(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0007153
(43) 공개일자 2017년01월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 5/18 (2006.01) *C08B 37/08* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08J 5/18 (2013.01)
C08B 37/003 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0085761
(22) 출원일자 2016년07월06일
심사청구일자 2016년07월06일
(30) 우선권주장
1020150098707 2015년07월10일 대한민국(KR)
기술이전 희망 : **기술양도**

(71) 출원인
울산대학교 산학협력단
울산광역시 남구 대학로 93(무거동)
한국과학기술원
대전광역시 유성구 대학로 291(구성동)
(72) 발명자
진정호
울산광역시 남구 남부순환도로106번길 10 , 303호 (무거동)
배병수
대전광역시 유성구 상대남로 26, 914동 2402호 (상대동, 도안신도시9블록 트리풀시티아파트)
이대원
대전광역시 유성구 어은로52번길 19, 204호 (어은동, 해맑음빌라)
(74) 대리인
김종선, 이형석

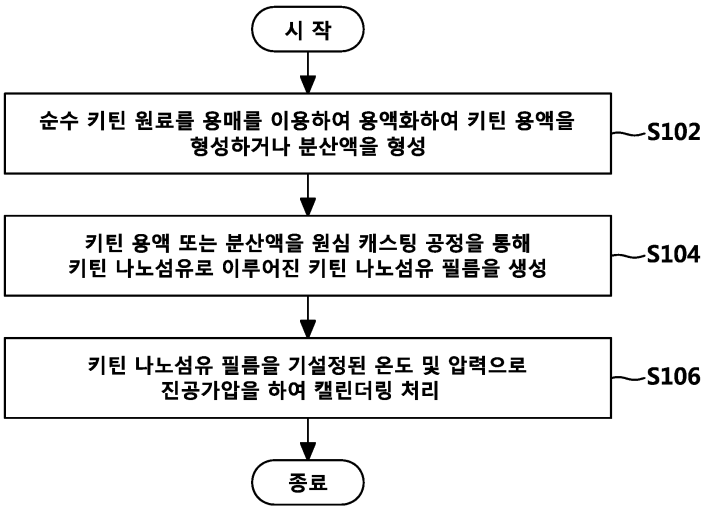
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **원심 캐스팅을 이용한 키틴 나노섬유 필름 제조 방법**

(57) 요 약

본 발명은 원심 캐스팅을 이용한 키틴 나노섬유 필름 제조 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 키틴(Chitin) 원료를 단일 용액 공정으로 용액화 시켜 키틴 용액을 생성하는 단계; 상기 생성된 키틴 용액을 원심 캐스팅(Centrifugal casting) 공정을 통해 용매 휘발에 의한 자기조립형(EISA: Evaporation-induced self-assemly) 키틴 나노섬유 필름(Chitin nanofiber film)을 생성하는 단계; 및 상기 생성된 키틴 나노섬유 필름을 기설정된 온도 및 압력으로 진공가압을 하여 캘린더링 처리하는 단계를 포함하는 키틴 나노섬유 필름의 제조 방법을 제공하고자 한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C08J 2305/08 (2013.01)
C08J 2399/00 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711027003
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 신진연구자지원
연구과제명 키틴 나노섬유 기반 고기능성 나노복합소재 개발
기 여 율 1/2
주관기관 울산대학교
연구기간 2015.07.01 ~ 2017.06.30이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 10052105
부처명 산업통상자원부
연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원
연구사업명 산업원천기술개발
연구과제명 1 ㎜ 이하의 접힘굴곡반경 및 90% 이상의 광투과도를 갖는 바이오나노섬유 기반 초고유연 생체친화성 투명나노복합체 기판필름 제작 원천기술 개발
기 여 율 1/2
주관기관 울산대학교산학협력단
연구기간 2015.06.01 ~ 2020.05.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

순수 키틴(Chitin) 원료를 용매를 이용하여 용액화하여 키틴 용액을 형성하거나 분산액을 형성하는 단계;

상기 형성된 키틴 용액 또는 상기 형성된 분산액을 원심 캐스팅(Centrifugal casting) 공정을 통해 키틴 나노섬유(Chitin nanofiber)로 이루어진 키틴 나노섬유 필름을 생성하는 단계; 및

상기 생성된 키틴 나노섬유 필름을 기설정된 온도 및 압력으로 진공가압을 하여 캘린더링 처리하는 단계

를 포함하는 키틴 나노섬유 필름의 제조 방법.

청구항 2

순수 키틴 원료를 용매를 이용하여 용액화하여 키틴 용액을 형성하거나 분산액을 형성하는 단계;

상기 형성된 키틴 용액 또는 상기 형성된 분산액의 용매를 휘발시켜 키틴 알코젤(Chitin Alcogel)을 생성하는 단계;

상기 생성된 키틴 알코젤을 원심 캐스팅 공정을 통해 키틴 나노섬유로 이루어진 키틴 나노섬유 필름을 생성하는 단계; 및

상기 생성된 키틴 나노섬유 필름을 기설정된 온도 및 압력으로 진공가압을 하여 캘린더링 처리하는 단계

를 포함하는 키틴 나노섬유 필름의 제조 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 캘린더링 처리된 키틴 나노섬유 필름을 물성 보완용 코팅형 소재로 코팅하는 단계

를 더 포함하는 키틴 나노섬유 필름의 제조 방법.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 코팅하는 단계는,

상기 캘린더링 처리된 키틴 나노섬유 필름을 폴리메틸메타아크릴레이트(PMMA: polymethylmethacrylate), 폴리에틸렌(PE, polyethylene), 폴리올레핀 계열 고분자, 폴리비닐알코올(PVA, polyvinylalcohol), 실크 피브로인(silk fibroin), 젤라틴(gelatin), 레실린(resilin), 경화성 아크릴 수지(acrylic resin), 경화성 지환식 에폭시 수지(cycloaliphatic epoxy resin), 폴리우레탄(PU, polyurethane), 수분산 폴리우레탄(PUD, polyurethane dispersion), 경화성 폴리실록산 수지(polysiloxane resin), 및 경화성 유-무기 하이브리드 수지(organic/inorganic hybrid resin) 중 어느 하나의 물성 보완용 코팅형 소재를 이용하여 코팅하는 키틴 나노섬유 필름의 제조 방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 키틴 용액을 형성하거나 분산액을 형성하는 단계는,

α-키틴 원료 또는 β-키틴 원료를 헥사플루오로이소프로판올(hexafluoroisopropanol, HFIP), 헥사플루오로 세스키히드레이트(Hexafluoro sesquihyrate), 헥사플루오로 아세톤(Hexafluoro acetone), 염화리튬/디메틸아세타마이드(LiCl/DMAc, dimethylacetamide,), 염화칼슘/메탄올(CaCl2/methanol) 및 수산화나트륨/우레아/물(NaOH/urea/water) 중에서 선택된 어느 하나의 용매를 이용하여 α-키틴 용액, β-키틴 용액 또는 분산액을 형

성하는 키틴 나노섬유 필름의 제조 방법.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 키틴 용액을 형성하거나 분산액을 형성하는 단계는

순수 키틴 원료를 용매를 이용하여 용액화하여 0.01 내지 5 wt%의 범위의 농도를 가지는 키틴 용액 또는 분산액을 형성하는 키틴 나노섬유 필름의 제조 방법.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 키틴 나노섬유 필름을 생성하는 단계는

용매 휘발에 의해 상기 키틴 용액에 포함된 키틴 고분자가 자기조립되는 자기조립형(EISA: Evaporation-induced self-assemly) 키틴 나노섬유 필름을 생성하는 키틴 나노섬유 필름의 제조 방법.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 원심 캐스팅 공정은

원심력의 작용 방향이 지면과 수평하거나 수직인 형태로서 용매의 휘발(evaporation)을 통한 키틴 나노섬유 필름의 생성 시, 필름 수축을 유발하는 캐필러리 응력(capillary stress)을 상쇄하는 물리적 원리를 이용하는 캐스팅 방식을 나타내는 키틴 나노섬유 필름의 제조 방법.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 키틴 나노섬유 필름을 생성하는 단계는

상기 키틴 용액, 상기 분산액 또는 상기 키틴 알코젤 중에서 어느 하나의 용매를 휘발시킬 때 발생하는 키틴 나노섬유 필름의 수축 원인인 캐필러리 응력(capillary stresses)을 상기 원심 캐스팅 공정의 원심력에 의해 상쇄시켜 키틴 나노섬유 필름을 생성하는 키틴 나노섬유 필름의 제조 방법.

청구항 10

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 키틴 나노섬유 필름을 생성하는 단계는

수평 원심 캐스팅용 원통을 회전시키고, 상기 회전된 수평 원심 캐스팅용 원통의 외주면에 상기 키틴 용액, 상기 분산액 또는 상기 키틴 알코젤 중에서 어느 하나를 도포하여 상변태를 발생시키는 수평 원심 캐스팅(Horizontal centrifugal casting) 공정을 통해 키틴 나노섬유 필름을 생성하는 키틴 나노섬유 필름의 제조 방법.

청구항 11

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 키틴 나노섬유 필름을 생성하는 단계는

상기 키틴 용액, 상기 분산액 또는 상기 키틴 알코젤 중에서 어느 하나를 수평 원심 캐스팅용 받침대(rack)에 놓고, 상기 수평 원심 캐스팅용 받침대에 놓여진 키틴 알코젤을 원심력에 의해 회전시키는 수직 원심 캐스팅(Vertical centrifugal casting) 공정을 통해 키틴 나노섬유 필름을 생성하는 키틴 나노섬유 필름의 제조 방법.

청구항 12

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 키틴 나노섬유 필름을 생성하는 단계는

상기 키틴 용액, 상기 분산액 또는 상기 키틴 알코젤 중에서 어느 하나를 원심 캐스팅 공정을 통해 두께 편차가 10% 이내가 되는 키틴 나노섬유 필름을 생성하는 키틴 나노섬유 필름의 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 원심 캐스팅을 이용한 키틴 나노섬유 필름 제조 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 키틴 원료로부터 형성된 키틴 용액, 분산액 또는 키틴 알코젤을 원심 캐스팅 공정 및 캘린더링 공정을 통해 균일하고 평평한 키틴 나노섬유 필름을 제조할 수 있는, 원심 캐스팅을 이용한 키틴 나노섬유 필름 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 종래의 플렉서블(flexible) 디스플레이(display)는 평면으로 제작되었다. 그러나 최근 고유연성(High Flexibility) 디스플레이의 기술이 개발되면서 디스플레이는 커브드(curved), 폴더블(foldable), 롤러블(rollable), 포터블(portable) 및 웨어러블(wearable), 스트레처블(stretchable) 등의 순으로 이어져 기술이 진화하고 있다.

[0003] 또한, 스트레처블 디스플레이 이외에도 생체친화성을 가지는 피부부착(dermal) 디스플레이 및 기능성 생체이식장치(implantable functional device)등과 같은 차별화되는 기술이 주목 받고 있다.

[0004] 플렉서블 디스플레이를 구성하는 소재 및 소자 기술은 크게 구동소재 및 소자기술, 표시소재 및 소자기술, 기판소재 기술로 나눌 수 있다.

[0005] 구체적으로, 구동 소재 및 소자 기술은 실리콘 기반 박막 트랜지스터(Thin Film Transistor, TFT), 금속산화물 TFT, 인쇄기반 유기 박막 트랜지스터(Organic Thin Film Transistor, OTFT), 플렉서블 TCE(Transparent Conductive Electrodes) 등에 관한 것이다. 표시소재 및 소자 기술은 전기영동 디스플레이(Electrophoeretic Display, EPD), 액정 표시장치(Liquid Crystal Display, LCD), 유기발광 다이오드(Organic Light Emitting Diodes, OLED), 센서, 메모리 등에 관한 것이다. 마지막으로 기판 소재 기술은 플렉서블 디스플레이의 핵심 기술로, 플라스틱 필름과 같은 기판 소재, 공정의 호환성 및 보호막/차단막을 적층하는 공정에 대한 것으로, 현재 다양한 소재 및 공정 기술이 연구되고 있다.

[0006] 종래 플렉서블 디스플레이의 기판용 플라스틱 필름에는 폴리이미드(PI, Polyimide), 무색투명 폴리이미드(CPI, Colorless and transparent Polyimide), 섬유 강화 플라스틱(FRP, Fiber Reinforced Plastic) 등이 사용되고 있다. 그러나 최근 고유연성 디스플레이의 기술 진화에 따라 기판용 필름에 대하여 경제성, 치수안정성, 광학물성, 생체친화성 등이 추가적으로 요구되고 있다.

[0007] 구체적으로, 경제성은 저가의 원료 사용과 대면적으로 대량 생산의 여부로 결정되며, 치수안정성은 내열성 및 내화학성, 낮은 열팽창계수, 기계적 물성으로 결정된다. 또한, 광학물성은 무색, 높은 광투명도, 낮은 복굴절의 정도에 따라 결정되며, 생체친화성은 면역반응, 항균 및 항염성, 무독성 여부에 따라 결정된다.

[0008] 따라서 상기 서술된 물성을 만족시키고, 생체부착 및 이식이 가능한 기능 소자에 적용하는 나노복합체 투명 필름을 제조하기 위하여 필름 소재로 키틴(chitin) 또는 셀룰로오스(cellulose)가 이용될 수 있다.

[0009] 키틴은 구조용 천연고분자이며, 게, 새우, 조개, 곤충 내/외골격, 두족류 내골격 및 부리에서 추출이 가능하고, 지구상에 생산되는 생물질 중 셀룰로오스 다음으로 가장 풍부한 고분자 생물질이다.

[0010] 구체적으로, 키틴은 불용성 물질이나 셀룰로오스보다 우수한 기계적 물성을 가지고 있으며, 생분해성이 뛰어나다. 그리고 세포 독성이 매우 낮고, 항균 및 항염 효과를 지니고 있어 생체친화성이 우수하여 의료용 봉합사로 많이 이용되고 있다. 또한, 키틴은 준결정 나노섬유를 제조하는 데에 이용되고 있으며, 높은 종횡비 및 다관능기(polyfunctional)를 가지므로 고분자 나노복합소재의 강화재로 연구 개발되고 있다. 그러나 키틴은 아직까지 플렉서블 디스플레이 기판용 필름에 적용한 연구 사례는 많지 않은 것으로 보인다.

[0011] 셀룰로오스 또는 키틴을 포함하는 나노복합체 필름을 제조하는 종래의 공정 기술은 고속균질기 및 그라인더를 사용한다. 이러한 공정 기술은 불완전한 나노섬유화를 진행시키고, 에너지 소비가 큰 문제가 있다. 또한, 종래 기술은 이온성 용매를 이용하여 셀룰로오스 또는 키틴을 화학적으로 개질시키는 공정(tempo-oxidation)을 수행

한다. 이로 인해, 공정 과정이 복잡해지며, 물성이 변화되거나 금속이온이 잔류하는 문제가 발생한다. 최근 상기 문제점을 해결하기 위해 이온성 용매로 NaOH/Urea 수용액을 사용하는 개질 공정 기술이 개발되었으나, 추가적인 응집(coagulation) 공정 단계가 필요한 것으로 알려져 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 본 발명의 실시 예는 상술한 종래기술의 문제점을 극복하기 위한 것으로서, 생체부착 및 이식이 가능한 기능 소자에 적합하고, 다양한 소재와 결합하여 복합체화가 가능한 키틴 나노섬유 필름을 제조할 수 있는, 원심 캐스팅을 이용한 키틴 나노섬유 필름 제조 방법을 제공하고자 한다.

[0013] 본 발명의 실시 예는 키틴 원료로부터 형성된 키틴 용액, 분산액 또는 키틴 알코젤을 원심 캐스팅 공정 및 캘린더링 공정을 통해 균일하고 평평한 키틴 나노섬유 필름을 제조할 수 있는, 원심 캐스팅을 이용한 키틴 나노섬유 필름 제조 방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0014] 본 발명의 제1 실시 예에 따르면, 순수 키틴(Chitin) 원료를 용매를 이용하여 용액화하여 키틴 용액을 형성하거나 분산액을 형성하는 단계; 상기 형성된 키틴 용액 또는 상기 형성된 분산액을 원심 캐스팅(Centrifugal casting) 공정을 통해 키틴 나노섬유(Chitin nanofiber)로 이루어진 키틴 나노섬유 필름을 생성하는 단계; 및 상기 생성된 키틴 나노섬유 필름을 기설정된 온도 및 압력으로 진공가압을 하여 캘린더링 처리하는 단계를 포함하는 키틴 나노섬유 필름의 제조 방법이 제공될 수 있다.

[0015] 본 발명의 제2 실시 예에 따르면, 순수 키틴 원료를 용매를 이용하여 용액화하여 키틴 용액을 형성하거나 분산액을 형성하는 단계; 상기 형성된 키틴 용액 또는 상기 형성된 분산액의 용매를 휘발시켜 키틴 알코젤(Chitin Alcogel)을 생성하는 단계; 상기 생성된 키틴 알코젤을 원심 캐스팅 공정을 통해 키틴 나노섬유로 이루어진 키틴 나노섬유 필름을 생성하는 단계; 및 상기 생성된 키틴 나노섬유 필름을 기설정된 온도 및 압력으로 진공가압을 하여 캘린더링 처리하는 단계를 포함하는 키틴 나노섬유 필름의 제조 방법이 제공될 수 있다.

[0016] 상기 방법은, 상기 캘린더링 처리된 키틴 나노섬유 필름을 물성 보완용 코팅형 소재로 코팅하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0017] 상기 코팅하는 단계는, 상기 캘린더링 처리된 키틴 나노섬유 필름을 폴리메틸메타아크릴레이트(PMMA: polymethylmethacrylate), 폴리에틸렌(PE, polyethylene), 폴리올레핀 계열 고분자, 폴리비닐알코올(PVA, polyvinylalcohol), 실크 피브로인(silk fibroin), 젤라틴(gelatin), 레실린(resilin), 경화성 아크릴 수지(acrylic resin), 경화성 지환식 에폭시 수지(cycloaliphatic epoxy resin), 폴리우레탄(PU, polyurethane), 수분산 폴리우레탄(PUD, polyurethane dispersion), 경화성 폴리실록산 수지(polysiloxane resin), 및 경화성 유-무기 하이브리드 수지(organic/inorganic hybrid resin) 중 어느 하나의 물성 보완용 코팅형 소재를 이용하여 코팅할 수 있다.

[0018] 상기 키틴 용액을 형성하거나 분산액을 형성하는 단계는, α-키틴 원료 또는 β-키틴 원료를 헥사플루오로이소프로판올(hexafluoroisopropanol, HFIP), 헥사플루오로 세스키히드레이트(Hexafluoro sesquihyrate), 헥사플루오로 아세톤(Hexafluoro acetone), 염화리튬/디메틸아세타마이드(LiCl/DMAc, dimethylacetamide,), 염화칼슘/메탄올(CaCl2/methanol) 및 수산화나트륨/우레아/물(NaOH/urea/water) 중에서 선택된 어느 하나의 용매를 이용하여 α-키틴 용액, β-키틴 용액 또는 분산액을 형성할 수 있다.

[0019] 상기 키틴 용액을 형성하거나 분산액을 형성하는 단계는 순수 키틴 원료를 용매를 이용하여 용액화하여 0.01 내지 5 wt%의 범위의 농도를 가지는 키틴 용액 또는 분산액을 형성 할 수 있다.

[0020] 상기 키틴 나노섬유 필름을 생성하는 단계는 용매 휘발에 의해 상기 키틴 용액에 포함된 키틴 고분자가 자기조립되는 자기조립형(EISA: Evaporation-induced self-assemly) 키틴 나노섬유 필름을 생성할 수 있다.

[0021] 상기 원심 캐스팅 공정은 원심력의 작용 방향이 지면과 수평하거나 수직인 형태로서 용매의 휘발(evaporation)을 통한 키틴 나노섬유 필름의 생성 시, 필름 수축을 유발하는 캐필러리 응력(capillary stress)을 상쇄하는 물리적 원리를 이용하는 캐스팅 방식을 나타낼 수 있다.

[0022] 상기 키틴 나노섬유 필름을 생성하는 단계는 상기 키틴 용액, 상기 분산액 또는 상기 키틴 알코젤 중에서 어느

하나의 용매를 휘발시킬 때 발생하는 키틴 나노섬유 필름의 수축 원인인 캐필러리 응력(capillary stresses)을 상기 원심 캐스팅 공정의 원심력에 의해 상쇄시켜 키틴 나노섬유 필름을 생성할 수 있다.

[0023] 상기 키틴 나노섬유 필름을 생성하는 단계는 수평 원심 캐스팅용 원통을 회전시키고, 상기 회전된 수평 원심 캐스팅용 원통의 외주면에 상기 키틴 용액, 상기 분산액 또는 상기 키틴 알코젤 중에서 어느 하나를 도포하여 상변태를 발생시키는 수평 원심 캐스팅(Horizontal centrifugal casting) 공정을 통해 키틴 나노섬유 필름을 생성할 수 있다.

[0024] 상기 키틴 나노섬유 필름을 생성하는 단계는 상기 키틴 용액, 상기 분산액 또는 상기 키틴 알코젤 중에서 어느 하나를 수평 원심 캐스팅용 받침대(rack)에 놓고, 상기 수평 원심 캐스팅용 받침대에 놓여진 키틴 알코젤을 원심력에 의해 회전시키는 수직 원심 캐스팅(Vertical centrifugal casting) 공정을 통해 키틴 나노섬유 필름을 생성할 수 있다.

[0025] 상기 키틴 나노섬유 필름을 생성하는 단계는 상기 키틴 용액, 상기 분산액 또는 상기 키틴 알코젤 중에서 어느 하나를 원심 캐스팅 공정을 통해 두께 편차가 10% 이내가 되는 키틴 나노섬유 필름을 생성할 수 있다.

발명의 효과

[0026] 상기와 같은 본 발명의 실시 예에 따른 원심 캐스팅을 이용한 키틴 나노섬유 필름 제조 방법에 의하면, 천연 바이오 소재를 사용하므로 생체친화성이 우수하고, 나노섬유 필름의 제조 방법을 단순화시켜 용이하게 대면적 및 대량으로 키틴 나노섬유를 제조할 수 있다.

[0027] 본 발명의 실시 예는 키틴 원료로부터 형성된 키틴 용액, 분산액 또는 키틴 알코젤을 원심 캐스팅 공정 및 캘린더링 공정을 통해 균일하고 평평한 키틴 나노섬유 필름을 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0028] 도 1은 본 발명의 제1 실시 예에 따른 원심 캐스팅을 이용한 키틴 나노섬유 필름 제조 방법에 대한 흐름도이다.

도 2는 본 발명의 제2 실시 예에 따른 키틴 나노섬유 필름 제조 방법에 대한 흐름도이다.

도 3은 본 발명의 제2 실시 예에 따른 키틴 나노섬유 필름 제조 방법을 설명한 도면이다.

도 4는 본 발명의 실시 예에 따른 알파/베타 키틴 원료 및 키틴 원료를 용액화 한 실사도이다.

도 5는 본 발명의 실시 예에 따른 알파/베타-키틴 나노섬유 필름 및 종래기술의 캐스팅공정을 간략히 도시한 도면 및 실사도이다.

도 6은 본 발명의 실시 예에 따른 다양한 캐스팅 공정을 통해 제작된 알파/베타 키틴 나노섬유 필름을 보여주는 AFM(원자간인력현미경, Atomic Force Microscopy) 이미지이다.

도 7은 키틴 다형체 간의 서로 다른 분자배열과 수소 결합 밀도를 도시화한 도면이다.

도 8은 본 발명의 실시 예에 따른 키틴 나노섬유 필름의 현미경 이미지 및 XRD(X-ray 회절), FTIR(fourier-transform infrared) 분석 그래프이다.

도 9는 본 발명의 실시 예에 따른 키틴 나노섬유 필름의 나노복합체 구조를 개략적으로 도시한 도면이다.

도 10은 본 발명의 실시 예에 따른 키틴 나노섬유 필름으로 종이 접기를 한 실사도이다.

도 11은 본 발명의 실시 예에 따른 원심캐스팅을 이용한 키틴 나노섬유 필름(오른쪽)과 단순 캐스팅을 이용한 키틴 나노섬유(왼쪽)를 비교한 실사도이다.

도 12는 본 발명의 실시 예에 따른 키틴 나노섬유 필름의 광투명성을 종래기술과 비교한 그래프이다.

도 13은 본 발명의 실시 예에 따른 베타-키틴 나노섬유 필름의 광투명도를 나타낸 그래프 이다.

도 14는 본 발명의 실시 예에 따른 키틴 나노섬유 필름의 열기계물성을 종래기술과 비교한 그래프이다.

도 15는 본 발명의 실시 예에 따른 키틴 나노섬유 필름의 열에 따른 기계물성 및 응력-변형 곡선을 종래 기술과 비교한 그래프이다.

도 16은 본 발명의 실시 예에 따른 키틴 나노섬유 필름의 열안정성을 종래기술과 비교한 그래프이다.

도 17은 본 발명의 실시 예에 따른 키틴 나노섬유 필름의 열적 노화 테스트 결과 사진이다.

도 18은 본 발명의 실시 예에 따른 키틴 나노섬유 필름의 열팽창계수를 비교한 그래프이다.

도 19는 본 발명의 실시 예에 따른 키틴 나노섬유 필름의 물성을 보완하기 위하여 코팅형 소재와 결합시킨 나노 복합체의 실사도이다.

도 20은 본 발명의 실시 예에 따른 키틴 나노섬유 필름 위에 OLED를 제작한 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 발명은 다양한 변형 및 여러 가지 실시예를 가질 수 있는바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 보다 상세하게 설명하고자 한다. 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.

[0030] 이하, 본 발명의 실시 예를 첨부된 도면을 참조하여 상세히 설명하기로 한다.

[0031] 도 1은 본 발명의 제1 실시 예에 따른 원심 캐스팅을 이용한 키틴 나노섬유 필름 제조 방법에 대한 흐름도이다.

[0032] 키틴 나노섬유 필름 제조 방법은 순수 키틴(Chitin) 원료를 용매를 이용하여 용액화하여 키틴 용액을 형성하거나 분산액을 형성한다(S102). 여기서, 키틴 원료의 키틴 고분자는 용매에 완전 해리되어 용액화된다. 또는 물과 같은 용매와 기계적인 방법을 이용하여 탑-다운(top-down) 방식으로 분산액이 형성될 수 있다.

[0033] 그리고 키틴 나노섬유 필름 제조 방법은 그 형성된 키틴 용액 또는 그 형성된 분산액을 원심 캐스팅(Centrifugal casting) 공정을 통해 키틴 나노섬유(Chitin nanofiber)로 이루어진 키틴 나노섬유 필름(Chitin nanofiber film)을 생성한다(S104). 여기서, 키틴 용액의 경우에 대해서, 키틴 나노섬유 필름 제조 방법은 그 생성된 키틴 용액을 원심 캐스팅공정을 통해 용매 휘발에 의해 키틴 용액에 포함된 키틴 고분자가 자기조립되는 자기조립형(EISA: Evaporation-induced self-assemly) 키틴 나노섬유 필름을 생성할 수 있다. 원심 캐스팅 공정은 원심력의 작용 방향이 지면과 수평하거나 수직인 형태로서 용매의 휘발(evaporation)을 통한 키틴 나노섬유 필름의 생성 시, 필름 수축을 유발하는 캐필러리 응력(capillary stress)을 상쇄하는 물리적 원리를 이용하는 캐스팅 방식을 나타낸다.

[0034] 키틴 나노섬유 필름 제조 방법은 그 생성된 키틴 나노섬유 필름을 기설정된 온도 및 압력으로 진공가압을 하여 캘린더링 처리한다(S106).

[0035] 도 2는 본 발명의 제2 실시 예에 따른 키틴 나노섬유 필름 제조 방법에 대한 흐름도이다.

[0036] 키틴 나노섬유 필름 제조 방법은 순수 키틴 원료를 용매를 이용하여 용액화하여 키틴 용액을 형성하거나 분산액을 형성한다(S202).

[0037] 그리고 키틴 나노섬유 필름 제조 방법은 그 형성된 키틴 용액 또는 그 형성된 분산액의 용매를 휘발시켜 키틴 알코젤(Alcogel)을 생성한다(S204).

[0038] 그리고 키틴 나노섬유 필름 제조 방법은 그 생성된 키틴 알코젤을 원심 캐스팅 공정을 통해 키틴 나노섬유로 이루어진 키틴 나노섬유 필름을 생성한다(S206). 여기서, 키틴 용액이 휘발된 키틴 알코젤의 경우에 대해서, 키틴 나노섬유 필름 제조 방법은 그 생성된 키틴 알코젤을 원심 캐스팅공정을 통해 용매 휘발에 의해 키틴 고분자가 자기조립되는 자기조립형 키틴 나노섬유 필름을 생성할 수 있다.

[0039] 키틴 나노섬유 필름 제조 방법은 그 생성된 키틴 나노섬유 필름을 기설정된 온도 및 압력으로 진공가압을 하여 캘린더링 처리한다(S208).

[0040] 이와 같이 제조된 키틴 나노섬유 필름은 플렉서블 기판용으로 이용될 뿐만 아니라, 상처 드레싱 필름(wound dressing film), 콘택트 렌즈(contact lens), 체내 삽입형 의료 소자용 기판 등에 이용될 수 있다.

[0041] 도 1과 도 2를 참조하면, 키틴 용액의 용매를 휘발시켜 키틴 알코젤을 생성하는 단계의 유무에 따라 키틴 나노필름 제조 방법이 상기의 2가지 실시 예로 나뉜다.

[0042] 키틴 나노필름 제조 방법은 캘린더링 처리된 키틴 나노섬유 필름을 물성 보완용 코팅형 소재로 코팅하는 과정을 더 포함 할 수 있다.

[0043] 코팅하는 과정은, 캘린더링 처리된 키틴 나노섬유 필름을 폴리메틸메타아크릴레이트(PMMA:

polymethylmethacrylate), 폴리에틸렌(PE, polyethylene), 폴리올레핀 계열 고분자, 폴리비닐알코올(PVA, polyvinylalcohol), 실크 피브로인(silk fibroin), 젤라틴(gelatin), 레실린(resilin), 경화성 아크릴 수지(acrylic resin), 경화성 지환식 에폭시 수지(cycloaliphatic epoxy resin), 폴리우레탄(PU, polyurethane), 수분산 폴리우레탄(PUD, polyurethane dispersion), 경화성 폴리실록산 수지(polysiloxane resin), 및 경화성 유-무기 하이브리드 수지(organic/inorganic hybrid resin) 중 어느 하나의 물성 보완용 코팅형 소재를 이용하여 코팅할 수 있다. 여기서, 코팅형 소재는 표면평탄성 또는 가스차단특성 등의 물성을 보완할 목적으로 이용될 수 있다.

[0044] 키틴 용액을 형성하거나 분산액을 형성하는 과정(S102 또는 S202)은, α-키틴 원료 또는 β-키틴 원료를 헥사플루오로이소프로판올(hexafluoroisopropanol, HFIP), 헥사플루오로 세스키히드레이트(Hexafluoro sesquihyrate), 헥사플루오로 아세톤(Hexafluoro acetone), 염화리튬/디메틸아세타마이드(LiCl/DMAc, dimethylacetamide,), 염화칼슘/메탄올(CaCl2/methanol) 및 수산화나트륨/우레아/물(NaOH/urea/water) 중에서 선택된 어느 하나의 용매를 이용하여 α-키틴 용액, β-키틴 용액 또는 분산액을 형성할 수 있다.

[0045] 또한, 키틴 용액을 형성하거나 분산액을 형성하는 과정(S102 또는 S202)은, 순수 키틴 원료를 용매를 이용하여 용액화하여 0.01 내지 5 wt%의 범위의 농도를 가지는 키틴 용액 또는 분산액을 형성할 수 있다.

[0046] 키틴 나노섬유 필름을 생성하는 과정(S104 또는 S206)은, 키틴 용액, 분산액 또는 키틴 알코젤 중에서 어느 하나의 용매를 휘발시킬 때 발생하는 키틴 나노섬유 필름의 수축 원인인 캐필러리 응력(capillary stresses)을 원심 캐스팅 공정의 원심력에 의해 상쇄시키는 키틴 나노섬유 필름을 생성 할 수 있다.

[0047] 키틴 나노섬유 필름을 생성하는 과정(S104 또는 S206)은 수평 원심 캐스팅용 원통을 회전시키고, 회전하는 수평 원심 캐스팅용 원통의 외주면에 키틴 용액, 분산액 또는 키틴 알코젤 중에서 어느 하나를 도포하여 상변태를 발생시키는 수평 원심 캐스팅(Horizontal centrifugal casting) 공정을 통해 키틴 나노섬유 필름을 생성할 수 있다.

[0048] 키틴 나노섬유 필름을 생성하는 과정(S104 또는 S206)은 키틴 용액, 분산액 또는 키틴 알코젤 중에서 어느 하나를 수평 원심 캐스팅용 받침대(rack)에 놓고, 수평 원심 캐스팅용 받침대에 놓여진 키틴 알코젤을 원심력에 의해 회전시키는 수직 원심 캐스팅(Vertical centrifugal casting) 공정을 통해 키틴 나노섬유 필름을 생성하는 키틴 나노섬유 필름을 생성 할 수 있다.

[0049] 키틴 나노섬유 필름을 생성하는 과정(S104 또는 S206)은 키틴 용액, 분산액 또는 키틴 알코젤 중에서 어느 하나를 원심 캐스팅 공정을 통해 두께 편차가 10% 이내가 되는 키틴 나노섬유 필름을 생성할 수 있다.

[0050] 도 3은 본 발명의 제2 실시 예에 따른 키틴 나노섬유 필름 제조 방법을 설명한 도면이다.

[0051] 도 3을 참조하면, 본 발명의 제2 실시 예에 따른 키틴 나노섬유 필름(film)을 제조하기 위하여, S202 과정에서는 먼저 알파/베타-키틴 원료를 용액화하는 용액화 공정을 수행한다.

[0052] 키틴[폴리-베타-(1,4)- N-아세틸-D-글루코사민]은 곰팡이, 절지동물의 외골격, 및 두족류동물의 내골격의 셀 벽의 큰 구성요소로서 구조적인 다당류에 해당된다. 키틴은 기계적으로 튼튼하고, 비독성을 띠며, 생체 적합하며, 생분해성을 띠고 있다. 셀룰로오스와 마찬가지로 키틴은 자연적으로 초분자 크리스털 나노섬유를 발생한다(3-5nm). 이때, 강한 수소 결합수에 의해 지탱되어 큰 스케일로 광섬유 다발을 형성한다. 이는 키틴의 불용해성을 뒷받침한다. 따라서 키틴 나노섬유 필름의 생산은 기본적으로 비슷한 제조 기술과 용매계를 CNF에 이용하는데 적용한다.

[0053] 일례로, HFIP 용액과 정화된 오징어 뼈 β-키틴에서 키틴 용액(0.4% w/v)을 만들어낸다. α-키틴보다 β-키틴을 주로 이용한다. 왜냐하면, 이전 다형체의 특성은 상대적으로 분자 사이 수소 결합수보다 밀도가 낮고 용해되기 더 쉽기 때문이다. HFIP는 굉장히 뛰어난 수소 결합수라는 것을 높은 Kamllet-Taft α 용매 파라미터가 증명했으며, 또한 효과적으로 β-키틴 분자를 용해해 깨끗한 일반해를 만들어낸다. 이때, 용액화 공정은 헥사플루오로이소프로판올(hexafluoro isopropanol; HFIP) 용액, 헥사플루오로아세톤 세스키히드레이트(hexafluoroacetone sesquihydrate) 등의 불화용매, 또는 NaOH_Urea 혼합용매, 혹은 LiCl/Dimethylacetamide 등의 알칼리 용매 등을 이용한 단일용액 공정으로 알파/베타 키틴 원료를 용액으로 생성할 수 있다. 단일용액 공정을 통해 HFIP/키틴 용액을 생성하여 용매를 휘발시키면서 자기조립형 키틴 나노섬유(EISA chitin nanofiber)를 생성할 수 있다.

[0054] 다음으로, S204 과정에서는 HFIP/키틴 용액의 용매를 휘발시켜 젤화시킨다.

[0055] 원심 주조 이전에 HFIP를 실온에서 증발시킴으로써, 키틴 용액 (0.4%, 120 ml)은 알코젤 (2.4%, 20 ml)로 두꺼

워진다. 그 이후 원심 주조에서 비유동성의 알코젤은 최종 제품 즉, ChnF 종이가 구겨지고 변형되는 것을 막아준다. 키틴/HFIP 알코젤의 원심주조는 크기가 큰 40 μm-두께의 단일 투명 ChNF 종이를 만들어낸다. 이는 용매 증발 동안 필름이 축소되도록 만드는 캐필러리의 스트레스를 상쇄하는 원심의 힘에 의해 가능하다.

[0056] 그리고 S206 과정에서는 원심 캐스팅(centrifugal casting; CC) 공정을 일정 시간(예컨대, 3시간) 동안 수행한다.

[0057] S208 과정에서는 원심 캐스팅 공정을 통해 생성된 키틴 나노섬유 필름을 캘린더링 처리를 함으로써, 약 5.75 inch의 대면적 키틴 나노섬유 필름을 제작할 수 있다. 이는 키틴 나노섬유 필름을 더욱 균일하고 평평하게 할 뿐 아니라 내부에 남아있을 수 있는 잔여 HFIP를 제거한다(bp. 58° C).

[0058] 구체적인 예시를 통해, 키틴 나노섬유 필름의 생성 과정을 살펴보기로 한다.

[0059] 키틴 나노섬유 필름의 생성 과정은 먼저, 베타 키틴 원료를 HFIP용매에 녹임으로써 키틴용액(0.4% w/v)을 생성해 낸 후 시린지 필터(syringe filter)를 이용하여 녹지 않은 잔여물들을 걸러낸다. 120ml의 키틴 용액은 직경이 5 inch 이내의 폴리프로필렌 접시에 부어진 후, 용액을 담고 있는 플라스틱 접시는 2.4% w/v의 키틴 알코젤을 얻기 위해 알루미늄 호일 커버를 덮은 채로 3일동안 놓여진다.

[0060] 그 후, 알코젤이 담긴 플라스틱 접시는 2100 rpm의 속도를 내는 원심 분리기에 의해 세시간 동안 원심 캐스팅된다. 캐스팅 시간 동안 온도는 20 °C를 유지한다. 캐스팅된 키틴 나노섬유 필름은 OTS(trichloro(octadecyl)silane) 처리된 유리 플레이트와 진공상태의 고압기 사이에 놓여져 캘린더링 된다.

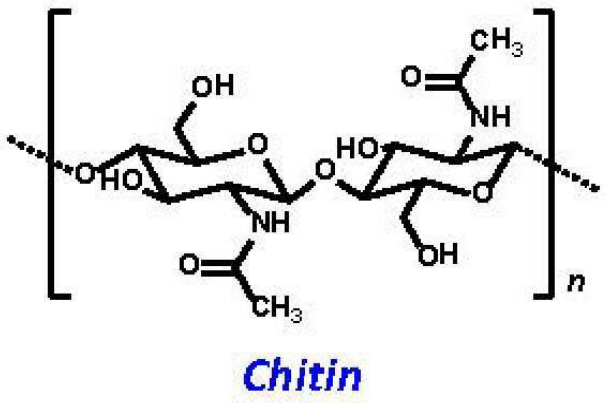
[0061] 도 4는 본 발명의 실시 예에 따른 알파/베타 키틴 원료 및 키틴 원료를 용액화 한 실사도이다.

[0062] 도 4의 (a)를 참조하면, α-키틴 원료 또는 β-키틴 원료를 헥사플루오로이소프로판올(HFIP), 헥사플루오로 세스키히드레이트, 헥사플루오로 아세톤, 염화리튬/디메틸아세타마이드, 염화칼슘/메탄올 또는 수산화나트륨/우레아/물 용매 등을 이용한 용액 공정을 통해 α-키틴 용액 또는 β-키틴 용액을 생성한다.

[0063] 도 4의 (b)를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따라 바이오섬유는 갑각류의 표피층에 존재하는 키틴 나노섬유일 수 있다. 키틴은 아래 [화학식 1]의 구조를 가지고 있으며, 주로 단백질, 지질, 색소 그리고 무기염과 같은 탄산칼슘(CaCO3)과 강하게 결합되어 있다. 그러므로 갑각류의 표피층에 탄산칼슘의 함유량이 적어야 용이하게 순수한 키틴을 추출할 수 있다.

화학식 1

[0064]



Chitin

[0065] [표 1]은 여러 종류의 갑각류가 함유하고 있는 키틴 및 탄산칼슘의 양을 보여준다. 따라서 탄산칼슘이 거의 존재하지 않으며, 키틴의 양이 많은 오징어 뼈에서 키틴 원료가 추출될 수 있다.

표 1

Table 1. Contents of Chitin and Calcium Carbonate

Source	*Chitin (%)*	*$CaCO_3$ (%)*
Crab cuticle	15–30	40–50
Shrimp cuticle	30–40	20–30
Krill cuticle	20–30	20–25
Squid pen	20–40	Negligible
Clam/oyster shell	3–6	85–90
Insect cuticle	5–25	Negligible
Fungi cell wall	10–25	Negligible

[0066]

[0067] 도 4의 (c)를 참조하면, 레이저 포인터를 이용한 HFIP용액과 키틴/ HFIP용액의 투명도, 균질성 검사를 통하여 키틴용액의 투명성을 확인 할 수 있다.

[0068] 도 5는 본 발명의 실시 예에 따른 알파/베타-키틴 나노섬유 필름 및 종래기술의 캐스팅공정을 간략히 도시한 도면 및 실사도이다.

[0069] 도 5를 참조하면, 도 5의 (a)에 도시된 용액 공정을 통해 제조된 HFIP/키틴 용액의 용매를 휘발시키는 단순 캐스팅(simple casting; SC)이나, 도 5의 (b)에 도시된 평평한 두 판 사이에 HFIP/키틴 용액을 넣고 압축하여 넓게 펼친 다음 용매를 휘발시키는 콜드 프레싱(cold pressing; CP)은 키틴 나노섬유 필름을 제조할 수 있다. 여기서, 도 5의 (a) 및 (b)에 도시된 단순 캐스팅이나 콜드 프레싱은 용매를 휘발시키는 과정에서 필름이 구겨지고 쪼그라드는 현상이 발생한다.

[0070] 반면, 도 5의 (c) 및 (d)에 도시된 바와 같이, 본 발명의 제1 및 제2 실시 예에 따른 수직 원심 캐스팅 공정(vertical centrifugal casting) 및 수평 원심 캐스팅 공정(horizontal centrifugal casting)은 단순 캐스팅(SC)이나 콜드 프레싱(CP) 공정들과 달리 용매를 휘발시키는 과정에서 발생하는 필름의 응력이 원심력에 의해 상쇄되므로 평평하고 균일한 필름을 얻을 수 있다. 원심 캐스팅 공정은 키틴 용액 또는 키틴 알코젤의 용매를 휘발시킬 때 발생하는 키틴 나노섬유 필름의 수축 원인인 캐필러리 응력(capillary stresses)을 원심력에 의해 상쇄시킨다. 즉, 원심력에 의해 용매가 휘발하는 동안 필름이 축소되도록 만드는 캐필러리에 의한 스트레스를 상쇄시킨다. 또한, 필름의 두께는 초기 키틴 용액의 양에 따라 제어되기도 한다. 가령, 20 ㎛-두께의 샘플이 60ml용액에서 획득된다.

[0071] 따라서 본 발명의 실시 예에 따른 원심 캐스팅 공정은 수직 원심 캐스팅 공정(vertical centrifugal casting)과 수평 원심 캐스팅 공정(horizontal centrifugal casting)으로 나눌 수 있다.

[0072] 수직 원심 캐스팅 공정은 HFIP/키틴 용액을 불완전한 상변화 상태인 젤(gel)화시킴으로써, 균일한 받침대(rack)의 크기에 따라 키틴 나노섬유 필름의 크기를 조절하여 제조할 수 있다.

[0073] 수평 원심 캐스팅 공정(horizontal centrifugal casting)은 용액을 원통 외주면에 직접 도포함으로써, HFIP/키틴 용액을 효율적으로 상변화시켜 대면적의 키틴 나노섬유 필름을 제조할 수 있다.

[0074] 이후, 키틴 나노섬유 제조 방법에서는 그 제조된 키틴 나노섬유 필름을 100 ° C에서 고온 진공 가압을 해서 캘린더링 처리를 한다. 이는 더욱 평평하게 할 뿐 아니라 내부에 남아있을 수 있는 잔여 HFIP를 제거하기 위함이다.

[0075] 도 6은 본 발명의 실시 예에 따른 다양한 캐스팅 공정을 통해 제작된 알파/베타 키틴 나노섬유 필름을 보여주는 AFM(원자간인력현미경, Atomic Force Microscopy) 이미지이다.

[0076] 도 6을 참조하면, 단순 캐스팅(SC)이나 콜드 프레싱(CP) 공정을 통해 제작한 알파/베타 키틴 나노섬유 필름보다 원심 캐스팅(CC) 공정을 통해 제작한 알파/베타 키틴 나노 섬유 투명 필름의 표면이 더 균일하고 평평함을 알 수 있다.

[0077] 도 7은 키틴 다형체 간의 서로 다른 분자배열과 수소 결합 밀도를 도시화한 도면이다.

[0078] 도 7의 (a)는 알파 키틴의 비평행한 분자 구조를 나타내며, 도 7의 (b)는 베타 키틴의 평행한 분자구조를 나타낸다.

[0079] 도 7의 (a) 및 (b)을 참조하면, 키틴 다형체 알파 키틴과 베타 키틴은 서로 다른 분자 배열을 가지고 있다. 그 결과, 서로 다른 수소결합(hydrogen bond) 밀도를 지닌 다른 크리스탈 구조를 지니게 된다. 베타 키틴은 알파 키틴보다 분자 사이 수소 결합수의 밀도가 낮은데 이는 β-키틴의 평행 분자구조가 인터-시트 수소 결합이 발생하지 않도록 하기 때문이다.

[0080] 도 8은 본 발명의 실시 예에 따른 키틴 나노섬유 필름의 현미경 이미지 및 XRD(X-ray 회절), FTIR(fourier-transform infrared) 분석 그래프이다.

[0081] 도 8의 (a)는 본 발명의 실시 예에 따른 키틴 나노섬유 필름의 원자력 현미경이미지를 나타낸다.

[0082] 도 8의 (a)를 참조하면, 키틴 나노섬유 필름의 키틴-키틴 분자 사이 수소결합수가 용매가 휘발하는 과정에서 재활성화되기 때문에 키틴/HFIP 용매에서 키틴 고분자가 상향식으로 자기 조립된다.

[0083] 여기서, 본 발명의 실시 예에 따른 키틴 나노섬유 필름에서의 용매 휘발 유도 자기조립은 다른 상향식 키틴 나노섬유 필름의 재생산 방법과 다르다. 이는 본 발명의 자기조립 루트 중 키틴 나노섬유 필름을 다시 크리스탈화하기 위한 안티용매를 반드시 사용하는 어떠한 응고처리도 요구되지 않기 때문이다.

[0084] 도 8의 (b)는 본 발명의 실시 예에 따른 키틴 나노섬유 필름의 단면스캐닝 전자현미경 이미지를 나타낸다.

[0085] 도 8의 (b)를 참조하면, 키틴 나노섬유 필름의 단면 스캐닝 전자현미경 이미지는 면내에 수평으로 밀도가 높은 필름을 만듦을 보여주고 있다. 이미지는 면내에서 수평으로 다공성이 아닌 밀도가 높은 필름을 만든다. 이때, 키틴 나노섬유 필름의 측정된 밀도는 1.43 g cm-3 로서 알려진 값과 비교할 수 있다.

[0086] 도 8의 (c)는 XRD(X-ray 회절)분석 결과를 나타낸 그래프이다.

[0087] 도 8의 (c)는 본 발명의 실시 예에 따른 키틴 나노섬유 필름 및 알파-키틴, 베타-키틴 원료의 나노복합체 시트 각도에 따른 강도(intensity)를 나타낸다. 도 8의 (c)를 참조하면, 나노복합체의 시트의 각도가 약 7° 내지 8°와 약 20° 인 지점에서 강도가 최대임을 알 수 있다. XRD(X-ray 회절)패턴에서 나타나듯이, 인터-시트(베타 키틴의 경우 2Θ = 7.9° , 알파 키틴의 경우 2Θ = 9.1°)와 인트라-시트(알파, 베타 키틴 모두 2Θ ≈ 20°)의 결정학적 평면으로부터 두 개의 주요 회절 피크를 관찰할 수 있다. 인터-시트를 살펴보면, β-키틴은 2Θ = 7.9° , α-키틴은 2Θ = 9.1° 에서 피크 된다. 이때, 제작된 키틴 나노섬유필름(ChNF paper)의 인터-시트 회절이 일어나는 각도가 2Θ = 8.2° 로서 알파 키틴과 베타 키틴의 인터-시트 각도 사이라는 점을 주목할 만하다. 그것은 곧 본 발명의 실시 예에 따른 키틴 나노섬유 필름이 알파 키틴과 베타 키틴의 결정학적 특성을 모두 갖고 있다는 것을 의미한다.

[0088] 도 8의 (d)는 FTIR(fourier-transform infrared)분석 결과를 나타낸 그래프이다.

[0089] 도 8의 (d)는 본 발명의 실시 예에 따른 키틴 나노섬유 필름 및 알파-키틴, 베타-키틴 원료의 FT-IR(fourier-transform infrared) 분석 결과 그래프를 나타낸다.

[0090] 도 8을 참조하면 알파 키틴과 베타 키틴의 피크 사이에서 키틴 나노섬유 필름 (이하 ChNF paper로 지칭함)의 피크가 나타나는 것을 통해 키틴 나노섬유 필름이 두 개의 키틴 다형체의 결정학적 특성을 모두 지닌다는 것을 알 수 있다. 두 개의 키틴 다형체의 공존을 나타내는 것은 FT-IR(fourier-transform infrared) 분석에서도 나타난다. 이때, 키틴 나노섬유 필름의 스펙트럼은 두 개의 키틴 다형체 사이의 흡수 스펙트럼 중간에 나타난다. 이러한 결과는 자기조립 과정 동안 상기의 키틴 나노섬유 필름 종이에서 알파 키틴과 베타 키틴 간의 상호 변환이 한정됨을 나타낸다.

[0091] 일반적으로 베타 키틴은 1630 cm^{-1} 근방에서 하나의 폭넓은 흡수 피크로 특정되는데 이는 분자 간 C=O…HO 수소결합에서 기인한다. 알파 키틴에 있어서 이러한 분자간수소 결합(1620 cm^{-1})은 분자 내 C=O…HN 수소 결합(1660 cm^{-1})과 맞물려 나타나는데, 이로 인해 명백하게 분할된 두 개의 피크를 나타내게 된다. 알파 키틴이 열역학적으로 더 유리하다는 것이 잘 알려졌음을 고려해보면 XRD(X-ray 회절)와 FT-IR(fourier-transform infrared) 분석에서 도출한 상기 결과는 자기조립(EISA: Evaporation-induced self-assemly) 처리 과정 동안 특정 범위까지 본 키틴 나노섬유 필름(ChNF paper)의 베타 키틴에서 알파 키틴으로의 변환이 한정됨을 시사한다. 따라서 이를 통해, 비유동성 알코젤 상태의 키틴 분자의 한정적인 분자 이동성으로부터 이러한 제한이 초래되리라 추측한다. 이는 별도의 실험에서 희석된 베타 키틴/HFIP 용액(0.1% w/v, 0.5 ml)에서 직접 조립된 키틴 나노섬유 필름(ChNF)이 알파 키틴에 보다 가까운 결정학적인 특성을 보이는 것으로도 검증 되었다.

[0092] 도 9는 본 발명의 실시 예에 따른 키틴 나노섬유 필름의 나노 복합체 구조를 개략적으로 도시한 도면이다.

[0093] [표 2]는 본 발명의 실시 예에 따른 알파/베타 키틴 원료 및 알파/베타 키틴 나노 복합체의 시트 간(inter-sheet, 도 12의 020)의 각도와 시트 내(intra-sheet, 도 12의 110)의 각도를 나타낸다.

표 2

[0094]

2 theta =	(020) Inter-sheet	(110) Intra-sheet
알파-원료	9.2°	19.0°
알파-필름	**7.7°**	**19.2°**
베타-필름	**8.5°**	**19.3°**
베타-원료	7.9°	19.1°

[0095] 도 10은 본 발명의 실시 예에 따른 키틴 나노섬유 필름으로 종이 접기를 한 실사도이다.

[0096] 도 10에 도시된 바와 같이, 본 발명의 실시 예에 따른 키틴 나노섬유 필름은 종이 접기를 할 수 있는 정도로 유연성을 가지고 있다.

[0097] 도 11은 본 발명의 실시 예에 따른 원심캐스팅을 이용한 키틴 나노섬유 필름(오른쪽)과 단순 캐스팅을 이용한 키틴 나노섬유(왼쪽)를 비교한 실사도이다.

[0098] 도 11을 참조하면, 단순 캐스팅을 이용한 키틴 나노섬유 필름이 원심 캐스팅을 한 키틴 나노섬유 필름에 비해 모양이나 크기 면에서 구겨지고 불규칙한 양상을 확인할 수 있다.

[0099] 도 12는 본 발명의 실시 예에 따른 키틴 나노섬유 필름의 광투명성을 종래의 플렉서블 기판과 비교한 그래프이다.

[0100] 도 13은 본 발명의 실시 예에 따른 베타-키틴 나노섬유 필름의 광투명도를 나타낸 그래프이다.

[0101] 도 14는 본 발명의 실시 예에 따른 키틴 나노섬유 필름의 열기계물성을 종래기술과 비교한 그래프이다.

[0102] 플렉서블 전자 장치는 제조는 일반적으로 높은 온도에서 처리되어야 하는 많은 제조과정을 거친다. 그러므로 열팽창계수(CTE, Coefficient of Thermal Expansion), 저당 탄성률 (E'), 및 유리전이온도(Tg)와 같은 기판 물질의 열기계학적 특성을 시험하는 것이 매우 중요하다.

[0103] 본 발명의 실시 예들에 따른 키틴 나노섬유 필름은 TG 가까이 있는 PEN과 PET의 TMA(thermo-mechanical analysis)곡선에서 상승 굴절이 명백하게 보여지는 동안 온도를 높여도 어떠한 유리전이 동작의 특성도 보이지 않는다. 이러한 결과는 DMA(dynamic-mechanical analysis) 데이터에서 더 잘 나타난다.

[0104] 도 14의 (a)를 참조하면 키틴 나노섬유 필름은 tanδ에서 조금 상승하며 저당 탄성률 (E')의 가장 높은 레벨을 나타낸다. 이때, PI를 제외한 모든 합성 고분자가 저당 탄성률 (E')과 tanδ가 Tg에서(최대 tanδ에서의 온도) 각각의 급격한 변화를 나타낸다. 키틴 나노섬유 필름의 반결정 특성에도 불구하고 키틴 나노섬유 필름의 유리전이의 부재는 무작위로 얽힌 키틴 나노섬유 필름의 형태학에서 기인한 것이다. 이로 인해 무정형 과정의 협조적인 열적 이완 동작이 제한된다. 게다가, 키틴 나노섬유 사이에 존재하는 광대한 수소 결합수가 유리 전이를 초래하는 상기와 같은 제한적인 열적 이완에 영향을 준다. 그럼에도, 이는 적은 레벨의 유리전이가 일어날 수도 있음을 배제할 수 없다. 현저한 Tg 의 부재와 결합된 낮은 열팽창계수(CTE)는 키틴 나노섬유 필름의 잠재적인 장점으로 친환경 전자기기의 기판물질로 적합하다.

[0105] 도 12 내지 도 14를 참조하면, 종래의 플렉서블 기판에 사용하는 플라스틱 필름인 무색투명 폴리이미드(CPI, Colorless and transparent Polyimide), PEN(Polyethylen-Enaphthelate), 폴리이미드(PI, Polyimide)와 본 발명의 일 실시예에 따른 키틴 나노섬유 필름의 광투명성 및 열기계 물성을 비교하였다.

[0106] 이때, 특정 광파장 이상에서만 광투명도가 활성화되는 종래의 플라스틱 필름과 달리, 키틴 나노섬유 필름은 모든 광파장에서 광투명도가 우수한 것을 알 수 있다.

[0107] [표 3]은 ChNF(키틴 나노섬유 필름), PET, PES, CPI, PEN, PI의 전광선 투과율, 평행 투과율, 흐림도를 나타낸

표이다. [표 3]에 따르면 ChNF paper(키틴 나노섬유 필름을 지칭)가 91.7%의 전체 투과율과 90.5%의 평행 투과율 1.38%의 흐림도 값을 나타내며 뛰어난 시각적 명확성을 보여주고 있다.

표 3

Sample	ChNF paper	PET	PES	CPI	PEN	PI
Total transmittance (%)	91.7	91.8	88.3	87.9	87.2	49.2
Parallel transmittance (%)	90.5	89.7	88.3	87.3	87.1	43.5
Transmission haze (%)	1.38	2.14	0.02	0.71	0.07	11.65

[0108]

[0109] 또한, 특정 온도 이상에서 기계물성이 변하는 종래의 플라스틱 필름과 달리, 키틴 나노섬유 필름은 모든 온도 조건에서 기계물성의 변화가 거의 없는 것을 알 수 있다.

[0110] 도 13의 (a) 및 (b)를 참조하면, 0.4%w/v인 베타-키틴/HFIP 용액 60ml와 0.4%w/v인 베타-키틴/HFIP 용액 120ml에 대한 광투명도는 가시광 파장 범위 내에서 높은 수준으로 일정하게 유지함을 알 수 있다. 이는 전체 가시광선 영역 550nmd에서 91.7%의 전체 투과율을 나타내고 있으며, 심지어 UVA영역에서도 (315-400nm)에서 뛰어난 투과성을 나타낸다. ChNF종이의 굴절률(RI)은 프리즘 결합기에 의해 ca. 1.50 (633 nm에서)을 나타내는데, 이는 알려진 키틴의 RI 값과 비교될만하다.

[0111] [표 4]는 본 발명의 일 실시예에 따른 키틴 나노섬유 필름의 특성을 현재 투명 필름 시장에서 기존의 최고 기술을 보유한 기업의 제품과 비교한 표이다. [표 4]에서는 필름의 특성을 광투과율, 내열성, 치수안정성, 기계적 강성, 대면적화 등의 항목으로 나누어 비교하였는데, 본 발명의 키틴 나노섬유 필름의 성능이 기존의 세계 최고 수준 기술보다 우수함을 수 있다.

표 4

[0112]

평가항목 (주요성능 Spec[1])	단위	전체 항목에서 차지하는 비중[2] (%)	세계최고 수준 보유국/보유기업 (일본)	연구개발 전 국내수준	개발목표치					평가방법[3]
			성능수준	성능수준	1차 년도	2차 년도	3차 년도	4차 년도	5차 년도	
1.유연성	mm/회	20	N.A.	N.A.	5	4	3	2	1	자체 평가
2.광투과율 (@550nm)	%	10	75~90	90	86	87	88	89	90	공인시험성적서
3.내열성	°C	10	200	150	150	160	170	180	200	공인시험성적서
4.수분 투과도 (WVTR)	g/m^2·day	10	N.A.	N.A.	20	10^1	10^0	10^1	10^2	공인시험성적서
4.치수안정성	ppm/°C	10	10	13~18	20	18	16	14	12	공인시험성적서
5.기계적강성	GPa	10	2~3	2~3	1	2	3	4	5	공인시험성적서
6.인체독성	-	20	N.A.	N.A.	-	-	-	-	-	자체 평가
7.황균성	%	5	N.A.	N.A.	-	-	-	-	-	공인시험성적서
8.대면적화	in^2	5	7	7	1	3	5	7	10	자체 평가

[0113] 도 15는 본 발명의 실시 예에 따른 키틴 나노섬유 필름의 열에 따른 기계물성 및 응력-변형 곡선을 종래 기술과 비교한 그래프이다.

[0114] 도 15의 (a)를 참조하면, ChNF(키틴 나노섬유 필름)는 PI(polyimide), PEN(polyethylene naphthalate), PET(polyethylene terephthalate), PES(polyether sulfone)등의 종래 기술보다 열에 따른 물질의 크기변화 정도가 가장 낮음을 알 수 있다.

[0115] 도 15의 (b)를 참조하면, 일반 종이와 ChNF(키틴 나노섬유 필름) 종이의 엔지니어링 응력-변형 곡선과 일반 종이, ChNF 종이, PI간의 탄성모듈의 나타낸다. ChNF(키틴 나노섬유 필름) 종이는 일반종이나 PI와 비교하여 뛰어난 탄성모듈과 단단함을 지녔음을 알 수 있다. 이외에 시각적 투명성보다 기계적 특성에 있어 나노크기 섬유 구성요소가 일반종이와 비교해서 지니는 잠재적 특성을 나타낸다. 또한, ChNF 종이의 탄성 모듈(4.3 GPa)은 PI필름(3.9 GPa)과 비교됨에 주목되며, 잘 알려진 고성능 합성고분자가 유연한 전자기기를 위한 기판으로 흔히 쓰여진다.

[0116] 도 16은 본 발명의 실시 예에 따른 키틴 나노섬유 필름의 열안정성을 종래기술과 비교한 그래프이다.

[0117] 도 16의 (a)를 참조하면, 키틴 나노섬유 필름의 TGA프로파일을 나타내는데, 이때 5% 무게감속온도(Td5%)가 설정된다. 키틴 나노섬유 필름의 Td5%는 217이다. 키틴 나노섬유 필름의 TG곡선은 170 까지 눈에 띄는 열분해를 보이지 않는다.

[0118] 도 16의 (b)를 참조하면, 종래의 플렉서블 기판은 온도 변화에 따라 DTG(Derivative Thermogravimetric) 곡선이 불안정하나, 키틴 나노섬유 필름은 온도 변화에도 DTG 곡선이 안정함을 알 수 있다.

[0119] 도 17은 본 발명의 실시 예에 따른 키틴 나노섬유 필름의 열적 노화 테스트 결과 사진이다.

[0120] 도 17의 (a) 및 (b)에 따르면, 본 발명의 실시 예에 따른 키틴 나노섬유 필름은 열적 노화 전(before)과 후(after)를 비교한 결과, 2시간 동안 150 에서 열적 노화 이후에도 변색 또는 크기의 변화를 보이지 않음을 확인할 수 있다. 하지만, 키틴 나노섬유 필름의 열적 안정성은 동등한 탄화층 생성량에도 불구하고 원자재의 열적 안정성보다 못한 것으로 알려져 있다. 이는 상기 언급한 바와 같이 개별화된 자가조립형 키틴 나노섬유 필름에서 열민감 그룹(예. 아세틸아미노 그룹) 수의 증가로 인한 것으로 생각된다. 원자재에서 키틴 나노섬유 필름은 이러한 오가닉 그룹에 의해 매개가 된 수소 결합에 의해 단단하게 다발로 묶여있다.

[0121] 도 18은 본 발명의 실시 예에 따른 키틴 나노섬유 필름의 열팽창계수 (CTE)를 비교한 그래프이다.

[0122] 도 18을 참조하면, 종래의 플렉서블 기판에 사용하는 플라스틱 필름인 PI, 나노복합체 및 혼성중합체 등 비교하였을 때, 키틴 나노섬유 필름의 열팽창계수가 낮음을 알 수 있다.

[0123] [표 5]은 도 18의 그래프의 열팽창계수의 수치를 정리한 표이다.

[0124] [표 5]를 참조하면, 무색투명 폴리이미드(CPI)를 제외하고는 본 발명의 일 실시예에 따른 키틴 나노섬유 필름이 낮은 수준의 열팽창계수를 가짐을 알 수 있다.

표 5

[0125]

Materials	CTE (ppm/℃) (40 ℃~180 ℃)
Chitin (60 mL)	17.5
Chitin (120 mL)	17.5
PI	17.1
CPI	7.91
PET	24 (Before Tg) 38.5 (After Tg)
PES	58.6

[0126] 도 19는 본 발명의 실시 예에 따른 키틴 나노섬유 필름의 물성을 보완하기 위하여 코팅형 소재와 결합시킨 나노복합체의 실사도이다.

[0127] 본 발명의 일 실시예에 따른 키틴 나노섬유 필름은 그 자체를 최종 산물로 플렉서블 기판에 이용할 수 있다.

[0128] 변형 예로, 도 19의 (a) 및 (b)와 같이, 키틴 나노섬유 필름의 물성을 보완하기 위해, 코팅형 복합화 소재는 키틴 나노섬유 필름의 상부 및 하부에 형성될 수 있다. 즉, 키틴 나노섬유 필름은 다양한 소재와 결합하여 나노복합체로의 형태를 가지는 필름으로 제작될 수 있다.

[0129] 도 20은 본 발명의 실시 예에 따른 키틴 나노섬유 필름을 이용하여 제작된 OLED 및 OLED의 전류 밀도 및 전류효율을 나타낸 도면이다.

[0130] 도 20의 (a)는 제작된 OLED장치의 구조를 나타낸다.

[0131] 도 20의 (b)는 평평한 상태(왼쪽)와 휘어진 상태(오른쪽)의 ChNF(키틴 나노섬유 필름) 위에 제작된 OLED의 실사도를 나타낸다.

[0132] 도 20의 (c) 및 (d)는 ChNF(키틴 나노섬유 필름) 위에 제작된 OLED와 PEN 필름의 전압에 따른 전류밀도와 전류효율을 나타낸다. OLED 및 기기구조는 40㎛-두께의 키틴 나노섬유 필름에 제조되었는데, 이는 표면 평탄화 층으로 얇은(< 1 ㎛) 폴리메타크릴산 메틸(PMMA) 층으로 스핀 피복된다. 참조기기가 50㎛-두께 PEN 기판 필름(Teonex®, Dupont)을 이용해 제조되었다. ChNF 종이에 제조된 OLED가 평평하고 유연한 상태에서 안정적으로 동작하는 디지털 이미지를 도시한다. 현재 밀도-밝기 전압 (J-L-V) 곡선과 효능구성에서도 도시되었듯이, OLED 기

기의 성능은 2.5V의 순방향 전압과 3890 cd m^{-2} 의 최대 밝기로 된다.

[0133] 이와 같이, 도 20을 참조하면 CHNF(키틴 나노섬유 필름) 투명 종이가 플렉서블 디바이스의 기판으로서의 기능을 수행할 수 있다는 것을 보여준다.

[0134] 구체적으로, 키틴 나노섬유 필름은 내열성을 보완하기 위해 광투명도가 높고 내열성이 강한 실록산/실리콘 하이브리드 소재 또는 CPI와 결합하거나, 부분적 탈아세틸(deacetylation)화 반응을 진행시킬 수 있다.

[0135] 일례로, 키틴 나노섬유 필름은 기계물성을 보완하기 위해 생체친화적이고, 수소결합을 형성하는 나일론, 우레탄/우레아 결합을 형성하는 폴리우레탄, 기타 고분자 소재와 결합시켜 나노복합체를 형성할 수 있다.

[0136] 또한, 키틴 나노섬유 필름은 실리카, 알루미나, 클레이 등과 같이 열팽창계수를 감소시키는 소재와 결합시켜 나노복합체를 형성할 수 있다. 이는 나노입자 블렌딩(blending)을 위해서는 나노입자 표면을 개질하여 분산성을 향상시키기 위함이다.

[0137] 또한, 키틴 나노섬유 필름은 구조용 단백질(silk fibroin), 젤라틴(gelatin), PLA(Polylactic acid)와 결합하여 나노복합체를 형성함으로써, 표면 물성을 개선시킬 수 있다. 이는 생체친화성을 향상시키기 위함이다.

[0138] 결론적으로 92%의 시각적 전도, 4.3 GPa 탄성 모듈, Tg가 없는 ~17 ppm K^{-1} CTE를 보여준다. 키틴 나노섬유 필름을 이용해 제조된 OLED 기기는 합성플라스틱 필름에 제조된 참조기기와 그 성능을 비교했을 때 성공적으로 작동한다. 키틴 나노섬유 필름 종이의 유망한 거시적 특성, 환경친화적 특성, 원자재의 접근성을 고려해보았을 때, ChNF 투명종이의 유연 친환경적 전자기기를 위한 구조적 플랫폼으로서의 활용은 가능할 수 있다.

[0139] 한편, 플렉서블 OLED를 제조하기 위한 공정은 다음과 같다.

[0140] 평탄화 층(planarization layer)의 표면 위에 5%의 PMMA/PGMEA용액이 1000 rpm의 속도로 30초동안 돌아가면서 코팅된다. 플렉서블 OLED는 비반전 바텀-에미션(non-inverted bottom-emission) 타입으로 제조된다.

[0141] OLED는 다음과 같은 구조로 이루어져 있다. ZnS(25 nm)/Ag(7 nm)/MoO3(5 nm)/NPB(50 nm)/Alq3 (50 nm)/Liq(1 nm)/Al(100 nm) 층으로 이루어져 있다. 그 중 ZnS(25 nm)/Ag(7 nm)/MoO3(5 nm)의 멀티층(multi-layer)은 애노드(anode)로 이용된다. NPB와 Alq3는 각각 홀 인젝션 층(hole-injection layer, HIL)과 에미팅 층(emitting layer, EML)으로서의 기능을 수행한다. Liq와 Al는 순차적으로 캐소드로 이용된다. 진공상태, 5×10^{-6} 토르(torr)의 압력에서 열 증발 시스템을 이용하여, 상기의 멀티 층의 애노드(anode)와 다른 층들은 서브스트레이트(substrate) 위에 쌓이게 된다. 50㎛-두께의 PEN 서브스트레이트(substrate) 필름은((Teonex®, Dupont)) 참조기기의 서브스트레이트(substrate)로서 사용된다. J-L-V특성은 source meter 2400 (Keithley Instruments, USA) 와 spectrophotometer CS-2000에 의해 측정된다.

[0142] 본 명세서에 기재된 본 발명의 실시 예와 도면에 도시된 구성은 본 발명의 가장 바람직한 실시예에 관한 것이고, 발명의 기술적 사상을 모두 포괄하는 것은 아니므로, 출원시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다. 따라서 본 발명은 상술한 실시예에 한정되지 아니하며, 청구범위에서 청구하는 본 발명의 요지를 벗어남이 없이 당해 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 누구든지 다양한 변형실시가 가능한 것은 물론이고, 그와 같은 변경은 청구범위 기재의 권리범위 내에 있게 된다.

부호의 설명

[0143] S202: 키틴/HFIP 용액 제조

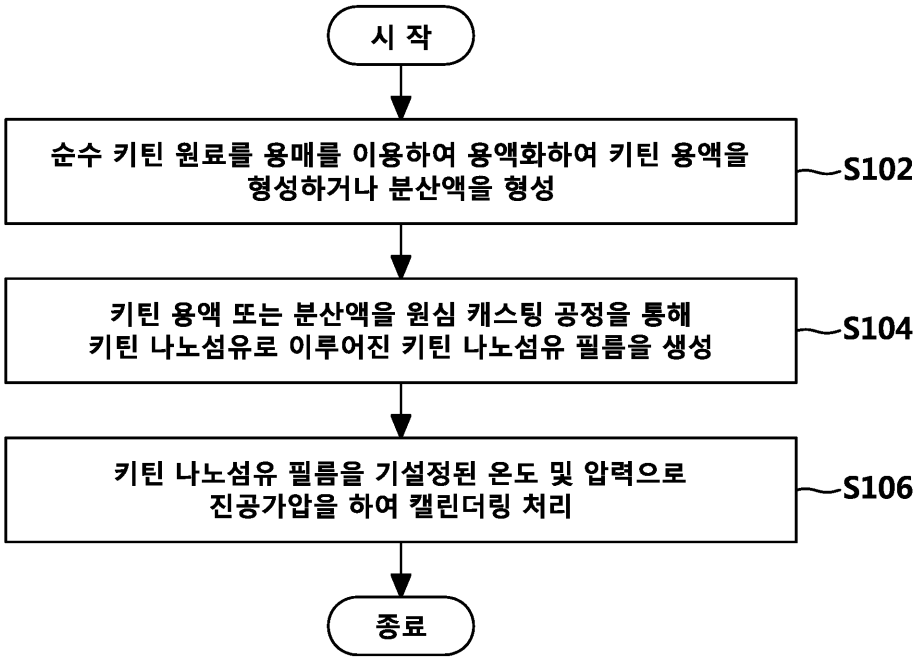
S204: 키틴/HIIP 용액 -> 젤(gel)화(化)

S206: 원심캐스팅

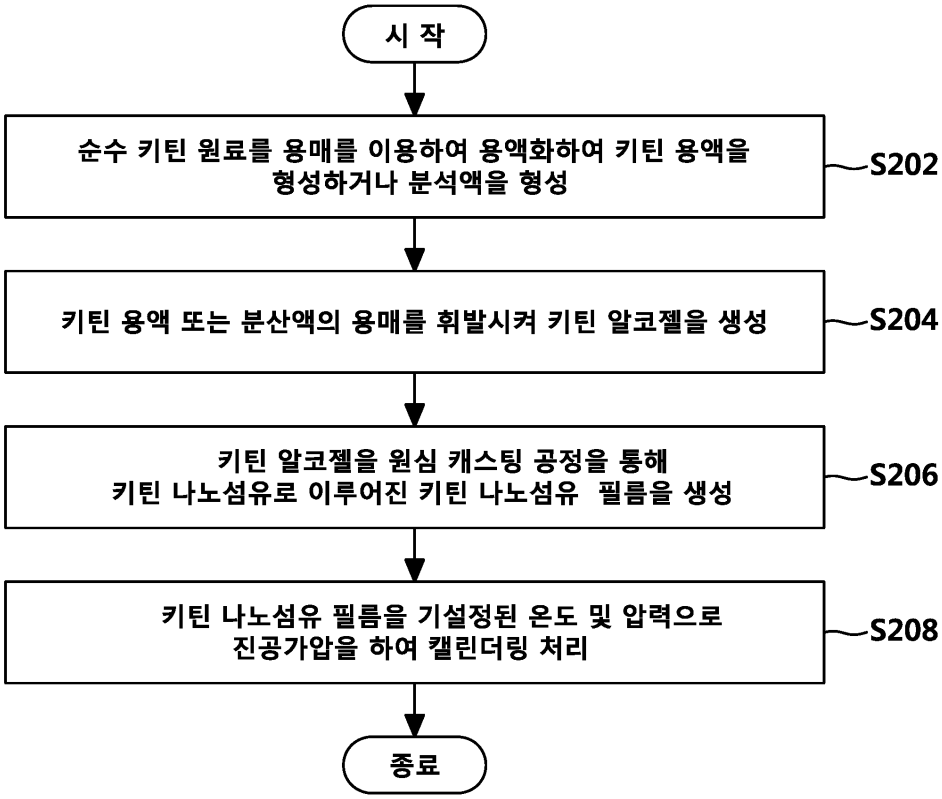
S208: 캘린더링 처리

도면

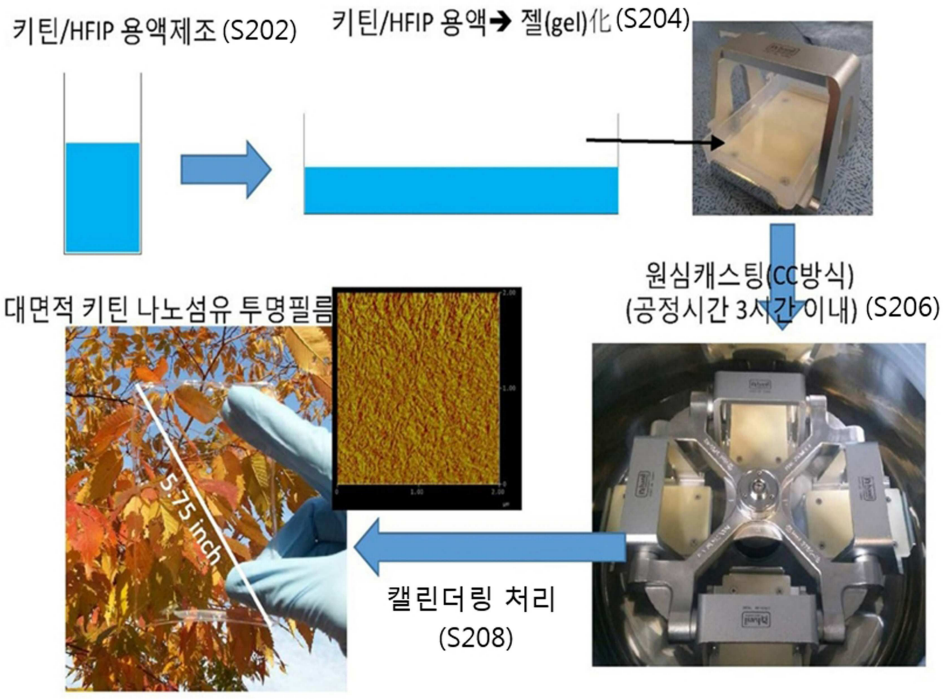
도면1


시 작
순수 키틴 원료를 용매를 이용하여 용액화하여 키틴 용액을 형성하거나 분산액을 형성
S102
키틴 용액 또는 분산액을 원심 캐스팅 공정을 통해 키틴 나노섬유로 이루어진 키틴 나노섬유 필름을 생성
S104
키틴 나노섬유 필름을 기설정된 온도 및 압력으로 진공가압을 하여 캘린더링 처리
S106
종료

도면2


시 작
순수 키틴 원료를 용매를 이용하여 용액화하여 키틴 용액을 형성하거나 분석액을 형성
S202
키틴 용액 또는 분산액의 용매를 휘발시켜 키틴 알코젤을 생성
S204
키틴 알코젤을 원심 캐스팅 공정을 통해 키틴 나노섬유로 이루어진 키틴 나노섬유 필름을 생성
S206
키틴 나노섬유 필름을 기설정된 온도 및 압력으로 진공가압을 하여 캘린더링 처리
S208
종료

도면3

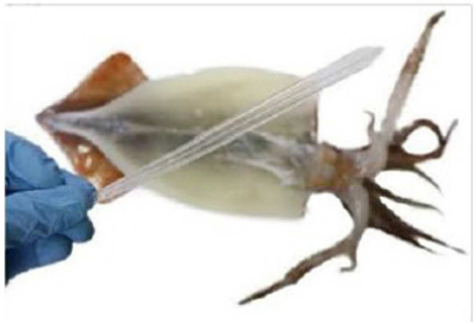

키틴/HFIP 용액제조 (S202)
키틴/HFIP 용액➔ 젤(gel)化 (S204)
원심캐스팅(CC방식)
(공정시간 3시간 이내) (S206)
캘린더링 처리
(S208)
대면적 키틴 나노섬유 투명필름
5.75 inch

도면4

(a)



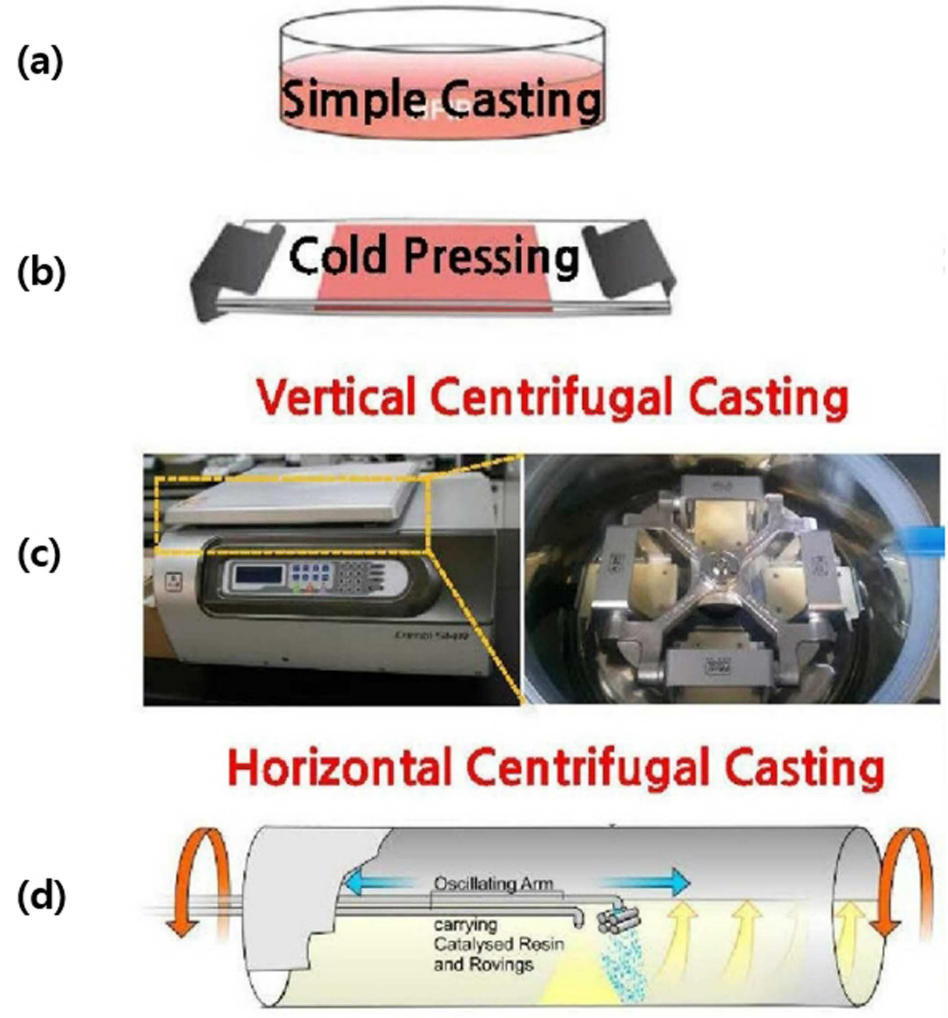
(b)



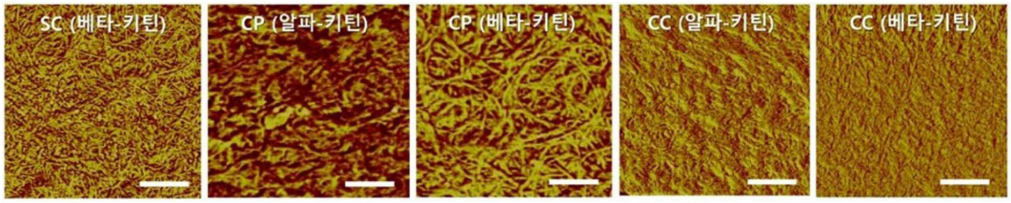
(c)



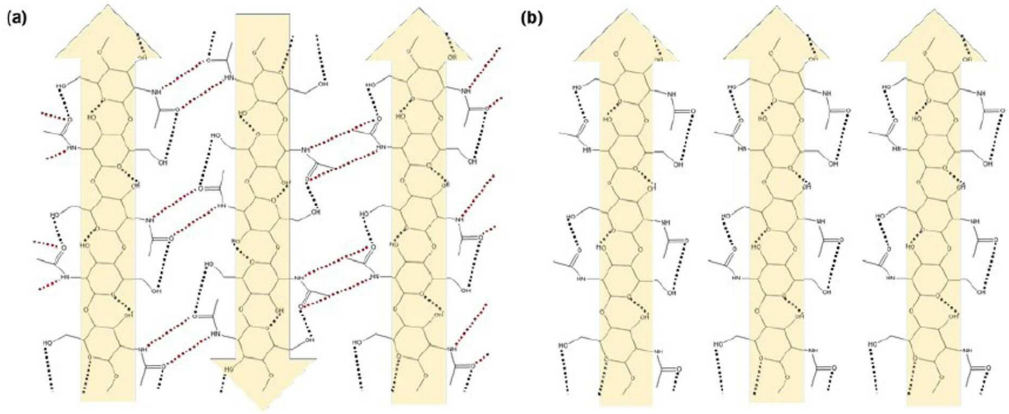
도면5


(a)
Simple Casting
(b)
Cold Pressing
Vertical Centrifugal Casting
(c)
Horizontal Centrifugal Casting
(d)
Oscillating Arm
carrying
Catalysed Resin
and Rovings

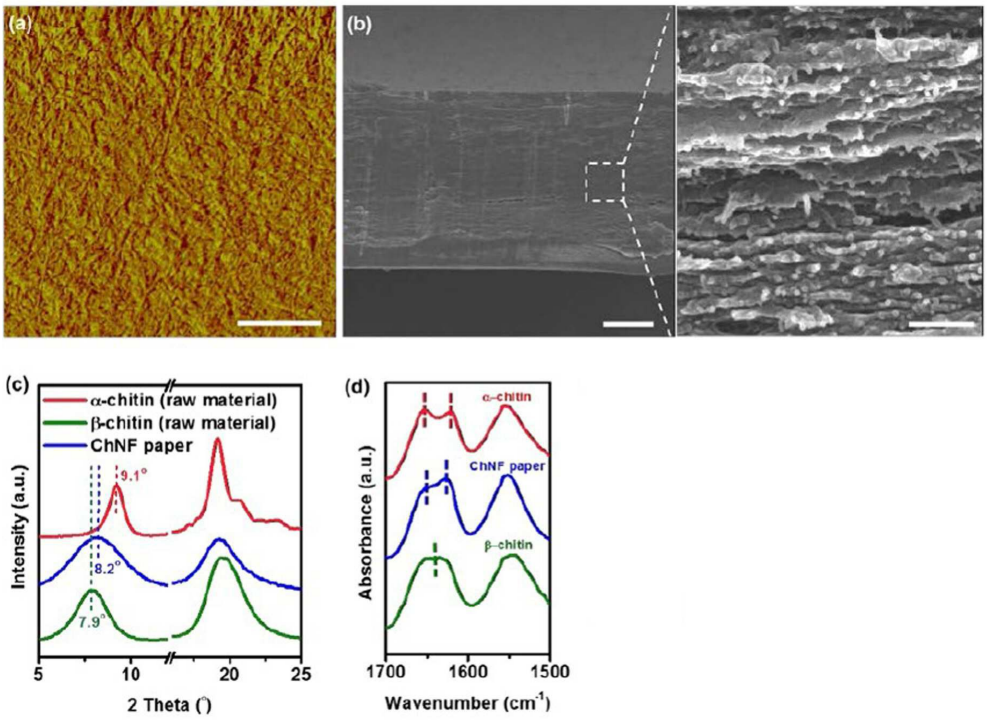
도면6


SC (베타-키틴)
CP (알파-키틴)
CP (베타-키틴)
CC (알파-키틴)
CC (베타-키틴)

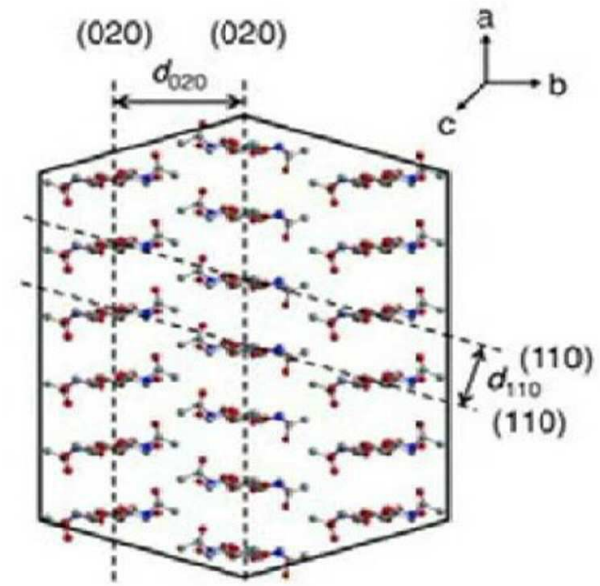
도면7


(a)
(b)

도면8


(a)
(b)
(c)
α-chitin (raw material)
β-chitin (raw material)
ChNF paper
9.1°
8.2°
7.9°
Intensity (a.u.)
5
10
20
25
2 Theta (°)
(d)
α-chitin
ChNF paper
β-chitin
Absorbance (a.u.)
1700
1600
1500
Wavenumber (cm-1)

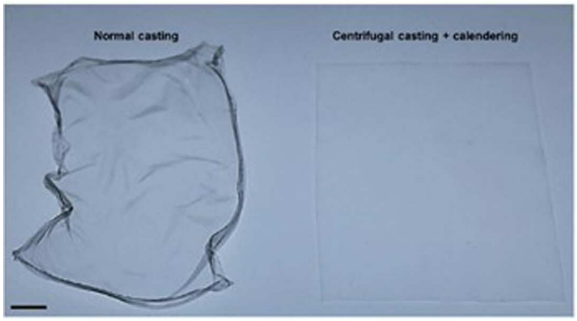
도면9



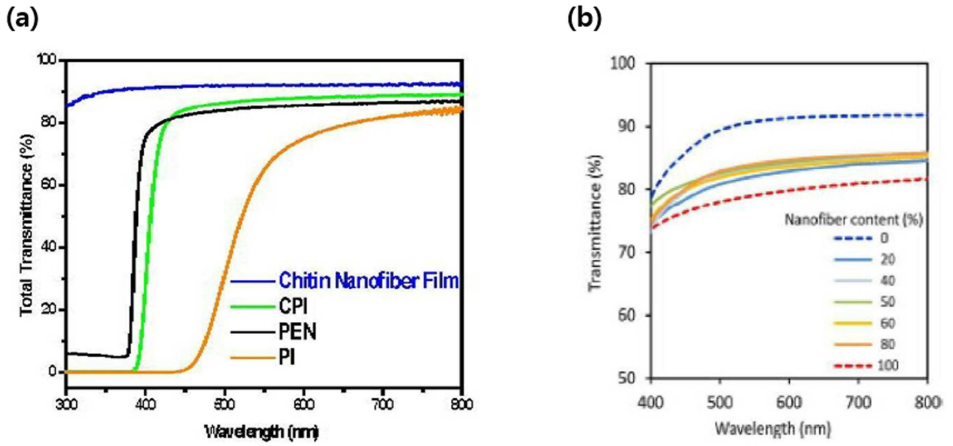
도면10



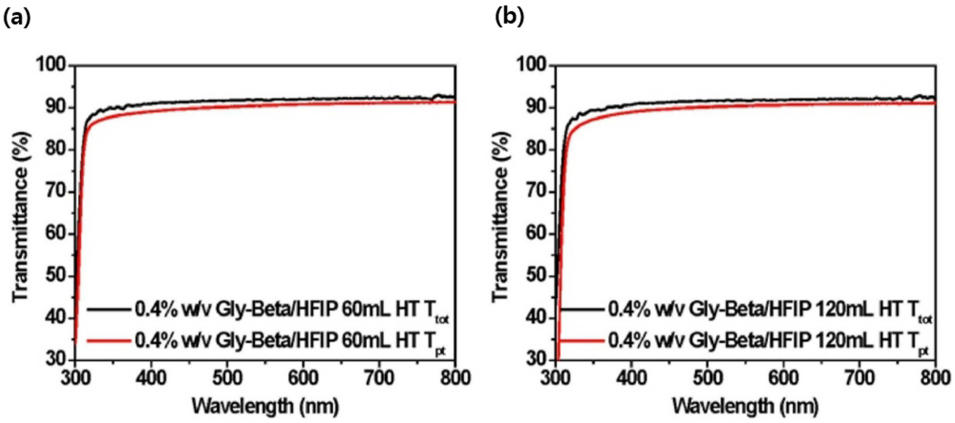
도면11



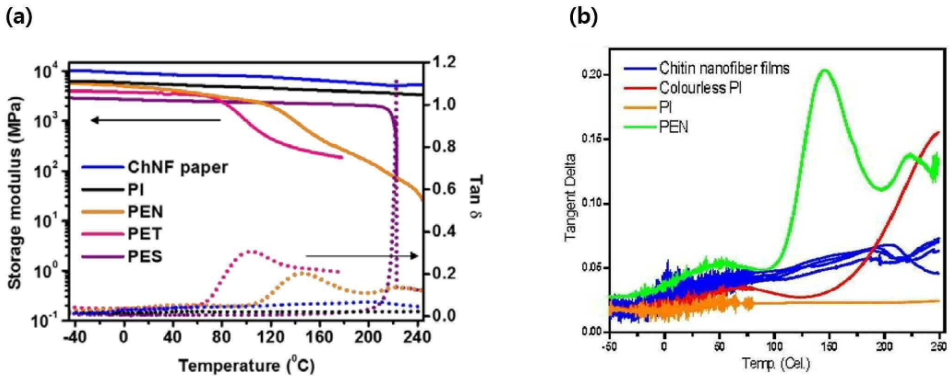
도면12



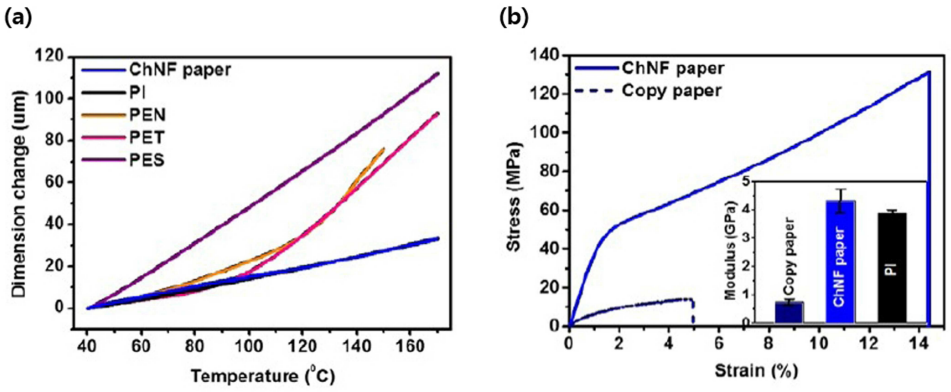
도면13



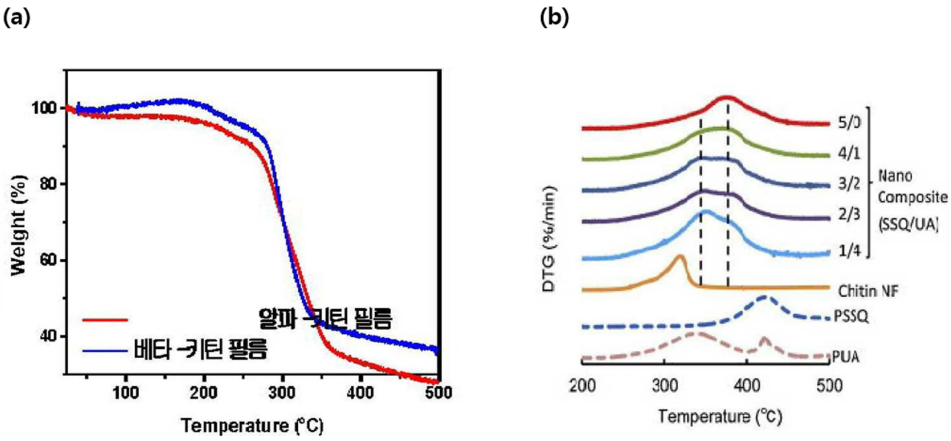
도면14



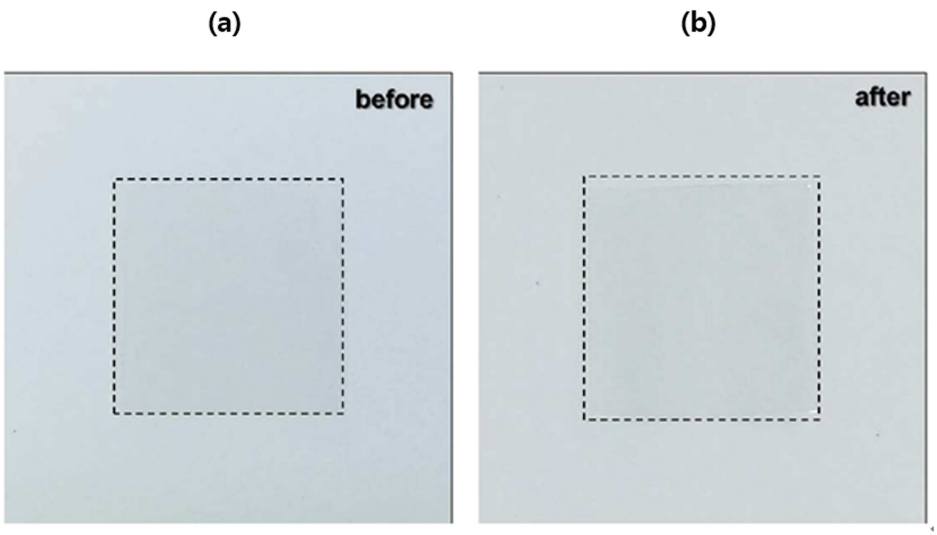
도면15



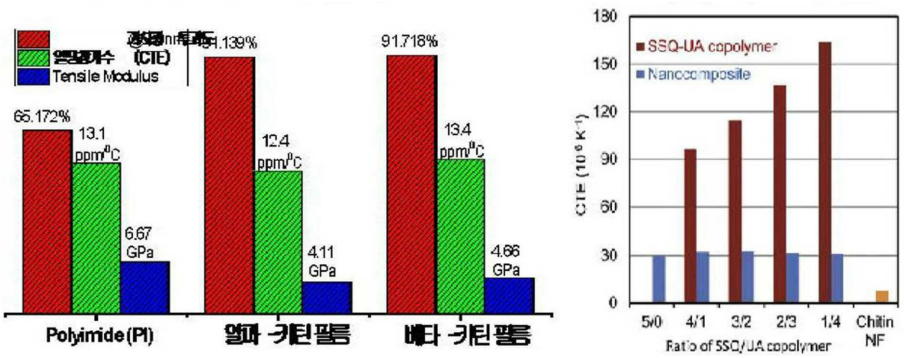
도면16



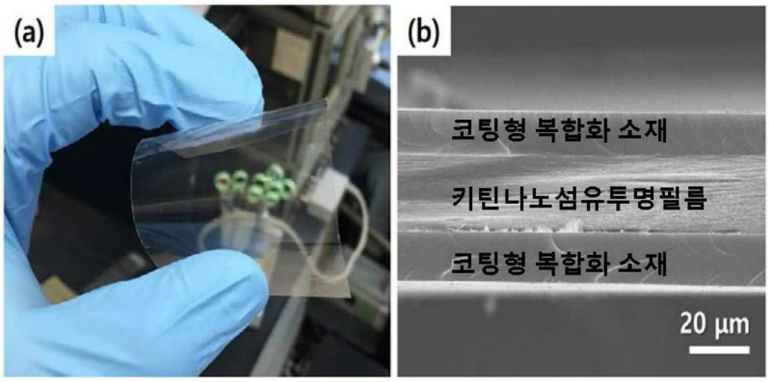
도면17



도면18



도면19



도면20

