(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0075539
(43) 공개일자 2024년05월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
D01F 1/09 (2006.01) *D01D 5/06* (2006.01)
(52) CPC특허분류
D01F 1/09 (2013.01)
D01D 5/06 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0157617
(22) 출원일자 2022년11월22일
심사청구일자 2022년11월22일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)
(72) 발명자
심봉섭
인천광역시 연수구 컨벤시아대로42번길 96 더샵 엑스포 6단지, 601동 603호
이승현
인천광역시 미추홀구 인주대로238번길 25(용현동) 201
(74) 대리인
특허법인 공간

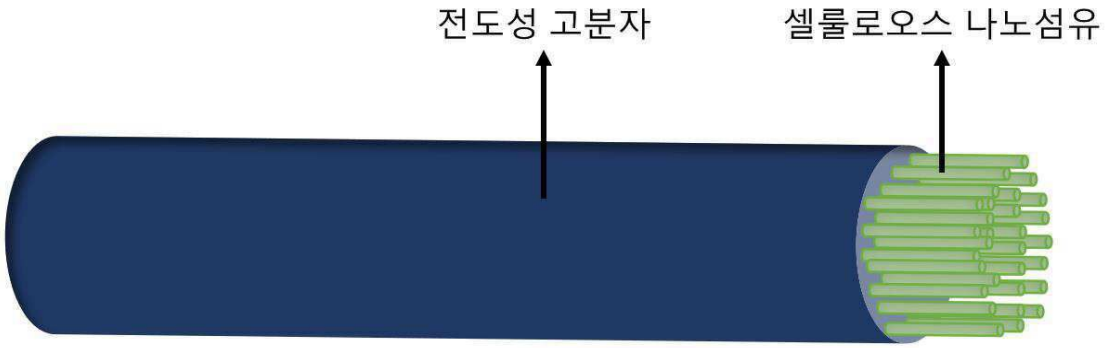
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 **고전도성 미세섬유의 제조방법 및 이에 따라 제조된 미세섬유**

(57) 요 약

본 발명은 고전도성 미세섬유의 제조방법에 관한 것으로서, 상세하게는 (a) 셀룰로오스 나노섬유와 전도성 고분자가 혼합된 혼합액을 제조하는 단계; 및 (b) 상기 혼합액을 습식 방사하여 미세섬유를 제조하는 단계;를 포함하여, 셀룰로오스 나노섬유 및 전도성 고분자를 미세섬유의 길이방향으로 정렬함으로써, 전도성 경로를 한 축으로 정렬하여 전기전도성은 물론이고 기계적 강도를 향상시키는 것을 특징으로 하는, 고전도성 미세섬유의 제조방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
D10B 2201/00 (2013.01)
D10B 2401/063 (2013.01)
D10B 2401/12 (2013.01)
D10B 2401/16 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

(a) 셀룰로오스 나노섬유와 전도성 고분자가 혼합된 혼합액을 제조하는 단계; 및

(b) 상기 혼합액을 습식 방사하여 미세섬유를 제조하는 단계;를 포함하고,

상기 (a) 단계에서 셀룰로오스 나노섬유와 전도성 고분자는 혼합액 100 wt% 중 20 wt%이하로 포함되며,

상기 셀룰로오스 나노섬유는 두께가 1 ~ 200 ㎚이고, 종횡비가 10 이상이며, 결정화도가 80 %이상인 것을 특징으로 하는, 고전도성 미세섬유의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 셀룰로오스 나노섬유는 상기 혼합액 중 셀룰로오스 나노섬유 및 전도성 고분자의 함량 20 wt% 이하 중 70 wt% 미만으로 포함되는 것을 특징으로 하는, 고전도성 미세섬유의 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 (b) 단계에서 습식 방사는 0.1 내지 500 ml/h의 속도로 이루어지는 것을 특징으로 하는, 고전도성 미세섬유의 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 (b) 단계에서 습식 방사시 셀룰로오스 나노섬유는 유체의 흐름 방향대로 정렬되고, 전도성 고분자의 결정구조는 상기 셀룰로오스 나노섬유의 표면을 따라 정렬되는 것을 특징으로 하는, 고전도성 미세섬유의 제조방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 선택되는 어느 항의 방법에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는, 고전도성 미세섬유.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 고전도성 미세섬유는 셀룰로오스 나노섬유 및 전도성 고분자가 미세섬유의 길이 방향대로 정렬되는 것을 특징으로 하는, 고전도성 미세섬유.

청구항 7

제 5 항에 있어서,

상기 고전도성 미세섬유는 셀룰로오스 나노섬유가 20 ~ 80 wt%로 포함되는 것을 특징으로 하는, 고전도성 미세섬유.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 고전도성 미세섬유의 제조방법에 관한 것으로서, 셀룰로오스 나노섬유를 전도성 고분자와 혼합하여 미세섬유를 제조하되, 습식방사 공정에 의해 상기 셀룰로오스 나노섬유를 자발적으로 정렬함은 물론이고, 이에 의해 전도성 고분자의 결정 구조 또한 동일한 방향으로 정렬하여, 전기 전도성 경로의 일 방향 정렬에 따라 전기 전도성 및 기계적 강도를 향상시킨다.

배 경 기 술

[0002] 셀룰로오스는 지구상에서 가장 풍부하게 존재하는 천연 고분자로 나무, 박테리아, 조류, 멍게 등에서 추출이 가능한 생분해성을 지닌 친환경 바이오 소재이다. 특히, 셀룰로오스 나노섬유는 기존의 셀룰로오스와는 다른 나노단위의 결정들이 가지는 특이한 성질 때문에 지금까지 다양한 분야에서 신물질로서 대두되어 왔다. 동시에 최근 미세플라스틱과 같은 석유계 고분자 물질로 인한 환경오염 문제가 두드러지며 친환경 소재로서의 셀룰로오스를 산업에 적용시키는 것은 높은 가치를 지니고 있으며, 앞으로의 다양한 응용기술발전에 있어서 친환경 물질의 사용은 필수적인 요소가 될 것이다.

[0003] 최근 나노 크기의 재료의 우수한 물리적 성질 때문에 나노 복합소재를 만들려는 관심이 세계적으로 크게 증가하고 있다. 대부분의 연구들은 나노 복합재료를 만들기 위한 강화재료로 탄소나노튜브와 같은 무기물질과 셀룰로오스 나노섬유와 같은 유기물질을 이용하고 있다. 셀룰로오스 나노섬유는 직경이 나노규모에 불과한 초극세 섬유로 그 활용 가능성이 무한하다. 셀룰로오스 나노섬유는 경량 소재이면서 강철보다 5배 이상 강하며, 유리의 1/50 수준의 선팽창계수와 높은 종횡비 등의 특성을 가지므로 의약용 포장재료, 리튬이온 전지용 분리막, 디스플레이, 태양전지, 전자종이 및 센서 등 여러 분야에 다양하게 사용될 수 있다.

[0004] 천연 셀룰로오스는 무정형 또는 결정 형태로 존재한다. 현재 상용화되고 있는 셀룰로오스 섬유는 대부분 인조 셀룰로오스이며, 레이온 (또는 비스코스)과 같은 제품과, TENCEL™의 이름으로 판매되는 라이어셀과 같은 고강도 섬유를 포함한다. 레이온과 같은 인조 셀룰로오스 섬유들을 제조하는 동안에, 상기 셀룰로오스는 먼저 무정형 셀룰로오스로 변화된 후 재결정되나, 천연 셀룰로오스 나노결정보다 기계적 강도가 약하다. 셀룰로오스 섬유들의 강도가 셀룰로오스 결정들의 존재 및 방향에 따라 달라지기 때문에, 인조 셀룰로오스보다 고농도의 결정화된 셀룰로오스를 갖는 천연 셀룰로오스를 그대로 사용하는 것이 바람직하다.

[0005] 셀룰로오스 나노섬유는 처리 방법에 따라 다양한 직경과 길이를 가지며, 직경과 길이에 따라, 수 내지 수백 nm의 직경 및 10 ~ 500 nm의 길이를 가진 셀룰로오스 나노결정 (cellulose nanocrystal, CNC)과 수 내지 수백 ㎛의 길이를 가진 셀룰로오스 나노섬유 (cellulose nanofiber, CNF)로 크게 구분된다. 또한, 원재료 및 처리 방법에 따라 셀룰로오스 나노섬유는 높은 결정도를 나타낼 수 있으며, 최대 90 %가 넘는 높은 결정도를 지닐 수 있다.

[0006] 셀룰로오스 나노섬유를 만드는 방법에는 물리적 처리와 화학적 처리 모두 이용될 수 있으며, 또한 셀룰로오스 나노섬유 표면에는 수산화기 (-OH)가 있어 황산, TEMPO (2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy), 카르복실산 할라이드 (carboxylic acid halides), 에폭사이드 (epoxides), 아이소시아네이트 (isocyanates), 클로로실레인 (chlorosilanes) 등으로 다양한 표면 개질이 가능하고, 치환된 표면 작용기에 따라 음 혹은 양의 전하를 가질 수 있다. 화학적 처리의 경우, 한 가지 물질이 나노 단위 입자로의 분산과 표면 개질에 모두 관여할 수 있으며, 대표적인 예시로 황산 처리가 있다.

[0007] 셀룰로오스 나노섬유가 현재 많이 쓰이는 석유계 상용 플라스틱의 대체제로서 주목받는 이유는 생산부터 폐기까지의 과정이 석유계 플라스틱에 비하여 친환경적이며, 이들이 가진 높은 기계적 강도, 높은 투명성, 기체 차단성, 생분해성의 특성을 지니기 때문이다. 상기 셀룰로오스 나노섬유는 단순 플라스틱의 대체뿐만 아니라 산업적인 측면에서 전자소재용 투명기판, 포장재, 고분자 강화필러의 응용분야로의 확대 등으로 다양한 산업적 연구들이 진행되고 있다.

[0008] 일 예로, 최근 셀룰로오스에 폴리아닐린 폴리피롤과 같은 전도성 고분자와 금속이나 금속 산화물 나노입자, 탄소나노튜브 및 그래핀과 같은 탄소계 물질 등의 전기 화학적 특성을 가지는 물질을 도입하여 전기 전도성이 향

상된 나노 복합체를 제조하고 있다.

[0009] 한국 등록특허 제10-0652065호(특허문헌 001)는 박테리아 셀룰로오스 전도성 필름의 제조방법에 관한 것으로서, 박테리아 셀룰로오스 막을 탄소나노튜브 분산 수용액에 침지시킨 후 증류수를 이용하여 음이온 계면활성제를 제거하는 단계에 의해 탄소나노튜브가 흡착이 된 박테리아 셀룰로오스 전도성 필름을 제조하고 있다. 그러나, 상기 특허문헌 0001의 경우 공정이 복잡하고 전기전도도 조절이 어렵다.

[0010] 또한, 한국 공개특허 제10-2021-0032185호(특허문헌 002)는 전기전도성 셀룰로오스 복합체 제조방법에 관한 것으로서, 전기전도성 단량체를 포함하는 침지 용액에 셀룰로오스를 침지한 후 방사선을 조사함으로써, 전기 전도성을 갖는 셀룰로오스 복합체를 제조함을 개시하고 있다. 그러나, 셀룰로오스 및 전기전도성 단량체를 자체적으로 정렬할 수 없어, 전기 전도성 향상에 한계가 있고, 방사선 조사 공정의 경우 공정의 복합하여 효율성이 저하된다.

[0011] 따라서, 본 발명자는 셀룰로오스 나노섬유를 필러로서 전도성 고분자에 포함하되, 새로운 공정에 의해 공정효율을 향상시키면서 기계적 물성 및 전기 전도도를 향상시키는 고전도성 미세섬유의 제조방법을 제시하고자 한다.

선행기술문헌

특허문헌

[0012] (특허문헌 0001) 한국 등록특허 제10-0652065호(등록일자: 2006.11.23.)

(특허문헌 0002) 한국 공개특허 제10-2021-0032185호(공개일자: 2021.03.24.)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 본 발명은 전도성 고분자를 고결정성 셀룰로오스 나노섬유와 혼합하여 습식방사함으로써, 간단한 공정에 의해 전기전도도 및 기계적 강도가 향상된 고전도성 미세섬유를 제조할 수 있음은 물론이고, 습식방사된 전도성 고분자에 생분해성을 부여하여 친환경적인 고전도성 미세섬유의 제조방법을 제공하는 것을 해결과제로 한다.

[0014] 또한, 본 발명은 상기 고전도성 미세섬유의 제조방법에 따라 제조된 높은 전기 전도성 및 향상된 기계적 강도를 갖는 미세섬유를 제공하는 것을 다른 해결과제로 한다.

과제의 해결 수단

[0015] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 일 측면으로, (a) 셀룰로오스 나노섬유와 전도성 고분자가 혼합된 혼합액을 제조하는 단계; 및 (b) 상기 혼합액을 습식 방사하여 미세섬유를 제조하는 단계;를 포함하고, 상기 (a) 단계에서 셀룰로오스 나노섬유와 전도성 고분자는 혼합액 100 wt% 중 20 wt%이하로 포함되며, 상기 셀룰로오스 나노섬유는 두께가 1 ~ 200 nm이고, 종횡비가 10 이상이며, 결정화도가 80 %이상인 것을 특징으로 하는, 고전도성 미세섬유의 제조방법을 제공한다.

[0016] 일 실시예로, 상기 셀룰로오스 나노섬유는 상기 혼합액 중 셀룰로오스 나노섬유 및 전도성 고분자의 함량 20 wt%이하 중 70 wt% 미만으로 포함되는 것을될 수 있다.

[0017] 일 실시예로, 상기 (b) 단계에서 습식 방사는 0.1 내지 500 ml/h의 속도로 이루어질 수 있다.

[0018] 일 실시예로, 상기 (b) 단계에서 습식 방사시 셀룰로오스 나노섬유는 유체의 흐름 방향대로 정렬되고, 전도성 고분자의 결정 구조는 상기 셀룰로오스 나노섬유의 표면을 따라 정렬될 수 있다.

[0019] 또한, 본 발명은, 상기 고전도성 미세섬유의 제조방법에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는, 고전도성 미세섬유를 제공한다.

[0020] 일 실시예로, 상기 고전도성 미세섬유는 셀룰로오스 나노섬유 및 전도성 고분자가 미세섬유의 길이 방향대로 정렬되며, 셀룰로오스 나노섬유가 20 ~ 80 wt%로 포함될 수 있다.

발명의 효과

[0021] 본 발명에 따르면, 고전도성 미세섬유를 저온에서 단순화된 공정에 의해 제조할 수 있어 공정효율을 향상시킬 수 있다.

[0022] 또한, 본 발명은 미세섬유 제조과정에서 셀룰로오스가 형성되는 미세섬유의 길이 방향대로 자발적으로 정렬됨에 따라 상기 정렬된 셀룰로오스에 의해 전도성 고분자의 결정구조 또한 섬유의 방향대로 형성되어 전도성 경로를 섬유의 방향으로 정렬시킬 수 있다.

[0023] 따라서, 본 발명에 따른 미세섬유는 전기적 전도성이 향상되어 정렬된 셀룰로오스 나노섬유를 포함하지 않은 경우에 비해 현저히 향상된 전기전도성과 기계적 강도 및 생분해성을 갖는다.

[0024]

도면의 간단한 설명

[0025] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 고전도성 미세섬유의 구조를 나타낸 모식도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따라 미세섬유를 광학현미경으로 분석하여 나타낸 것이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따라 미세섬유의 직경을 나타낸 그래프이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따라 미세섬유의 단면을 전자현미경으로 분석하여 나타낸 것이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따라 미세섬유내 셀룰로오스 나노섬유 함량에 따른 전기전도성을 나타낸 그래프이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따라 전도성 고분자만으로 제조된 미세섬유를 광학현미경으로 분석하여 나타낸 것이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따라 함량을 달리하여 전도성 고분자만으로 제조된 미세섬유의 직경을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 다른 식으로 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어들은 본 발명이 속하는 기술분야에서 숙련된 전문가에 의해서 통상적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가진다. 일반적으로, 본 명세서에서 사용된 명명법은 본 기술분야에서 잘 알려져 있고 통상적으로 사용되는 것이다.

[0027] 본 명세서 전체에서 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다. 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.

[0028] 본 발명은 일 측면으로, (a) 셀룰로오스 나노섬유와 전도성 고분자가 혼합된 혼합액을 제조하는 단계; 및 (b) 상기 혼합액을 습식 방사하여 미세섬유를 제조하는 단계;를 포함하고, 상기 (a) 단계에서 셀룰로오스 나노섬유와 전도성 고분자는 혼합액 100 wt% 중 20 wt%이하로 포함되며, 상기 셀룰로오스 나노섬유는 두께가 1 ~ 200 nm이고, 종횡비가 10 이상이며, 결정화도가 80 %이상인 것을 특징으로 하는, 고전도성 미세섬유의 제조방법을 제공한다.

[0029] 본 발명에 있어서, (a) 단계는 셀룰로오스 나노섬유와 전도성 고분자가 혼합된 혼합액을 제조하는 단계로서, 각각의 용매 상에 분산된 셀룰로오스 나노섬유 용액과 전도성 고분자 용액을 혼합하여 혼합액을 제조하며, 상기 혼합액 100 wt% 중 셀룰로오스 나노섬유 및 전도성 고분자는 20 wt% 이하로 포함된다. 상기 혼합액에 있어서, 셀룰로오스 나노섬유 및 전도성 고분자가 20 wt%를 초과하여 포함되는 경우, 높은 점도로 인하여 방사가 되지 않을 수 있다.

[0030] 구체적으로, 상기 (a) 단계에서 셀룰로오스 나노섬유는 수용액에 분산된 형태로서, 두께가 1 내지 200 nm이고, 종횡비가 10 이상이며, 결정화도가 80% 이상이다. 셀룰로오스 나노섬유의 두께, 종횡비 및 결정화도는 (b) 단계의 방사시 셀룰로오스의 정렬도에 영향을 준다. 즉, 셀룰로오스 나노섬유의 두께가 1 nm 미만인 경우 셀룰로오스의 기계적 및 화학적 안정성이 저하되어 전도성 고분자 내부에서 정렬된 필러로써 기능성을 부여하는 데에 문제가 있고, 200 nm를 초과하는 경우 비교적 낮은 비표면적에 의해서 전도성 고분자의 결정 구조를 효과적으로 정렬시키기 어렵다는 문제가 발생될 수 있으며, 종횡비가 10 미만인 경우 셀룰로오스 나노섬유가 미세섬유의 방향대로 정렬되는 효과가 저하되어, 나노 섬유가 아닌 나노입자 수준의 기능성을 제공할 수 있다는 문제가 있고

결정화도가 80% 미만인 경우 기계적 및 화학적 안정성이 저하되어 습식 방사 공정 중 나노필러의 손상을 유발할 우려가 있다.

[0031] 또한, 상기 셀룰로오스 나노섬유는 표면에 극성작용기 및 무극성작용기 중 적어도 어느 하나의 화학 작용기를 포함한다.

[0032] 이러한 본 발명의 셀룰로오스 나노섬유는 멍게 유래의 셀룰로오스 나노섬유일 수 있다.

[0033] 멍게는 셀룰로오스의 주성분인 포도당을 99 %이상의 고순도로 포함함에 따라 거의 순수한 Iβ 구조로 구성된다. 이는 목재 유래의 셀룰로오스가 포도당 외에 자일로스, 만노스 및 갈락토스와 같은 당을 포함하고 있어 70-80 % Iα 구조로 구성되는 것과 성분 및 구조에 차이가 있고, 이로 인해 기계적 강도에 있어서도 차이가 있다. 즉, 멍게 유래의 셀룰로오스는 목재 유래의 셀룰로오스에 비해 비교적 높은 강도를 가져 우수한 기계적 및 구조적 특성을 가지며, 더욱이 멍게 유래 셀룰로오스 나노섬유는 특이적으로 종횡비가 매우 높은 동시에 고결정성과 고직진성을 가져 습식방사시 형성되는 미세섬유의 길이 방향대로 자발적으로 정렬될 수 있다.

[0034] 또한, 상기 멍게 유래 셀룰로오스의 높은 결정성으로 물리적, 화학적 처리를 통해 높은 종횡비를 유지하는 상태에서 수분산될 수 있다.

[0035] 상기 셀룰로오스 나노섬유는 상기 혼합액 중 셀룰로오스 나노섬유 및 전도성 고분자의 함량 20 wt% 이하 중 70 wt% 미만으로 포함된다. 70 wt% 이상으로 포함될 경우, 전기 전도성을 제공하는 전도성 고분자 대비 절연체인 셀룰로오스 나노섬유의 비중이 과도하여 미세섬유의 전기전도성을 저하하는 문제가 있기 때문이며, 바람직하게는 5 내지 50 wt%로 포함된다.

[0036] 본 발명에 있어서, 상기 전도성 고분자는 일반적으로 고분자가 가지고 있는 공액 구조와 주쇄에 연결된 주요 반복단위의 형태, 그리고 곁가지에 위치하고 있는 사슬의 종류에 영향을 받아 전도도가 흐르는 상태로 조절된 전기적 저항이 낮은 고분자 또는 올리고분자로서, 고분자의 특성과 가공성을 가지고 있다. 일 예로, 폴리아세틸렌(polyacetylenes), 폴리피롤(polypyrrole), 폴리아닐린(polyaniline), 폴리사이오펜(polythiophene), 폴리파라페닐렌(polyparaphenylene), 폴리파라페닐렌비닐렌(polyparaphenylenevinylene), 폴리아진(polyazine), 폴리-p-페닐렌 설파이드(poly-p-phenylene sulfide), 폴리푸란(polyfurane), 폴리셀레노펜(polyselenophenes), PEDOT(Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)) 등이 있으며, 이에 제한되지 않으나, 상기 셀룰로오스 나노섬유 분산액과 혼합될 수 있어야 한다. 일 예로 폴리사이오펜 계열의 전도성 고분자인 PEDOT:PSS일 수 있다. PEDOT:PSS는 전도성 고분자인 PEDOT과 도펀드(dopant) 고분자인 PSS(polystyrene sulfonate)가 블렌딩된 상태로 존재하며, PSS는 소수성인 PEDOT을 물에 분산될 수 있도록 안정제 (stabilizer) 역할을 하여, PEDOT:PSS는 수용액에서 가공될 수 있어 상기 셀룰로오스 나노섬유와 혼합될 수 있고 상용화에 유리하다.

[0037] 이러한 전도성 고분자는 수용액에 분산된 형태로, 분산제를 포함하거나 포함하지 않은 상태일 수 있고, 상기 전도성 고분자는 p-type 도핑재료 또는 n-type 도핑재료를 포함하거나 포함하지 않을 수 있으며, 이때 도핑재료는 고분자, 올리고분자, 염, 나노입자, 이온성액체 중 적어도 하나 이상을 포함할 수 있으며, 도핑재료 자체가 동시에 분산제일 수 있다. 또한, 상기 전도성 고분자는 작용기가 화학적으로 개질되거나 개질되지 않을 수 있다.

[0038] 본 발명에 있어서, (b) 단계는 상기 혼합액을 습식 방사하여 미세섬유를 제조하는 단계로, 시린지 내부의 혼합액이 응고액으로 방사될 때 혼합액은 응고액에 방출됨과 동시에 수분이 제거되면서 미세섬유로 굳어지며, 이때, 혼합액 내부에 있는 셀룰로오스 나노섬유는 유체역학적 힘에 의해서 유체의 흐름 방향대로 정렬되고, 전도성 고분자의 결정 구조는 상기 셀룰로오스 나노섬유 주변으로 얇게 형성되어, 전도성 고분자의 결정구조(방향)가 변화된다.

[0039] 따라서, 상기 습식 방사 공정에 의해 셀룰로오스 나노섬유 및 전도성 고분자는 형성되는 미세섬유의 길이방향대로 정렬되게 되어 전기 전도도를 향상시킬 수 있으며, 상기 습식 방사 공정 조건에 따라 미세섬유의 두께, 전기 전도도, 기계적 강도 등을 조절할 수 있다.

[0040] 구체적으로, (b) 단계의 습식 방사는 혼합액을 내경이 0.2 내지 2 ㎜인 하나의 니들(주사바늘)로 0.1 내지 50 ml/h의 속도로 습식 방사한다. 0.1 내지 50 ml/h의 방사 속도범위를 벗어날 경우, 미세섬유가 형성되지 않거나 불균일한 형태로 형성된다. 또한, 니들의 내경이 0.2 내지 2 ㎜ 범위를 벗어나는 경우 니들의 막힘 현상으로 연속적인 습식 방사가 불가하거나, 과도한 방출에 의하여 섬유형태로 제조되지 않는 문제가 있을 수 있다.

[0041] 또한, 상기 니들의 규격과 방사속도를 조절함으로써, 형성되는 미세섬유의 두께를 조절할 수 있다.

[0042] 상기 혼합액 습식 방사 시 응고욕(coagulating bath)의 응고액으로는 황산, 아세톤, 에탄올, 프로판올, 염을 포

함한 수용액, 이들의 혼합액 등이 있고, 혼합액의 내부 용매를 효과적으로 제거하여 고체상태 미세섬유로 응집되도록 하는 이상 이에 제한되지 않으며, 상기 응고액의 순도는 50 내지 99.999% 이내이고, 상기 염을 포함한 수용액은 1가, 2가, 3가 양이온 및 음이온 중 적어도 하나를 포함하는 수용액이다.

[0043] 본 발명은 상기 습식방사 후, 건조단계를 더 포함할 수 있다. 이는 습식방사에 의해 제조된 미세섬유에 잔류하는 용매를 제거하여 완전한 고체 상태로 제조하기 위한 것으로서, 건조 방법에 제한되지 않으나 바람직하게는 자연 건조, 동결 건조, 가열 건조, 감압 건조, 상압 건조, 초임계 건조 중 선택되는 어느 하나 이상일 수 있으며, 건조 온도는 미세섬유에 잔류하는 용매의 정도, 응고액의 종류, 전도성 고분자의 종류 등에 따라 조절될 수 있고, 일 예로, -200 내지 200 ℃일 수 있다.

[0044] 또한, 후처리 단계로서, 열처리, 화학처리, 기계적처리, 전자기파처리 중 적어도 하나 이상을 더 포함할 수 있다. 이는 미세섬유의 결정도의 변화를 주거나 전기전도성을 조절하고, 기계적 강도에 변화를 줄 수 있다.

[0045] 이러한 (b) 단계의 습식방사에 의해 미세섬유가 제조되며, 상기 미세섬유에 포함된 셀룰로오스 나노섬유는 습식방사 조건에 따라 셀룰로오스 나노섬유와 전도성 고분자의 비율이 조절되어 셀룰로오스의 비중이 최대 99.9 wt%까지 상승될 수 있다. 이는 혼합액이 응고액에 방출되어 응고되는 과정에서, 전도성 고분자 중 일부 또는 전도성 고분자와 혼합된 도핑재료의 일부가 탈락되는 현상 때문이다.

[0046] 그러나, 형성된 미세섬유에 셀룰로오스 나노섬유가 20 내지 80 wt% 함량으로 조절되어 포함됨으로써, 미세섬유의 전기 전도도를 현저히 증가시킬 수 있다. 이는, 미세섬유내에 셀룰로오스 나노섬유가 20 내지 80 wt% 함량으로 포함될 때, 복합재 미세섬유에서 셀룰로오스 나노섬유의 비율이 높아짐에 따라 전도성 고분자의 두께가 상대적으로 얇아지고, 응고액에서 고전도성 고분자가 고체형태로 굳어지는 과정에서 결정 구조가 셀룰로오스 나노섬유 주변으로 얇게 형성됨에 따라 전도성 경로가 나노단위에서 특정되기 때문이다. 즉, 셀룰로오스 나노섬유는 절연체임에도 불구하고, 본 발명에 의해 셀룰로오스 나노섬유를 전도성 고분자와의 혼합액으로 습식방사할 때, 전도성 고분자의 결정구조는 1차원 구조를 가지는 셀룰로오스 나노섬유와 밀접한 접촉을 이루며, 상기 셀룰로오스 나노섬유의 표면을 따라서 정렬되어 굳어지기 때문에, 미세섬유내에 셀룰로오스 나노섬유가 20 내지 80 wt% 함량으로 포함될 때, 미세섬유의 전기 전도도를 현저히 증가시킬 수 있다.

[0047] 반면, 셀룰로오스 나노섬유가 80 wt%를 초과할 경우에는 섬유의 끊어짐이 발생되어 미세섬유 형성에 어려움이 있다.

[0048] 다른 일 측면으로, 상기 제조방법에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는, 고전도성 미세섬유가 제공된다.

[0049] 상기 미세섬유는 두께가 5 내지 500 ㎛이고, 셀룰로오스 나노섬유를 20 내지 80 wt%로 포함하며, 미세섬유의 길이방향으로 셀룰로오스 나노섬유 및 고전도성 고분자가 정렬되어 있어 우수한 전기전도성과 함께 기계적 물성이 향상된다.

[0050] 이하, 본 발명의 보다 구체적인 설명을 위하여 실시예를 들어 설명한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명의 바람직한 실시예일 뿐 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0051] **<실시예>**

[0052] **1. 고전도성 미세섬유 제조**

[0053] **<실시예 1>**

[0054] 고결정성 셀룰로오스 나노섬유와 전도성 고분자인 PEDOT:PSS를 이용하여 하기 공정에 따라 고전도성 미세섬유를 제조하였다.

[0055] 멍게에서 추출된 1.5 wt% 농도의 고결정성 셀룰로오스 나노섬유 수용액(셀룰로오스 나노섬유는 두께가 1~200 nm, 종횡비가 10이상, 결정화도가 80% 이상)과 수분산된 1.5 wt% PEDOT:PSS 용액을 1:1의 비율로 혼합하여, 혼합액에 셀룰로오스 나노섬유 및 전도성 고분자의 합이 혼합액 전체에 1.5wt%로 포함되도록 하였으며, 나노 물질의 효과적인 분산을 위해서 초음파 분산을 2시간 실시하였다. 5 ml 시린지에 23G 규격의 니들을 연결하고, 혼합액 3 ml를 로딩하였다. 98% 순도의 황산 200 ml를 유리수조에 넣고 유리 수조는 회전판 위에 올려두었다. 시린지 니들의 끝 부분을 황산에 잠기도록 위치하고, 회전판을 일정한 속도로 회전시켰다. 혼합액을 0.1 ml / min의 속도로 방출시키고, 방사된 섬유를 얻어 증류수에 30분간 담궈 세척하였다. 세척된 섬유를 얻어 섭씨 50 ℃의 오븐에서 건조시켰다.

[0056] 이에 따라 미세섬유 내에 셀룰로오스 나노섬유가 80wt%로 포함된 미세섬유를 제조하였다.

[0057] **<실시예 2>**

[0058] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 미세섬유를 제조하되, 제조된 미세섬유는 셀룰로오스 나노섬유를 20 wt%로 포함하였다.

[0059] **<실시예 3>**

[0060] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 미세섬유를 제조하되, 제조된 미세섬유는 셀룰로오스 나노섬유를 40 wt%로 포함하였다.

[0061] **<실시예 4>**

[0062] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 미세섬유를 제조하되, 제조된 미세섬유는 셀룰로오스 나노섬유를 60 wt%로 포함하였다.

[0063] **<비교예 1>**

[0064] 1.5 wt%의 PEDOT:PSS 수용액만을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 미세섬유를 제조하였다.

[0065] **<비교예 2>**

[0066] 셀룰로오스 나노섬유의 두께가 1 ~ 200 nm이고, 종횡비가 10 이상이며, 결정화도가 70 %미만인 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 미세섬유를 제조하였다.

[0067] **<비교예 3>**

[0068] 셀룰로오스 나노결정의 두께가 1 ~ 20 nm이고, 종횡비가 10 미만이며, 결정화도가 80 %이상인 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 미세섬유를 제조하였다.

[0069] **<비교예 4>**

[0070] 0.4 wt%의 PEDOT:PSS 수용액만을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 미세섬유를 제조하였다.

[0071] **<비교예 5>**

[0072] 1.3 wt%의 PEDOT:PSS 수용액만을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 미세섬유를 제조하였다.

[0073] **<비교예 6>**

[0074] 3.0 wt%의 PEDOT:PSS 수용액만을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 미세섬유를 제조하였다.

[0075] **<비교예 7>**

[0076] 4.0 wt%의 PEDOT:PSS 수용액만을 사용하여 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 미세섬유를 제조하였다.

[0077] **<비교예 8>**

[0078] 셀룰로오스 나노섬유 수용액(멍게에서 추출된 1.5 wt% 농도의 고결정성 셀룰로오스 나노섬유 수용액)만을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 미세섬유 제조를 실시하였다.

[0079] 그러나, 전도성 고분자(PEDOT:PSS)를 포함하지 않은 순수 셀룰로오스 용액만으로는 미세섬유 형태로 제조할 수 없었다. 이는 98% 순도의 황산 용액에 셀룰로오스 나노섬유가 직접 노출되었을 때 가수분해에 의해 셀룰로오스 나노섬유가 분해되기 때문이다.

[0080] **2. 분석**

[0081] **(1) 광학현미경 분석**

[0082] 도 2는 상기 제조된 미세섬유(실시예 1, 비교예 1 및 비교예2)를 광학현미경으로 분석하여 나타낸 것이고, 도 3은 도 2로부터 측정된 미세섬유의 직경을 그래프로 나타낸 것이다.

[0083] 도 2 및 도 3에서, 실시예 1 및 비교예 1의 미세섬유 모두는 매끈한 표면을 갖는 것으로 나타났다. 그러나, 셀

룰로오스 나노섬유를 포함한 실시예 1의 미세섬유의 직경은 8 ~ 20 ㎛로, 셀룰로오스 나노섬유를 포함하지 않는 비교예 1의 미세섬유 직경 50 내지 150 ㎛ 보다 수 배 얇은 것으로 나타났다.

[0084] 한편, 비교예 2의 경우 미세섬유 직경이 일정하지 않고, 표면이 매끈하지 않은 것으로 나타났다.

[0085] **(2) 전자현미경 분석**

[0086] 도 4는 상기 제조된 미세섬유(실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2)의 단면을 전자현미경으로 분석하여 나타낸 것이다.

[0087] 도 4로부터, 실시예 1의 경우(도 4(a)) 셀룰로오스 나노섬유가 미세섬유의 길이방향으로 일정하게 정렬되는 것을 확인할 수 있는 반면, 비교예 1(도 4(b)) 및 비교예 2(도 4(c))는 불규칙한 형태의 표면을 갖는 것으로 나타났다.

[0088] **(3) 전기 전도성 분석**

[0089] 도 5는 상기 제조된 실시예 1 ~ 4와 비교예 1의 미세섬유에 대하여, 미세섬유에 포함된 셀룰로오스 함량에 따른 미세섬유의 전기 전도도를 측정하여 나타낸 그래프이다.

[0090] 전기 전도성은 측정된 비저항을 비전도도로 환산하여 계산하는 방법, 건조상태에서의 고주파 임피던스 값을 전도도로 환산하는 방법에 따라 4-전극 접촉 저항 측정법 및 2-전극 접촉 저항 측정법을 통해 측정하였다.

[0091] 그 결과, 측정 방법에 따른 유의미한 차이는 나타나지 않았으나, 미세섬유에 따른 전기전도성에는 차이가 나타났다. 미세섬유에 셀룰로오스 나노섬유가 포함된 실시예 1의 전기전도성은 800 내지 1100 S/cm인 반면, 미세섬유가 전도성 고분자만으로 이루어진 비교예 1의 전기전도성은 50 내지 200 S/cm로 현저히 낮게 나타났다.

[0092] 또한, 미세섬유에 포함된 셀룰로오스의 양이 20 ~ 80wt%로 증가됨에 따라 미세섬유의 전기 전도도가 증가하였다. 이는 복합재 미세섬유에서 셀룰로오스 나노섬유의 비율이 높아짐에 따라서 PEDOT:PSS의 두께가 상대적으로 얇아지고, 황산 조건에서 PEDOT:PSS가 고체형태로 굳어지는 과정에서 결정 구조가 셀룰로오스 나노섬유 주변으로 얇게 형성됨으로써 전도성 경로가 나노 단위에서 특정되기 때문이다.

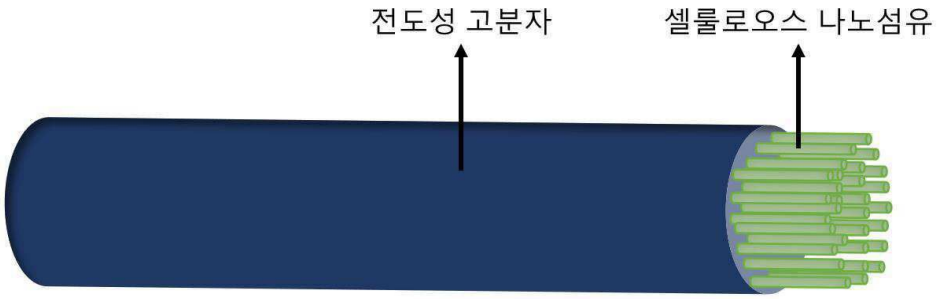
[0093] **(4) 전도성 고분자 농도에 따른 미세섬유의 직경**

[0094] 도 6은 전도성 고분자만을 사용하여 제조한 미세섬유(비교예 4 내지 7)에 있어서, 전도성 고분자의 농도에 따른 미세섬유의 직경을 광학현미경으로 분석하여 나타낸 것이고, 도 7은 도 6으로부터 측정된 미세섬유의 직경을 그래프로 나타낸 것이다.

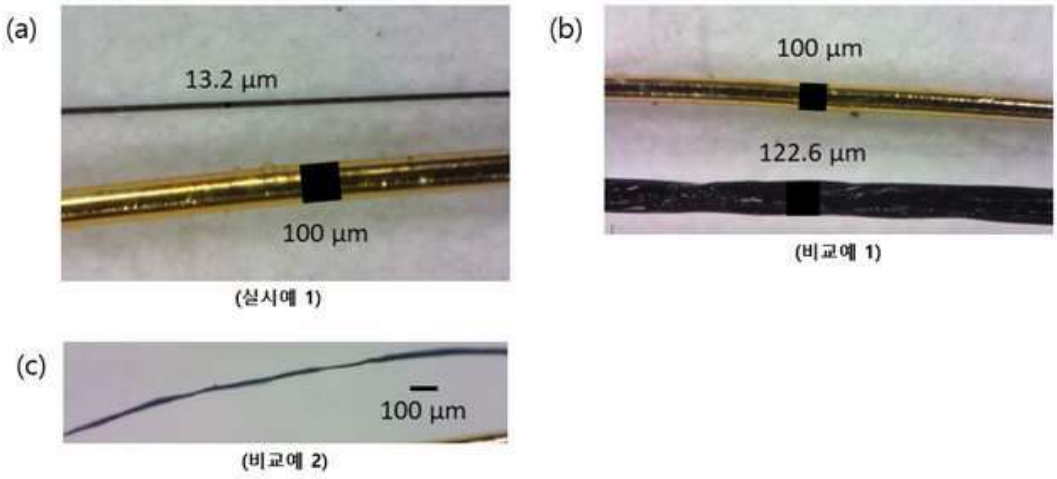
[0095] 도 6 및 도 7에서, 0.4, 1.3, 3 내지 4 wt% 농도의 PEDOT:PSS를 같은 조건에서 습식방사하여 제조한 미세섬유는 평균 두께가 각각 19.5, 30.0, 47.1 ㎛로 PEDOT:PSS 용액의 농도가 높을수록 미세섬유의 직경이 두꺼워지는 것으로 나타났다.

도면

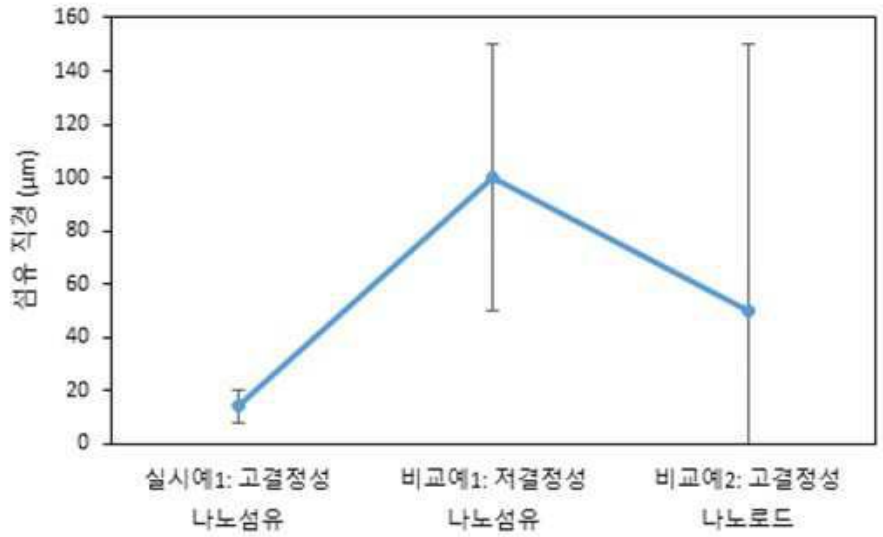
도면1



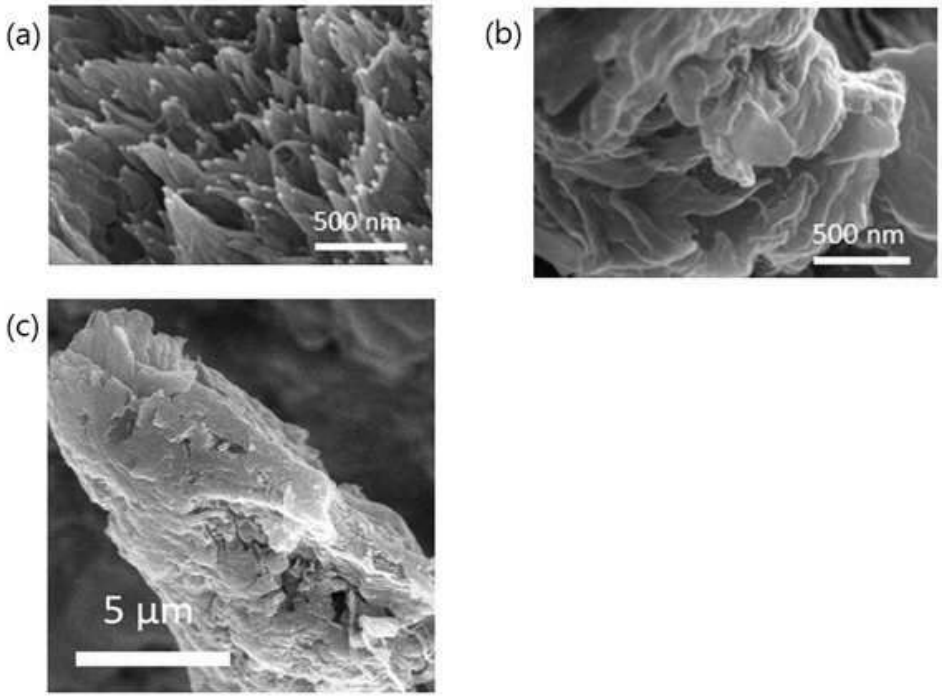
도면2


(a)
13.2 μm
100 μm
(실시예 1)
(b)
100 μm
122.6 μm
(비교예 1)
(c)
100 μm
(비교예 2)

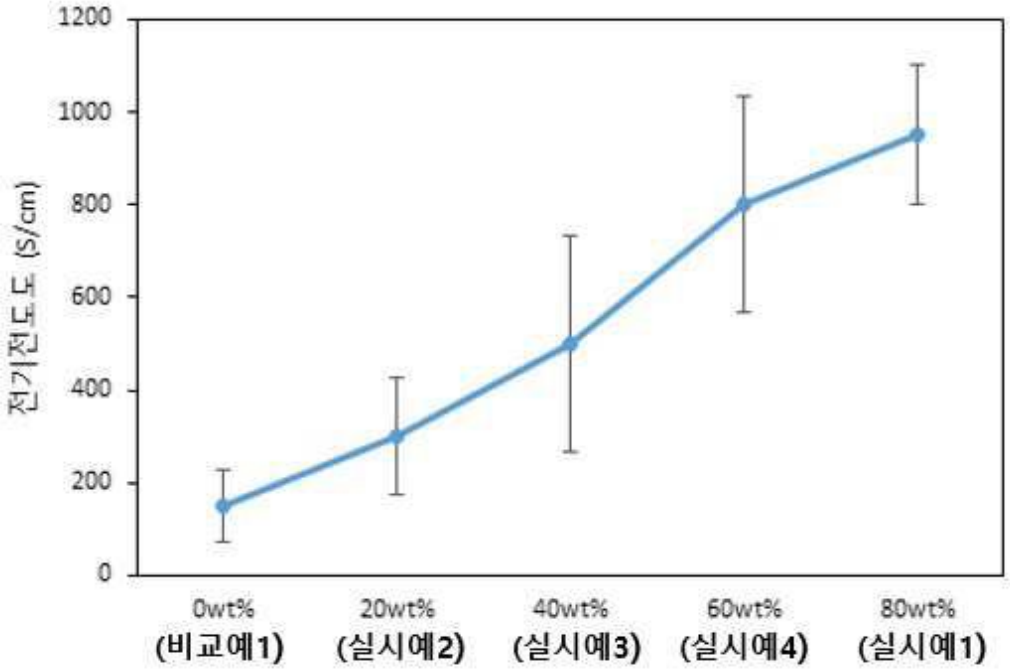
도면3


160
140
120
100
80
60
40
20
0
섬유 직경 (μm)
실시예1: 고결정성 나노섬유
비교예1: 저결정성 나노섬유
비교예2: 고결정성 나노로드

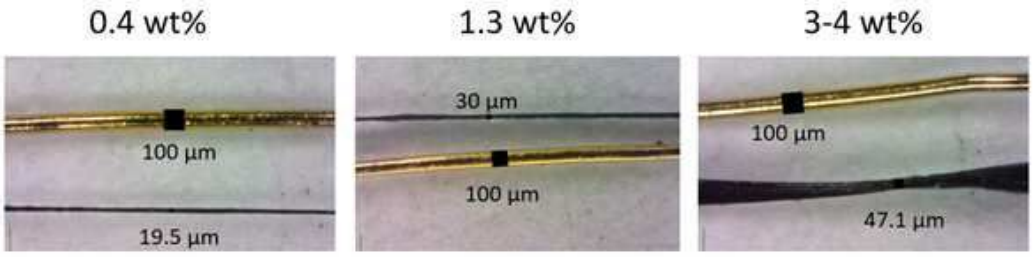
도면4


(a)
500 nm
(b)
500 nm
(c)
5 μm

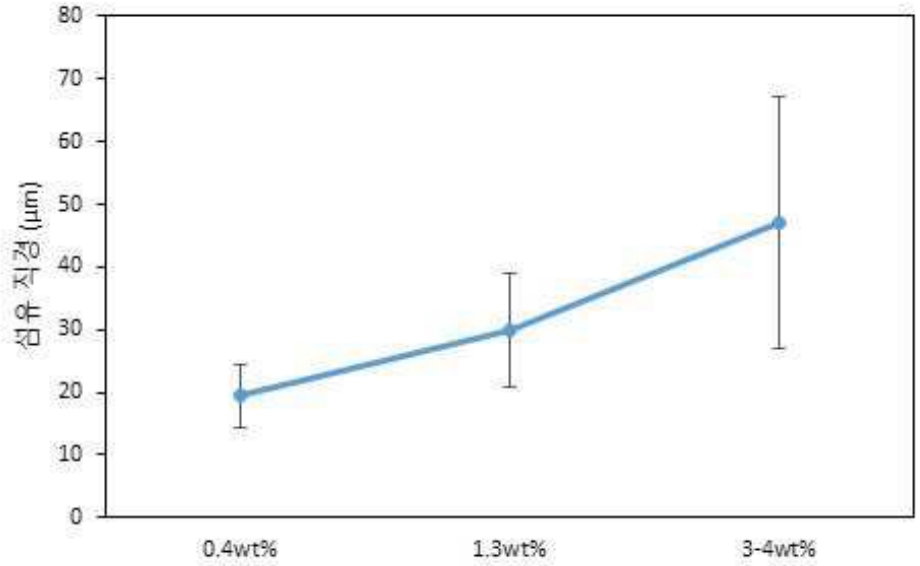
도면5


전기전도도 (S/cm)
1200
1000
800
600
400
200
0
0wt%
(비교예1)
20wt%
(실시예2)
40wt%
(실시예3)
60wt%
(실시예4)
80wt%
(실시예1)

도면6


0.4 wt%
1.3 wt%
3-4 wt%
100 μm
19.5 μm
30 μm
100 μm
100 μm
47.1 μm

도면7


80
70
60
50
40
30
20
10
0
섬유 직경 (μm)
0.4wt%
1.3wt%
3-4wt%