(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0137358
(43) 공개일자 2024년09월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
D01F 1/10 (2006.01) *D01D 5/04* (2006.01)
D01D 5/06 (2006.01) *D01D 5/30* (2006.01)
(52) CPC특허분류
D01F 1/10 (2013.01)
D01D 5/04 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0030662
(22) 출원일자 2023년03월08일
심사청구일자 2023년03월08일

(71) 출원인
국립부경대학교 산학협력단
부산광역시 남구 용소로 45, 부경대학교내 (대연동)
(72) 발명자
엄영호
부산광역시 연제구 고분로 270, 102동 1502호 (연산동, 센텀수영강푸르지오아파트)
이영은
부산광역시 사상구 대동로140번길 26, 2동 301호 (학장동, 정남파크맨션)
(74) 대리인
남건필, 박종수, 정지향, 차상윤

전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 **수계 기반 방사 용액을 이용한 생분해성 고분자 섬유 제조 방법**

(57) 요 약

수계 기반 방사 용액을 이용한 생분해성 고분자 섬유 제조 방법이 개시된다. 본 발명의 수계 기반 방사 용액을 이용한 생분해성 고분자 섬유 제조 방법은 한천 수용액을 건습식 방사(dry-jet wet spinning)하여 고분자 섬유를 제조하는 단계를 포함할 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
D01D 5/06 (2013.01)
D01D 5/30 (2013.01)
D10B 2401/12 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711163758
과제번호 2020R1C1C1009340
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 개인기초연구(과기정통부)
연구과제명 셀룰로오스/키토산 나노피브릴을 활용한 “폐플라스틱 문제 해결” 형 생분해성-고강도 바이오복합체 섬유 개발
기 여 율 100/100
과제수행기관명 부경대학교산학협력단
연구기간 2022.03.01 ~ 2023.02.28

명 세 서

청구범위

청구항 1

한천 수용액을 건습식 방사(dry-jet wet spinning)하여 고분자 섬유를 제조하는 단계를 포함하는,

수계 기반 방사 용액을 이용한 생분해성 고분자 섬유 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 한천 수용액은 물에 분산된 나노 셀룰로오스(CNC)를 추가로 포함하는 것인,

수계 기반 방사 용액을 이용한 생분해성 고분자 섬유 제조 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 고분자 섬유를 제조하는 단계는,

상기 방사 용액을 85 내지 110℃로 유지시키면서, 직경 100 내지 500㎛ 의 노즐을 통해 1 내지 20 m/min 의 토출 속도로 -5 내지 30℃의 응고욕에 토출하는 건습식 기격 방사 단계;

응고된 섬유를 1차 연신하고 물을 증발시켜 제1 고분자 섬유를 얻는 단계; 및

상기 제1 고분자 섬유를 2차 연신하는 단계;를 포함하는,

수계 기반 방사 용액을 이용한 생분해성 고분자 섬유 제조 방법.

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 한천 수용액은,

물에 나노 셀룰로오스(CNC)를 초음파 분산시키는 제1 단계; 및

나노 셀룰로오스(CNC)가 분산된 수용액에 한천을 용해시키는 제2 단계;를 포함하여 제조된 것인,

수계 기반 방사 용액을 이용한 생분해성 고분자 섬유 제조 방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 제2 단계는 90 내지 110℃ 에서 2 내지 6 시간 동안 수행하는 것인,

수계 기반 방사 용액을 이용한 생분해성 고분자 섬유 제조 방법.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 수용액에 포함된 한천의 함량은 10 내지 20 w/v% 인,

수계 기반 방사 용액을 이용한 생분해성 고분자 섬유 제조 방법.

청구항 7

제2항에 있어서,

상기 수용액에 포함된 한천의 함량은 10 내지 20 w/v% 이고,

상기 한천 대비 나노 셀룰로오스(CNC)의 함량은 0.1 내지 5 중량% 인 것인,

수계 기반 방사 공정을 이용한 생분해성 고분자 섬유 제조 방법.

청구항 8

제2항에 따라 제조된 생분해성 고분자 섬유를 포함하는 위생용품.

청구항 9

제2항에 따라 제조된 생분해성 고분자 섬유를 포함하는 식품 포장재.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 수계 기반의 방사 용액을 이용하여 친환경적으로 생분해성 고분자 섬유를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 한천(agar)은 친환경 및 인체 무해한 소재로 현재 널리 보급된 플라스틱을 대체할 수 있는 친환경 신소재로 각광받고 있다. 다만 현재는 젤리 등 식품 분야에서만 주로 사용되고 있다.

[0003] 유기용매를 활용한 친환경/생분해성 한천 섬유는 이미 보고되어 있으나, 제조 과정에서 유해한 유기용매를 사용하기에 환경 오염의 가능성이 존재하며, 이들의 기계적 강도는 기존 상업용 섬유 대비 상대적으로 약하여 이의 용도는 매우 제한되어 있다. 따라서, 한천 섬유의 친환경성 및 생분해성을 상쇄시키지 않으면서도 기계적 성능을 향상시킬 수 있는 새로운 생분해성 고분자 섬유의 제조 기술이 필요한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명의 일 목적은 높은 기계적 물성과 친환경성 및 생분해성을 동시에 부여할 수 있는 수계 기반의 방사 용액을 이용한 생분해성 고분자 섬유 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0005] 본 발명의 다른 목적은 상기 방법에 의해 제조된 생분해성 고분자 섬유를 포함하는 위생용품 또는 식품 포장재를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 일 측면에서 본 발명은 한천 수용액을 건습식 방사(dry-jet wet spinning)하여 고분자 섬유를 제조하는 단계를 포함하는, 수계 기반 방사 용액을 이용한 생분해성 고분자 섬유 제조 방법을 제공한다.

[0007] 일 실시예에서, 상기 한천 수용액은 물에 분산된 나노 셀룰로오스(CNC)를 추가로 포함할 수 있다.

[0008] 일 실시예에서, 상기 고분자 섬유를 제조하는 단계는, 상기 방사 용액을 85 내지 110℃로 유지시키면서, 직경 100 내지 500㎛ 의 노즐을 통해 1 내지 20 m/min 의 토출 속도로 -5 내지 30℃의 응고욕에 토출하는 건습식 기격 방사 단계, 응고된 섬유를 1차 연신하고 물을 증발시켜 제1 고분자 섬유를 얻는 단계, 및 상기 제1 고분자 섬유를 2차 연신하는 단계를 포함할 수 있다.

[0009] 일 실시예에서, 상기 한천 수용액은, 물에 나노 셀룰로오스(CNC)를 초음파 분산시키는 제1 단계, 및 나노 셀룰로오스(CNC)가 분산된 수용액에 한천을 용해시키는 제2 단계를 포함하여 제조될 수 있다.

[0010] 일 실시예에서, 상기 제2 단계는 90 내지 110℃ 에서 2 내지 6 시간 동안 수행할 수 있다.

[0011] 일 실시예에서, 상기 수용액에 포함된 한천의 함량은 10 내지 20 w/v% 일 수 있다.

[0012] 일 실시예에서, 상기 수용액이 한천 및 나노 셀룰로오스(CNC)를 포함하는 경우, 상기 수용액에 포함된 한천의

함량은 10 내지 20 w/v% 이고, 상기 한천 대비 나노 셀룰로오스(CNC)의 함량은 0.1 내지 5 중량% 일 수 있다.

[0013] 상기와 같은 방법을 통해 제조된 본 발명의 실시예에 따른 생분해성 고분자 섬유는 기계적 물성이 강화될 수 있다.

[0014] 다른 측면에서 본 발명은 상기 방법에 따라 제조된 생분해성 고분자 섬유를 포함하는 천연/친환경 섬유 직물, 바이오 메디컬 소재, 위생용품 또는 식품용 포장재를 제공한다.

발명의 효과

[0015] 본 발명에 따르면, 완전 자연 유래 및 고강도의 생분해성 고분자 섬유를 제조함에 있어서, 유기용매 등 인체 유해 물질을 사용하지 않고, 순수 물로 제조된 한천/나노 셀룰로오스 방사 용액을 사용하기에, 친환경적으로 고강도의 생분해성 고분자 섬유를 제조 가능하다.

[0016] 본 발명에 따른 방법으로 제조된 생분해성 고분자 섬유는 고분자 기재인 한천과 보강재인 나노 셀룰로오스 모두 자연 유래 물질로서 완전 친환경성 및 우수한 생분해성을 갖는다. 또한, 본 발명에 따라 수계 기반의 방사 용액을 이용한 건습식 방사를 통해 제조된 생분해성 고분자 섬유는 기존 한천 기반의 섬유들에 비해 우수한 기계적 성능을 갖는다. 따라서, 인체 무해성과 생분해성 섬유를 필요로 하는 식품, 포장, 의약, 산업용 등 다양한 용도에서 기존의 비분해성 플라스틱 섬유를 대체하여 활용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0017] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 수계 기반 방사 용액을 이용한 생분해성 고분자 섬유 제조 방법을 개략적으로 나타낸 도면이다.

도 2는 본 발명의 실시예 9(Agar/CNC 0), 실시예 10(Agar/CNC 0.5), 실시예 11(Agar/CNC 1)에 따라 제조된 고분자 섬유의 SEM 이미지를 순서대로 나타낸다.

도 3은 본 발명의 실시예 9(Agar/CNC 0), 실시예 10 내지 13(Agar/CNC 0.5, Agar/CNC 1, Agar/CNC 1.5, Agar/CNC 2)에 따라 제조된 고분자 섬유의 기계적 물성 평가 결과를 나타낸다.

도 4는 CNC 함량에 따른 본 발명의 고분자 섬유의 기계적 물성 평가 결과를 나타낸다.

도 5는 본 발명의 생분해성 고분자 섬유와 기존 나노복합재들의 물성 비교 결과를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 실시예에 대해 상세히 설명한다. 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시 예들을 도면에 예시하고 본문에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 각 도면을 설명하면서 유사한 참조부호를 유사한 구성요소에 대해 사용하였다. 첨부된 도면에 있어서, 구조물들의 치수는 본 발명의 명확성을 기하기 위하여 실제보다 확대하여 도시한 것이다.

[0019] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시 예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0020] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

[0021] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 수계 기반 방사 용액을 이용한 생분해성 고분자 섬유 제조 방법을 개략적으로 나타낸 도면이다.

[0022] 도 1을 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 수계 기반 방사 용액을 이용한 생분해성 고분자 섬유 제조 방법은

한천 수용액을 건습식 방사(dry-jet wet spinning)하여 고분자 섬유를 제조하는 단계를 포함할 수 있다.

[0023] 한천(agar)은 친환경 및 인체 무해한 소재로, 생분해성, 친환경성의 특성으로 널리 보급된 플라스틱을 대체할 수 있는 친환경 신소재로 주목 받는 소재이다. 그러나, 기존의 한천 섬유는 인체에 유해한 유기용매를 사용한 방사 용액을 통해 제조되므로, 섬유 제조 과정에서 불필요한 환경 오염이 발생되는 문제점이 있었다.

[0024] 본 발명은 유기 용매를 사용하지 않은, 순수한 물을 용매로 한 방사 용액인 한천 수용액을 사용하여 완전 친환경으로 고분자 섬유를 제조하는 것을 특징으로 한다.

[0025] 본 명세서의 문맥에서 "건습식 방사"는 도 1에 도시된 바와 같이 방사 용액을 건습식 기격 방사(Dry-jet wet spinning or air-gap spinning)하는 방식을 의미한다.

[0026] 한편, 본 발명에서 방사 용액으로 사용되는 한천 수용액은 물에 분산된 나노 셀룰로오스(CNC)를 추가로 포함할 수 있다. 나노 셀룰로오스(CNC)는 목재 추출 천연 물질로 생분해성이 우수하며, 기계적 성능을 향상시키기 위한 보강재로 사용되는 물질이다. 본 발명은 물에 CNC를 분산시켜 분산성을 높이고, 한천과 잘 혼합이 이루어질 수 있는 건습식 방사 공정을 적용하여 생분해성 고분자 섬유를 제조할 수 있다. 본 발명에 따르면, CNC의 분산성이 극대화되어 물성 보강 효과가 강화되며, 이로 인해 높은 기계적 물성과 생분해성 및 친환경성을 동시에 충족시키는 생분해성 고분자 섬유를 제조할 수 있다.

[0027] 일 실시예에 있어서, 상기 한천 수용액은 건습식 기격 방사(air-gap spinning)가 가능한 수준의 점도를 가져야 하며, 이를 위해, 수용액에 포함된 한천의 함량은 약 10 ~ 20 w/v% 로 포함될 수 있다. 더욱 구체적으로는 약 10 ~ 15 w/v% 로 포함될 수 있다.

[0028] 다른 실시예에서, 상기 한천 수용액이 한천 및 CNC를 모두 포함하는 경우, 수용액에 포함된 한천의 함량은 약 10 ~ 20 w/v% 로 포함될 수 있고, 한천 대비 CNC의 함량은 약 0.1 ~ 10 중량% 로 포함될 수 있다. 더욱 구체적으로는 한천 대비 CNC의 함량은 약 0.1 ~ 5 중량%일 수 있다.

[0029] 일 실시예에 있어서, 상기 한천 수용액이 한천 및 CNC를 모두 포함하는 경우, 상기 한천 수용액은 용매에 나노 셀룰로오스(CNC)를 상기와 같은 중량비로 초음파 분산시키는 제1 단계 및 나노 셀룰로오스(CNC)가 분산된 용액에 한천을 상기와 같은 중량비로 용해시키는 제2 단계를 포함하여 제조될 수 있다. 여기서, 상기 제2 단계는 90 내지 110℃ 에서 2 내지 6 시간 동안 수행할 수 있다.

[0030] 한편, 본 발명의 실시예에서, 상기 한천 수용액의 건습식 방사는 하기와 같은 조건 하에 수행될 수 있다.

[0031] 1) 방사 용액의 온도 : 약 85 ~ 110℃

[0032] 2) 방사 용액의 토출 속도 : 약 1 ~ 20 m/min

[0033] 3) 노즐 직경 및 노즐의 홀 수 : 직경 약 100 ~ 500㎛, 홀 수 약 1 ~ 64개

[0034] 4) 방사 연신비(spin draw ratio 토출 속도 대비 winder 감는 속도) : 약 1.2배, 1.4배, 2배, 2.1배

[0035] 4) 응고욕의 조성 및 온도 : 에탄올, 메탄올 등의 알코올류, 약 0℃

[0036] 5) 최종 후연신비 : 약 1.5, 1.6, 1.7, 2.1, 2.2, 2.3, 2.8

[0037] 즉, 본 발명의 실시예에 따르면, 상기 방사 용액을 85 내지 110℃로 유지시키면서, 직경 100 내지 500㎛ 의 노즐을 통해 1 내지 20 m/min 의 토출 속도로 -5 내지 30℃의 응고욕에 토출하는 건습식 기격 방사 단계, 응고된 섬유를 1차 연신하고 물을 증발시켜 제1 고분자 섬유를 얻는 단계 및 상기 제1 고분자 섬유를 2차 연신하는 단계를 포함하는 후연신 공정을 통해 최종적으로 생분해성 고분자 섬유를 제조할 수 있다.

[0038] 본 발명에 따르면, 완전 자연 유래 및 고강도의 생분해성 고분자 섬유를 제조함에 있어서, 유기용매 등 인체 유해 물질을 사용하지 않고, 순수 물로 제조된 한천/나노 셀룰로오스 방사 용액을 사용하기에, 친환경적으로 고강도의 생분해성 고분자 섬유를 제조 가능하다.

[0039] 본 발명에 따른 방법으로 제조된 생분해성 고분자 섬유는 고분자 기재인 한천과 보강재인 나노 셀룰로오스 모두 자연 유래 물질로서 완전 친환경성 및 우수한 생분해성을 갖는다. 또한, 본 발명에 따라 수계 기반의 방사 용액을 이용한 건습식 방사를 통해 제조된 생분해성 고분자 섬유는 기존 한천 기반의 섬유들에 비해 우수한 기계적 성능을 갖는다. 따라서, 인체 무해성과 생분해성 섬유를 필요로 하는 식품, 포장, 의약, 산업용 등 다양한 용도에서 기존의 비분해성 플라스틱 섬유를 대체하여 활용될 수 있다.

[0040] 보다 구체적으로, 본 발명의 일 측면에서, 상기 방법에 따라 제조된 생분해성 고분자 섬유를 포함하는 어망, 어구, 의류용 가방, 의복, 생리대, 기저귀 등의 위생용품, 티백 등의 식품 포장재를 제공할 수 있다.

[0041] 이하 본 발명의 실시예에 대해 상술한다. 다만, 하기에 기재된 실시예는 본 발명의 일부 실시 형태에 불과한 것으로서, 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0043] **[실시예]**

[0044] 순수 물 용매에 CNC를 0.1~1.0 w/v% (구체적으로 0.06~0.3 w/v%)로 초음파 처리(bath sonication)를 통해 상온에서 72시간 동안 분산시킨다. 이후 CNC/물 분산액에 한천을 10~20 w/v%(구체적으로 13, 15 w/v%)로 투입하고 100℃에서 4시간 동안 용해시킨다. 이때, 한천 대비 CNC 함량은 0.1~5 중량%(구체적으로, 0.5, 1, 1.5 및 2 중량%)로 맞춘다. 이렇게 제조된 방사 용액은 건습식 방사를 통해 섬유 제조가 가능하다.

[0045] 구체적으로, 도 1을 참조하면, 방사 용액을 시린지에 투입한 후, 겔화(gelation)를 막기 위해 방사용액 온도를 85~110℃(구체적으로, 93℃ 및 104℃)로 설정한다. 이후 4.24 m/min의 속도로 직경 300 ㎛의 노즐을 통과시켜 응고욕인 에탄올에 용액을 토출하였다. 이때, 응고욕 에탄올의 온도는 0℃로 설정하여 섬유가 빠르게 응고되도록 한다. 이후, 응고된 섬유를 연신비 1.4~2.1배로 권취한다. 추가적으로 후연신을 통해 최종 연신비 1.5~2.8배로 제조하였다.

[0046] **[실시예 1]**

[0047] 물 90 ml에 한천 13.5 g을 혼합하여 100℃에서 4시간 동안 교반을 통해 방사 용액을 제조한다. 이때 고형분의 농도는 수용액 내 15 w/v%로 맞추었다. 이렇게 제조된 방사 용액을 104℃로 유지시키면서 기격 방사를 통해 섬유를 제조하였다. 이때, 방사 용액은 직경이 300 ㎛㎜인 1 홀(hole)의 스피너렛을 통해 4.24 m/min의 속도로 토출시킨 후, 0℃의 에탄올이 담겨 있는 응고욕을 거쳤다. 응고된 섬유는 3개의 롤러를 거치며 연신된 후 마지막 와인더에서 권취되었으며 첫번째 롤러에 에탄올을 뿌려주며 물이 제거되도록 하였다. 각 롤러의 속도는 4, 5.0, 6.0, 6.0 m/min로 설정하여 연신비 1.4인 섬유를 제조하였고, 이때 두번째와 세번째 롤러는 각각 30℃, 50℃로 설정하여 잔여 용매를 증발시켰다. 이후 3개의 롤러를 거쳐 후연신한 후 마지막 와인더에서 권취하여 최종적으로 **연신비 2.3**의 섬유를 제조하였다. 이때, 각 롤러의 속도는 1.5, 1.6, 2.5, 1.6 m/min으로, 두 번째와 세 번째 롤러의 온도를 각각 70℃, 75℃로 설정하여 열처리하였다.

[0048] **[실시예 2]**

[0049] 실시예 1과 동일한 방식으로 연신비 1.4인 섬유를 제조하였고, 두번째와 세번째 롤러는 각각 30℃, 50℃로 설정하여 잔여 용매를 증발시켰다.

[0050] 이후 3개의 롤러를 거쳐 후연신한 후 마지막 와인더에서 권취하여 최종적으로 **연신비 1.7**의 섬유를 제조하였다. 이때, 각 롤러의 속도를 1.5, 1.5, 1.8, 1.6 m/min으로, 두 번째와 세 번째 롤러의 온도를 각각 75℃, 80℃로 설정하여 열처리하였다.

[0051] **[실시예 3]**

[0052] 실시예 1과 동일한 방식으로 연신비 1.4인 섬유를 제조하였고, 두번째와 세번째 롤러는 각각 30℃, 50℃로 설정하여 잔여 용매를 증발시켰다.

[0053] 이후 3개의 롤러를 거쳐 후연신한 후 마지막 와인더에서 권취하여 최종적으로 **연신비 1.6**의 섬유를 제조하였다. 이때, 각 롤러의 속도를 1.5, 1.5, 1.7, 1.6 m/min으로, 두 번째와 세 번째 롤러의 온도를 각각 80℃, 85℃로 설정하여 열처리하였다.

[0054] **[실시예 4]**

[0055] 실시예 1과 동일한 방식으로 연신비 1.4인 섬유를 제조하였고, 두번째와 세번째 롤러는 각각 30℃, 50℃로 설정하여 잔여 용매를 증발시켰다.

[0056] 이후 3개의 롤러를 거쳐 후연신한 후 마지막 와인더에서 권취하여 최종적으로 **연신비 2.8**의 섬유를 제조하였다. 이때, 각 롤러의 속도를 1.5, 1.7, 3.0, 1.6 m/min으로, 두 번째와 세 번째 롤러의 온도를 각각 80℃, 85℃로 설정하여 열처리하였다.

[0057] **[실시예 5]**

[0058] 실시예 1과 동일한 방식으로 연신비 1.4인 섬유를 제조하였고, 두번째와 세번째 롤러는 각각 30℃, 50℃로 설정하여 잔여 용매를 증발시켰다.

[0059] 이후 3개의 롤러를 거쳐 후연신한 후 마지막 와인더에서 권취하여 최종적으로 **연신비 1.5**의 섬유를 제조하였다. 이때, 각 롤러의 속도를 1.5, 1.5, 1.6, 1.525 m/min으로, 두 번째와 세 번째 롤러의 온도를 각각 80℃, 85℃로 설정하여 열처리하였다.

[0060] **[실시예 6]**

[0061] 물 90 ml에 한천 11.7 g을 혼합하여 100℃에서 4시간 동안 교반을 통해 방사 용액을 제조한다. 이때 고형분의 농도는 수용액 내 13 w/v%로 맞추었다. 이렇게 제조된 방사 용액을 93℃로 유지시키면서 기격 방사를 통해 섬유를 제조하였다. 이때, 방사 용액은 직경이 300 ㎛인 1 홀(hole)의 스피너렛을 통해 4.24 m/min의 속도로 토출시킨 후, 0℃의 에탄올이 담겨 있는 응고욕을 거쳤다. 응고된 섬유는 3개의 롤러를 거치며 연신된 후 마지막 와인더에서 권취되었으며 첫번째 롤러에 에탄올을 뿌려주며 물이 제거되도록 하였다. 각 롤러의 속도는 6.5, 8.0, 8.5, 8.4 m/min로 설정하여 연신비 2인 섬유를 제조하였고, 이때 두번째와 세번째 롤러는 각각 30℃, 50℃로 설정하여 잔여 용매를 증발시켰다. 이후 3개의 롤러를 거쳐 후연신한 후 마지막 와인더에서 권취하여 최종적으로 **연신비 2.1**의 섬유를 제조하였다. 이때, 각 롤러의 속도는 2.0, 2.0, 2.1, 2.0 m/min으로, 두 번째와 세 번째 롤러의 온도를 각각 50℃, 55℃로 설정하여 열처리하였다.

[0062] **[실시예 7]**

[0063] 물 90 ml에 한천 11.7 g을 혼합하여 100℃에서 4시간 동안 교반을 통해 방사 용액을 제조한다. 이때 고형분의 농도는 수용액 내 13 w/v%로 맞추었다. 이렇게 제조된 방사 용액을 93℃로 유지시키면서 기격 방사를 통해 섬유를 제조하였다. 이때, 방사 용액은 직경이 300 ㎛인 1 홀(hole)의 스피너렛을 통해 4.24 m/min의 속도로 토출시킨 후, 0℃의 에탄올이 담겨 있는 응고욕을 거쳤다. 응고된 섬유는 3개의 롤러를 거치며 연신된 후 마지막 와인더에서 권취되었으며 첫번째 롤러에 에탄올을 뿌려주며 물이 제거되도록 하였다. 각 롤러의 속도는 6.5, 8.3, 8.8, 8.885 m/min로 설정하여 연신비 2.1인 섬유를 제조하였고, 두번째와 세번째 롤러는 각각 30℃, 50℃로 설정하여 잔여 용매를 증발시켰다.

[0064] 이후 3개의 롤러를 거쳐 후연신한 후 마지막 와인더에서 권취하여 최종적으로 **연신비 2.2**의 섬유를 제조하였다. 이때, 각 롤러의 속도를 3.0, 3.0, 3.1, 2.95 m/min으로, 두 번째와 세 번째 롤러의 온도를 각각 50℃, 55℃로 설정하여 열처리하였다.

[0065] **[실시예 8]**

[0066] 물 90 ml에 한천 11.7 g을 혼합하여 100℃에서 4시간 동안 교반을 통해 방사 용액을 제조한다. 이때 고형분의 농도는 수용액 내 13 w/v%로 맞추었다. 이렇게 제조된 방사 용액을 93℃로 유지시키면서 기격 방사를 통해 섬유를 제조하였다. 이때, 방사 용액은 직경이 300 ㎛인 1 홀(hole)의 스피너렛을 통해 4.24 m/min의 속도로 토출시킨 후, 0℃의 에탄올이 담겨 있는 응고욕을 거쳤다. 응고된 섬유는 3개의 롤러를 거치며 연신된 후 마지막 와인더에서 권취되었으며 첫번째 롤러에 에탄올을 뿌려주며 물이 제거되도록 하였다. 각 롤러의 속도는 6.5, 8.2, 8.7, 8.7 m/min로 설정하여 연신비 2.1인 섬유를 제조하였고, 두번째와 세번째 롤러는 각각 30℃, 50℃로 설정하여 잔여 용매를 증발시켰다.

[0067] 이후 3개의 롤러를 거쳐 후연신한 후 마지막 와인더에서 권취하여 최종적으로 **연신비 2.2**의 섬유를 제조하였다. 이때, 각 롤러의 속도를 3.0, 3.0, 3.1, 2.95 m/min으로, 두 번째와 세 번째 롤러의 온도를 각각 50℃, 55℃로 설정하여 열처리하였다.

[0068] **[실시예 9]**

[0069] 물 100 ml에 한천 13 g을 혼합하여 100℃에서 4시간 동안 교반을 통해 방사 용액을 제조한다. 이때 고형분의 농도는 수용액 내 13 w/v%로 맞추었다. 이렇게 제조된 방사 용액을 93℃로 유지시키면서 기격 방사를 통해 섬유를 제조하였다. 이때, 방사 용액은 직경이 300 ㎛인 1 홀(hole)의 스피너렛을 통해 4.24 m/min의 속도로 토출시킨 후, 0℃의 에탄올이 담겨 있는 응고욕을 거쳤다. 응고된 섬유는 3개의 롤러를 거치며 연신된 후 마지막 와인더에서 권취되었으며 첫번째 롤러에 에탄올을 뿌려주며 물이 제거되도록 하였다. 각 롤러의 속도는 6.5, 8.0, 8.5, 8.5 m/min로 설정하여 연신비 2인 섬유를 제조하였고, 두번째와 세번째 롤러는 각각 30℃, 50℃로 설정하

여 잔여 용매를 증발시켰다.

[0070] 이후 3개의 롤러를 거쳐 후연신한 후 마지막 와인더에서 권취하여 최종적으로 **연신비 2.1**의 섬유를 제조하였다. 이때, 각 롤러의 속도를 3.0, 3.0, 3.1, 3 m/min으로, 두 번째와 세 번째 롤러의 온도를 각각 50℃, 55℃로 설정하여 열처리하였다.

[0071] **[실시예 10]**

[0072] 나노셀룰로오스(한천 대비 **0.5 중량%**)를 초음파 분산을 이용해 물 100 ml에 먼저 분산시킨 뒤, 한천 12.935 g을 100℃에서 4시간 동안 교반을 통해 방사 용액을 제조한다. 이때 한천과 나노 셀룰로오스를 포함한 고형분의 농도는 수용액 내 13 w/v 중량%로 맞추었다. 이렇게 제조된 방사 용액을 93℃로 유지시키면서 기격 방사를 통해 섬유를 제조하였다. 이때, 방사 용액은 직경이 300 ㎛인 1 홀(hole)의 스피너렛을 통해 4.24 m/min의 속도로 토출시킨 후, 0℃의 에탄올이 담겨 있는 응고욕을 거쳤다. 응고된 섬유는 3개의 롤러를 거치며 연신된 후 마지막 와인더에서 권취되었으며 각 롤러에 감긴 섬유에 에탄올을 뿌려주며 물이 제거되도록 하였다. 각 롤러의 속도는 6.5, 8.0, 8.5, 8.5 m/min로 설정하여 연신비 2.0인 섬유를 제조하였고, 이때 두번째와 세번째 롤러는 각각 30℃, 50℃로 설정하여 잔여 용매를 증발시켰다.

[0073] 이후 3개의 롤러를 거쳐 후연신한 후 마지막 와인더에서 권취하여 최종적으로 **연신비 2.1**의 섬유를 제조하였다. 이때, 각 롤러의 속도를 3.0, 3.0, 3.1, 3.0 m/min으로, 두 번째와 세 번째 롤러의 온도를 각각 50℃, 55℃로 설정하여 열처리하였다.

[0074] **[실시예 11]**

[0075] 나노셀룰로오스(한천 대비 **1 중량%**)를 초음파 분산을 이용해 물 100 ml에 먼저 분산시킨 뒤, 한천 12.87 g을 100℃에서 4시간 동안 교반을 통해 방사 용액을 제조한다. 이때 한천과 나노 셀룰로오스를 포함한 고형분의 농도는 수용액 내 13 w/v 중량%로 맞추었다. 이렇게 제조된 방사 용액을 이용하여 실시예 10과 동일한 방식으로 하여 최종적으로 **연신비 2.1**의 섬유를 제조하였다.

[0076] **[실시예 12]**

[0077] 나노셀룰로오스(한천 대비 **1.5 중량%**)를 초음파 분산을 이용해 물 100 ml에 먼저 분산시킨 뒤, 한천 12.805 g을 100℃에서 4시간 동안 교반을 통해 방사 용액을 제조한다. 이때 한천과 나노 셀룰로오스를 포함한 고형분의 농도는 수용액 내 13 w/v 중량%로 맞추었다. 이렇게 제조된 방사 용액을 이용하여 실시예 10과 동일한 방식으로 하여 최종적으로 **연신비 2.1**의 섬유를 제조하였다.

[0078] **[실시예 13]**

[0079] 나노셀룰로오스(한천 대비 **2.0 중량%**)를 초음파 분산을 이용해 물 100 ml에 먼저 분산시킨 뒤, 한천 12.74 g을 100℃에서 4시간 동안 교반을 통해 방사 용액을 제조한다. 이때 한천과 나노 셀룰로오스를 포함한 고형분의 농도는 수용액 내 13 w/v 중량%로 맞추었다. 이렇게 제조된 방사 용액을 이용하여 실시예 10과 동일한 방식으로 하여 최종적으로 **연신비 2.1**의 섬유를 제조하였다.

[0081] **[실험예 1] 고분자 섬유의 표면 모포로지**

[0082] 실시예 9(Agar/CNC 0), 실시예 10(Agar/CNC 0.5), 실시예 11(Agar/CNC 1)에 따라 제조된 고분자 섬유의 SEM 이미지를 도 2에 나타냈다.

[0083] 도 2에 나타나듯이, 유기용매 없이 순수 수계만으로도 균일한 직경의 한천 섬유가 생산될 수 있으며, 천연 보강재인 나노 셀룰로오스의 함량이 증가할수록 섬유의 단면이 불규칙한 형태에서 원형구조로 안정화되는 것을 관찰할 수 있다. 실시예 11에 따라 제조된 고분자 섬유는 직경 약 74.45 ㎛ 로 측정되었다.

[0085] **[실험예 2] 고분자 섬유의 기계적 물성 평가**

[0086] 실시예 9(Agar/CNC 0), 실시예 10 내지 13(Agar/CNC 0.5, Agar/CNC 1, Agar/CNC 1.5, Agar/CNC 2)에 따라 제조된 고분자 섬유의 기계적 물성 평가 결과를 도 3에 나타냈고, CNC 함량에 따른 고분자 섬유의 기계적 물성 평가 결과를 도 4에 나타냈고, 기존 한천 기반 나노복합재들의 물성 비교 결과를 도 5에 나타냈다.

[0087] 도 3을 보면, 순수 수계 기반으로 제조된 한천 섬유는 80 MPa 수준을 상회하는 기계적 강도를 보이며, 나노 셀룰로오스를 한천 대비 1.0 중량% 첨가한 Agar/CNC 1의 기계적 강도가 가장 높은 것을 확인할 수 있다.

[0088] 도 4를 참조하면, CNC의 함량이 0인 경우에 비해, 1 wt% 이상 첨가된 섬유의 경우 영률이 증가하는 결과를 보였고, 인장 강도 또한 1 wt% 첨가 시 가장 우수한 수준을 보여주고 있다.

[0089] 도 5를 참조하면, 본 발명의 경우, 특히 기존 한천 기반 나노복합재들에 비해 현저히 높은 80 MPa 이상의 인장강도, 2300 MPa 이상의 영률을 나타내 우수한 기계적 물성을 가짐을 확인할 수 있다. 특히 본 발명과 같은 한천 섬유(Agar fiber)를 보고한 논문의 경우 유해한 유기용매인 디메틸술폭사이드(DMSO)를 물과 혼합하여 용액 방사를 통해 섬유를 생산함으로써, 잔류 용매에 의한 인체 유해성 및 독성이 제기될 수 있다.

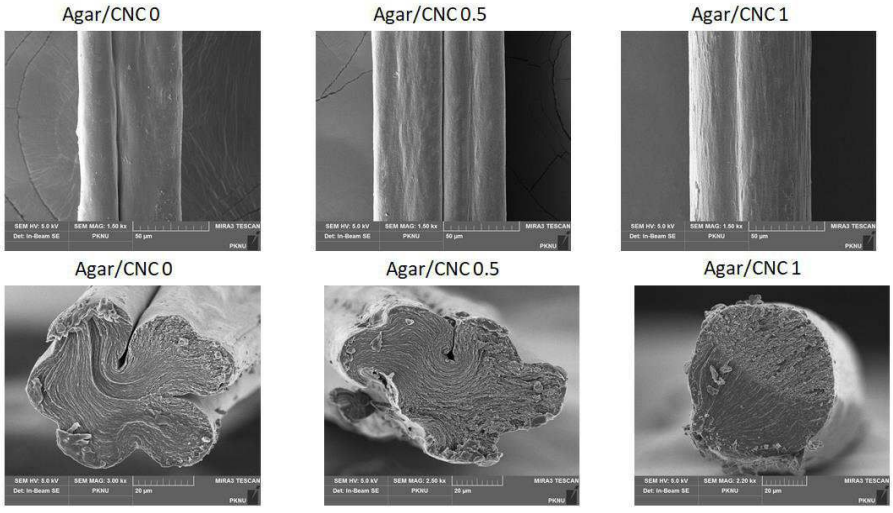
[0090] 상기에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자는 하기의 특허 청구 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

도면

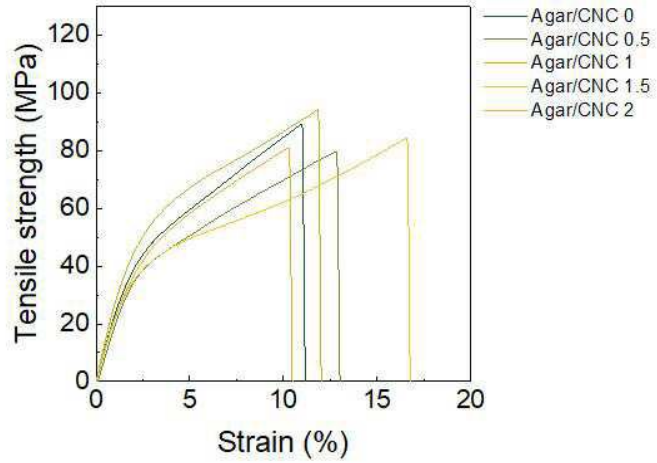
도면1



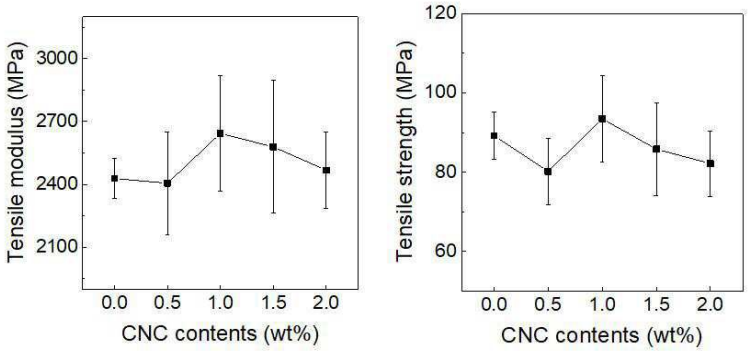
도면2



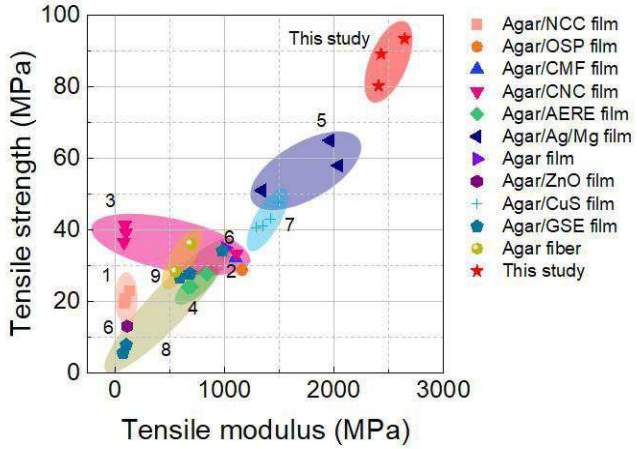
도면3


Tensile strength (MPa)
Strain (%)
Agar/CNC 0
Agar/CNC 0.5
Agar/CNC 1
Agar/CNC 1.5
Agar/CNC 2

도면4


Tensile modulus (MPa)
CNC contents (wt%)
Tensile strength (MPa)
CNC contents (wt%)

도면5


Tensile strength (MPa)
Tensile modulus (MPa)
This study
Agar/NCC film
Agar/OSP film
Agar/CMF film
Agar/CNC film
Agar/AERE film
Agar/Ag/Mg film
Agar film
Agar/ZnO film
Agar/CuS film
Agar/GSE film
Agar fiber
This study