(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0084614
(43) 공개일자 2024년06월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B29D 23/00 (2006.01) *A47G 21/18* (2006.01)
B29C 39/14 (2006.01) *B29C 48/09* (2019.01)
B29C 53/82 (2006.01) *B29C 71/02* (2006.01)
B29K 1/00 (2006.01) *B29K 105/00* (2006.01)
B29L 23/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B29D 23/00 (2013.01)
A47G 21/18 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0168585
(22) 출원일자 2022년12월06일
심사청구일자 2022년12월06일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)
(72) 발명자
김재환
인천광역시 남동구 에코중앙로 96, 902동 1301호 (논현동, 에코메트로 9블록 한화 꿈에그린아파트)
(74) 대리인
특허법인세신

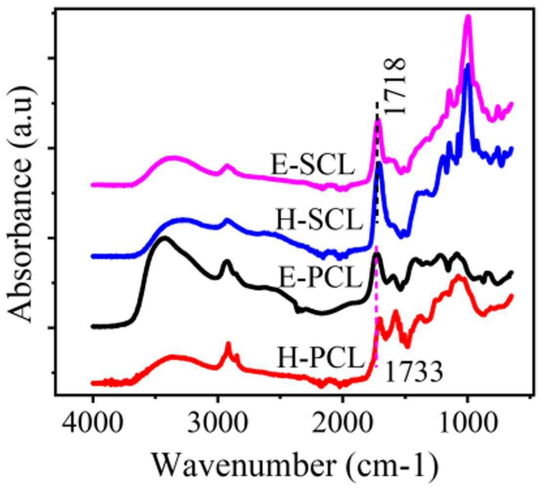
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 **리그닌 기반 바이오 고분자로 이루어진 친환경 빨대 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 리그닌 기반 친환경 고분자로 이루어지고 생분해되고 인체에 무해하며 기계적 성질이 우수한 친환경 빨대 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 리그닌과 폴리비닐알콜, 또는 리그닌과 전분을 혼합하고 가교제를 첨가한 혼합물을 이용한 친환경 빨대의 제조방법에 관한 것으로서, 특히 폴리비닐알콜-리그닌 또는 전분-리그닌 고분자는 친환경성을 가지면서 기계적 물성과 소수성이 우수하고 인체에 무해하다.

대 표 도 - 도2



(52) CPC특허분류
B29C 39/14 (2013.01)
B29C 48/09 (2021.08)
B29C 53/821 (2013.01)
B29C 71/02 (2013.01)
A47G 2400/10 (2013.01)
B29K 2001/00 (2019.01)
B29K 2003/00 (2019.01)
B29K 2029/04 (2019.01)
B29K 2105/0005 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711165971
과제번호 2015R1A3A2066301
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 창의적연구
연구과제명 나노셀룰로오스 기반 미래 복합재
기 여 율 1/1
과제수행기관명 인하대학교
연구기간 2022.03.01 ~ 2023.02.28

명 세 서

청구범위

청구항 1

전분 또는 폴리비닐알코올로 이루어진 친환경 고분자, 리그닌 및 가교제를 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계;

상기 혼합물을 빨대로 성형하는 단계; 및

상기 성형된 빨대를 160℃ 내지 200℃로 가열하여 에스테르화된 빨대를 제조하는 단계를 포함하는 리그닌 기반 친환경 빨대의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 가교제는 구연산 또는 말산인 것을 특징으로 하는 리그닌 기반 친환경 빨대의 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 친환경 고분자, 가교제 및 리그닌은 5~4:1~3:4~3의 중량비로 혼합되는 것을 특징으로 하는 리그닌 기반 친환경 빨대의 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 빨대로 성형하는 단계는 상기 혼합물을 캐스팅하여 필름을 만든 후 원형 맨드릴에 감아서 빨대를 성형하거나, 상기 혼합물을 압출 방법으로 성형하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 리그닌 기반 친환경 빨대 제조방법.

청구항 5

제1항에 따른 방법으로 제조되고, 인장강도가 150 MPa 이상, 굽힘강도가 30 MPa 이상, 탄성계수가 3 GPa 이상, 젖음인장강도가 40 MPa 이상이고, 소수성과 생분해성인 리그닌 기반 친환경 빨대.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 리그닌 기반 친환경 고분자로 이루어지고 생분해되고 인체에 무해하며 기계적 성질이 우수한 친환경 빨대 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 리그닌과 폴리비닐알콜, 또는 리그닌과 전분을 혼합하고 가교제를 첨가한 혼합물을 이용한 친환경 빨대의 제조방법에 관한 것으로서, 특히 폴리비닐알콜-리그닌 또는 전분-리그닌 고분자는 친환경성을 가지면서 기계적 물성과 소수성이 우수하고 인체에 무해하다.

배 경 기 술

[0002] 석유계 플라스틱은 가격이 싸고 강도가 좋고 견고하며 다양하게 사용할 수 있어 우리 생활에 필수적으로 쓰이는 재료이다. 그러나 에너지와 환경이 중요한 현시대에 석유계 고분자의 사용이 줄어들지 않는다면 환경 파괴가 심각해져서 인류세의 도래는 불가결하다. 석유계 고분자의 사용 중 플라스틱 빨대는 일회용으로 우리 일상생활에 밀접하게 사용되고 있다. 한번 사용되고 버려진 플라스틱 빨대 사용량의 증가는 다이옥신과 마이크로 플라스틱을 유발하며 환경부하를 증가시키어 바다와 식물 그리고 인류에게 부정적인 영향을 미친다. 플라스틱 공해의 해법은 사용을 줄이고 재사용하며 재활용하는 것인데 이러한 방법은 플라스틱이 자연에서 분해되는데 수 세기가 걸리어서 현재까지는 큰 진전이 없다. 플라스틱 공해는 지구상 모든 생명체에 심각한 영향을 미치고 현재의 폐기물 관리 방법으로는 이를 해결할 수 없으므로 플라스틱 빨대를 대체할 수 있는 경제적이면서 고성능의 바이오 기반 빨대가 필요하다.

[0003] 플라스틱 빨대를 대체할 수 있는 식물계 소재로서 종이 빨대가 있다. 종이 빨대는 지속가능한 재료이고 탄소저감의 효과가 있다. 그러나 종이 빨대는 음료에 닿았을 때 강도가 급격히 저하하여 형상이 무너져 사용자에게 불편함을 준다. 종이 빨대에 친수성을 막기 위해 소수성의 가교제나 왁스 코팅을 하는데 이는 가격과 제조 시간을

높이는 단점이 있다. 또 다른 플라스틱 대체 빨대로 금속 빨대는 제조 시 에너지 비용이 많이 들어 탄소배출의 부담이 있다. 일례로 스텐리스 강 빨대는 플라스틱 빨대보다 3.7배 이상의 탄소를 배출한다[Chang et al., J. Environ. Chem. Eng. 9, 105527, 2021]. 이러한 문제를 해결하는데 폴리락트산(polylactic acid, PLA)이 사용될 수 있는데 생분해성 플라스틱인 PLA는 가격이 높고 열적 성질이 약하며 식물계 재료와 달리 엄격한 생분해 조건을 만족해야 한다. 플라스틱 빨대의 사용이 크게 늘어남에 따라 바이오기반의 생분해성이 있고 마이크로플라스틱 문제가 없는 친환경 대체재로 만든 빨대가 시급히 필요하다.

[0004] 친환경 빨대 재료의 후보로서 전분, 폴리비닐알콜 (polyvinyl alcohol, PVA), 리그닌(lignin), 카르다놀(cardanol), 바닐린 (vanilin), 지방산 (fatty acid), 아이소소바이드 (isososbide), 타닌 (tannin), 식물성 오일 (plant oil) 등이 열경화성 또는 열가소성 재료로 사용되고 있다. 전분(starch)은 쉽게 구할 수 있고 경제적이며 무해하고 생적합성과 생분해성이 있고 마이크로플라스틱의 문제가 없어서 식품첨가제, 지력증강제, 패키징 등에 사용된다. 그러나 전분으로 빨대를 만드는 것은 친수성, 수중 강도저하 등의 문제가 있어서 적합하지 않다. 폴리비닐알코올은 전분을 대체할 수 있는 재료이나 기능성에서 제한이 있다. 전분이나 폴리비닐알코올로 만든 빨대는 사용 후 생분해되는 장점이 있으나 낮은 기계적 성질과 친수성, 내구성이 낮은 문제가 있다.

[0005] 리그닌은 셀룰로오스 다음으로 자연에서 많이 생산되는 친환경 고분자로서 지속가능한 자원, 생분해성, 낮은 가격 그리고 풍부성으로 인해 친환경 소재로 각광을 받고 있다. 나무의 세포벽과 인접 세포벽 사이에 리그닌이 주로 위치하고 있어서 세포벽들 사이를 충진하면서 헤미셀룰로오스와 함께 셀룰로오스 파이버를 결합시키는 역할을 한다. 페놀 고분자인 리그닌은 세 개의 다른 방향족 알콜 (aromatic alcohol) 단위를 갖는 화학구조를 이루는 복잡한 구조를 갖고 있다. 방향족 링의 강직성으로 인해 이를 사용한 열경화성 고분자는 열적, 기계적 성질이 향상된다. 하지만, 리그닌은 자유 수산기(free OH-group)를 갖고 있고 용해도가 낮으며 화학적으로 복잡한 구조를 갖고 있어서 열가소성 고분자로 만드는 것이 쉽지 않다.

[0006] 제지 및 펄프 공정의 부산물과 바이오 에탄올 공정에서 나오는 리그닌은 지속가능하고 안정적인 차세대 소재의 합성에 사용될 수 있는 재료이다. 그러나 리그닌의 복잡한 구조, 자유 수산기, 취성, 낮은 용해도는 활용도를 떨어뜨리고 단지 연료로 사용되곤 한다. 반면에 리그닌의 활성도를 증가시키는 개질은 지속가능하고 고강도, 마이크로플라스틱 문제가 없는 빨대를 만드는데 도움을 줄 수 있다. 리그닌을 가교화하는 데에는 폴리비닐알코올을 많이 사용하며 접합강도와 열적 안전성 그리고 기계적 강도를 증가시킨다. 이러한 리그닌-폴리비닐알코올 고분자는 열가소성, 열경화성, UV 차단, 항균성 재료로 사용된다.

[0007] 상기한 바와 같이, 지금까지 다양한 개질과 기능화를 통해 개발한 리그닌 천연고분자는 친환경 빨대에 쓰이기에는 아직 기계적 물성과 친수성, 수중안정성이 낮은 단점이 있다.

[0008] 이에 대한 선행 기술로서, 본 발명자는 PVA-리그닌 기반 레진(한국공개특허 제2022-0100299호)을 개발하여 천연섬유 강화 복합재에 응용하였다. 상기 선행 기술에 따르면, PVA-리그닌 레진은 친환경성은 우수하고 기계적 물성, 접착 강도, 열적 안정성, 소수성이 우수하다.

[0009] 또한, 한국등록특허 제10-2413540호는 옥수수전분을 이용하여 친환경 빨대를 제조하는 방법을 개시한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 상술한 바와 같은 선행 기술의 문제점을 해소하기 위하여, 본 발명은 경제적이고 친환경적이며 대량생산이 용이한 전분-리그닌 또는 폴리비닐알코올-리그닌 화합물에 천연 가교제를 섞고 이 혼합물로 빨대를 성형한 후 열을 가하여 에스테르 반응시켜 얻은 친환경 빨대 및 이의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0011] 상기한 본 발명의 에스테르화된 친환경 폴리비닐알코올-리그닌 또는 전분-리그닌으로 제조한 친환경 빨대는 높은 기계적 물성, 향상된 소수성, 수중안정성, 열적 안정성을 가지며 마이크로플라스틱의 문제가 없다.

과제의 해결 수단

[0012] 상기한 과제는, 전분 또는 폴리비닐알코올로 이루어진 친환경 고분자, 리그닌 및 가교제를 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계; 상기 혼합물을 빨대로 성형하는 단계; 및 상기 성형된 빨대를 160℃ 내지 200℃로 가열하여 에스테르화된 빨대를 제조하는 단계를 포함하는 리그닌 기반 친환경 빨대의 제조 방법에 의해 달성된다.

[0013] 바람직하게는, 상기 가교제는 구연산 또는 말산일 수 있다.

[0014] 또한 바람직하게는, 상기 친환경 고분자, 가교제 및 리그닌은 5~4:1~3:4~3의 중량비로 혼합될 수 있다.

[0015] 또한 바람직하게는, 상기 빨대로 성형하는 단계는 상기 혼합물을 캐스팅하여 필름을 만든 후 원형 맨드릴에 감아서 빨대를 성형하거나, 상기 혼합물을 압출 방법으로 성형하는 단계를 포함할 수 있다.

[0016] 또한 바람직하게는, 상기 빨대는 인장강도 150 MPa 이상, 굽힘강도가 30 MPa 이상, 탄성계수가 3 GPa 이상, 젖음인장강도가 40 MPa 이상이고, 소수성과 생분해성을 갖는다.

발명의 효과

[0017] 지금까지의 빨대는 플라스틱으로 제조되어 다이옥신과 마이크로 플라스틱 유발, 환경부하 증가, 자원 고갈, 탄소배출의 문제가 있고, 종이 빨대는 물을 쉽게 흡수하여 강도가 저하하는 문제가 있다. 이에, 본 발명은 플라스틱 빨대와 종이 빨대의 단점을 해소하고, 상술한 바와 같은 선행 기술의 문제점을 해소하기 위하여, 폴리비닐알콜-리그닌 또는 전분-리그닌 화합물에 구연산과 같은 가교제를 섞고 빨대를 성형한 후 열을 가하여 에스테르화함으로써 친환경 빨대의 기계적 물성, 열적 안정성, 소수성을 향상시키고 물흡수율을 낮추었다.

[0018] 이와 같이, 본 발명에서는 소수처리를 하지 않고 친환경 고분자로 빨대를 성형 후 온도를 가하여 에스테르화하므로 경제적이고 친환경적이며 대량생산이 용이한 방법이므로 더욱 다양한 분야에 사용될 것이다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1은 본 발명에 따른 리그닌 기반 친환경 빨대를 제조하는 방법이다.

도 2는 본 발명에서 제조된 폴리비닐알콜-리그닌 빨대(H-PCL), 전분-리그닌 빨대 (H-SCL), 180℃로 가열하여 에스테르화한 폴리비닐알콜-리그닌 빨대(E-PCL) 및 에스테르화한 전분-리그닌 빨대(E-SCL)의 FTIR 스펙트럼이다.

도 3은 본 발명의 실시예 1 및 2에 따라 제조된 폴리비닐알콜-리그닌 빨대(E-PCL) 및 전분-리그닌 빨대(E-SCL)의 굽힘강도를, 플라스틱 빨대(PP)와 가열 셀룰로오스-리그닌(baked cellulose lignin, BCL) 빨대 그리고 CNF(Cellulose Nanofiber) 빨대의 굽힘강도와 비교한 것이다.

도 4는 본 발명의 실시예 1 및 2에 따라 제조된 폴리비닐알콜-리그닌(E-PCL) 빨대및 전분-리그닌(E-SCL) 빨대의 물흡수율(weight gain(%))과 물접촉각(water contact angle(°))을 나타낸 것이다.

도 5는 본 발명의 실시예 1 및 2에 따라 제조된 폴리비닐알콜-리그닌 빨대(E-PCL) 및 전분-리그닌 빨대(E-SCL)의 열중량 분석 결과를 보이는 것이다.

도 6은 본 발명의 실시예 1 및 2에 따라 제조된 폴리비닐알콜-리그닌 빨대(E-PCL) 및 전분-리그닌 빨대(E-SCL)의 수중 안정성 결과를 보이는 것이다.

도 7은 본 발명의 실시예 1 및 2에 따라 제조된 폴리비닐알콜-리그닌 빨대(E-PCL) 및 전분-리그닌 빨대(E-SCL)의 생분해성 결과를 나타내는 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 본 발명에서 사용되는 모든 기술용어는, 달리 정의되지 않는 이상, 하기의 정의를 가지며 본 발명의 관련 분야에서 통상의 당업자가 일반적으로 이해하는 바와 같은 의미에 부합된다. 또한, 본 명세서에는 바람직한 방법이나 시료가 기재되나, 이와 유사하거나 동등한 것들도 본 발명의 범주에 포함된다.

[0021] 용어 "약"이라는 것은 참조 양, 수준, 값, 수, 빈도, 퍼센트, 치수, 크기, 양, 중량 또는 길이에 대해 30, 25, 20, 15, 10, 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2 또는 1% 정도로 변하는 양, 수준, 값, 수, 빈도, 퍼센트, 치수, 크기, 양, 중량 또는 길이를 의미한다.

[0022] 본 명세서를 통해, 문맥에서 달리 필요하지 않으면, "포함하다" 및 "포함하는"이란 말은 제시된 단계 또는 구성요소, 또는 단계 또는 구성요소들의 군을 포함하나, 임의의 다른 단계 또는 구성요소, 또는 단계 또는 구성요소들의 군이 배제되지는 않음을 내포하는 것으로 이해하여야 한다.

[0024] 본 발명은 친환경 폴리비닐알콜-구연산-리그닌 빨대 및 전분-구연산-리그닌 빨대의 제조 방법 및 상기 방법으로 제조된 리그닌 기반 친환경 빨대에 관한 것이다.

[0025] 도 1은 본 발명에 따른 친환경 빨대의 제조 방법을 도시한 것이다. 도 1을 보면, 상기 방법은 전분 또는 폴리비닐알콜로 이루어진 친환경 고분자, 리그닌 및 가교제를 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계(S11); 상기 혼합물을 빨대로 성형하는 단계(S12); 및 상기 성형된 빨대를 160℃ 내지 200℃로 가열하여 에스테르화된 빨대를 제조하는 단계(S13)를 포함한다.

[0026] 본 발명의 일 실시형태에 따르면, 본 발명은 아래 반응식 1에 나타낸 바와 같이, 전분과 리그닌을 혼합한 후 가교제인 구연산과 반응시켜서 수소화된 전분-리그닌(H-SCL)을 제조하는 단계; 상기 수소화된 전분-리그닌(H-SCL)을 빨대로 형성하는 단계 및 이를 가열하여 에스테르 반응시켜 얻어지는 에스테르화된 전분-리그닌(E-SCL) 빨대를 제조하는 단계를 포함한다.

[0027] [반응식 1]



[0028]

[0029] 상기 식에서, E-SCL은, 먼저 전분과 리그닌을 섞고 구연산과 같은 가교제를 섞어서 수소결합을 시킨 H-SCL을 만들고 온도를 160~200℃, 바람직하게는 180℃로 1 시간 ~ 12 시간 동안 가열하여 에스테르화시켜서 제조한다. 본 발명은 에스테르화에 어떤 촉매도 사용하지 않으므로 경제적이고 친환경적이며 대량생산이 용이한 제조 방법을 제공한다.

[0030] 상기 반응식 1에서 표시되는 친환경 가교제는 구연산(CA)이다. 본 발명의 일 실시형태에 따르면 상기 친환경 가교제는 구연산 또는 말산을 사용할 수 있다.

[0031] 본 발명의 또 다른 실시형태에 따르면, 본 발명은 폴리비닐알콜과 리그닌을 혼합한 후 가교제인 구연산과 반응시켜서 수소화된 폴리비닐알콜-리그닌(H-PCL)을 제조하는 단계; 상기 수소화된 폴리비닐알콜-리그닌(H-PCL)을 빨대로 형성하는 단계 및 이를 가열하여 에스테르 반응시켜 얻어지는 에스테르화된 폴리비닐알콜-리그닌(E-PCL) 빨대를 제조하는 단계를 포함한다.

[0032] 본 발명에서, 폴리비닐알코올과 리그닌을 섞어 수소결합시킨 혼합물을 'H-PCL'(hydrogen-bonded-polyvinyl alcohol-citric acid-lignin), 전분과 리그닌을 섞어 수소결합시킨 혼합물은 'H-SCL'(hydrogen-bonded-starch-citric acid-lignin)이라 명명한다.

[0033] 또한, 본 발명은 상기 H-PCL과 H-SCL을 캐스팅 방법으로 빨대 형상으로 성형하거나, 통상의 압출방법으로 빨대로 압출하고, 이를 가열하여 친환경 빨대를 제조하는 방법을 제공한다.

[0034] H-SCL과 H-PCL을 160℃ 내지 200℃로 가열하면 석유화학계 합성 플라스틱을 능가하는 강하고 수중안정성이 우수한 빨대를 제조할 수 있다. 이러한 제조방법은 합성 플라스틱과는 다르게 친환경적인 방법으로 빨대가 자연에서 분해되므로 지속가능한 생태계 사이클을 이룬다.

[0035] H-SCL 조성은 바람직하게는, 전분, 구연산 및 리그닌이 5:1:4 내지 5.2:0.8:4의 중량비로 혼합될 수 있다.

[0036] 또한 H-PCL 조성은 바람직하게는, 폴리비닐알콜, 구연산 및 리그닌이 4.5:2.5:3.0 내지 4.0:3.0:3.0의 중량비로 혼합될 수 있다.

[0037] 본 발명에 따라 제조된 친환경 빨대의 굽힘강도는 33 MPa 이상, 바람직하게는 45 MPa 이상, 더욱 바람직하게는 55 MPa 이상이고, 물젖음각이 100도 이상이고, 물흡수율(water up-take)이 25% 이하로서 소수성이다.

[0039] 이하, 실시예를 통해 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 이러한 실시예는 본 발명을 좀더 명확하게 이해하기 위하여 지시되는 것일 뿐, 본 발명의 범위를 제한하는 목적으로 제시하는 것은 아니며, 본 발명은 후술하는 청구

범위의 기술적 사상의 범위 내에서 정해질 것이다.

[0041] **실시예 1: E-SCL (전분-구연산-리그닌) 빨대**

[0042] 7 %(w/w)의 전분 용액과 7 %(w/w) 리그닌 용액, 7 %(w/w)의 구연산 용액을 각각 만들어서 초음파로 교반을 한다. 제조된 전분 용액, 구연산 용액 및 리그닌 용액을 5.1:0.9:4의 중량비로 섞는다. 이렇게 제조된 전분-CA-리그닌은 수소결합된 H-SCL 혼합물이라 명명한다.

[0043] 수소결합된 H-SCL 혼합물을 닥터블레이드로 유리판 위에 캐스팅하고 건조하여 유연한 필름을 만든 후 테프론 바에 감아서 빨대를 성형한다. 성형된 빨대는 진공오븐에 넣고 180℃에서 3 시간 동안 가열하여 에스테르화를 진행한다. 에스테르화된 전분-구연산-리그닌을 'E-SCL 빨대'라 명명한다.

[0045] **실시예 2: E-PCL (폴리비닐알콜-구연산-리그닌) 빨대**

[0046] 7 %(w/w)의 폴리비닐알콜 용액과 7 %(w/w) 리그닌 용액, 7 %(w/w)의 구연산 용액을 각각 만들어서 초음파로 교반을 한다. 제조된 폴리비닐알콜 용액과 구연산용액과 리그닌 용액을 4.55:2.45:3.0의 중량비로 섞는다. 이렇게 제조된 폴리비닐알콜-CA-리그닌은 수소결합된 H-PCL 혼합물이라 명명한다.

[0047] 수소결합된 H-PCL 혼합물을 닥터블레이드로 유리판 위에 캐스팅하고 건조하여 유연한 필름을 만든 후 테프론 바에 감아서 빨대를 성형한다. 성형된 빨대는 진공오븐에 넣고 180℃에서 3시간 동안 가열하여 에스테르화를 진행한다. 에스테르화된 폴리비닐알콜-구연산-리그닌을 'E-PCL 빨대'라 명명한다.

[0049] 실시예 1 및 2에서 제조된 E-SCL 빨대 및 E-PCL 빨대의 에스테르 결합을 확인하기 위하여 FTIR 분광을 측정하여 도 2에 나타냈다. 도 2는 E-SCL 및 E-PCL의 FTIR 분광그래프이다. 1710 cm^{-1} 피크는 카르보닐기의 인장모드와 수산기와 카르복실기의 수소결합을 나타낸다. E-SCL 및 E-PCL 모두에서 1710 cm^{-1} 피크가 열처리후 1718 cm^{-1} 및 1733 cm^{-1}의 높은 파동수로 이동한 것을 볼 수 있다. 이는 구연산의 가교제에 의해 전분과 리그닌 사이에 에스테르 결합이 형성된 것을 나타내고, 또한 구연산의 가교제에 의해 폴리비닐알콜과 리그닌 사이에 에스테르 결합이 형성된 것을 나타낸다.

[0050] 도 3은 E-SCL 빨대의 굽힘강도를 나타낸다. 빨대의 굽힘강도를 직접 측정하기란 빨대가 횡하중을 받으면 찌그러지므로 직접 측정하는 것이 쉽지 않다. 따라서 H-SCL과 E-SCL 필름의 인장강도를 통상적인 필름 인장시험 방법(ASTM D1938)에 따라서 측정하고, 다음의 수학식 1에 따라 구하였다.

수학식 1

[0051]
$$\sigma_{straw} = \frac{M.y}{I} = \frac{\frac{P*l}{4}*y}{\frac{\pi[(R)^4-(r)^4]}{4}}$$

[0052] 여기서 M는 최대 굽힘모멘트, y는 중심에서 빨대 바깥까지의 거리, I는 빨대 단면의 관성2차모멘트, P는 횡하중, l은 스팬 거리, R은 빨대의 바깥 반지름, r은 빨대의 안쪽 반지름이다.

[0053] 전분-구연산-리그닌 빨대(E-SCL)와 폴리비닐알콜-구연산-리그닌 빨대(E-PCL)의 기계적 성질을 기존의 폴리프로필렌 (PP) 그리고 baked 셀룰로오스-리그닌 (BCL) 빨대와 비교하면 표 1과 같다.

[0054] 본 발명의 E-SCL 빨대는 굽힘강도가 33.1 MPa로 PP 빨대보다 3.6배 우수하며 치틴(Ch-20A) 그리고 셀룰로오스-리그닌(CL), BCL 빨대보다 약 3배 우수하다. 뿐만 아니라 E-SCL 빨대는 탄성계수와 파단연신율은 적절한 값을 유지해 유연성이 확보됨을 알 수 있다. 빨대의 유연성은 사용자에게 매우 중요한 특성이다.

[0055] 또한, 본 발명의 E-PCL 빨대는 굽힘강도가 47.4 MPa로 PP 빨대보다 5배 우수하며 치틴(Ch-20A) 그리고 셀룰로오

스-리그닌(CL), BCL 빨대보다 약 5배 우수하다. 뿐만 아니라

표 1

[0056]

빨대		인장강도 (MPa)	파단연신율 (%)	탄성계수 (GPa)	굽힘강도 (MPa)	참고문헌
본 발명	E-SCL (실시예1)	158.8±6.5	7.3±0.2	3.3±0.2	33.1±1.1	-
	E-PCL (실시예2)	184.5±5.6	9.9±0.8	6.5±0.5	47.4±2.0	-
	PP	28.6±3.3	-	1.2±0.1	9.1±1.2	-
참고	Ch-20A	143.4±9.61	≤4.2	8.5±0.41	13.3±0.86	1
	CL	30.2	9	1.2	10.6±1.0	2
	BCL	75.2	4	2.8	9.85±0.3	2
	CH	59	2.4	2.3	7.3±1.0	3
	CNF	420.5±31.3	11.5	5	35.3±3.9	3

[0057] 1. Ch-20A (Chitin-based): Ronald et al., *Chem. Eng. J.*, 442, 136173, 2022.

[0058] 2. CL (Cellulose-Lignin), BCL (Baked cellulose-lignin): Wang et al., *Small*, 17, 2008011, 2021.

[0059] 3. CH (Cellulose Hybrid fibers), CNF (Cellulose Nanofiber): Wang et al., Adv. Funct. Mater. 30, 1910417, 2020.

[0061] 빨대는 음료와 접촉하므로 젖음강도가 매우 중요하다. 종이 빨대는 건조 상태에서는 적절한 강도를 가지나 물속에 들어가면 급격하게 강도가 떨어진다. 이를 검토하기 위해 E-SCL 빨대 및 E-PCL 빨대의 젖음 인장강도를 평가하였다. 표 2에 그 결과를 나타냈다.

[0062] E-SCL 빨대는 인장강도가 건조상태에서 158.8 MPa이며, 젖음 상태에서는 40.6 MPa로 떨어졌으나 이 값은 PP의 인장강도보다 높은 값으로 빨대로서 수중안정성이 있음을 나타낸다.

[0063] E-PCL 빨대는 인장강도가 184.5 MPa로 E-SCL 보다 높으며 PP보다 약 6.5배 높다. E-PCL 빨대의 탄성계수는 PP의 약 5배로 빨대로 충분한 강도와 탄성을 갖고 있다. 또한, E-PCL 빨대는 인장강도가 건조상태에서 184.5 MPa이며, 젖음 상태에서는 44.8 MPa로 떨어졌으나, 이 값은 PP의 인장강도보다 높은 값으로 빨대로서 수중안정성이 있음을 나타낸다.

표 2

[0064]

구분	σ_{Wet} (MPa)	ε_{break} (%)	E (GPa)	U_T (MJ/m^{-3})	참고문헌
E-SCL(실시예1)	40.6±1.1	7.3±0.2	3.3±0.2	6.3±0.4	-
E-PCL(실시예2)	44.8±2.0	9.9±0.8	6.5±0.5	12.2±1.1	-
CL	2.5	-	-	-	2
BCL	30.4	-	-	-	2
Cellulose	0.8	-	-	-	2
CH	14	11	-	-	3
Paper	1.4	-	-	-	3

[0065] 도 4a는 E-SCL 빨대와 E-PCL 빨대의 물흡수율(water-up-take)을 나타낸다. 빨대를 물속에 2시간, 24시간 담근 후 꺼내서 무게의 차이를 측정하였다. H-SCL 빨대는 100% 이상의 물흡수율을 보인 반면 E-SCL 빨대는 21%-24.4%의 물흡수율을 보였다. 이는 E-SCL 빨대가 수중안정성이 높음을 증명한다. 또한, H-PCL 빨대는 400% 이상의 물흡수율을 보인 반면 E-PCL 빨대는 19.4%-21%의 물흡수율을 보였다. 이는 E-PCL 빨대가 수중안정성이 높음을 증명한다.

[0066] 도 4b는 E-SCL 빨대와 E-PCL 빨대의 물 접촉각(Water Contact Angle, WCA)을 나타낸다. E-SCL 빨대에서 전분-

리그닌 혼합물(SL)과 폴리비닐알콜 리그닌 혼합물 (PL)은 48.3° , 29.5° 의 낮은 물접촉각을 보여 친수성이 있음을 나타낸 반면, H-SCL은 90° 이상, E-SCL은 100° 이상의 물접촉각을 보여 소수성이 있음을 보인다. 이러한 소수성은 빨대로 활용하는데 매우 유리한 특성이다. H-PCL 빨대는 70° 이상, E-PCL은 100° 이상의 물접촉각을 보여 소수성이 있음을 보인다. 이러한 소수성은 빨대로 활용하는데 매우 유리한 특성이다.

[0067] 도 5는 E-SCL 빨대와 E-PCL 빨대의 열중량분석 그래프를 나타낸다. E-SCL은 202.3℃에서 분해가 시작되며 288.3℃까지 견딤을 나타낸다. 이는 고분자 망의 C-O, C=O와 같은 그룹들이 분해되면서 형성되었던 에스테르 가교가 끊어졌기 때문이다. 310~550℃에서의 마지막 분해는 탄화에 의한 것이다. E-PCL은 189.1℃에서 분해가 시작되며 265.8℃까지 견딤을 나타낸다. 이는 고분자 망의 C-O, C=O와 같은 그룹들이 분해되면서 형성되었던 에스테르 가교가 끊어졌기 때문이다.

[0068] 도 6a는 E-PCL 빨대와 H-PCL 빨대의 수중안정성을 시험한 결과를 나타낸다. H-PCL 빨대는 물에 담근 후 팽윤되어 풀어진 모습을 나타내지만 E-PCL 빨대는 24시간동안 물에 담근 후에도 형상을 그대로 유지하여 음료 빨대로 사용할 수 있음을 보인다.

[0069] 도 6b는 E-SCL 빨대와 H-SCL 빨대를 물에 담근 후 모습을 나타낸다. H-SCL 빨대는 물에 담근 후 팽윤되어 휘어진 모습을 나타내지만 E-SCL 빨대는 24시간동안 물에 담근 후에도 형상을 그대로 유지하여 음료 빨대로 사용할 수 있음을 보인다.

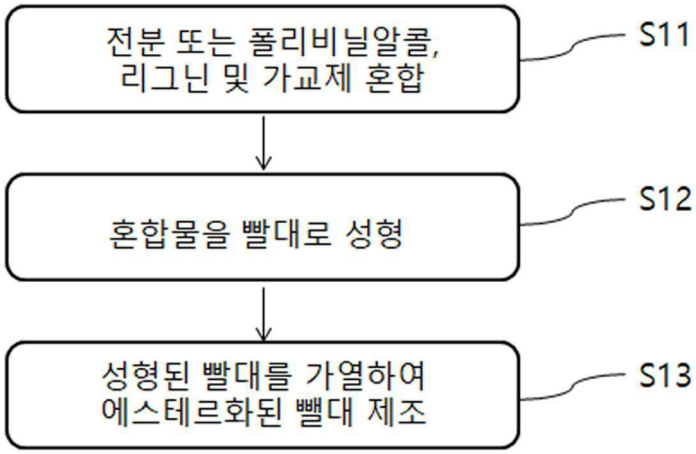
[0070] E-SCL 빨대와 E-PCL 빨대의 생분해성을 실험하기 위해 빨대를 나무와 흙 위에 2개월간 방치하며 모양을 관찰하였다. 도 7a 내지 7c는 나무에 방치한 E-SCL 빨대와 H-SCL 빨대가 시간이 지남에 따라 변화하는 형상을 PP 빨대와 비교한 결과이다. 시간이 지남에 따라 E-SCL 빨대는 형상이 허물어짐을 보이는 반면 PP 빨대는 생분해가 되지 않음을 나타낸다. 이로써 E-SCL 빨대는 수중안정성이 높고 생분해성이 있으며 기계적 강도도 빨대로 사용하기에 충분함을 나타낸다.

[0071] 또한, 도 7d 내지 도 7g는 흙 위에 방치한 E-PCL 빨대가 시간이 지남에 따라 변화하는 형상을 PP빨대와 비교한 결과이다. 시간이 지남에 따라 E-PCL 빨대는 형상이 분해됨을 보이는 반면, PP빨대는 전혀 분해가 되지 않음을 나타나낸다. 도 7a 내지 7c에 E-PCL 빨대와 E-SCL 빨대의 생분해성을 비교한 결과를 보면, E-SCL 빨대가 더 많이 생분해됨을 알 수 있다. 이는 전분은 천연재료로서 합성 바이오 고분자인 폴리비닐알콜보다 생분해성이 좋기 때문이다. 이로서 E-PCL 빨대도 수중안정성이 높고 생분해성이 있으며 기계적 강도도 빨대로 사용하기에 충분함을 나타낸다.

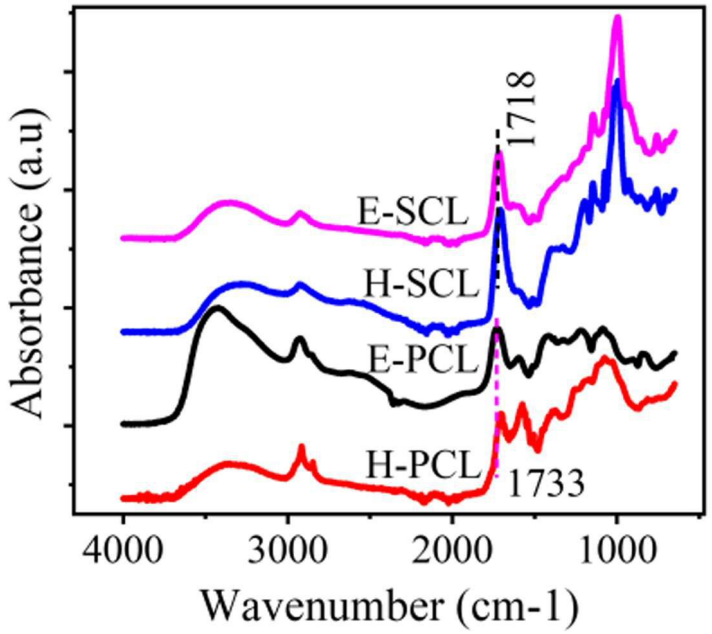
[0073] 이상 본 발명을 도시된 예를 중심으로 하여 설명하였으나 이는 예시에 지나지 아니하며 본 발명은 본 발명의 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 자명한 다양한 변형 및 균등한 기타의 실시 예를 수행할 수 있다는 사실을 이해하여야 한다.

도면

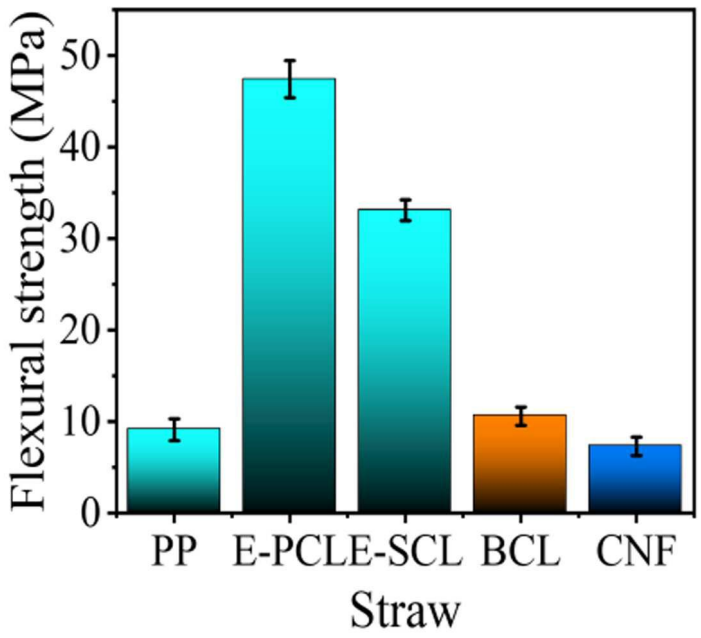
도면1


전분 또는 폴리비닐알콜,
리그닌 및 가교제 혼합
S11
혼합물을 빨대로 성형
S12
성형된 빨대를 가열하여
에스테르화된 빨대 제조
S13

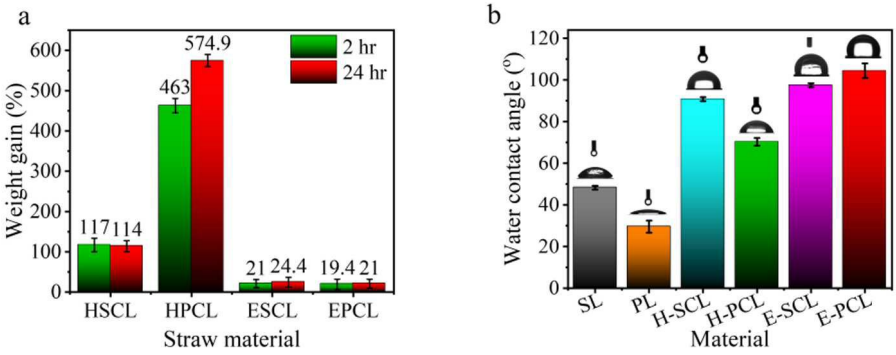
도면2


Absorbance (a.u)
1718
E-SCL
H-SCL
E-PCL
H-PCL
1733
4000
3000
2000
1000
Wavenumber (cm-1)

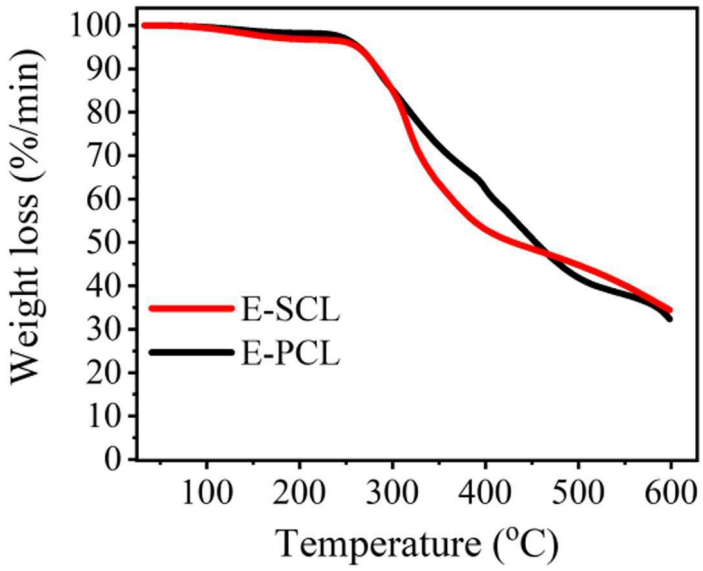
도면3


Flexural strength (MPa)
0
10
20
30
40
50
PP
E-PCL
E-SCL
BCL
CNF
Straw

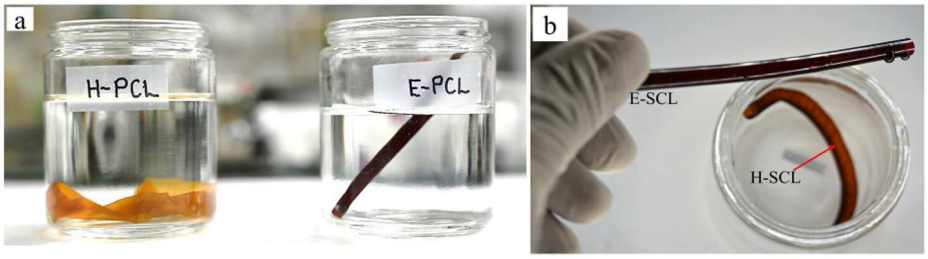
도면4


a
Weight gain (%)
0
100
200
300
400
500
600
117
114
463
574.9
21
24.4
19.4
21
2 hr
24 hr
HSCL
HPCL
ESCL
EPCL
Straw material
b
Water contact angle (°)
0
20
40
60
80
100
120
SL
PL
H-SCL
H-PCL
E-SCL
E-PCL
Material

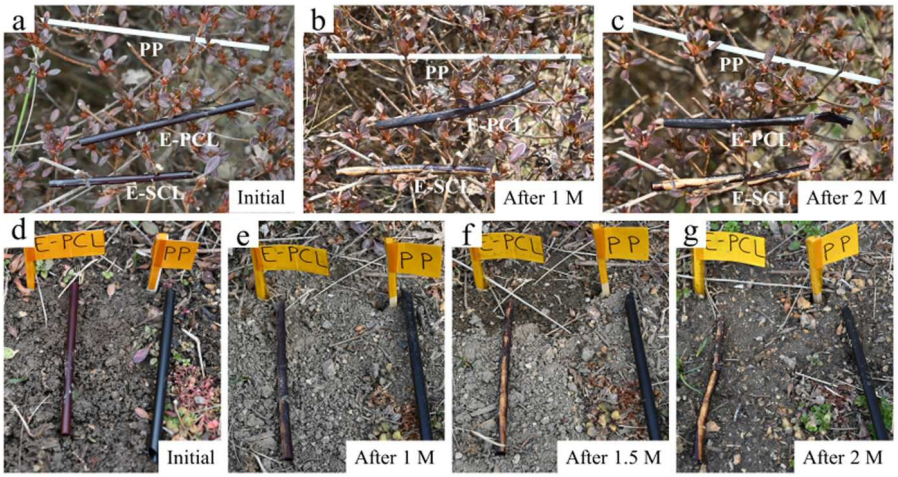
도면5


Weight loss (%/min)
Temperature (°C)
E-SCL
E-PCL

도면6


a
H-PCL
E-PCL
b
E-SCL
H-SCL

도면7


a
PP
E-PCL
E-SCL
Initial
b
PP
E-PCL
E-SCL
After 1 M
c
PP
E-PCL
E-SCL
After 2 M
d
E-PCL
PP
Initial
e
E-PCL
PP
After 1 M
f
E-PCL
PP
After 1.5 M
g
E-PCL
PP
After 2 M