



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0080346

(43) 공개일자 2015년07월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B82B 3/00 (2006.01) *D21H 19/00* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-0169418

(22) 출원일자 2013년12월31일

심사청구일자 2013년12월31일

(71) 출원인

연세대학교 원주산학협력단

강원도 원주시 흥업면 연세대길 1

(72) 발명자

고성혁

강원도 원주시 시청로 255, 105동 503호 (명륜동, 동보노빌리티)

박인식

강원도 원주시 시청로 64, 109동 303호 (무실동, 요진보네르카운티아파트)

(74) 대리인

김보민

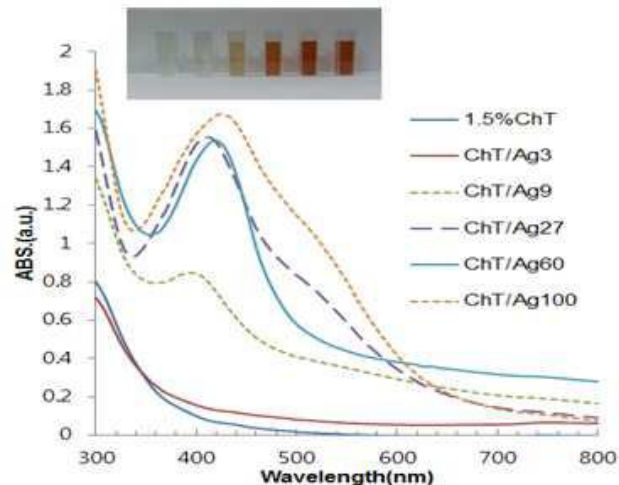
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 키토산-은 나노 복합물의 제조방법 및 그 나노 복합물을 이용한 항균성 종이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 키토산 용액에 질산은 용액을 첨가하고 교반하여 오토클레이브(autoclave)에 넣은 후 반응시키는 단계를 포함하는 키토산-은 나노 복합물의 제조방법 및 상기 제조방법에 따라 제조된 키토산-은 나노 복합물이 코팅된 항균성 종이에 관한 것으로서, 본 발명의 제조방법에 따라 키토산-은 나노 복합물을 제조하는 경우 Ag 생성 속도를 단축시킬 수 있고, 키토산-은 나노 복합물을 친환경적으로 제조할 수 있으며, 공정설비가 감소되고 제조에 필요한 에너지가 감소되어 매우 경제적인 제조가 가능한 동시에 대량생산이 가능하다는 장점을 나타내며, 본 발명의 제조방법에 따라 제조된 키토산-은 나노 복합물 또는 키토산-은 나노 필름이 코팅된 종이는 우수한 항균성을 나타내는바 식품, 농산물 또는 의료기기, 의약품 포장용 종이로도 유용하게 활용될 수 있다.

대표도 - 도1



명세서

청구범위

청구항 1

- (a) 키토산을 산성용액과 혼합하여 0.1 내지 5 w/w%의 키토산 용액을 제조하는 단계;
- (b) 단계(a)에서 제조된 키토산 용액에 질산은 용액을 첨가하고 교반하는 단계; 및
- (c) 단계(b)에서 제조된 용액을 오토클레이브(autoclave)에 넣은 후 110 내지 130℃ 및 1.0 내지 1.2 Kg/cm² 조건에서 반응시키는 단계;를 포함하는 키토산-은 나노 복합물의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 단계(a)에서, 산성용액의 pH는 3 내지 5인 것을 특징으로 하는 키토산-은 나노 복합물의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 단계(a)에서 키토산 용액 내 키토산의 함량이 0.5 내지 4 w/w% 인 것을 특징으로 하는 키토산-은 나노 복합물의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 단계(a)에서 키토산 용액 내 키토산의 함량이 1 내지 3 w/w% 인 것을 특징으로 하는 키토산-은 나노 복합물의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 단계(b)에서, 질산은 용액은 1 내지 200 mM의 농도이고, 키토산 용액 중량의 1 내지 20 w/w%의 양으로 첨가하는 것을 특징으로 하는 키토산-은 나노 복합물의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 단계(b)에서, 질산은 용액은 3 내지 100 mM의 농도이고, 키토산 용액 중량의 5 내지 15 w/w%의 양으로 첨가하는 것을 특징으로 하는 키토산-은 나노 복합물의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 단계(b)에서, 질산은 용액은 40 내지 80 mM의 농도이고, 키토산 용액 중량의 5 내지 15 w/w%의 양으로 첨가하는 것을 특징으로 하는 키토산-은 나노 복합물의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 단계(c)에서 121℃ 및 1.1 Kgf/cm² 조건에서 반응시키는 것을 특징으로 하는 키토산-은 나노 복합물의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 단계(c)에서, 5초 내지 2분 동안 반응시키는 것을 특징으로 하는 키토산-은 나노 복합물의 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 단계(c)에서, 20초 내지 40초 동안 반응시키는 것을 특징으로 하는 키토산-은 나노 복합물의 제조방법.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항의 제조방법에 따라 제조된, 키토산-은 나노 복합물.

청구항 12

(a) 키토산을 산성용액과 혼합하여 0.1 내지 5 w/w%의 키토산 용액을 제조하는 단계;

(b) 단계(a)에서 제조된 키토산 용액에 질산은 용액을 첨가하고 교반하는 단계;

(c) 단계(b)에서 제조된 용액을 오토클레이브(autoclave)에 넣은 후 110 내지 130℃ 및 1.0 내지 1.2 Kgf/cm² 조건에서 반응시키는 단계; 및

(d) 단계(c)에서 제조된 용액을 건조시키는 단계를 포함하는 키토산-은 나노 필름의 제조방법.

청구항 13

제12항의 제조방법에 따라 제조된, 키토산-은 나노 필름.

청구항 14

(a) 키토산을 산성용액과 혼합하여 0.1 내지 5 w/w%의 키토산 용액을 제조하는 단계;

(b) 단계(a)에서 제조된 키토산 용액에 질산은 용액을 첨가하고 교반하는 단계;

(c) 단계(b)에서 제조된 용액을 오토클레이브(autoclave)에 넣은 후 110 내지 130℃ 및 1.0 내지 1.2 Kgf/cm² 조건에서 반응시키는 단계;

(d) 단계(c)에서 제조된 용액을 건조시켜 키토산-은 나노 필름을 제조하는 단계; 및

(e) 단계(d)에서 제조된 키토산-은 나노 필름을 종이 기재의 일면 또는 양면에 코팅하는 단계를 포함하는, 항균성 종이의 제조방법.

청구항 15

제14항의 제조방법에 따라 제조된 항균성 종이.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 항균성 종이는 식품, 농수산물, 의약품, 화장품, 의료기기 및 전자제품으로 구성된 그룹으로부터 선택된 어느 하나의 포장용인 것을 특징으로 하는 항균성 종이.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 키토산 용액에 질산은 용액을 첨가하여 교반하고 이를 오토클레이브(autoclave)에 넣은 후 반응시키는 단계를 포함하는, 키토산-은 나노 복합물의 제조방법 및 키토산-은 나노 복합물이 코팅된 항균성 종이에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

석유기반과 함께 플라스틱산업이 성장하면서 포장시장에서도 플라스틱의 소비가 급증하였고 포장재로써 종이의 소비를 제치고 가장 많은 비율을 차지하고 있다. 그러나 1992년부터 전 세계적으로 지구환경변화에 대응하기 위해 탄소를 통제하기 시작하였고, 1998년에 발표된 녹색화학(Green chemistry)의 영향을 받은 녹색합성(Green synthesis)이 주목을 받게 되었다. 녹색합성법은 합성법에 있어 환경위해성을 갖는 화학물질의 사용을 적극적으로 배제하는 합성법으로 정의되며 일반적으로 나노물질의 합성에 있어 친환경적, 가격효율성, 생체적합성 등을 갖춘 다당류, 꿀, 해초, 잎의 추출물, 키토산 등을 환원제 및 안정제로 사용하여 나노물질을 합성한 사례들이 발표되었다.

[0003]

우리나라에서도 2009년 녹색성장기본법을 중심으로 환경에 유해한 물질의 소비를 줄이고 친환경과 포장폐기물에 관심이 집중되면서 포장재로써 생분해가 되지 않는 플라스틱이 아니라 생분해가 가능하고 친환경적인 종이가 다시 주목받게 되었다. 그러나 차단성과 기계적 물성면에서 플라스틱이 더욱 우수하기 때문에 2009년 독일 포장재 비율 자료에 따르면 43%로 플라스틱이 1위고 32%로 종이가 2위를 차지하고 있다. 그러므로 플라스틱에 의한 포장폐기물을 줄이고 종이 포장재 사용을 증가시키기 위해서 종이에 기능성을 부여하여 플라스틱과 비슷한 차단성과 물리적성질을 갖게 하는 기능성 종이 포장재에 대한 개발이 이루어지고 있는 추세이다.

[0004]

종이 포장재에서 가장 큰 비율을 차지하는 골판지는 골판지 라이너에 증착 필름을 부착한 단열골판지, 정전기 방지 골판지, 내수 골판지 등의 개발이 이루어지고 있다. 특히 농산물과 화훼류 포장에 가장 보편적으로 쓰이는 종이포장은 2011년 유럽에서 일어난 장출혈성 대장균 사건과 같은 일을 방지하기 위해서 신선도를 유지하고 오염균과 미생물로부터의 변패를 막기 위한 항균포장의 개발이 요구된다. 또한, 화훼류의 선도유지를 위하여 자몽종자 추출물을 골판지용 라이너에 처리하거나 황을 종이 포장지 표면에 코팅하는 등, Ag, Au, Cu, 식물오일, 에센스오일 등의 항균물질을 포장 원지에 코팅 또는 침지하는 방법으로 종이포장재에 항균성을 부여하고 있다.

[0005]

특히 은은 인체에 해가 없고 독성이 없으며, 미생물 체내의 신진대사 기능을 억제하여 650여 종류의 유해 세균을 죽이는 것으로 알려져 있으며 최근 나노기술의 발전으로 나노미터 크기의 은으로 합성이 가능하게 되었다. 은 나노는 필름 내 분산성 및 안정성 등이 우수하여 광범위하게 이용되고 있으며 미생물의 세포벽을 공격함으로써 소량으로도 표면적을 최대화하여 항균력을 극대화시키므로 여러 분야에서 활용가능성이 제시되고 있다. 은 나노 합성법에는 자외선을 이용한 광 환원법과 다양한 종의 박테리아나 곰팡이들을 이용한 생체합성 등의 다양

한 방법이 있으며 가장 일반적인 방법은 수소화붕소나트륨(NaBH_4)과 질산은(AgNO_3)을 이용하여 은 이온이 환원되어 은으로 되고 은의 콜로이드 용액에서 여분의 BH_4^- 들이 은나노 입자를 둘러싸게 되면 정전기적 반발에 의해 은나노 입자의 형태가 되는 방법이다. 그러나 수소화붕소나트륨의 경우 물에서 분해가 되지 않기 때문에 환경적으로 무해하다고 할 수 없으므로 최근에는 은 나노의 합성에 있어 앞에서 말한 녹색합성법(*Green synthesis*)을 통해 은 나노의 합성을 성공한 사례들이 발표되고 있다.

[0006]

커플링제를 이용한 은의 고정화 기법으로는 스테인리스 강 표면의 크롬 산화물의 히드록시기에 3-아미노프로필 트리에톡시실란을 Si-O-Cr의 결합으로 커플링하여 노출된 아민기에 배위결합으로 고정화시키는 방법이 있다. 이 때 은 나노입자는 공기 중 또는 수중의 산소로 산화되어 항균성을 나타낸다. 이 밖에도 은 나노입자를 LAL(layer-by-layer) 막 중에 함침시키는 방법, 제올라이트 표면에 은 나노 입자를 부착시키는 방법 등이 알려져 있다. 그러나, 상기 방법에서는 은 나노입자를 적용하여야 하기 때문에 제조단가가 상승된다는 단점 및 항균성 종이의 제조에 활용되기 어렵다는 한계가 있다

[0007]

한편, 키토산은 갑각류에 들어있는 키틴의 $-\text{CH}_3\text{CONH}$ 의 탈아세틸화를 통해 얻어지는 생분해성과 생체적합성이 탁월하고 인체에 무독하다고 알려진 천연고분자 물질이다. 관련 메커니즘은 완전히 규명되지 않았으나, 노폐해진 세포를 활성화하여 노화를 억제하고 면역력을 강화해주며 질병을 예방해주는 기능, 생체의 자연적인 치유 능력을 활성화하는 기능과 함께 생체 리듬을 조절해 주는 기능을 갖는 것으로 알려져 있다. 이밖에도 키토산은 다중양이온성, 반응성 수산화기, 아미노기 그룹을 가지는 등 다양한 물리화학적 성질을 가지고 있다. 한편 게, 가재, 새우 등 갑각류의 껍질로부터 얻는 키틴은 셀룰로오스 다음으로 풍부한 천연고분자로 셀룰로오스 C-2위치의 OH가 CH_3CONH 로 치환된 구조이며 셀룰로오스와 매우 비슷한 구조를 가진 불용성 물질이다. 이러한 키토산은 천연고분자로 천연고분자 중 유일한 양이온성을 갖는 물질로 필름형성력이 우수하다고 알려져 있다. 키토산은 또한 풍부한 활성 아미노와 히드록시기를 가지고 있으며 활성 아미노기의 수는 키틴의 탈아세틸화 정도에 따라 달라지므로 안정적인 합성을 위하여 70% 이상 탈아세틸화된 키토산을 이용한다.

[0008]

제조단가를 낮출 수 있고, 제조공정이 비교적 간단하면서도, 인체에 안전한 항균성 물질을 녹색합성방법으로 제조하는 기술 및 이러한 항균성 물질을 종이에 코팅하여 우수한 항균성을 가지는 항균성 종이를 제조하는 방법의 제공이 필요한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009]

이에 본 발명에서는 친환경적인 물질 키토산의 활성 아미노기와 히드록시기를 이용하여 키토산-은 나노 녹색합성을 수행하고자 한다. 본 발명에서는 키토산의 농도와 질산은의 농도 그리고 반응시간에 따른 은 나노 합성량을 확인하고 표면의 화학적인 변화를 확인함으로써 최적 합성 조건을 제공하고자 한다. 또한 TEM(*Transmission electron microscopy*), SEM(*Scanning electron microscopy*)를 통해 합성된 키토산-은 나노 용액을 코팅한 마닐라보드의 표면과 은 나노입자를 확인하고, 항균력을 갖는 제조조건 및 성분비 조건을 확립함으로써 녹색합성에 의해 제조된 키토산-은 나노 복합물이 코팅된, 최적의 항균활성을 나타내는 종이를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0010]

본 발명은 (a) 키토산을 산성용액과 혼합하여 0.1 내지 5 w/w%의 키토산 용액을 제조하는 단계; (b) 단계(a)에서 제조된 키토산 용액에 질산은 용액을 첨가하고 교반하는 단계; 및 (c) 단계(b)에서 제조된 용액을 오토클레이브(*autoclave*)에 넣은 후 110 내지 130 °C 및 1.0 내지 1.2 Kg/cm² 조건에서 반응시키는 단계를 포함하는 키토산-은 나노 복합물의 제조방법 및 상기 제조방법에 따라 제조된, 키토산-은 나노 복합물을 제공한다.

[0011]

본 발명은 또한 (a) 키토산을 산성용액과 혼합하여 0.1 내지 5 w/w%의 키토산 용액을 제조하는 단계; (b) 단계(a)에서 제조된 키토산 용액에 질산은 용액을 첨가하고 교반하는 단계; (c) 단계(b)에서 제조된 용액을 오토클레이브(*autoclave*)에 넣은 후 110 내지 130 °C 및 1.0 내지 1.2 Kg/cm² 조건에서 반응시키는 단계; 및 (d) 단계(c)에서 제조된 용액을 건조시키는 단계를 포함하는 키토산-은 나노 필름의 제조방법 및 상기 제조방법에 따

라 제조된 키토산-은 나노 필름을 제공한다.

- [0012] 또한 본 발명은 (a) 키토산을 산성용액과 혼합하여 0.1 내지 5 w/w%의 키토산 용액을 제조하는 단계; (b) 단계 (a)에서 제조된 키토산 용액에 질산은 용액을 첨가하고 교반하는 단계; (c) 단계(b)에서 제조된 용액을 오토클레이브(autoclave)에 넣은 후 110 내지 130 ℃ 및 1.0 내지 1.2 Kgf/cm² 조건에서 반응시키는 단계; (d) 단계 (c)에서 제조된 용액을 건조시켜 키토산-은 나노 필름을 제조하는 단계; 및 (e) 단계(d)에서 제조된 키토산-은 나노 필름을 종이 기재의 일면 또는 양면에 코팅하는 단계를 포함하는, 항균성 종이의 제조방법 및 상기 제조방법에 따라 제조된 항균성 종이를 제공한다.

발명의 효과

- [0013] 본 발명에서는 키토산-은 나노 복합물 제조 시 오토클레이브에서 반응시키는 방법을 사용함으로써 Ag 생성 속도를 단축시킬 수 있고, 키토산-은 나노 복합물을 친환경적으로 제조할 수 있으며, 공정설비 및 제조에 필요한 에너지가 감소되어 매우 경제적인 제조가 가능한 동시에 대량생산이 가능하다는 장점을 나타낸다. 또한, 본 발명의 제조방법에 따라 제조된 키토산-은 나노 복합물 또는 키토산-은 나노 필름이 코팅된 종이는 우수한 항균성을 나타내며 식품, 농산물 또는 의료기기, 의약품 포장용 종이로도 유용하게 활용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0014] 도 1은 1.5%(w/w) 키토산 및 다양한 농도의 질산은으로 제조된 키토산-은 복합물의 자외선 분광 흡수 스펙트럼을 나타낸다(오토클레이브에서 15초 간 반응시켜 제조).
- 도 2는 질산은 60 mM과 키토산 농도에 따른 자외선 분광 흡수 스펙트럼을 나타낸다(오토클레이브에서 15초 간 반응시켜 제조).
- 도 3은 2% 키토산과 질산은 농도에 따른 자외선 분광 흡수 스펙트럼을 나타낸다(오토클레이브에서 30초 간 반응시켜 제조).
- 도 4는 키토산-은 나노복합물의 형성 메커니즘을 나타낸 것이다.
- 도 5는 2.0%(w/w) 키토산-60 mM 질산은의 은 합성 시 반응시간에 따른 자외선 분광 흡수 스펙트럼을 나타낸다.
- 도 6은 1% 키토산-30 mM 질산은의 TEM을 나타낸다.
- 도 7 및 도 8은 키토산과 질산은 농도에 따른 FTIR 스펙트럼을 나타낸다.
- 도 9는 코팅 횟수에 따른 SEM 사진과 EDS값(A: 27 mM, B: 60 mM, C: 100 mM)을 나타낸다.
- 도 10은 코팅횟수와 질산은 농도에 따른 항균 정성실험(a: 27 mM, b: 60 mM, c: 100 mM) 결과를 나타낸 것이다.
- 도 11은 2.0%(w/w) 키토산-은 나노 필름의 항균활성 테스트 결과를 나타낸 것이다[(a):0, (b):0.933, (c):2.174, (d):3.956, (e):7.650, (f):8.942%(w/w Ag 나노 복합물을 나타냄)].

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0015] 본 발명은 (a) 키토산을 산성용액과 혼합하여 0.1 내지 5 w/w%의 키토산 용액을 제조하는 단계; (b) 단계(a)에서 제조된 키토산 용액에 질산은 용액을 첨가하고 교반하는 단계; 및 (c) 단계(b)에서 제조된 용액을 오토클레이브(autoclave)에 넣은 후 110 내지 130 ℃ 및 1.0 내지 1.2 Kgf/cm² 조건에서 반응시키는 단계;를 포함하는 키토산-은 나노 복합물의 제조방법을 제공한다.
- [0016] 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계(a)에서 산성용액의 pH는 3 내지 5인 것을 특징으로 한다.
- [0017] 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계(a)에서 키토산 용액 내 키토산의 함량이 0.5 내지 4 w/w%, 보다 구체적으로 1 내지 3 w/w%, 보다 더 구체적으로 약 2 w/w% 인 것을 특징으로 한다.
- [0018] 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계(b)에서 질산은 용액은 1 내지 200 mM의 농도이고, 키토산 용액 중량의 1 내지 20 w/w%의 양으로 첨가하거나, 질산은 용액은 3 내지 100 mM의 농도이고, 키토산 용액 중량의 5 내지 15

w/w%의 양으로 첨가하거나, 또는 질산은 용액은 40 내지 80 mM의 농도이고, 키토산 용액 중량의 5 내지 15 w/w%의 양으로 첨가하여 제조할 수 있다.

- [0019] 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계(c)에서 121 °C 및 1.1 Kgf/cm² 조건에서 반응시키는 것을 특징으로 한다.
- [0020] 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계(c)에서 5초 내지 2분 동안, 보다 구체적으로 20초 내지 40초 동안, 보다 더 구체적으로 약 30초 동안 반응시키는 것을 특징으로 한다.
- [0021] 본 발명에 따른 또 다른 일 양태에서, 상기 제조방법에 따라 제조된, 키토산-은 나노 복합물이 제공된다.
- [0022] 본 발명에 따른 또 다른 일 양태에서, (a) 키토산을 산성용액과 혼합하여 0.1 내지 5 w/w%의 키토산 용액을 제조하는 단계; (b) 단계(a)에서 제조된 키토산 용액에 질산은 용액을 첨가하고 교반하는 단계; (c) 단계(b)에서 제조된 용액을 오토클레이브(autoclave)에 넣은 후 110 내지 130 °C 및 1.0 내지 1.2 Kgf/cm² 조건에서 반응시키는 단계; 및 (d) 단계(c)에서 제조된 용액을 건조시키는 단계를 포함하는 키토산-은 나노 필름의 제조방법이 제공된다.
- [0023] 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계(a)에서 산성용액의 pH는 3 내지 5인 것을 특징으로 한다.
- [0024] 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계(a)에서 키토산 용액 내 키토산의 함량이 0.5 내지 4 w/w%, 보다 구체적으로 1 내지 3 w/w%, 보다 더 구체적으로 약 2 w/w% 인 것을 특징으로 한다.
- [0025] 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계(b)에서 질산은 용액은 1 내지 200 mM의 농도이고, 키토산 용액 중량의 1 내지 20 w/w%의 양으로 첨가하거나, 질산은 용액은 3 내지 100 mM의 농도이고, 키토산 용액 중량의 5 내지 15 w/w%의 양으로 첨가하거나, 또는 질산은 용액은 40 내지 80 mM의 농도이고, 키토산 용액 중량의 5 내지 15 w/w%의 양으로 첨가하여 제조할 수 있다.
- [0026] 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계(c)에서 121 °C 및 1.1 Kgf/cm² 조건에서 반응시키는 것을 특징으로 한다.
- [0027] 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계(c)에서 5초 내지 2분 동안, 보다 구체적으로 20초 내지 40초 동안, 보다 더 구체적으로 약 30초 동안 반응시키는 것을 특징으로 한다.
- [0028] 본 발명에 따른 또 다른 일 양태에서, 상기 제조방법에 따라 제조된, 키토산-은 나노 필름이 제공된다.
- [0029] 본 발명에 따른 또 다른 일 양태에서, (a) 키토산을 산성용액과 혼합하여 0.1 내지 5 w/w%의 키토산 용액을 제조하는 단계; (b) 단계(a)에서 제조된 키토산 용액에 질산은 용액을 첨가하고 교반하는 단계; (c) 단계(b)에서 제조된 용액을 오토클레이브(autoclave)에 넣은 후 110 내지 130 °C 및 1.0 내지 1.2 Kgf/cm² 조건에서 반응시키는 단계; (d) 단계(c)에서 제조된 용액을 건조시켜 키토산-은 나노 필름을 제조하는 단계; 및 (e) 단계(d)에서 제조된 키토산-은 나노 필름을 종이 기재의 일면 또는 양면에 코팅하는 단계를 포함하는, 항균성 종이의 제조방법이 제공된다.
- [0030] 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계(a)에서 산성용액의 pH는 3 내지 5인 것을 특징으로 한다.
- [0031] 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계(a)에서 키토산 용액 내 키토산의 함량이 0.5 내지 4 w/w%, 보다 구체적으로 1 내지 3 w/w%, 보다 더 구체적으로 약 2 w/w% 인 것을 특징으로 한다.
- [0032] 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계(b)에서 질산은 용액은 1 내지 200 mM의 농도이고, 키토산 용액 중량의 1 내지 20 w/w%의 양으로 첨가하거나, 질산은 용액은 3 내지 100 mM의 농도이고, 키토산 용액 중량의 5 내지 15 w/w%의 양으로 첨가하거나, 또는 질산은 용액은 40 내지 80 mM의 농도이고, 키토산 용액 중량의 5 내지 15 w/w%의 양으로 첨가하여 제조할 수 있다.
- [0033] 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계(c)에서 121 °C 및 1.1 Kgf/cm² 조건에서 반응시키는 것을 특징으로 한다.
- [0034] 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계(c)에서 5초 내지 2분 동안, 보다 구체적으로 20초 내지 40초 동안, 보다 더 구체적으로 약 30초 동안 반응시키는 것을 특징으로 한다.
- [0035] 본 발명에 따른 또 다른 일 양태에서, 상기 제조방법에 따라 제조된 항균성 종이가 제공된다.
- [0036] 본 발명의 일 양태에서, 상기 항균성 종이는 식품, 농수산물, 의약품, 화장품, 의료기기 및 전자제품으로 구성된 그룹으로부터 선택된 어느 하나의 포장용인 것을 특징으로 하나, 이로 한정되는 것은 아니다.

[0037] 본 발명에 따른 또 다른 일 양태에서, 상기 제조방법에 따라 제조된 키토산-은 나노 복합물 또는 키토산-은 나노 필름은 종이뿐만 아니라 여성용 생리대, 마스크, 밴드, 기저귀, 붕대 등과 같은 위생용 물품, 의료용 면실, 팬티 및 브래지어와 같은 속옷, 내의, 양말 등과 같은 섬유의류물품, 커튼, 블라인드 등과 같은 물품, 벽지, 장판, 마감재와 같은 물품에도 적용될 수 있다.

[0038] 이하, 본 발명에 따르는 실시예 및 본 발명에 따르지 않는 비교예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명하나, 본 발명의 범위가 하기 제시된 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.

[0039] < 실험 재료의 준비 >

[0040] 1) 키토산-은 나노 합성을 위해 순도 90% 이상의 80% 디아세틸화 된 키토산(BASIC CANADA INC, CB0660)과 은 나노 입자 합성의 전구체로서 질산은(AgNO_3 , Alfa Aesar)을 사용하였고, 키토산 용해를 위한 용매로서 4%(v/v) 아세트산(Alfa Aesar)을 1%로 희석하여 사용하였다.

[0041] 2) 항균평가를 위해서는 맥콘키 아가(MacConkey Agar, BBL™)와 영양배지(Nutrient Broth, Difco™)를 사용하였다.

[0042] 3) 키토산-은 나노 합성용액을 종이에 바(bar)코팅하기 위해 마닐라 보드(10cm x 20cm)와 16 바-코터((주) 기배이엔티)를 사용하였으며 코팅된 종이의 항균평가를 위해서는 MacConkey Agar(BBL™)와 Nutrient Broth(Difco™)를 사용하였으며 균으로 음성균 *E-coli*를 사용하였다.

[0043] 실시예 1. 키토산-은 나노의 합성

[0044] 1% 아세트산 용액에 0.5%~2%(w/w)의 농도로 키토산을 12시간 동안 상온에서 용해시킨 후 용해된 키토산 용액 10 g과 질산은 용액(3 mM~100 mM) 1 mL를 섞었다. 키토산-질산은 혼합용액을 일정시간 끌고루 교반한 뒤 오토클레이브에 121, 1.1 Kg/cm² 조건에서 15초~120초 동안 합성하였고 합성된 용액은 펠트리 디쉬(90 x 150 mm)에 10 mL씩 부은 다음 60 °C 오븐(JSOF-100)에서 12시간 동안 건조시켜 키토산-은 나노 필름을 제조하였다. 제조된 필름은 1 M NaOH로 중화시킨 후 증류수로 세척한 뒤 60 °C 오븐에서 1시간 동안 건조시켰다.

[0045] 실시예 2. 키토산-은 나노용액이 코팅된 마닐라 보드 제조

[0046] 키토산-은 나노 합성용액 2 mL를 100 °C 오븐에서 한 시간 동안 전 처리한 마닐라 보드에 16 μm 로드(rod)로 코팅하였다. 각기 다른 농도의 질산은(27 mM, 60 mM, 100 mM)를 반응시킨 키토산-은 나노 합성 용액을 16 μm 로드(rod)로 2 mL씩 각각 5회, 10회, 15회로 나누어서 코팅 후 100 °C 오븐에서 30분 동안 건조시켰다.

[0047] 실험예 1. 키토산-은 나노의 합성 유무 확인

[0048] 키토산 내 은 나노의 합성 유무 확인을 위해 UV-Vis spectroscopy(Optizen 2120UV)와 FT-IR 분석(Fourier transform infrared spectroscopy analysis, Spectrum 65, PerkinElmer, USA)를 사용하였다. 합성된 은 나노의 형태 및 크기 분석을 위해 TEM(Transmission electron microscopy) 분석을 수행하였다. 코팅된 종이의 표면 분석을 위해 SEM(Scanning electron microscopy, QUANTA FEG 250, FEI Co. Ltd, USA)을 수행하였고, 키토산-은 나노 필름 내 은의 농도 측정을 위하여 EDS(Energy dispersive spectroscopy) 분석을 수행하였다.

[0049] 실험예 2. 항균성 평가(Halo Test)

[0050] 제조된 키토산-은 나노 코팅 항균제지의 항균성 평가를 위해 AATCC 147에 따른 항균 정성실험을 수행하였다. 음성균의 하나인 *E-coli* 희석액 10 mL를 24시간 동안 배양 한 뒤 아가와 영양배지(Nutrient broth)로 만든 고체배지 15 mL에 *E-coli* 1 mL를 혼합하여 세균이 도포된 영양배지를 만들어서 펠트리 디쉬(90 x 150 mm)에 굳혔다. 2 cm x 2 cm로 준비한 코팅 종이 시편을 굳힌 영양배지에 올리고 24시간 동안 항온항습기(HST-105MG, Hanbeak

Co. Ltd., Korea)에서 38 °C 조건으로 균을 배양 후 시편 주위에 형성된 halo의 유무로서 항균력을 확인하였다.

< 실험 결과 >

(1) 키토산-은 나노 합성

키토산-은 나노 합성을 확인하기 위해 UV-Vis 스펙트럼을 조사하였으며 본 연구에서는 코팅에 쓰일 최적의 합성 용액을 찾기 위해 키토산과 질산은, 그리고 합성 시간을 변수로 두었다. 일반적으로 은 나노입자는 입자의 모양이나 크기에 따라 410~430 nm 영역에서 고유흡수밴드가 나타나는 것으로 알려져 있어 UV-Vis 스펙트럼에서 410~430 nm 부근에 생기는 밴드의 유무와 크기로 은 나노의 합성 유무와 양을 판단한다. 키토산의 농도에 따른 영향을 보기 위해 질산은 60 mM과 각각 다른 농도의 키토산을 오토클레이브에서 15초 동안 합성하였다.

자외선 분광 흡수 스펙트럼 결과로 키토산의 농도가 증가할수록 고유흡수밴드의 높이가 증가하였으며 2.0%의 키토산의 고유밴드 값은 2.0% 이하 농도의 키토산들과 비교하였을 때 고유밴드 값이 2배 정도 차이 났으며 많은 양의 은 나노가 합성되었음을 확인 할 수 있었다(도 2 참조). 오토클레이브 30초의 조건에서 2.0% 키토산과 질산은 농도별 합성 반응에 따른 자외선 분광 흡수 스펙트럼은 도 3에 나타낸 바와 같다. 질산은 용액과 합성하지 않은 2% 키토산의 그래프에서는 고유흡수밴드가 전혀 나타나지 않은 것에 비해 27 mM 이상의 질산은에서는 은 나노가 합성되었다고 판단되는 고유흡수밴드 값이 나왔으며 질산은 27, 60, 100 mM의 고유흡수밴드 값을 서로 비교하였을 때 큰 차이가 없었으며 특히 60 mM과 100 mM는 농도의 차이가 있음에도 불구하고 거의 같은 값을 나타내었다. 이는 기존 선행 연구에서 Dong wei 등이 말한 것과 같이 은의 전구체의 농도가 증가할수록 실제 합성된 은 나노의 양은 더 많으나 은 나노가 뭉치거나 집단을 이루면서 생기는 현상으로 보인다. 많은 양의 은 나노를 안정적으로 합성한다고 판단된 2 %(w/w)키토산과 60 mM 질산은을 오토클레이브 반응시간별 자외선 분광 흡수 스펙트럼을 비교해 보았다. 반응시간을 15초, 30, 60, 120초로 두었을 때 30초에서 은 나노 고유의 흡수 밴드값이 가장 높고 60초, 120초에서는 오히려 낮아지는 현상을 볼 수 있었다. 오토클레이브 반응을 시도한 Maragoni Ven. 등의 연구에 따르면 반응시간이 길어질수록 흡수밴드의 높이 또한 증가하였으나 본 실험에서는 30초 이상의 시간에서는 오히려 흡수밴드가 떨어지는 상반된 결과를 보였으며 이는 고온, 고압에서 합성된 키토산 내 은 나노입자의 밀도, 크기와 모양 등의 변화를 유도하는 추가적인 반응이 일어나는 것으로 판단되며 이에 대한 보다 심도 깊은 연구가 필요한 것으로 보인다.

도 6은 1%(w/w) 키토산과 30 mM 질산은 혼합액으로부터 생성된 은 나노 입자의 TEM 분석 사진이다. 구형 모양의 은 나노 입자가 키토산 내에 성공적으로 합성되었으며 합성된 은 나노입자의 크기는 20 nm 이하의 분포를 보이고 있음을 관찰할 수 있다. 즉, 도 6에서 보이는 구형의 점들이 은 나노를 나타내며 이를 통해 은 나노가 성공적으로 합성되었음을 확인할 수 있었다.

키토산과 질산은의 화학적 결합을 알기 위해 FT-IR을 측정하고 분석하였다. 도 7은 오토클레이브 30초 조건에서 2% 키토산과 반응한 질산은 27, 60, 100 mM의 합성필름의 스펙트럼을, 도 8은 오토클레이브 30초 조건에서 2% 키토산과 반응한 질산은 3, 9, 27, 60, 100 mM의 합성필름의 스펙트럼을 나타낸 것이다. 키토산-질산은 합성필름의 스펙트럼에서는 공통적으로 키토산의 고유 흡수 밴드가 나타났다. 키토산의 고유흡수 밴드는 2% 키토산 필름의 스펙트럼에서도 볼 수 있듯이 3,447, 2,881, 1600, 1570, 1422 cm^{-1} 로 NH_2 , $-\text{OH}$, $-\text{CH}_2$, CH_3 지방족 그룹, 아미노 그룹과 1차 알코올의 OH그룹을 나타낸다. 특히 스펙트럼에서 질산은 농도간의 큰 차이는 없어 보이나 키토산 필름과 비교했을 때 1600, 1400 cm^{-1} ~1500 cm^{-1} 부근이 확연히 다른 것을 볼 수 있다. 1600 cm^{-1} 부근과 1500 cm^{-1} 파장대는 아미노그룹의 파장을 나타내는 것으로 키토산-은 나노 합성 필름의 그래프는 아미노그룹과 OH그룹을 나타내는 부근 파장대의 흡수밴드가 키토산필름에 비해 현저하게 적으며 피크가 1650 cm^{-1} 로 이동된 것으로 보아 키토산의 아미노그룹과 OH그룹이 은 나노합성반응에 참여하고, 새로이 생성된 은 입자가 결합되어 있음을 알 수 있다. 이는 Dongwei 등이 보고한 은 나노합성과정과 유사한 결과로서 키토산 내 은나노의 녹색합성은 크게 은이온의 아미노기에 의한 흡수 및 흡수된 은 이온의 환원과정을 거치는 것으로 판단된다. 키토산의 아미노그룹이 은 이온을 흡수하고 흡수된 은이온이 인접한 OH그룹과 상호작용하면서 OH 작용기 그룹은 알데히드와 산으로 산화되고 은이온은 은나노입자로 환원되어 합성이 종결되는 것으로 예상된다.

(2) 표면 분석

[0058] 합성된 키토산-은 나노 필름의 보다 정확한 성분 및 농도 측정을 위해 EDS 분석을 수행하고 표1에 그 결과값을 나타내었다. 2%(w/w)의 키토산, 오토클레이브 30초 반응조건에서 얻어진 키토산-은나노 필름의 EDS 분석 결과 표면 은 나노입자의 농도는 반응에 참여한 질산은 용액의 농도에 따라 0.93~8.94 wt% 범위의 측정값을 보였으며 질산은의 농도가 증가할수록 생성된 표면 은 나노입자의 wt%값도 증가하는 경향을 보였다.

[0059] 질산은의 농도가 3 mM, 9 mM일 때는 은 나노의 고유과장대에서 흡수밴드가 보이지 않았으나 EDS분석결과 표면의 소량의 은 나노가 확인되었으며 2.174%(w/w)의 EDS값을 가진 질산은 9 mM은 자외선 분광 흡수 스펙트럼에서 흡수 밴드가 나타나지 않은 것에 비해 EDS 결과 값이 3.956%(w/w)인 질산은 27 mM은 흡수밴드가 나타난 것으로 보아 표면에 3(w/w%) 이상은 은이 있어야 자외선 분광 흡수 스펙트럼에서 반응하는 것으로 보이며 안정적인 항균력을 보이려면 질산은의 농도가 27 mM이상이 적합할 것으로 판단된다.

표 1

	ChT/AgNO ₃ 3	ChT/AgNO ₃ 9	ChT/AgNO ₃ 27	ChT/AgNO ₃ 60	ChT/AgNO ₃ 100
EDS (wt%)	0.933±0.347	2.174±0.416	3.956±0.629	7.65±0.880	8.942±0.573

[0061] (3) 키토산-은 나노 합성 용액 코팅

[0062] 항균제지를 만들기 위해 은 나노가 합성되었다고 판단된 오토클레이브 30초 조건에서 2% 키토산-은 나노 합성 용액을 마닐라 보드에 코팅하였다. 총 9장의 마닐라보드를 3장씩 같은 질산은 농도(27 mM, 60 mM, 100 mM)로 코팅하였으며 각각 16 μm의 로드(rod)로 5회, 10회, 15회 코팅하였다. 두께가 0.25 mm인 마닐라 보드를 사용하였는데 5회 코팅을 하고 난 보드는 평균 0.26 mm, 10회 코팅된 보드는 평균 0.27 mm, 15회 코팅된 보드는 평균 0.28 mm로 5회당 0.01 mm씩 코팅횟수에 비례하여 두께가 증가하였고 코팅이 되었음을 보여주었다. 도 8은 키토산-은 나노 합성 용액이 코팅된 마닐라 보드의 SEM (x 500) 사진과 표면의 은에 대한 EDS의 값이다.

[0063] SEM사진을 보면 두께의 결과 값과 마찬가지로 횟수가 증가할수록 펄프와 펄프사이 공간이 채워지고 빈 공간이 적게 나타나는 것을 볼 수 있으며 특히 15회의 사진은 펄프와 펄프의 구분이 안 갈 정도로 두껍게 코팅이 된 것을 확인하였으며 합성 용액과 보드 표면의 펄프들과의 결합이 잘 이루어진 것으로 보였다. 표면의 EDS값은 질산은의 농도가 증가할수록 또는 코팅횟수가 증가할수록 증가하는 경향을 보였지만 비례하지는 않았다. 100 mM 질산은 농도로 15회 코팅된 마닐라보드의 값이 7.14%로 가장 높았으나 같은 15회 코팅 된 60 mM 질산은 농도의 마닐라 보드와 0.2%의 차이로 농도가 증가한 것에 비해 큰 차이가 없었다.

[0064] (4) 항균평가

[0065] 1) 녹색합성법을 이용한 키토산-은나노 복합필름의 항균성 식품포장소재로서 응용가능성을 검토하기 위해 제조된 녹색합성 키토산-은나노필름의 항균성을 평가하였다. 도 11은 다양한 농도의 은 나노입자가 결합된 키토산-은나노 복합필름과 이들의 halo 항균정성 평가법에 의한 항균력 시험 결과이다. 은나노가 포함되지 않은 순수 키토산 필름을 대조군으로 설정하여 비교 평가하였으며 키토산필름의 경우 E-coli균에 대한 halo가 발견되지 않아 키토산 물질 자체의 항균성은 없었다. 키토산-은 나노 복합필름의 경우 포함된 은 나노의 농도 증가와 비례하여 제조된 필름 자체의 색상은 보다 진한 갈색을 띄었으며 이와 함께 필름 주위에 선명한 halo가 발견되어 합성된 은 나노가 E-coli균의 성장을 억제하며 항균력을 지니고 있음을 확인할 수 있었다.

[0066] 2) 키토산-은 나노 합성 용액이 코팅된 마닐라보드의 E-coli에 대한 항균평가를 시행한 결과는 다음과 같다. 대조군으로 코팅되지 않은 마닐라보드와 2% 키토산만 10회 코팅한 마닐라보드를 준비하였으며 2 cm x 2 cm로 준비한 마닐라보드 시편들을 E-coli와 24시간 동안 접촉 후 항균력을 확인하였다. 도 9는 항균력에 대한 결과 사진으로 대조군에서는 halo가 전혀 나타나지 않았으며 코팅횟수가 증가할수록 시편주위의 halo가 커지는 것을 보아 코팅된 마닐라보드가 E-coli에 대해 항균력을 지니고 있음을 확인할 수 있었다. 질산은 27 mM농도로 코팅된 종이는 횟수에 상관없이 3편의 시편에서 모두 halo가 나타나지 않은 것으로 보아 위의 EDS 결과 값과 비교하였을 때 표면에 3% 이상의 은이 있어야 충분한 항균력을 나타내는 것으로 예상된다. EDS값이 적어도 6% 이상인 시편들에서는 뚜렷한 halo가 나온 것을 보아 키토산-은 나노 합성 용액이 10회 이상 코팅되었을 때, 키토산-은

나노 합성 용액이 마닐라보드의 표면과 결합하여 골고루 코팅되었음과 표면 위의 은 나노가 항균기작을 하여 E-coli 균의 생장을 억제함으로 인해 항균력을 지니고 있음을 확인하였다.

(5) 결론

키토산 바이오폴리머를 활용한 은 나노입자의 효율적인 녹색합성을 수행하고 제조된 키토산-은 나노 합성용액을 마닐라보드에 코팅하여 이들의 항균성을 평가하였다. 효율적이고 경제적인 코팅을 위해서 키토산의 농도와 질산은 농도 그리고 반응시간을 변수로 하여 다양한 조건에서 실험을 수행하였고 키토산과 질산은의 농도가 증가할수록 합성되는 은 나노의 농도도 증가하는 것을 자외선 분광 흡수 스펙트럼을 통해 확인하였으며 코팅의 분산성과 다량의 은 나노 입자를 합성할 수 있는 조건으로 2 %(w/w)키토산과 오토클레이브 반응시간 30초 조건에서 은 나노 합성이 가장 안정적으로 확인되었다.

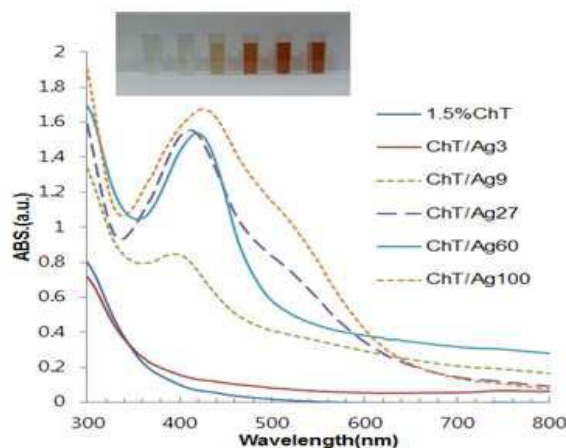
FT-IR 분석 결과를 통해 은 나노 합성과정에서 키토산의 활성아민기와 소량의 히드록시기가 은 나노 환원반응에 참여함으로써 키토산이 은 나노입자의 합성을 위한 환원제 및 안정제로 적합하다는 것을 확인할 수 있었다.

코팅된 마닐라보드의 SEM과 EDS분석을 통해 키토산-은 나노 합성용액이 마닐라보드에 고르게 코팅이 되었으며 표면에 은이 존재하는 것을 확인하였다.

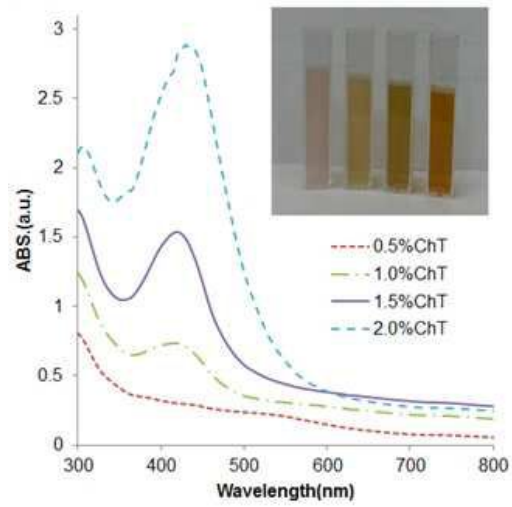
또한 표면에 은이 코팅된 마닐라보드에서 뚜렷한 항균력을 보임으로써 녹색합성법에 기인한 키토산-은 나노 코팅 제지가 새로운 형태의 친환경 소재로서 항균력을 요구하는 액티브포장에 적합함을 확인하였으며 향후 포장소재에 요구되는 수분차단성 및 물리화학적 특성 평가 등의 지속적인 연구를 통하여 식품, 의료, 화장품 포장 등의 나노 복합물질로서 폭넓은 적용이 기대된다.

도면

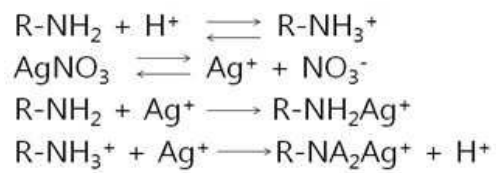
도면1



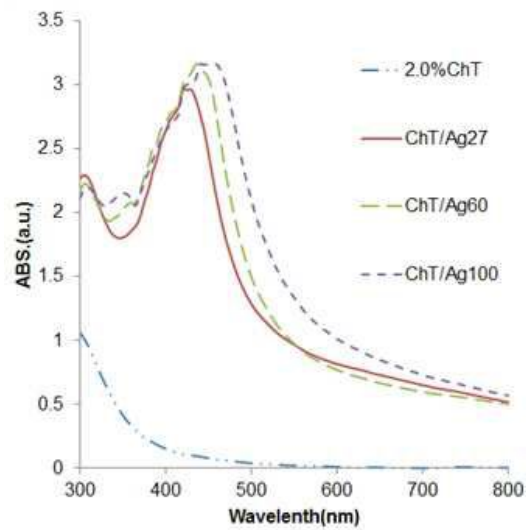
도면2



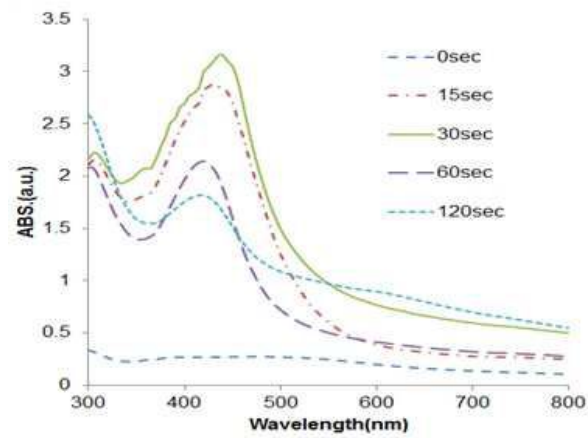
도면3



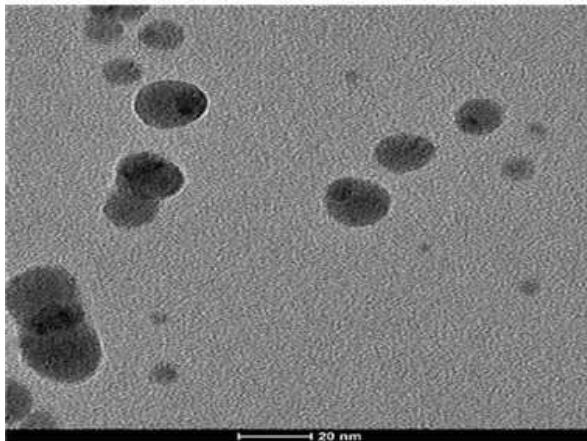
도면4



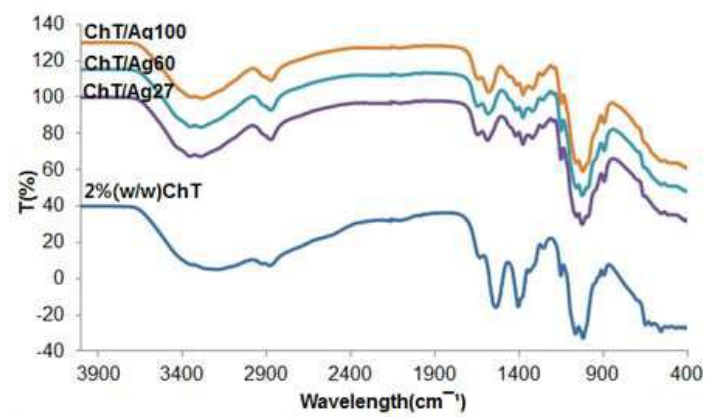
도면5



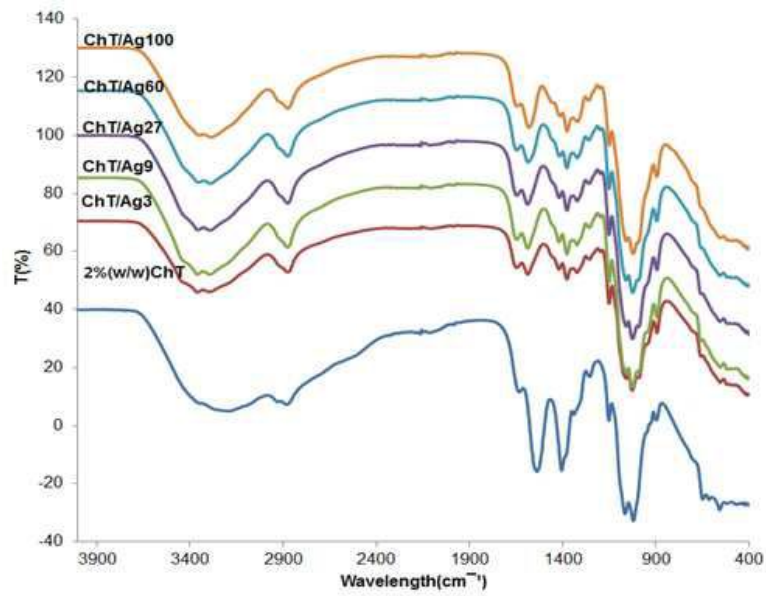
도면6



도면7



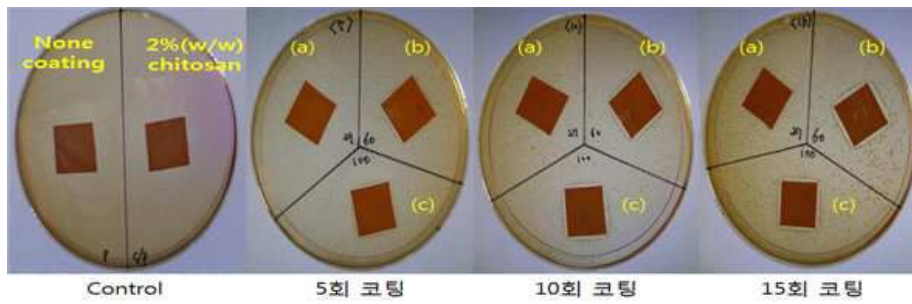
도면8



도면9

5회 코팅	A	B	C
	1.62±0.45wt%(EDS)	3.49±0.33wt%	4.13±0.45wt%
10회 코팅	A	B	C
	2.82±0.52wt%	6.31±0.86wt%	6.54±0.35wt%
15회 코팅	A	B	C
	3.14±0.03wt%	6.91±0.32wt%	7.14±0.94wt%

도면10



도면11

