance
3,800
3,300
2,800
2,300
1,800
1,300
800
Wavenumber(cm-1)

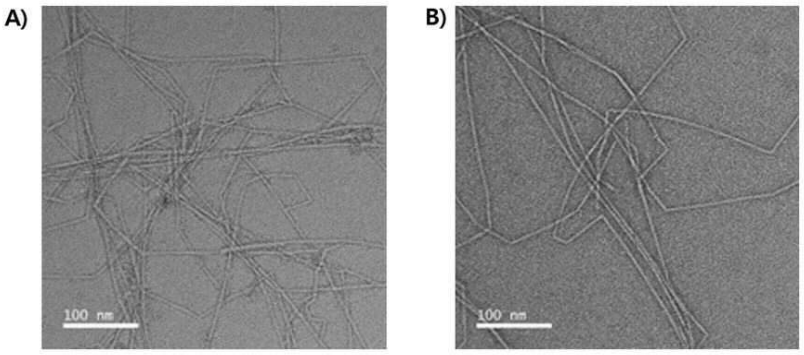
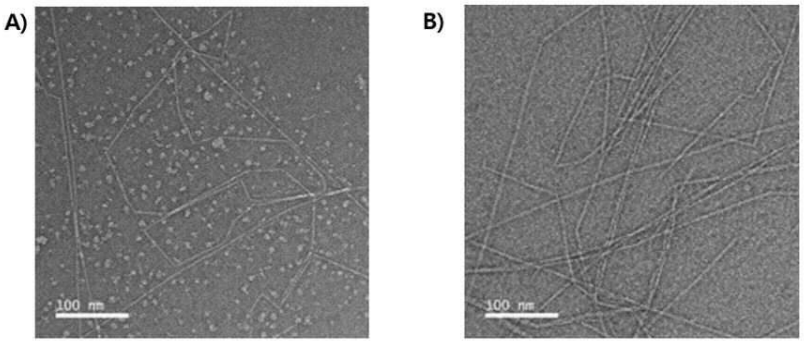
B)


PH ChCl/Gly 1:2 2hr
PH ChCl/Gly 1:2 4hr
PH ChCl/Gly 1:2 6hr
PH ChCl/Gly 1:2 12hr
PH ChCl/Gly 1:6 2hr
PH ChCl/Gly 1:6 4hr
PH ChCl/Gly 1:6 6hr
PH ChCl/Gly 1:6 12hr
PH ChCl/Gly 1:10 2hr
PH ChCl/Gly 1:10 4hr
PH ChCl/Gly 1:10 6hr
PH ChCl/Gly 1:10 12hr
% Transmittance
3,800
3,300
2,800
2,300
1,800
1,300
800
Wavenumber(cm-1)

도면5


A)
100 nm
B)
100 nm

도면6



도면7