(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0122953
(43) 공개일자 2023년08월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08K 7/02 (2006.01) *C08K 9/04* (2006.01)
C08L 67/04 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08K 7/02 (2013.01)
C08K 9/04 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0019827
(22) 출원일자 2022년02월15일
심사청구일자 2022년02월15일

(71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
김영아
대전광역시 유성구 어은로 57, 106-202(어은동, 한빛아파트)
김가은
세종특별자치시 마음로 322, 2207동 1703호(고운동, 가락마을22단지)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 공간

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **면펄프를 필러로 이용한 친환경 고분자 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 면펄프를 필러로 이용한 친환경 고분자 및 이의 제조방법에 관한 것으로 구체적으로는 소수성 가공된 재생면펄프 또는 재생면펄프와 소수성 가공된 재생면펄프 혼합체 및 폴리락트산을 70:30 중량비로 혼합하여 친환경 고분자를 제조함으로써 폴리락트산의 물성을 개선하면서도 폐면섬유의 재활용비율을 높여 친환경, 탄소저감 산업에 기여할 수 있다.

(52) CPC특허분류
C08L 67/04 (2013.01)
(72) 발명자
김지은
대전광역시 유성구 대학로155번길 63, 305호(궁동)
이민경
대전광역시 유성구 온천북로33번길 21-22, 305호(봉명동)
이상도
대전광역시 서구 복수동로 21-20, 204-1105(복수동, 초록마을2단지)

명 세 서

청구범위

청구항 1

1) 면펄프 10~90 중량%와, 생분해성 고분자 10~90 중량%를 혼합하는 단계; 및

2) 상기 1) 단계의 혼합물을 사용하여 압출하는 단계;를 포함하는 친환경 고분자의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 생분해성 고분자는 폴리락트산(Poly Lactic Acid, PLA)인 것을 특징으로 하는 친환경 고분자의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 면펄프는,

a) 폐면직물을 분쇄하는 단계;

b) 상기 a단계의 분쇄된 폐면직물을 해리하여 정선하여 면펄프를 제조하는 단계;

c) 상기 b딘계의 정선된 면펄프롤 6% NaOH 1 L에 4시간동안 침지시켜 알칼리 처리하고 세척하는 단계;

d) 상기 c단계의 세척된 면펄프를 표백시키는 단계; 및

e) 상기 d단계의 표백된 면펄프를 초지하는 단계;를 포함하는 재생면펄프 제조방법으로 제조된 재생면펄프인 것을 특징으로 하는 친환경 고분자의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 면펄프는 염화팔미토일과 염화스테이로일을 부피비 1:1로 혼합한 염화지방산으로 소수성 가공된 것임을 특징으로 하는 친환경 고분자의 제조방법.

청구항 5

제2항에 있어서,

상기 친환경 고분자는 폴리락트산(Poly Lactic Acid, PLA)과 비교하여 인장강도, 굴곡강도 및 아이조드 충격강도가 개선된 것을 특징으로 하는 친환경 고분자의 제조방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 친환경 고분자에 상용화제, 난연제, 산화 방지제, 활제, 이형제, 핵제, 대전방지제, 안정제 및 착색제로 이루어진 군에서 선택되는 1 이상의 첨가제를 더 포함하는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 친환경 고분자의 제조방법.

청구항 7

면펄프 10~90 중량% 및 생분해성 고분자 10~90 중량%를 포함하는 친환경 고분자.

청구항 8

제7항에 있어서

상기 면펄프는 소수성 가공된 재생면펄프이며, 상기 생분해성 고분자는 폴리락트산(Poly Lactic Acid, PLA)인

것을 특징으로 하는 친환경 고분자.

청구항 9

제7항에 있어서

상기 면펄프는 재생면펄프 및 소수성 가공된 재생면펄프가 중량비 1:1 혼합된 혼합재이며, 상기 생분해성 고분자는 폴리락트산(Poly Lactic Acid, PLA)인 것을 특징으로 하는 친환경 고분자.

청구항 10

제8항 또는 제9항에 있어서

상기 면펄프 및 폴리락트산은 중량비 70:30으로 혼합된 것을 특징으로 하는 친환경 고분자.

청구항 11

제10항에 있어서

상기 친환경 고분자는 상용화제, 난연제, 산화 방지제, 활제, 이형제, 핵제, 대전방지제, 안정제 및 착색제로 이루어진 군에서 선택되는 1 이상의 첨가제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 친환경 고분자.

청구항 12

제7항 내지 제11항 중 어느 한 항의 친환경 고분자로 제조된 포장재.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 면펄프를 필러로 이용한 친환경 고분자 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 플라스틱은 쉽게 원하는 모양으로 가공할 수 있다는 의미의 그리스어 플라스티코스(plastikos)에서 유래했으며, 열과 압력을 가해 성형할 수 있는 고분자화합물이다. 플라스틱의 사용은 인류에게 많은 편리를 가져왔으나, 자연적으로 분해되지 않는 특성으로 인한 플라스틱 오염문제는 현대의 가장 큰 문제 중 하나로 떠오르고 있다. 이에 따라 플라스틱은 세계적으로 규제 또는 금지가 확대되고 있으며, 국내에서도 순차적으로 규제를 강화하고 있다.

[0003] 현재 플라스틱 대체 친환경 소재로 생분해성 고분자의 연구가 활발히 진행되어지고 있다. 생분해성 고분자는 토양 매립시 자연계에 존재하는 미생물의 활동에 의해 물과 이산화탄소 혹은 메탄가스로 완전히 분해가 되어 바이오매스로 완전히 전환되는 고분자로, 빛, 열, 습도와 같은 환경적 요인과 곰팡이, 박테리아 등과 같은 미생물의 작용에 의해 자연계에서 완전히 분해될 수 있다.

[0004] 생분해성 고분자는 주로 에스테르(ester) 및 아마이드(amide), 에테르(ether) 구조를 가지고 있으며 석유 기반의 원료뿐만 아니라 바이오매스 기반의 원료로 중합할 수 있다. 그 중 대표적인 바이오매스 기반의 생분해성 고분자가 바로 폴리락트산(Poly Lactic Acid, PLA)이다.

[0005] PLA는 옥수수에서 추출한 글루코스(포도당)를 발효 및 정제해 가공한 젖산(Lactic Acid)을 원료로 만드는 대표적인 생분해성 플라스틱으로, 일정 조건에서 미생물에 의한 작용으로 수개월 내 물과 이산화탄소 등으로 자연분해될 수 있다.

[0006] 일반적으로 PLA의 유리전이온도(glass transition temperature, Tg)는 60℃, 용융온도는 180℃이며 일반적인 비분해성 고분자와 유사한 기계적 물성을 가지고 있고, 독성이 없어 녹는 수술용 실이나 임시 치아와 같은 의료용 소재 및 3D 프린터에 사용되는 재료로도 주목받고 있다. 하지만 PLA의 사슬을 짧은 반복 단위 길이로 인해 반경질(semi-rigid) 특성의 주 사슬과 느린 사슬 이동성을 가지고 있어 결정화 속도가 느리다. 또한 PLA는 낮은 용융강도와 열 안정성, 높은 취성 및 흡습성으로 인해 가공 및 응용하는 데에 제한적인 문제가 있다. 특히 PLA는 수분에 매우 민감하여 15분 내에 최대 함수율인 250ppm까지 흡수할 수 있으며, 수분이 PLA의 가수분해를 촉진시켜 물성을 감소시키므로 용융 블렌딩 전 100ppm까지 건조해야 한다. 이러한 단점을 극복하고자 PLA는 첨가

제나 다른 분해성 고분자들과의 용융 블렌딩을 통해 다양한 물성을 구현할 수 있는 연구가 진행되고 있다.

[0007] 한편, 면은 자연에서 발견되는 가장 순수한 형태의 셀룰로오스 고분자이다. 면에서 유래한 면 펄프는 목재 펄프보다 셀룰로오스 함량이 매우 높으며, 순도가 높은 면 펄프는 목질 펄프에 존재하는 산 및 리그닌을 전혀 함유하지 않기 때문에 안정적이고 견고하여 아트 워크 및 문서를 위한 보관 등급의 종이, 화폐등에 사용된다. 면 펄프는 주로 면화 공장이나 면직물, 예를 들어 넝마 및 컷오프에서 수확한 면화 린터에서 생산되며, 헝겊 폐기물을 이용하여 재생섬유용 면 펄프를 제조할 수도 있다. 특히 헝겊 폐기물을 이용한 재생섬유용 면 펄프는 처리과정에 따라 여러 등급으로 재활용될 수 있으나, 높은 셀룰로오스 함량에도 불구하고 아직 재활용률이 낮은 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제1645823호, 기계적 물성이 향상된 친환경 복합고분자 원료 펠릿, 그 제조방법, 및 이를 사출성형하여 제조된 팔레트, 2016년07월28일 등록.

(특허문헌 0002) 한국등록특허 제1989854호, 소수성 셀룰로오스 섬유 기반 친환경 고분자 복합체 및 그 제조방법, 2019년06월11일 등록.

(특허문헌 0003) 한국등록특허 제-2103527호, 친환경 고분자 얼로이 수지 조성물, 2020년04월16일 등록.

(특허문헌 0004) 한국등록특허 제2347117호, 생분해성 친환경 식품 포장재, 2021년12월30일 등록.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 목적은 면펄프 및 생분해성 고분자 필러로 이용한 친환경 고분자 및 이의 제조방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기 과제를 해결하기 위하여 본 발명은 1) 면펄프 10~90 중량%와, 생분해성 고분자 10~90 중량%를 혼합하는 단계; 및 2) 상기 1) 단계의 혼합물을 사용하여 압출하는 단계;를 포함하는 친환경 고분자의 제조방법을 제공한다.

[0011] 상기 생분해성 고분자는 폴리락트산(Poly lactic acid, PLA), 써모플라스틱전분(Thermo plastics starch, TPS), 지방족 폴리에스테르(Aliphatic polyester, AP), 셀룰로오스 아세테이트(Cellulose acetate, CA), 셀룰로오스 디아세테이트(Cellulose di acetate, CDA), 폴리부티렌부시네이트(Poly btylene buccinate, PBS), 폴리카프로락톤(Poly capro lactone, PCL), 폴리에스터우레탄(Poly ester urethane, PEU), 폴리글리콜산(Ploy glycolic acid, PGA), 폴리부틸렌아디페이트코테레프탈레이트(Poly butylene adipate-co-terephthalate, PBAT), 폴리하이드록시알카노익산(Poly hydroxy alkanoic acid, PHA), 폴리3하이드록시부티레이트(Poly 3-hydroxybutyrate, PHB), 폴리 3-하이드록시발레이트(Poly 3-hydroxy valerate, PHV) 및 풀루란(Pullulan)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1 또는 2이상의 혼합물 일 수 있으며, 바람직하게는 폴리락트산(Poly Lactic Acid, PLA)이다.

[0012] 상기 면펄프는, a) 폐면직물을 분쇄하는 단계; b) 상기 a단계의 분쇄된 폐면직물을 해리하여 정선하여 면펄프를 제조하는 단계; c) 상기 b단계의 정선된 면펄프를 6% NaOH 1 L에 4시간동안 침지시켜 알칼리 처리하고 세척하는 단계; d) 상기 c단계의 세척된 면펄프를 표백시키는 단계; 및 e) 상기 d단계의 표백된 면펄프를 초지하는 단계;를 포함하는 재생면펄프 제조방법으로 제조된 재생면펄프인 것을 특징으로 한다.

[0013] 또한, 상기 면펄프는 염화팔미토일과 염화스테이로일을 부피비 1:1로 혼합한 염화지방산으로 소수성 가공된 것임을 특징으로 한다.

[0014] 상기 친환경 고분자는 폴리락트산(Poly Lactic Acid, PLA)과 비교하여 인장강도, 굴곡강도 및 아이조드 충격강도가 개선된 것이다.

[0015] 상기 친환경 고분자에 상용화제, 난연제, 산화 방지제, 활제, 이형제, 핵제, 대전방지제, 안정제 및 착색제로 이루어진 군에서 선택되는 1 이상의 첨가제를 더 포함하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0016] 본 발명은 면펄프 10~90 중량% 및 생분해성 고분자 10~90 중량%를 포함하는 친환경 고분자를 제공한다. 상기 면펄프는 소수성 가공된 재생면펄프이며, 상기 생분해성 고분자는 폴리락트산(Poly lactic acid, PLA), 써모플라스틱전분(Thermo plastics starch, TPS), 지방족 폴리에스테르(Aliphatic polyester, AP), 셀룰로오스 아세테이트(Cellulose acetate, CA), 셀룰로오스 디아세테이트(Cellulose di acetate, CDA), 폴리부티렌부시네이트(Poly btylene buccinate, PBS), 폴리카프로락톤(Poly capro lactone, PCL), 폴리에스터우레탄(Poly ester urethane, PEU), 폴리글리콜산(Ploy glycolic acid, PGA), 폴리부틸렌아디페이트코테레프탈레이트(Poly butylene adipate-co-terephthalate, PBAT), 폴리하이드록시알카노익산(Poly hydroxy alkanoic acid, PHA), 폴리3하이드록시부티레이트(Poly 3-hydroxybutyrate, PHB), 폴리 3-하이드록시발레이트(Poly 3-hydroxy valerate, PHV) 및 풀루란(Pullulan)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1 또는 2이상의 혼합물 일 수 있으며, 바람직하게는 폴리락트산(Poly Lactic Acid, PLA)이다.

[0017] 상기 소수성 가공된 재생면펄프 및 폴리락트산은 중량비 10~90:10~90으로 혼합된 것일 수 있으며, 바람직하게는 소수성 가공된 재생면펄프 및 폴리락트산은 중량비70:30으로 혼합된 것일 수 있다.

[0018] 또한, 상기 친환경 고분자는 상용화제, 난연제, 산화 방지제, 활제, 이형제, 핵제, 대전방지제, 안정제 및 착색제로 이루어진 군에서 선택되는 1 이상의 첨가제를 더 포함할 수 있다.

[0019] 본 발명의 상기 친환경 고분자는 비닐, 식품 트레이, 일회용품, 컵, 빨대 등의 생활용품으로 제조될 수 있다.

발명의 효과

[0020] 본 발명은 면펄프를 필러로 이용한 친환경 고분자 및 이의 제조방법에 관한 것으로 구체적으로는 소수성 가공된 재생면펄프 및 폴리락트산을 70:30 중량비로 혼합하여 친환경 고분자를 제조함으로써 폴리락트산의 물성을 개선하면서도 폐면섬유의 재활용비율을 높여 친환경, 탄소저감 산업에 기여할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 대표적인 바이오매스 기반의 생분해성 고분자가 바로 폴리락트산(Poly Lactic Acid, PLA)은 곰팡이, 박테리아 등과 같은 미생물의 작용에 의해 자연계에서 완전히 분해될 수 있어 플라스틱 대체 친환경 소재로 각광받고 있으나, 낮은 용융강도와 열 안정성, 높은 취성 등의 취약점을 갖고 있는 문제가 있었다. 본 발명자들은 이와 같은 PLA에 면펄프의 분산성을 향상시켜 혼합함으로써, PLA의 물리적 특성을 증가시키면서 PLA 대비 저렴한 고분자 재료를 생산 방법을 확립하면서 본 발명을 완성하게 되었다. 특히 폐 면직물로부터 높은 순도의 셀룰로오스를 갖는 면 펄프를 제조하고, 특정 조건에서 소수화함으로써 PLA와의 혼합이 용이하고 PLA의 물성을 증가시킨 생분해성 고분자 화합물을 제조하였다.

[0022] 이하 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다. 그러나 본 발명은 여기서 설명되는 실시예에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 오히려, 여기서 소개되는 내용이 철저하고 완전해지고, 당업자에게 본 발명의 사상을 충분히 전달하기 위해 제공하는 것이다.

[0023] **<실시예 1. 폐면직물 가공>**

[0024] 폐면직물은 면 100% 소재 면직물로 제조된 폐의류를 수거하여 그라인더 밀을 이용하여 분쇄시켜 재생 섬유화한 다음, 4 wt%의 저농도 해리기(L&W, Sweden)를 이용하여 해리하였다. 해리 후, 미해리된 면섬유는 지름 1 mm 홀 타입 스크린을 이용하여 정선하였다.

[0025] 상기 고해(refining)된 면펄프를 200 메쉬 와이어에서 농축한 후, 6% NaOH 1 L에 4시간동안 침지시켜 알칼리 팽윤시킨 후, 세척하였다. 세척된 면펄프는 폴리에틸렌 백에 넣고 면펄프 대비 3%의 과산화수소(H_2O_2), 3%의 규산나트륨(Na_2SiO_3), 0.03%의 EDTA와 과산화수소 대비 18%의 수산화나트륨(NaOH)을 이용하여 1시간 반응시켜 표백시켰다. 환원표백은 FAS(formamide sufinic acid)를 면펄프 대비 3%를 첨가하여 1시간 반응하였고, 산화, 환원 표백은 산화표백을 거친 후, 환원 표백하였으며, 각각 1시간 씩 진행하였다. 모든 표백 반응은 항온수조 80℃에서 반응 후, 80℃ 이상의 열수를 이용하여 세척하였다. 상기 세척된 면펄프는 C-PAM(molecular weight 700만 g/mol, charge density 25 mol%)을 면펄프대비 1% 첨가하여 165 × 165 mm 사각 수초지기를 이용하여 평량 80 g/m^2로 초지하였다.

[0026] **<실시예 2. 소수성 가공>**

[0027] 면펄프는 고분자와 복합체를 제조하기 위하여 소수성 가공하였다. 이때 면펄 프는 면화 린터에서 생산된 고순도 면 펄수 일 수 있으며, 바람직하게는 상기 실시예 1로부터 수득한 폐면직물의 펄프 가공물일 수 있다. 상기 폐면직물 가공물의 소수성 가공은 Daniel Samain에 의해 개발된 기상 그라프트 방식을 변형하여 수행하였다. 상기 폐면직물 가공물은 실시예 1에서와 같이 초지하여 권취롤 형태로 준비하고 염화지방산은 염화팔미토일과 염화스테이로일을 부피비 1:1로 혼합한 염화지방산으로 선택하였다. 아닐록스 롤에서 권취롤에 대하여 염화 지방산(C_{16}, C_{18})을 도포량 0.3g/㎡ 의 조건으로 적용하여 가공하였다. 상기 소수성 가공된 권취롤은 그라인더 밀을 이용하여 분쇄시켜 재생 섬유화하였다.

[0028] **<실시예 3. PLA-면펄프 복합체 제조 및 물성평가>**

[0029] PLA-면펄프 복합체를 제조하였다. 상기 면펄프는 면화 린터에서 생산된 고순도 면 펄프일 수 있으며, 상기 실시예 2에서 소수성 가공된 면펄프 조성물일 수 있다. 상기 소수성 가공된 재생 섬유화 면펄프에 PLA를 하기 표 1과 같이 혼합하고 이를 가압 니더 설비로 용융 분산시킨 후, 연속적으로 싱글-스크류 압출기로 혼련한 압출물을 트윈압출기(250 rpm, 10kg/h, 190℃)에서 압출, 펠렛화하였다. 상기 제조된 압출 펠렛을 사용하여 물성평가를 실시하였다.

[0030] 물성 평가 중, 인장강도는 제조된 압출 펠렛을 ASTM D790 기준에 의하여 측정하였으며, 굴곡강도는 ASTM D790, 아이조드 충격강도는 노치 기준으ㄴ ASTM D256 기준으로 측정하고 이를 표 1에 나타내었다.

표 1

[0031]

구분	면펄프 (중량%)	PLA (중량%)	인장강도 (MPa)	굴곡강도 (Mpa)	아이조드 충격강도 (Kj/㎡)
비교예 1	-	100	62	60	2.7
비교예 2	재생면펄프 70	30	32	42	3.0
실시예 1	소수성 가공 재생 면펄프 10	90	66	41	5.9
실시예 2	소수성 가공 재생 면펄프 30	70	74	50	13.5
실시예 3	소수성 가공 재생 면펄프 50	50	75	71	32.1
실시예 4	소수성 가공 재생 면펄프 70	30	82	94	21.4
실시예 5	소수성 가공 재생 면펄프 90	10	55	92	11.1
실시예 6	재생면펄프 35 소수성 가공 재생 면펄프 35	30	79	92	30.0

[0032] 상기 표 1에서 보는 바와 같이, 소수성 가공 재생 면펄프 및 PLA 복합체는 10~90:10~90 비율에서 일반적으로 PLA보다 물성이 개선되는 것으로 나타났다. 소수성 가공 재생 면펄프 : PLA 복합체, 10~70:30~90 비율에서 인장강도는 PLA보다 뛰어났으며, 50~90:10~50 비율에서 굴곡강도가 현저히 증가하였다. 또한 아이조드 충격강도는 10~90:10~90 비율 모두에서 PLA 단일 고분자보다 뛰어났다.

[0033] 가장 물성 개선 효과가 좋은 소수성 가공 재생 면펄프 및 PLA 70:30의 비율을 기준으로 소수성 가공하지 않은 재생면펄프를 70 중량%, PLA를 30 중량%혼합한 혼합물은 물성 개선 효과가 나타나지 않았다. 특히, 소수성 가공하지 않은 재생 면펄프와 소수성 가공 재생 면펄프를 중량비 1:1로 혼합한 재생면펄프를 PLA와 70:30 혼합한 복합체의 경우, 소수성 가공 재생 면펄프만을 사용한 PLA 혼합재와 물성에서 큰 차이를 보이지 않아, 재생 면펄프와 소수성 가공 재생 면펄프를 중량비 1:1로 혼합하여 PLA 복합체 생분해성 고분자를 생성함으로써 생산단가를 현저히 저감시키면서도 물성이 개선된 PLA 복합체 생분해성 고분자를 제조할 수 있음을 확인할 수 있었다.