



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0137355
(43) 공개일자 2024년09월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

D01D 5/02 (2006.01) D01D 5/04 (2006.01)
D01D 5/06 (2006.01) D01F 1/10 (2006.01)
D01F 8/14 (2006.01)

(52) CPC특허분류

D01D 5/02 (2013.01)
D01D 5/04 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2023-0030657

(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

남진필, 박중수, 정지향, 차상윤

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 용액 건습식 방사를 이용한 고강도 생분해성 고분자 섬유 제조 방법

(57) 요약

용액 건습식 방사를 이용한 고강도 생분해성 고분자 섬유 제조 방법이 개시된다. 본 발명의 용액 건습식 방사를 이용한 생분해성 고분자 섬유 제조 방법은 용매 및 상기 용매에 용해된 폴리부틸렌 아디페이트 테레프탈레이트(PBAT)를 포함하는 방사 용액을 건습식 방사(dry-jet wet spinning)하여 고분자 섬유를 제조하는 단계를 포함할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

D01D 5/06 (2013.01)

D01F 1/10 (2013.01)

D01F 8/14 (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

명세서

청구범위

청구항 1

용매 및 상기 용매에 용해된 폴리부틸렌 아디페이트 테레프탈레이트(PBAT)를 포함하는 방사 용액을 건습식 방사(dry-jet wet spinning)하여 고분자 섬유를 제조하는 단계를 포함하는,
용액 방사를 이용한 생분해성 고분자 섬유 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 방사 용액은 상기 용매에 분산된 나노 셀룰로오스(CNC)를 추가로 포함하는 것인,
용액 방사를 이용한 생분해성 고분자 섬유 제조 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,
상기 용매는 디메틸술폰(DMSO), 디메틸포름아미드(DMF), N-메틸-2피롤리돈(NMP), 디메틸아세트아미드(DMAc), 클로로포름 및 테트라히드로푸란 중 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는,
용액 방사를 이용한 생분해성 고분자 섬유 제조 방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서,
상기 고분자 섬유를 제조하는 단계는,
상기 방사 용액을 80 내지 120℃로 유지시키면서, 직경 100 내지 400 μ m의 노즐을 통해 1 내지 20 m/min의 토출 속도로 0 내지 30℃의 응고욕에 토출하는 건습식 기적 방사 단계;
응고된 섬유를 1차 연신하고 용매를 제거시켜 제1 고분자 섬유를 얻는 단계; 및
상기 제1 고분자 섬유를 2차 연신하는 단계;를 포함하는,
용액 방사를 이용한 생분해성 고분자 섬유 제조 방법.

청구항 5

제2항에 있어서,
상기 방사 용액은,
용매에 나노 셀룰로오스(CNC)를 초음파 분산시키는 제1 단계; 및
나노 셀룰로오스(CNC)가 분산된 용액에 폴리부틸렌 아디페이트 테레프탈레이트(PBAT)를 용해시키는 제2 단계;를 포함하여 제조된 것인,
용액 방사를 이용한 생분해성 고분자 섬유 제조 방법.

청구항 6

제5항에 있어서,
상기 제2 단계는 90 내지 120℃에서 4 내지 26 시간 동안 수행하는 것인,
용액 방사를 이용한 생분해성 고분자 섬유 제조 방법.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 방사 용액에 포함된 폴리부틸렌 아디페이트 테레프탈레이트(PBAT)의 함량은 20 내지 50 중량% 인,
용액 방사를 이용한 생분해성 고분자 섬유 제조 방법.

청구항 8

제2항에 있어서,

상기 방사 용액에 포함된 폴리부틸렌 아디페이트 테레프탈레이트(PBAT)의 함량은 20 내지 50 중량% 이고,

상기 폴리부틸렌 아디페이트 테레프탈레이트(PBAT) 대비 나노 셀룰로오스(CNC)의 함량은 0.1 내지 10 중량% 인
것인,

용액 방사를 이용한 생분해성 고분자 섬유 제조 방법.

청구항 9

제2항에 따라 제조된 생분해성 고분자 섬유를 포함하는 어망.

청구항 10

제2항에 따라 제조된 생분해성 고분자 섬유를 포함하는 위생용품.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 용액 건습식 방사(dry-jet wet spinning)를 이용한 고강도 생분해성 고분자 섬유 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] Poly(butylene adipate-co-terephthalate)(PBAT) 고분자는 산업적으로 이미 널리 보급되어 있는 대표적인 생분해성 고분자이다. 이는 낮은 기계적 강도와 높은 유연성으로 인해 주로 농업용 멀칭필름 및 식품용 포장재 분야 등 특정 분야에서 필름 형태로만 이용되고 있다.

[0003] 한편, 고성능 생분해성 섬유는 어구, 어망, 식품용 포장재, 의료 분야에서 최근 그 수요가 폭발적으로 증가하고 있으나, 높은 기계적 물성과 생분해성을 동시에 충족하는 생분해성 고분자 섬유의 제조 기술이 현재 충분히 발전하지 못한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명의 일 목적은 높은 기계적 물성과 생분해성을 동시에 부여할 수 있는 용액 건습식 방사를 이용한 고강도 생분해성 고분자 섬유 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0005] 본 발명의 다른 목적은 상기 방법에 의해 제조된 생분해성 고분자 섬유를 포함하는 어망 또는 위생용품을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 일 측면에서 본 발명은 용매 및 상기 용매에 용해된 폴리부틸렌 아디페이트 테레프탈레이트(PBAT)를 포함하는 방사 용액을 건습식 방사(dry-jet wet spinning)하여 고분자 섬유를 제조하는 단계를 포함하는, 용액 건습식 방사를 이용한 생분해성 고분자 섬유 제조 방법을 제공한다.

[0007] 일 실시예에서, 상기 방사 용액은 상기 용매에 분산된 나노 셀룰로오스(CNC)를 보강재로서 추가로 포함할 수 있다.

- [0008] 일 실시예에서, 상기 용매는 디메틸설폭사이드(DMSO), 디메틸포름아미드(DMF), N-메틸-2피롤리돈(NMP), 디메틸아세트아미드(DMAc), 클로로포름 및 테트라히드로푸란 중 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0009] 일 실시예에서, 상기 고분자 섬유를 제조하는 단계는, 상기 방사 용액을 80 내지 120℃로 유지시키면서, 직경 100 내지 400 μ m 의 노즐을 통해 1 내지 20 m/min 의 토출 속도로 0 내지 30℃의 응고욕에 토출하는 건습식 기격 방사 단계, 응고된 섬유를 1차 연신하고 용매를 제거시켜 제1 고분자 섬유를 얻는 단계, 및 상기 제1 고분자 섬유를 2차 연신하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0010] 일 실시예에서, 상기 방사 용액은, 용매에 나노 셀룰로오스(CNC)를 초음파 분산시키는 제1 단계, 및 나노 셀룰로오스(CNC)가 분산된 용액에 폴리부틸렌 아디페이트 테레프탈레이트(PBAT)를 용해시키는 제2 단계를 포함하여 제조될 수 있다.
- [0011] 일 실시예에서, 상기 제2 단계는 90 내지 120℃ 에서 4 내지 26 시간 동안 수행할 수 있다.
- [0012] 일 실시예에서, 상기 방사 용액에 포함된 폴리부틸렌 아디페이트 테레프탈레이트(PBAT)의 함량은 20 내지 50 중량% 일 수 있다.
- [0013] 일 실시예에서, 상기 방사 용액이 PBAT 및 나노 셀룰로오스를 포함하는 경우, 상기 방사 용액에 포함된 폴리부틸렌 아디페이트 테레프탈레이트(PBAT)의 함량은 20 내지 50 중량% 이고, 상기 폴리부틸렌 아디페이트 테레프탈레이트(PBAT) 대비 나노 셀룰로오스(CNC)의 함량은 0.1 내지 10 중량% 일 수 있다.
- [0014] 상기와 같은 방법을 통해 제조된 본 발명의 실시예에 따른 생분해성 고분자 섬유는 기계적 물성이 강화될 수 있다.
- [0015] 다른 측면에서 본 발명은 상기 방법에 따라 제조된 생분해성 고분자 섬유를 포함하는 어망, 어구, 바이오 메디컬 소재, 위생용품 또는 식품용 포장재를 제공한다.

발명의 효과

- [0016] 본 발명에 따르면, 기존 용융 방사(melt spinning)을 통한 방식이 아닌, 용액 건습식 방사(dry-jet wet spinning)를 이용한 방식을 사용하기에, 천연 보강재인 CNC의 분산성을 높일 수 있고, 이의 용액 건습식 방사를 통해 완전한 생분해성을 보이면서도 우수한 기계적 성능을 보이는 생분해성 고분자 섬유를 제조할 수 있다.
- [0017] 본 발명에 따른 방법으로 제조된 생분해성 고분자 섬유는 우수한 기계적 강도로 인해 어업용으로 활용되는 어구 및 어망, 분해와 인체 무해성이 요구되는 바이오 메디컬 소재, 티백과 같이 분해성이 필요한 식품 포장재, 그리고 생리대나 기저귀와 같이 빠른 분해가 필요한 일상 생활 제품 등 다양한 용도로 활용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0018] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 용액 건습식 방사를 이용한 생분해성 고분자 섬유 제조 설비를 개략적으로 나타낸 도면이다.
- 도 2는 본 발명의 실시예 3(Control PBAT), 실시예 6(PBAT/CNC1), 실시예 9(PBAT/CNC2)(최종 연신비 15)에 따라 제조된 고분자 섬유의 SEM 이미지를 순서대로 나타낸다.
- 도 3은 본 발명의 실시예 3(Control PBAT), 실시예 6(PBAT/CNC1), 실시예 9(PBAT/CNC2)(최종 연신비 15)에 따라 제조된 고분자 섬유의 기계적 물성 평가 결과를 나타낸다.
- 도 4는 본 발명의 생분해성 고분자 섬유와 기존 생분해성 고분자 나노복합체들의 물성 비교 결과를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0019] 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.

- [0020] 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.
- [0021] 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.
- [0022] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 용액 건습식 방사를 이용한 생분해성 고분자 섬유 제조 설비를 개략적으로 나타낸 도면이다.
- [0023] 도 1을 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 용액 건습식 방사를 이용한 생분해성 고분자 섬유 제조 방법은 용매 및 상기 용매에 용해된 폴리부틸렌 아디페이트 테레프탈레이트(PBAT)를 포함하는 방사 용액을 건습식 방사(dry-jet wet spinning)하여 고분자 섬유를 제조하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0024] 생분해성 고분자인 폴리부틸렌 아디페이트 테레프탈레이트(PBAT)는 열가소성 고분자로, 종래의 PBAT 섬유 제조 시에는 열에 의해 녹는 특성을 이용해 PBAT를 용융 방사(melting spinning)하는 방식을 사용하였다. 그러나, 본 발명은 용융 방사(melting spinning) 방식이 아닌, 용매에 용해된 폴리부틸렌 아디페이트 테레프탈레이트(PBAT)를 포함하는 방사 용액을 건습식 방사(dry-jet wet spinning)하여 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 발명의 방사 용액은 상기 용매에 분산된 나노 셀룰로오스(CNC)를 보강재로서 추가로 포함할 수 있다. 나노 셀룰로오스(CNC)는 목재 추출 천연 물질로 생분해성이 우수하며, 기계적 성능을 향상시키기 위한 보강재로 사용되는 물질이다. 이러한 나노 셀룰로오스(CNC)는 PBAT와 열을 통한 용융 혼합(melt blending)을 하는 경우 분산성이 매우 낮아 고분자 섬유의 물성 보강 효과가 매우 미미한 문제점이 있으며, CNC를 구성하고 있는 셀룰로오스는 100℃ 이상의 온도에 노출 시에, 가수분해가 일어나 화학 구조 변화를 겪는 단점이 있어, 용융 공정에 부적합한 문제점이 있다.
- [0027] 이를 해결하기 위해, 본 발명은 용매에 CNC를 분산시켜 분산성을 높이고, PBAT 고분자와 잘 혼합이 이루어질 수 있는 용액 건습식 방사 공정을 적용하여 생분해성 고분자 섬유를 제조하였으며, 본 발명에 따르면 CNC의 분산성이 극대화되어 물성 보강 효과가 강화되고, 이러한 방사 용액을 건습식 방사하게 되면 고온에 노출되지 않으므로 CNC의 열분해 없이 보강 효과가 극대화되어 높은 기계적 물성과 생분해성을 동시에 충족시키는 생분해성 고분자 섬유를 제조할 수 있다.
- [0028] 일 실시예에 있어서, 상기 용매는 PBAT 및 CNC를 모두 용해 또는 분산시킬 수 있는 유기용매일 수 있다. 예를 들어, 상기 용매는 디메틸설폭사이드(DMSO), 디메틸포름아미드(DMF), N-메틸-2피롤리돈(NMP), 디메틸아세트아미드(DMAc), 클로로포름 및 테트라히드로푸란 중 하나 이상을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0029] 일 실시예에 있어서, 상기 방사 용액은 건습식 기격 방사(air-gap spinning)가 가능한 수준의 점도를 가져야 하며, 이를 위해, 방사 용액에 포함된 PBAT의 함량은 약 20 ~ 50중량%로 포함될 수 있다. 더욱 구체적으로는 약 30 ~ 40중량%로 포함될 수 있다.
- [0030] 다른 실시예에서, 상기 방사 용액이 PBAT 및 CNC를 모두 포함하는 경우, 방사 용액에 포함된 PBAT의 함량은 약 20 ~ 50중량%로 포함될 수 있고, PBAT 대비 CNC의 함량은 약 0.1 ~ 10 중량%로 포함될 수 있다. 더욱 구체적으로는 PBAT 대비 CNC의 함량은 약 1 ~ 5 중량%일 수 있다.
- [0031] 일 실시예에 있어서, 상기 방사 용액이 PBAT 및 CNC를 모두 포함하는 경우, 상기 방사 용액은 용매에 나노 셀룰로오스(CNC)를 상기와 같은 중량비로 초음파 분산시키는 제1 단계 및 나노 셀룰로오스(CNC)가 분산된 용액에 PBAT를 상기와 같은 중량비로 용해시키는 제2 단계를 포함하여 제조될 수 있다. 여기서, 상기 제2 단계는 90 내지 120℃에서 4 내지 26 시간 동안 수행할 수 있다.

- [0032] 한편, 본 발명의 실시예에서, 상기 방사 용액의 건습식 방사는 하기와 같은 조건 하에 수행될 수 있다.
- [0033] 1) 방사 용액의 온도 : 약 80 ~ 120℃
- [0034] 2) 방사 용액의 토출 속도 : 약 1 ~ 20 m/min
- [0035] 3) 노즐 직경 및 노즐의 홀 수 : 직경 약 100 ~ 400 μ m, 홀 수 약 1 ~ 64개
- [0036] 4) 방사 연신비(spin draw ratio 토출 속도 대비 winder 감는 속도) : 약 3배
- [0037] 4) 응고욕의 조성 및 온도 : 물, 에탄올, 메탄올 등의 알코올류, 약 10℃
- [0038] 5) 최종 후연신비 : 약 9, 12, 15
- [0039] 즉, 본 발명의 실시예에 따르면, 상기 방사 용액을 80 내지 120℃로 유지시키면서, 직경 100 내지 400 μ m 의 노즐을 통해 1 내지 20 m/min 의 토출 속도로 0 내지 30℃의 응고욕에 토출하는 건습식 기격 방사 단계, 응고된 섬유를 1차 연신하고 용매를 제거시켜 제1 고분자 섬유를 얻는 단계 및 상기 제1 고분자 섬유를 2차 연신하는 단계를 포함하는 후연신 공정을 통해 최종적으로 생분해성 고분자 섬유를 제조할 수 있다.
- [0040] 본 발명에 따르면, 기존 용융 방사(melt spinning)을 통한 방식이 아닌, 용액 건습식 방사(dry-jet wet spinning)를 이용한 방식을 사용하여 생분해성 고분자 섬유를 제조하기에, 천연 보강재인 CNC의 분산성을 높일 수 있고, 이의 용액 건습식 방사를 통해 완전한 생분해성을 보이면서도 우수한 기계적 성능을 보이는 생분해성 고분자 섬유를 제조할 수 있다.
- [0041] 본 발명에 따른 방법으로 제조된 생분해성 고분자 섬유는 우수한 기계적 강도로 인해 어업용으로 활용되는 어구 및 어망, 분해와 인체 무해성이 요구되는 바이오 메디컬 소재, 티백과 같이 분해성이 필요한 식품 포장재, 그리고 의류용 가방, 의복, 생리대나 기저귀와 같이 빠른 분해가 필요한 일상 위생용품 등 다양한 용도로 활용될 수 있다.
- [0042] 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.
- [0044] **[실시예]**
- [0045] 디메틸설폭사이드(DMSO) 용매에 CNC를 0.1~2.0 중량%(구체적으로 0.6~1.2 중량%)로 초음파 처리(bath sonication)를 통해 상온에서 72시간 동안 분산시킨다. 이후 CNC/DMSO 분산액에 PBAT를 20~60 중량%(구체적으로 38 중량%)로 투입하고 100℃에서 24시간 동안 용해시킨다. 이때, PBAT 대비 CNC 함량은 0.1~5 중량%(구체적으로, 1 중량% 및 2 중량%)로 맞춘다. 이렇게 제조된 방사 용액은 건습식 기격방사(air-gap spinning)을 통해 섬유 제조가 가능하다.
- [0046] 구체적으로, 도 1을 참조하면, 방사 용액을 시린지에 투입한 후, 겔화(gelation)를 막기 위해 방사용액 온도를 100~120℃(구체적으로, 101℃)로 설정한다. 이후 3 m/min의 속도로 직경 200 μ m의 노즐을 통과시켜 응고욕인 물에 용액을 토출하였다. 이때, 응고욕 물의 온도는 10℃로 설정하여 섬유가 빠르게 응고되도록 한다. 이후, 응고된 섬유를 연신비 3배로 권취한다. 추가적으로 물에서 DMSO를 2일 동안 완전히 제거한 후, 건조시킨 PBAT/CNC 섬유를 추가 후연신을 통해 최종 연신비 9, 12, 15배로 제조하였다.
- [0047] **[실시예 1]**
- [0048] DMSO 62 g에 PBAT 38 g을 100℃에서 24시간 동안 교반을 통해 방사 용액을 제조한다. 이때 고형분의 농도는 용액 내 38 중량%로 맞추었다. 이렇게 제조된 방사 용액을 101℃로 유지시키면서 건습식 기격 방사를 통해 섬유를 제조하였다. 이때, 방사 용액은 직경이 200 μ m인 총 8 홀(hole)의 스피너넷을 통해 3 m/min의 속도로 토출시킨 후, 10℃의 물이 담겨 있는 응고욕을 거쳤다. 응고된 섬유는 2개의 롤러를 거치며 연신된 후 마지막 와인더에서 권취되었으며 각 롤러에 감긴 섬유에 증류수를 뿌려주며 DMSO가 제거되도록 하였다. 각 롤러의 속도는 8.8, 9.0, 9.0 m/min로 설정하여 연신비 3인 섬유를 제조하였고, 2일 동안 증류수에 담구어 잔여 DMSO를 제거하였다. 이후 3개의 롤러를 거쳐 후연신한 후 마지막 와인더에서 권취하여 최종적으로 연신비 9의 섬유를 제조하였다. 이때, 각 롤러의 속도는 2.0, 4.0, 6.0, 6.0 m/min으로, 두 번째와 세 번째 롤러의 온도를 각각 60℃, 75℃로 설정하여 수분을 증발시켰다.

- [0049] **[실시예 2]**
- [0050] 실시예 1과 동일한 방식으로 연신비 3인 섬유를 제조하였고, 2일 동안 증류수에 담구어 잔여 DMSO를 제거하였다.
- [0051] 이후 3개의 롤러를 거쳐 후연신한 후 마지막 와인더에서 권취하여 최종적으로 **연신비 12**의 섬유를 제조하였다. 이때, 각 롤러의 속도를 2.0, 4.0, 8.0, 8.0 m/min으로, 두 번째와 세 번째 롤러의 온도를 각각 60℃, 75℃로 설정하여 수분을 증발시켰다.
- [0052] **[실시예 3]**
- [0053] 실시예 1과 동일한 방식으로 연신비 3인 섬유를 제조하였고, 2일 동안 증류수에 담구어 잔여 DMSO를 제거하였다.
- [0054] 이후 3개의 롤러를 거쳐 후연신한 후 마지막 와인더에서 권취하여 최종적으로 **연신비 15**의 섬유를 제조하였다. 이때, 각 롤러의 속도를 2.0, 4.0, 10.0, 10.0 m/min으로, 두 번째와 세 번째 롤러의 온도를 각각 60℃, 75℃로 설정하여 수분을 증발시켰다.
- [0055] **[실시예 4]**
- [0056] 나노셀룰로오스(PBAT 대비 **1 중량%**)를 초음파 분산을 이용해 DMSO 62 ml에 먼저 분산시킨 뒤, PBAT 38 g을 100℃에서 24시간 동안 교반을 통해 방사 용액을 제조한다. 이때 PBAT와 나노 셀룰로오스를 포함한 고형분의 농도는 용액 내 38 중량%로 맞추었다. 이렇게 제조된 방사 용액을 101℃로 유지시키면서 건습식 기격 방사를 통해 섬유를 제조하였다. 이때, 방사 용액은 직경이 200 μ m인 총 8 홀(hole)의 스피너넷을 통해 3 m/min의 속도로 토출시킨 후, 10℃의 물이 담겨 있는 응고욕을 거쳤다. 응고된 섬유는 2개의 롤러를 거치며 연신된 후 마지막 와인더에서 권취되었으며 각 롤러에 감긴 섬유에 증류수를 뿌려주며 DMSO가 제거되도록 하였다. 각 롤러의 속도는 8.8, 9.0, 9.0 m/min로 설정하여 연신비 3인 섬유를 제조하였고, 2일 동안 증류수에 담구어 잔여 DMSO를 제거하였다.
- [0057] 이후 3개의 롤러를 거쳐 후연신한 후 마지막 와인더에서 권취하여 최종적으로 **연신비 9**의 섬유를 제조하였다. 이때, 각 롤러의 속도를 2.0, 4.0, 6.0, 6.0 m/min으로, 두 번째와 세 번째 롤러의 온도를 각각 60℃, 75℃로 설정하여 수분을 증발시켰다.
- [0058] **[실시예 5]**
- [0059] 실시예 4와 동일한 방식으로 연신비 3인 섬유를 제조하였고, 2일 동안 증류수에 담구어 잔여 DMSO를 제거하였다.
- [0060] 이후 3개의 롤러를 거쳐 후연신한 후 마지막 와인더에서 권취하여 최종적으로 **연신비 12**의 섬유를 제조하였다. 이때, 각 롤러의 속도를 2.0, 4.0, 8.0, 8.0 m/min으로, 두 번째와 세 번째 롤러의 온도를 각각 60℃, 75℃로 설정하여 수분을 증발시켰다.
- [0061] **[실시예 6]**
- [0062] 실시예 4와 동일한 방식으로 연신비 3인 섬유를 제조하였고, 2일 동안 증류수에 담구어 잔여 DMSO를 제거하였다.
- [0063] 이후 3개의 롤러를 거쳐 후연신한 후 마지막 와인더에서 권취하여 최종적으로 **연신비 15**의 섬유를 제조하였다. 이때, 각 롤러의 속도를 2.0, 4.0, 10.0, 10.0 m/min으로, 두 번째와 세 번째 롤러의 온도를 각각 60℃, 75℃로 설정하여 수분을 증발시켰다.
- [0064] **[실시예 7]**
- [0065] 나노셀룰로오스(PBAT 대비 **2 중량%**)를 초음파 분산을 이용해 DMSO 62 ml에 먼저 분산시킨 뒤, PBAT 38 g을 100℃에서 24시간 동안 교반을 통해 방사 용액을 제조한다. 이때 PBAT와 나노 셀룰로오스를 포함한 고형분의 농도는 용액 내 38 중량%로 맞추었다. 이렇게 제조된 방사 용액을 101℃로 유지시키면서 건습식 기격 방사를 통해 섬유를 제조하였다. 이때, 방사 용액은 직경이 200 μ m인 총 8 홀(hole)의 스피너넷을 통해 3 m/min의 속도로 토출시킨 후, 10℃의 물이 담겨 있는 응고욕을 거쳤다. 응고된 섬유는 2개의 롤러를 거치며 연신된 후 마지막 와인더에서 권취되었으며 각 롤러에 감긴 섬유에 증류수를 뿌려주며 DMSO가 제거되도록 하였다. 각 롤러의 속도는 8.8, 9.0, 9.0 m/min로 설정하여 연신비 3인 섬유를 제조하였고, 2일 동안 증류수에 담구어 잔여 DMSO를 제거하

였다.

[0066] 이후 3개의 롤러를 거쳐 후연신한 후 마지막 와인더에서 권취하여 최종적으로 **연신비 9**의 섬유를 제조하였다. 이때, 각 롤러의 속도를 2.0, 4.0, 6.0, 6.0 m/min으로, 두 번째와 세 번째 롤러의 온도를 각각 60℃, 75℃로 설정하여 수분을 증발시켰다.

[0067] **[실시예 8]**

[0068] 실시예 7과 동일한 방식으로 연신비 3인 섬유를 제조하였고, 2일 동안 증류수에 담구어 잔여 DMSO를 제거하였다.

[0069] 이후 3개의 롤러를 거쳐 후연신한 후 마지막 와인더에서 권취하여 최종적으로 **연신비 12**의 섬유를 제조하였다. 이때, 각 롤러의 속도를 2.0, 4.0, 8.0, 8.0 m/min으로, 두 번째와 세 번째 롤러의 온도를 각각 60℃, 75℃로 설정하여 수분을 증발시켰다.

[0070] **[실시예 9]**

[0071] 실시예 7과 동일한 방식으로 연신비 3인 섬유를 제조하였고, 2일 동안 증류수에 담구어 잔여 DMSO를 제거하였다.

[0072] 이후 3개의 롤러를 거쳐 후연신한 후 마지막 와인더에서 권취하여 최종적으로 **연신비 15**의 섬유를 제조하였다. 이때, 각 롤러의 속도를 2.0, 4.0, 10.0, 10.0 m/min으로, 두 번째와 세 번째 롤러의 온도를 각각 60℃, 75℃로 설정하여 수분을 증발시켰다.

[0074] **[실험예 1] 고분자 섬유의 표면 모폴로지**

[0075] 실시예 3(Control PBAT), 실시예 6(PBAT/CNC1), 실시예 9(PBAT/CNC2)(최종 연신비 15)에 따라 제조된 고분자 섬유의 SEM 이미지를 도 2에 나타냈다.

[0076] 도 2에 나타나듯이, 건습식 방사로 제조된 생분해성 섬유는 매우 얇은 일정한 직경과 균일한 표면 구조를 가지며, 잘 분산된 나노 셀룰로오스가 PBAT의 배향을 촉진함에 따라 섬유 축방향으로 강하게 배향된 피브릴 구조를 관찰할 수 있다.

[0078] **[실험예 2] 고분자 섬유의 기계적 물성 평가**

[0079] 실시예 3(Control PBAT), 실시예 6(PBAT/CNC1), 실시예 9(PBAT/CNC2)(최종 연신비 15)에 따라 제조된 고분자 섬유의 기계적 물성 평가 결과를 도 3에 나타냈고, 기존 생분해성 고분자 나노복합체들의 물성 비교 결과를 도 4에 나타냈다.

[0080] 도 3 및 4를 보면, 건습식 방사로 제조된 본 발명의 생분해성 PBAT 섬유는 100 MPa를 상회하며 기계적 강도를 가지며, 더 나아가 나노 셀룰로오스가 분산된 PBAT 나노복합체 섬유는 높은 기계적 강도와 함께 높은 파단 신율로 인해 향상된 인성(toughness)을 확인할 수 있다.

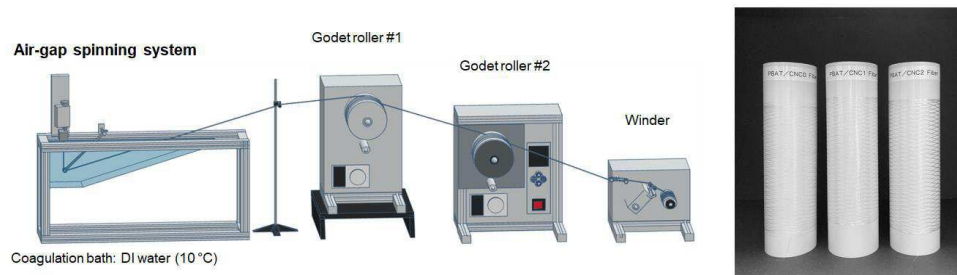
[0081] 도 4를 참조하면, 본 발명의 경우, 특히 기존 PBAT 기반 나노복합체(이는 PBAT기반의 섬유와 필름을 모두 포함)들에 비해 현저히 높은 120 MPa 이상의 인장 강도를 나타내 우수한 기계적 물성을 가짐을 확인할 수 있다. 특징적으로, 기존 용융 방사 공정으로 고분산된 나노 셀룰로오스 나노복합체를 제조하는 것이 매우 까다로워 용융방사된 PBAT/CNC 나노복합체 섬유는 현재 보고되어 있지 않다. 이에, 대부분의 선행 연구들은 섬유가 아닌 필름 형태의 소재로 개발되어 있어 물성 수치가 본 발명의 건습식 방사 섬유와 비교해 현저히 낮다.

[0082] 특히, PBAT/CNC film(2)의 경우, 본 발명과 동일한 물질을 포함하나, PBAT 합성 전 모노머 단계에서 CNC를 투입하여 제조된 파우더를 용융 hot-press 처리한 필름으로, 배향성이 없는 필름 상태이기에 나노 셀룰로오스의 낮은 보강 효과와 함께 기계적 물성이 본 발명에 비해 현저히 낮은 결과를 보였다.

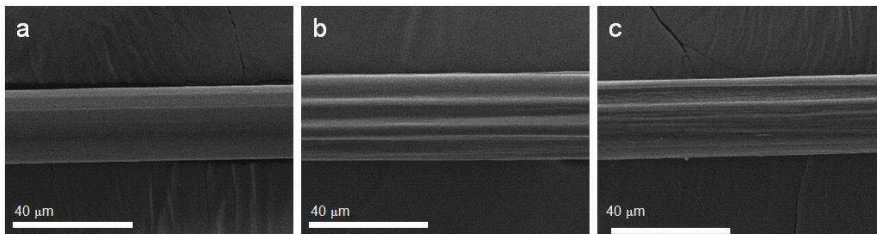
[0083] 상기에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자는 하기의 특허 청구 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

도면

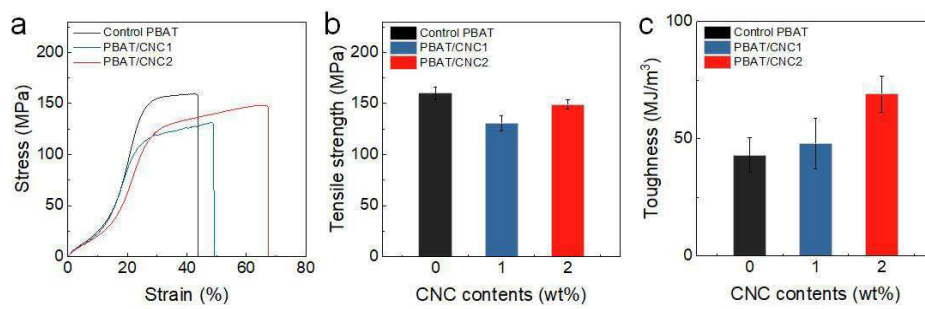
도면1



도면2



도면3



도면4

