(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0030700
(43) 공개일자 2023년03월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
D02G 3/48 (2006.01) *D01D 10/06* (2006.01)
D01D 5/06 (2006.01) *D01F 2/00* (2006.01)
D02G 3/36 (2006.01) *D02G 3/44* (2006.01)
D06M 15/19 (2006.01)
(52) CPC특허분류
D02G 3/48 (2013.01)
D01D 10/06 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0112420
(22) 출원일자 2021년08월25일
심사청구일자 2021년08월25일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)
(72) 발명자
김재환
인천광역시 남동구 에코중앙로 96, 902동 1301호 (논현동, 에코메트로 9블록 한화 꿈에그린아파트)
(74) 대리인
특허법인세신

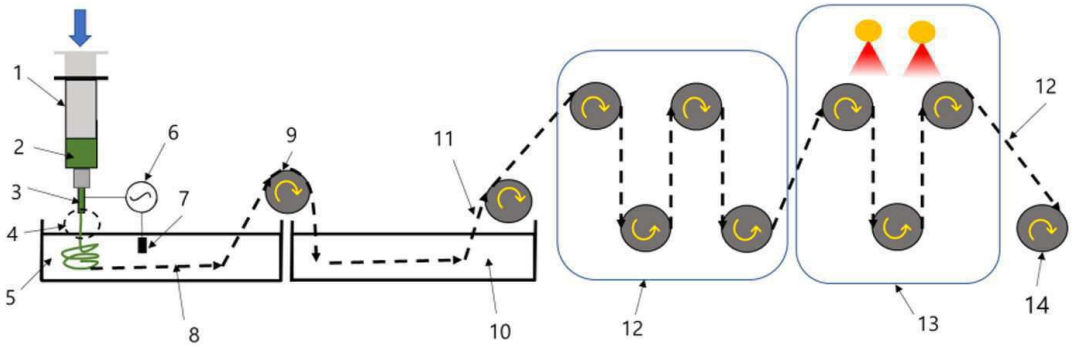
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 **나노셀룰로오스 기반 친환경 고강도 고강성 소수성 타이어코드 및 그 제조 방법**

(57) 요 약

본 발명은 나노셀룰로오스를 기반으로 한 친환경 타이어 코드와 그 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 고종횡비의 셀룰로오스 나노섬유를 화학적인 방법 및 물리적인 방법을 병용하여 추출하고, 이를 방사법을 통하여 나노셀룰로오스 장섬유를 만든 다음 전기장 배열, 코팅, 연신, 건조과정을 통하여 기계적인 특성을 향상시킨 나노셀룰로오스 기반 고강도 고강성 소수성 타이어 코드 및 그 제조방법에 관한 것이다. 더욱 상세하게는 산화된 셀룰로오스 나노섬유를 추출하고, 전기장을 인가하여 나노셀룰로오스를 배열하면서 2가 내지 3가의 금속 수용액에 습식 방사하여 나노셀룰로오스 장섬유를 제조하고, 친환경 가교제 코팅과 건조 및 기계적 연신 그리고 열처리를 통하여 기계적인 물성과 소수성을 향상시킨 친환경 고강도 고강성 소수성 나노셀룰로오스 기반 타이어 코드와 그 제조법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
D01D 5/06 (2013.01)
D01F 2/00 (2013.01)
D02G 3/36 (2013.01)
D02G 3/443 (2013.01)
D06M 15/19 (2013.01)
D10B 2401/021 (2013.01)
D10B 2401/061 (2013.01)
D10B 2401/062 (2013.01)
D10B 2401/063 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

나노셀룰로오스 기반 소수성 타이어 코드의 제조 방법으로서,

셀룰로오스 원재료에서 화학적 및 물리적 공정에 의해서 추출한 산화 나노셀룰로오스 현탁액을 제조하는 단계;

상기 산화 나노셀룰로오스 현탁액을 금속이온을 함유한 응고용액에 습식 방사하여 나노셀룰로오스 장섬유를 제조하는 단계;

상기 습식 방사된 나노셀룰로오스 장섬유에 가교제를 도포하는 단계; 및

상기 가교제가 도포된 나노셀룰로오스 장섬유를 연신 및 건조하여 타이어 코드를 제조하는 단계를 포함하는 나노셀룰로오스 기반 소수성 타이어 코드 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 습식 방사 단계에서 셀룰로오스 나노섬유에 부착된 나트륨 이온이 수용액에 포함된 금속이온으로 치환되는 것을 특징으로 하는, 나노셀룰로오스 기반 소수성 타이어 코드 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 나노셀룰로오스 현탁액이 응고용액에 습식 방사되기 직전에 상기 현탁액에 교류 또는 직류 전기장을 인가하여 나노셀룰로오스 섬유의 배열을 유지시키는 단계를 추가로 포함하는, 나노셀룰로오스 기반 소수성 타이어 코드 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 가교제는 폴리비닐알코올-구연산-리그닌 수지이고, 상기 가교제 코팅 후 열처리를 하는 것을 특징으로 하는, 나노셀룰로오스 기반 소수성 타이어 코드 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 산화 나노셀룰로오스 현탁액은 직경이 10 내지 200 nm인 셀룰로오스 나노섬유를 포함하는 것을 특징으로 하는, 나노셀룰로오스 기반 소수성 타이어 코드 제조 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 금속이온은 2가 내지 3가 금속이온인 것을 특징으로 하는, 나노셀룰로오스 기반 소수성 타이어 코드 제조 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 타이어 코드는, 인장강도가 500 내지 1000 MPa이고, 영률이 25 내지 70 GPa이고, 물접촉각이 130° 이상의 소수성인 것을 특징으로 하는 나노셀룰로오스 기반 소수성 타이어 코드의 제조 방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항의 방법으로 제조되고, 인장강도가 500 내지 1000 MPa이고, 영률이 25 내지 70 GPa이고, 물접촉각이 130° 이상의 소수성인, 나노셀룰로오스 기반 타이어 코드.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 나노셀룰로오스를 기반으로 한 친환경 타이어코드와 그 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 고종횡비의 셀룰로오스 나노섬유를 화학적인 방법 및 물리적인 방법을 병용하여 추출하고, 이를 방사법을 통하여 나노셀룰로오스 장섬유를 만든 다음 전기장 배열, 코팅, 연신, 건조과정을 통하여 기계적인 특성을 향상시킨 나노셀룰로오스 기반 고강도 고강성 소수성 타이어 코드 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 타이어 산업에서는 타이어 안정성과 경제성을 유지시키면서 구름저항, 마찰 및 연비 개선의 요구가 증가하고 있다. 타이어는 도로와 직접 접촉하는 트레드 (tread), 주행시 노면충격을 감소시키고 주행 안정성을 좋게 해주는 벨트 (belt), 타이어의 뼈대와 모양을 유지해주는 카카스(carcass), 타이어를 바퀴의 림에 고정시켜주는 비드(bead)로 구성되어 있다. 타이어의 중요한 구성요소인 벨트와 카카스를 이루는 타이어 코드 (tire cord)는 보강재로 사용되며, 타이어의 모양을 안정적으로 유지하면서 차량 무게를 지지한다. 타이어 코드는 타이어 성능에 큰 영향을 미친다. 타이어 코드에 사용되는 재료는 높은 탄성력, 파단강도, 치수 안정성 및 탄성 회복력, 우수한 충격과 변형에 유연한 특성을 가져야 한다. 또한, 타이어 코드 재료는 열적으로 안정되어야 하며, 내수성이 있어야 하며 고무와 강하게 결합해야 한다.

[0003] 타이어 코드 재료에는 강철, 레이온, 폴리에스터, 나일론 등 다양한 소재가 사용된다. 레이온 타이어 코드는 열에 견디는 성질이 매우 뛰어나 고속 주행용 타이어, 스포츠 계열의 타이어 등과 같은 고성능 타이어의 코드로 사용되고 있으나 가격이 비싸고 레이온 제조공정에 많은 화학약품을 사용하므로 친환경적이지 못하다. 나일론은 다양한 고분자 합성 기술이 발달하면서 만들어진 타이어 코드 재료로서, 강도와 내열성 등에 강점이 있어 승용차 타이어 트레드 아래의 보강층이나, 저개발 국가의 험로를 주행하는 트럭이나 버스용 바이어스 타이어, 중장비나 항공기의 바이어스 타이어, 자전거나 오토바이 등의 타이어에 사용된다. 폴리에스터는 형태 안정성이 우수하고 가격이 비교적 저렴하여 타이어 코드 재료로 가장 많이 사용되고 있으나 고무와의 접착력이 낮은 단점이 있다. 최근 고탄성과 낮은 수축성을 갖는 타이어 코드로 개발하고 있다.

[0004] 타이어가 전체 강도와 하중을 견딜 수 있는 능력이 타이어 코드에 따라 크게 달라지기 때문에 이상적인 타이어 코드 소재가 필요하다. 따라서 타이어의 내부 압력 제어, 안전성, 경량화, 연료 절감, 구름 저항 감소, 형상 재생성, 장수명, 저비용, 고성능의 요구사항을 충족할 수 있는 타이어 코드를 개발이 요구되고 있다.

[0005] 소비자 수요 확대로 인한 천연자원의 급속한 고갈과 함께 전 세계 온실가스 배출에 대한 우려가 확대되면서 타이어 코드는 최근 몇 년 동안 타이어 코드 기술에도 지구환경문제가 대두되고 있다. 타이어 코드에 있어 지구환경문제는 타이어 코드 자체의 친환경화와 타이어의 CO_2 배출 삭감이라는 두 가지 측면이 있다. 타이어 코드 재료를 기존의 석유화학계 재료에서 친환경 재료로 사용함으로 지구환경을 보호할 수 있다. 타이어의 CO_2 배출 삭감을 위해서는 타이어 수명 사이클에서 제품사용 단계가 CO_2 배출의 87%를 차지하므로 구름저항의 저감이 가장 효과적이다. 타이어의 구름저항을 저감하려면 타이어 코드의 강도와 강성을 높여야 한다. 전 세계적으로 인구, 경제 그리고 이동성이 증가함에 따라 타이어 코드도 지속가능하고 환경친화적인 기술이 요구되고 있다.

[0006] 종래 기술로서, 문헌[Abdullahil Kafy, Hyun Chan Kim, Lindong Zhai, Jung Woong Kim, Le Van Hai, Tae June Kang, Jaehwan Kim, “Cellulose long fibers fabricated from cellulose nanofibers and its strong and tough characteristics,” *Scientific Reports, 7:17683, December 2017.*]에서는, 펄프를 TEMPO 산화처리하여 CNF 현탁액을 얻고 이를 습식방사, 연신, 건조 공정을 통하여 셀룰로오스 장섬유를 제조하는 방법을 보고하였다. 방사 속도, 연신 비율을 올림에 따라 CNF의 배열성이 좋아져 기계적 성질이 향상되었다. 그 결과 최대 인장강도 383.3 MPa, 최대 영률 23.9 GPa를 얻었다.

[0007] 또 다른 문헌[Hyun Chan Kim, Debora Kim, Ji Yun Lee, Lindong Zhai, Jaehwan Kim, “Effect of Wet Spinning and Stretching to Enhance Mechanical Properties of Cellulose Nanofiber Filament,” *Int. J.*

Precision Eng. Manufactur.-Green Technol., 6, 567-575, July 2019.]에서는, 셀룰로오스 장섬유 제조를 위한 습식방사 조건과 연신조건을 최적화하여 최대 인장강도 543.1 MPa 최대 영률 37.5 GPa의 장섬유를 제조하였다.

[0008] 또한, 문헌[Lindong Zhai, Hyun Chan Kim, Jung Woong Kim, Jaehwan Kim, "Simple centrifugal fractionation to reduce the size distribution of cellulose nanofibers," *Sci. Rep. 10, 11744, July 2020.*]에서는 원심분리 방법을 사용하여 균일한 크기의 CNF를 추출하는 방법을 연구하였다. TEMPO 산화처리와 초고압 워터젯의 방법을 혼용하여 추출한 CNF를 2단계의 초고속 원심분리 방법으로 분리한 결과, CNF의 폭 변동은 62%, 길이 변동은 70% 감소하였다.

[0009] 한편, 한국특허 제10-2241616호는 산화된 또는 마이크로피브릴화된 셀룰로오스의 제조 방법을 기술하고 있는바, AZADO 및 TEMPO를 사용하여 산화된 하이드록시기를 갖는 수성 펄프 현탁액을 제조함으로써, 낮은 농도로 희석된 산화된 현탁액은 균질화되어 겔상 마이크로 피브릴 셀룰로오스를 수득하고 있다.

[0010] 또한, 한국특허 제10-0149282호는 셀룰로오스 섬유의 제조방법을 기술하고 있으며, 목재 펄프로부터 얻어진 고중합도의 셀룰로오스 성분을 제3급 아민옥사이드인 N-메틸모르폴린 N-옥사이드(N-methylmorpholine N-oxide)와 비용매의 혼합물에 용해하여 만든 셀룰로오스 용액을 방사액으로 하여 셀룰로오스 섬유를 방사성형하는 제조방법에 관한 것이다.

[0011] 또한, 한국특허 제10-2063100호는 자기장 및 전기장을 이용하여 고강도 나노셀룰로오스 장섬유를 친환경적인 방법으로 제조 가능한 방법에 관한 것으로 더욱 상세하게는 화학적 방법 및 물리적 방법으로 추출된 나노셀룰로오스를 초고속 원심분리 공정을 통해 균질성을 높이고, 이를 알코올계 수용액에 습식 방사한 후 젖은 상태의 나노셀룰로오스 장섬유를 제조하고 이를 자기장 및 전기장 환경에서 나노셀룰로오스를 배향(配向)시키고 건조하여 친환경적인 방법으로 고강도 장섬유를 제조하는 방법에 관한 것이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 본 발명은 상기의 종래기술에 문제를 해결하고자 하는 것으로, 친환경, 고강도 고강성의 기계적 물성을 갖는 나노셀룰로오스 기반 소수성 타이어 코드를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0013] 상기한 과제는, 나노셀룰로오스 기반 소수성 타이어 코드의 제조 방법으로서, 셀룰로오스 원재료에서 화학적 및 물리적 공정에 의해서 추출한 산화 나노셀룰로오스 현탁액을 제조하는 단계; 상기 산화 나노셀룰로오스 현탁액을 금속이온을 함유한 응고용액에 습식 방사하여 나노셀룰로오스 장섬유를 제조하는 단계; 상기 습식 방사된 나노셀룰로오스 장섬유에 가교제를 도포하는 단계; 및 상기 가교제가 도포된 나노셀룰로오스 장섬유를 연신 및 건조하여 타이어 코드를 제조하는 단계를 포함하는 나노셀룰로오스 기반 소수성 타이어 코드 제조 방법에 의해 달성된다.

[0014] 바람직하게는, 상기 습식 방사 단계에서 셀룰로오스 나노섬유에 부착된 나트륨 이온이 수용액에 포함된 금속이온으로 치환될 수 있다.

[0015] 또한 바람직하게는, 상기 나노셀룰로오스 현탁액이 응고용액에 습식 방사되기 직전에 상기 현탁액에 교류 또는 직류 전기장을 인가하여 나노셀룰로오스 섬유의 배열을 유지시키는 단계를 추가로 포함할 수 있다.

[0016] 또한 바람직하게는, 상기 가교제는 폴리비닐알코올-구연산-리그닌(PVA-CA-리그닌) 수지이고, 상기 가교제 코팅 후 열처리를 하는 것을 특징으로 한다.

[0017] 또한 바람직하게는, 상기 산화 나노셀룰로오스 현탁액은 직경이 10 내지 200 nm인 셀룰로오스 나노섬유를 포함할 수 있다.

[0018] 또한, 상기 금속이온은 2가 내지 3가 금속이온이며, 바람직하게는 Ca^{2+}일 수 있다.

[0019] 또한 바람직하게는, 상기 타이어 코드는, 인장강도가 500 내지 1000 MPa이고, 영률이 25 내지 70 GPa이고, 물접촉각이 130° 이상의 소수성일 수 있다.

[0020] 또한 상기한 과제는, 상기 방법으로 제조되고, 인장강도가 500 내지 1000 MPa이고, 영률이 25 내지 70 GPa이고,

물접촉각이 130° 이상의 소수성인, 나노셀룰로오스 기반 타이어 코드에 의해 달성된다.

발명의 효과

[0021] 본 발명에서 균일한 품질의 나노셀룰로오스 현탁액은 셀룰로오스 나노섬유의 효과적인 배열과 결합을 통해 고강도 고강성 및 소수성의 나노셀룰로오스 기반 타이어 코드 및 그 제조 방법을 제공한다.

[0022] 본 발명에 따른 나노셀룰로오스 기반 친환경 고강도 고강성 소수성 타이어 코드는 강도와 강성(영률)이 레이온 타이어 코드보다 높아 치수 안정성 및 탄성 회복력, 우수한 충격성을 갖는다. 또한, 나노셀룰로오스는 열적 안정성이 레이온보다 높아 타이어 코드 재료로 적합하다. 또한, 본 발명에 따른 나노셀룰로오스 기반 친환경 고강도 고강성 타이어 코드는 흔하고 값싼 원료를 사용하므로 원료비가 낮아 저가의 친환경 고강도 고강성 타이어 코드를 제조할 수 있어 시장성이 넓다.

도면의 간단한 설명

[0023] 도 1은 본 발명에 따른 나노셀룰로오스 기반 소수성 타이어 코드의 제조 공정을 개략적으로 도시한 개요도이다.

도 2는 본 발명에 따른 나노셀룰로오스 기반 타이어코드의 인장시험 결과를 나타낸 그래프이다.

도 3은 본 발명에 따른 나노셀룰로오스 기반 타이어코드의 물접촉각 실험 결과를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 본 발명에서 사용되는 모든 기술용어는, 달리 정의되지 않는 이상, 하기의 정의를 가지며 본 발명의 관련 분야에서 통상의 당업자가 일반적으로 이해하는 바와 같은 의미에 부합된다. 또한 본 명세서에는 바람직한 방법이나 시료가 기재되나, 이와 유사하거나 동등한 것들도 본 발명의 범주에 포함된다.

[0025] 용어 "약"이라는 것은 참조 양, 수준, 값, 수, 빈도, 퍼센트, 치수, 크기, 양, 중량 또는 길이에 대해 30, 25, 20, 15, 10, 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2 또는 1% 정도로 변하는 양, 수준, 값, 수, 빈도, 퍼센트, 치수, 크기, 양, 중량 또는 길이를 의미한다.

[0026] 본 명세서를 통해, 문맥에서 달리 필요하지 않으면, "포함하다" 및 "포함하는"이란 말은 제시된 단계 또는 구성요소, 또는 단계 또는 구성요소들의 군을 포함하나, 임의의 다른 단계 또는 구성요소, 또는 단계 또는 구성요소들의 군이 배제되지는 않음을 내포하는 것으로 이해하여야 한다.

[0028] 본 발명은 타이어 코드의 기술적 요구를 만족하는 나노셀룰로오스 기반 타이어 코드의 제조방법을 제공한다.

[0029] 구체적으로는, 본 발명은, 셀룰로오스 원재료에서 화학적 및 물리적 공정에 의해서 추출한 산화 나노셀룰로오스 현탁액을 제조하는 단계; 상기 산화 나노셀룰로오스 현탁액을 금속이온을 함유한 응고용액에 습식 방사하여 나노셀룰로오스 장섬유를 제조하는 단계; 상기 습식 방사된 나노셀룰로오스 장섬유에 가교제를 도포하는 단계; 및 상기 가교제가 도포된 나노셀룰로오스 장섬유를 연신 및 건조하여 타이어 코드를 제조하는 단계를 포함하는 나노셀룰로오스 기반 소수성 타이어 코드 제조 방법에 관한 것이다.

[0030] 셀룰로오스는 지구상에서 가장 풍부한 천연 소재 중 하나로서 매년 다양한 식물에서 약 십억 톤 이상 생산된다. 셀룰로오스는 재생가능하고 생분해가 가능하며 열적 안정성이 뛰어나다. 또한 싼 가격과 낮은 하중 등 다양한 장점을 갖는다. 셀룰로오스를 나노 크기로 분해하면, 셀룰로오스 나노결정(Cellulose Nanocrystal, CNC)과 셀룰로오스 나노섬유(Cellulose nanofiber, CNF)로 불리는 미세섬유를 얻을 수 있다. 이들의 크기는 일반적으로 5 ~ 200 nm의 너비를 가지며, CNF는 길이가 수 마이크로미터의 길이를 가지는데 이들을 나노셀룰로오스라고 부른다. 나노셀룰로오스는 원재료인 목재 펄프, 목화섬유, 박테리아 셀룰로오스, 해조류 등을 초음파 균질처리, 그라인딩, 마이크로 플루다이징, 산가수분해, 산화 등을 통하여 추출해 낼 수 있다.

[0031] 나노셀룰로오스는 열적 안정성이 석유화학계 고분자에 비해 좋고, 광학적으로 투명하며 탄성 계수가 150 GPa 가량으로, 무게는 철의 1/5이지만 강도는 3-5배 정도 강하다. 석유계 섬유와 달리 식물에서 추출한 지속가능한 소재이므로 원료고갈에 대한 걱정이 없고 친환경적이며 탄소제로에 적합한 소재이다.

[0032] 셀룰로오스 원재료에서 추출한 나노셀룰로오스, 구체적으로는 CNF를 사용하여 습식방사, 응고, 세정, 전기장 배열, 연신, 건조, 권취의 연속제조공정으로 타이어 코드를 제조하는 방법에 의해 달성된다.

[0033] 이러한 나노셀룰로오스 기반 친환경 고강도 고강성 타이어 코드를 제조하는데 있어서 품질이 균일한 셀룰로오스 나노섬유 추출과 이를 배열하여 결합시키는 기술이 매우 중요하다. 일반적으로 나노섬유의 배열은 기계적인 특성을 향상시킨다. 나노섬유 그 특성에 따라 기계적 전단응력, 인장응력, 전기장, 자기장 등에 의하여 배열이 가능하다.

[0034] 셀룰로오스 원재료에서 화학적 및 물리적 공정에 의해서 추출한 산화 나노셀룰로오스 현탁액을 제조하는 단계는, TEMPO(2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥실) 산화처리, 산가수분해 등 화학적 방법과 초음파 균질처리, 그라인딩, 마이크로 플루다이징, 초고압 상호충돌 등의 물리적 방법을 사용하여 추출한 셀룰로오스 나노섬유를 초고속 원심분리 방법을 사용하여 길이의 편차가 적은 고품질의 산화 나노셀룰로오스 현탁액 획득을 포함한다.

[0035] 상기 고품질의 나노셀룰로오스 현탁액을 금속이온 수용액에 습식 방사하고 산화 셀룰로오스 나노섬유에 부착된 나트륨 이온을 수용액에 포함된 금속이온으로 치환하여 섬유 간에 강한 상호작용을 갖는 나노셀룰로오스 기반 타이어 코드를 제조하는 단계를 포함하며, 사용하는 셀룰로오스 나노섬유의 원료는 활엽수, 침엽수, 목화, 초본식물, 대나무, 박테리아 셀룰로오스, 홍조류를 포함한다.

[0036] 상기 사용된 수용액의 금속이온은 2가 내지 3가의 금속이온을 포함한다. ㅂ바람직하게는 상기 금속이온은 Ca^{2+}일 수 있다. 바람직하게는 상기 금속이온을 포함하는 응고용액은 $CaCl_2$, 구연산(Citric Acid)일 수 있으며, 금속이온의 농도는 0.1 내지 7wt%이다.

[0037] 상기 습식 방사된 나노셀룰로오스 장섬유는 전기장 배열 그리고 연신과 건조 과정을 거쳐서 강도와 강성이 높은 타이어 코드로 만들어진다.

[0038] 한편 나노셀룰로오스 타이어 코드의 인성(toughness)과 표면의 소수성을 증가시키기 위하여 친환경 가교제, 예를 들어, 구연산(citric acid), 폴리비닐알코올-구연산-리그닌(PVA-CA-lignin) 혼합물을 첨가하여 필라멘트를 제조한다. 바람직하게는 상기 폴리비닐알코올-구연산-리그닌(PVA-CA-lignin) 혼합물을 사용할 수 있다. 상기 폴리비닐알코올-구연산-리그닌(PVA-CA-lignin) 혼합물은 예를 들어, 10 %(w/w) PVA 용액과 10 %(w/w) 리그닌 용액 및 10 %(w/w)의 구연산 용액을 각각 만들어서 초음파 교반한 후, 상기 PVA 용액과 리그닌 용액을 6:4 내지 7:3의 중량비로 섞고 원심분리하여 용해되지 않은 입자들을 제거하여 PVA-리그닌 용액을 제조한다. 이어서, 상기 PVA-리그닌 용액과 상기 구연산 용액을 8:2 내지 6:4의 중량비로 혼합하여 폴리비닐알코올-구연산-리그닌(PVA-CA-lignin) 혼합물을 제조할 수 있다. 바람직하게는 상기 혼합물에 필라멘트를 침지한 후 180℃에서 1시간 내지 12시간 열처리하여 필라멘트를 에스테르화시킬 수 있다.

[0039] 산화 나노셀룰로오스 현탁액을 금속이온 수용액(응고 용액)에 습식 방사하고 산화 셀룰로오스 나노섬유에 부착된 나트륨 이온을 수용액 내부의 금속이온으로 치환함으로써 셀룰로오스 나노섬유 간에 강한 상호작용을 일으켜 장섬유 형상으로 성형되게 된다.

[0040] 또한, 본 발명은 습식 방사과정에서 직류나 교류 전기장을 인가하여 나노셀룰로오스를 배열시키며 오믹 효과(Ohmic effect)에 의해 미소하게 건조시킴으로서 나노셀룰로오스의 배열을 유지한다.

[0041] 이렇게 만들어진 나노셀룰로오스 기반 장섬유는 형상은 성형되나 수분을 많이 함유하고 있어 강도가 낮고 만들어진 장섬유 형상이 부서질 수 있다. 이를 해결하기 위해 건조 과정을 거치게 되면 셀룰로오스 나노섬유 사이에 물 분자가 제거되어 셀룰로오스 나노섬유 간의 거리가 가까워짐에 따라 강한 수소결합을 일으키게 되고, 연신 과정을 거치면 셀룰로오스 나노섬유가 배열되면서 셀룰로오스 나노섬유들이 서로 접촉하는 면적이 많아져서 셀룰로오스 나노섬유 표면에 있는 수산기 (hydroxyl group)들이 수소결합을 더욱 많이 일으키게 된다.

[0042] 한편, 수소결합으로 성형된 나노셀룰로오스 타이어 코드는 열처리 과정을 통해 나노셀룰로오스 사이에 에스테르 결합을 시킴으로서 더욱 강도와 강성 그리고 인성과 소수성을 향상시킨 타이어 코드를 만들게 된다.

[0044] 이하, 실시예 및 첨부된 도면을 참조하여 본 발명을 상세히 설명하기로 한다. 하지만, 이들 실시예에 의해 본 발명의 권리범위가 제한되는 것은 아니다.

[0046] 도 1은 본 발명에 따른 나노셀룰로오스 기반 소수성 타이어 코드 제조 공정을 개략적으로 도시한 개요도이다.

[0047] 도 1에 도시된 바와 같이, 본 발명은 펄프를 TEMPO 산화 처리와 ACC 물리적 방법을 겸용하여 균질의 나노셀룰로

오스(1)를 추출하여 산화 나노셀룰로오스 현탁액 (2)를 얻고, 이를 금속이온의 응고용액(coagulation solution)(5)에 장섬유 형태로 방사하여 산화 셀룰로오스 나노섬유의 이온화된 카르복실기에 존재하는 나트륨 이온과 금속이온을 치환하여 금속이온을 매개로 셀룰로오스 나노섬유의 카르복실기 간에 강한 상호작용을 형성하는 습식(wet) 장섬유(8)를 성형한다. 셀룰로오스 나노섬유의 직경은 5 nm 내지 200 nm 이 바람직하며, 더 바람직하게는 20 nm 내지 100 nm로 할 수 있다. 금속이온은 2가 내지 3가 금속이온을 포함한다.

[0048] 습식 방사 시 응고용액에 들어가기 전, 전기장(6)을 노즐(3)과 응고용액(5)에 접촉하는 전극(7) 사이에 교류 또는 직류로 가하여 오믹 저항에 의한 발열을 이용해 수분을 약간 제거하므로 전기장에 의한 나노셀룰로오스 배열을 흐트러지지 않는 효과를 준다. 이 때 전기장의 세기는, 바람직하게는 10 V/mm 내지 100 V/mm 이고, 교류의 경우 주파수는 10 Hz 내지 1000 Hz 인 것이 바람직하다.

[0049] 응고 후 초순수로 세척하여 잔존 나트륨이온을 제거할 수 있다. 여기서 나트륨 이온을 제거하는 세척과정 대신 PVA-CA-리그닌 혼합물과 같은 친환경 가교제를 습식 장섬유(8)에 도포한 후 건조와 열처리 과정을 거치면 인성과 소수성을 증가시키게 된다. 열처리는 140~180캢에서 20분 이상, 바람직하게는 180캢에서 30분간 실시할 수 있다. 추가로 나노셀룰로오스 장섬유의 연신은 두 롤러 사이의 속도 차에 의해 이루어지며 연신비율은 5%-30% 이다

[0051] **실시예 1: 산화 나노셀룰로오스 현탁액**

[0052] 셀룰로오스 분말 1 gram을 증류수 100 ml에 용해시킨 후 TEMPO (16 mg)과 NaBr (100 mg)을 넣어 TEMPO가 다 녹을 때까지 교반한다. NaClO를 3.5 ml를 넣고 교반시키면서 0.5 M NaOH로 pH 10까지 조절한 후 더 이상의 pH 변화가 없을 때 ethanol 5 ml을 넣어서 반응을 종결시킨 후, 0.5 M HCl을 이용하여 pH 7로 조절한다. 상온으로 냉각시킨 후 산화된 나노셀룰로오스 나노섬유는 감압여과 방법에 의해 세척을 하고 고속 믹서기를 이용하여 산화된 셀룰로오스를 분해시킨 후 초음파 분산기에 5분 동안 분산시킨다.

[0053] ACC 시스템은 급수탱크, 고압부스터, ACC 충돌 챔버 및 냉각기로 구성되어 있다. 급수탱크에 CNF 현탁액을 투입한 뒤, 부스터를 통해 ACC 충돌챔버의 서로 마주보는 두 다이아몬드 노즐(직경 140 μm)을 통과하여 200 MPa의 초고압으로 분사된 두 CNF 현탁액 워터젯을 서로 충돌시킨다. 충돌시키는 사이클의 횟수를 조절하면 원하는 나노 사이즈의 나노셀룰로오스 현탁액을 얻을 수 있다. 통상 충돌 사이클은 10-50회로 한다. 이렇게 얻은 나노셀룰로오스 나노섬유의 크기는 일정하지 않을 수 있으므로, 마지막으로 초고속 원심분리기를 이용해서 45,000rpm으로 4시간 회전시켜서 불필요한 큰 섬유 및 10 nm 이하의 작은 나노셀룰로오스 나노섬유는 제거하고 일정한 크기의 나노셀룰로오스 현탁액을 얻는다.

[0055] **실시예 2: 나노셀룰로오스 기반 타이어코드의 제조**

[0056] 실시예 1에서 제조된 나노셀룰로오스 현탁액을 습식 방사, 가교제 도포, 연신 및 건조시켜 나노셀룰로오스 기반 타이어코드를 제조하였다.

[0057] 습식방사는 지름 250 ㎛ 노즐로 300 cm/min의 속도로 방사하고 응고과정과 세정과정 그리고 연신과정과 건조과정을 거쳐 필라멘트를 제조하였다. 연신은 두 롤러 사이의 속도 차에 의해 이루어지며 연신비율은 30% 이다. 건조는 통상 100캢의 근적외선 히터를 사용하여 열을 가하여 이루어진다. 상기 필라멘트에 PVA-CA-리그닌 혼합물을 코팅하고, 180℃에서 30분간 추가 열처리를 하여 에스테르화시켜 인성과 소수성을 증가시켰다.

[0058] 상기 PVA-CA-리그닌 혼합물은 10 %(w/w) PVA 용액과 10 %(w/w) 리그닌 용액 및 10 %(w/w)의 구연산 용액을 각각 만들어서 초음파 교반한 후, 상기 PVA 용액과 리그닌 용액을 65:35의 중량비로 섞고 원심분리하여 용해되지 않은 입자들을 제거하여 PVA-리그닌 용액을 제조한다. 이어서, 상기 PVA-리그닌 용액과 상기 구연산 용액을 6:4의 중량비로 혼합하여 제조하였다.

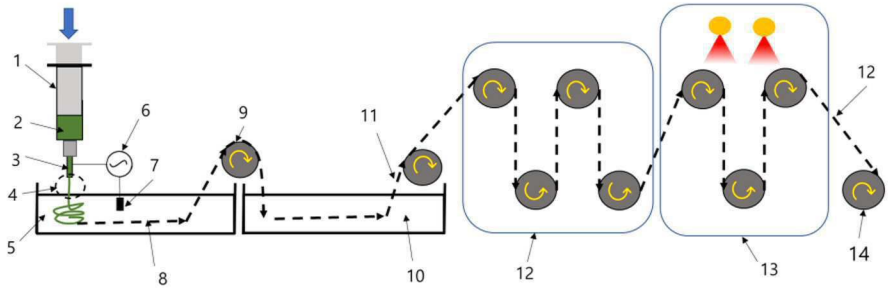
[0060] 도 2는 실시예 2에서 제조된 나노셀룰로오스 기반 친환경 고강도 장섬유의 인장시험 결과 그래프로서, 연신을 하지 않고 PVA-CA-Lignin 혼합물을 코팅하고 180° C에서 30분간 열처리를 가한 결과이다. 도 2에서 도시한 바와 같이 인장강도 594.0±15.8 MPa, 영률 28.5±2.3 GPa, 인성 13.7±1.4 MJ/m^3을 보여준다. 이 값들은 문헌[Hyun Chan Kim et al. 2019]이 보고한 20% 연신한 CNF 장섬유의 인장강도 543.1 MPa 보다 크며, 영률은 약간 작은

편이다. 영률은 연신에 의해 증가한다.

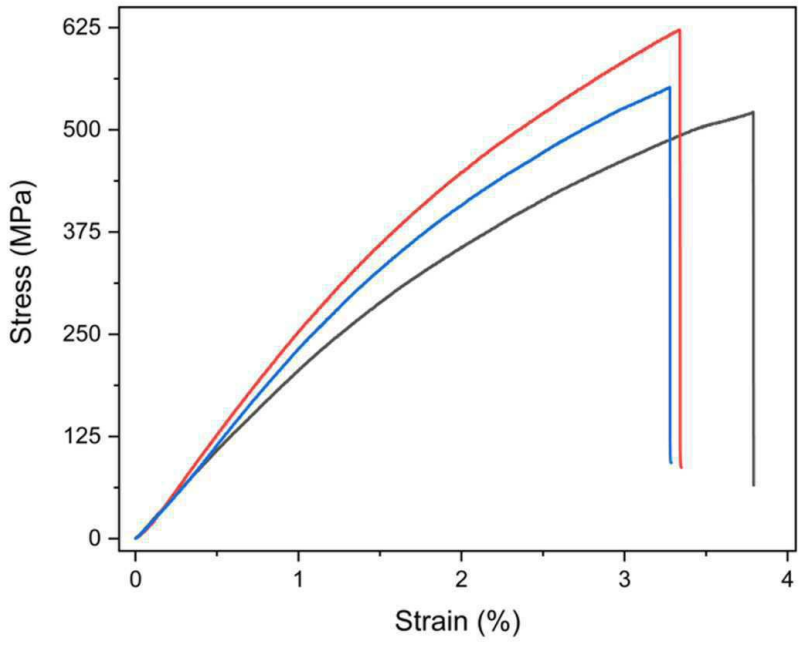
[0061] 도 3은 PVA-CA-리그닌의 함량에 따른 나노셀룰로오스의 물접촉각을 나타낸다. 물접촉각 측정을 위해 PVA-CA-리그닌을 코팅하여 나노셀룰로오스 필름을 제조하여 측정하였다. 도 3에 도시한 바와 같이 나노셀룰로오스 기반 친환경 고강도 장섬유는 원래 친수성이므로 물접촉각이 약 40° 이었으나 PVA-CA-Lignin 혼합물을 코팅하고 116° 로 증가하였으며 열처리후에는 혼합물의 농도가 10, 12,15%로 증가함에 따라 119.6° , 128.9° 그리고 131.6° 로 증가하여 소수성이 강화됨을 보인다. 이러한 소수성은 내흡습성을 가지게 되어 타이어 코드로 유익한 성질이다. 나노셀룰로오스 기반 친환경 고강도 장섬유의 인장 강도는 500 내지 1000 MPa이다. 나노셀룰로오스 기반 친환경 고강도 장섬유의 영률은 25 내지 70 GPa 이다.

도면

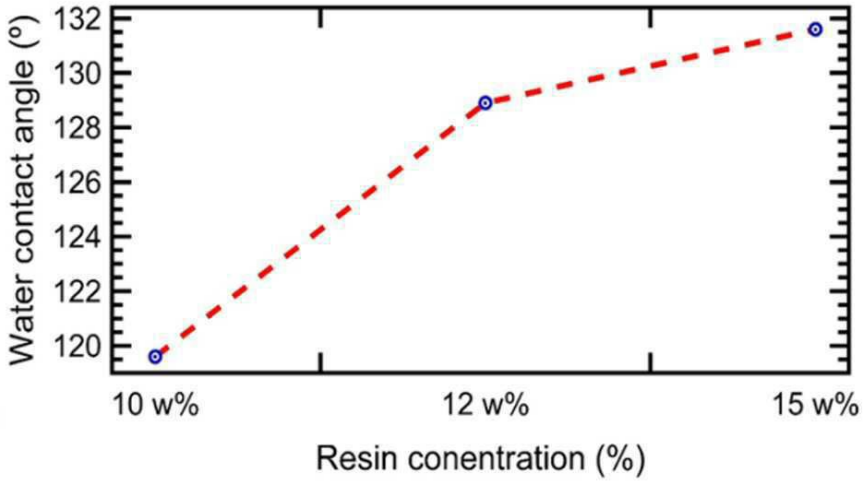
도면1



도면2



도면3


Water contact angle (°)
132
130
128
126
124
122
120
10 w%
12 w%
15 w%
Resin conentration (%)