



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0011430
(43) 공개일자 2024년01월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08J 5/04 (2006.01) C08L 1/02 (2006.01)
C08L 5/08 (2006.01) C08L 75/04 (2006.01)
C09D 175/04 (2006.01) C09D 5/02 (2006.01)
C09D 7/40 (2018.01)

(52) CPC특허분류

C08J 5/045 (2013.01)
C08L 1/02 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2022-0088864

(22) 출원일자 2022년07월19일

심사청구일자 2022년07월19일

(71) 출원인

울산대학교 산학협력단

울산광역시 남구 대학로 93(무거동)

(72) 발명자

진정호

울산광역시 남구 옥현로 92-13, 105동 1406호(무거동, 옥현주공1단지아파트)

장세연

울산광역시 중구 푸름길 81, 101동 909호(복산동, 평창아파트)

(74) 대리인

남건필, 박종수, 차상윤

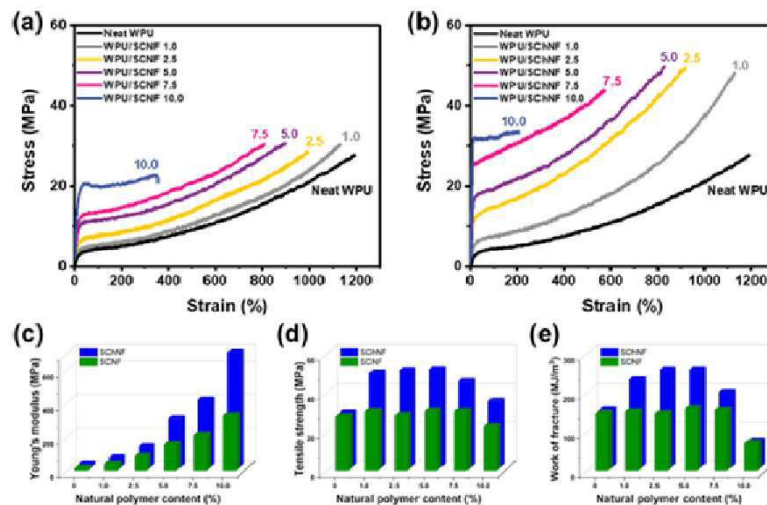
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 폴리우레탄/나노섬유 복합체, 이의 제조 방법 및 이의 코팅 방법

(57) 요약

본 발명은 폴리우레탄/나노섬유 복합체, 이의 제조 방법 및 이의 코팅 방법을 개시한다. 상기 폴리우레탄/나노섬유의 제조 방법은 상기 표면 개질된 셀룰로오스 또는 키틴 나노섬유를 물에 분산시킨 나노섬유 분산액을 수성 폴리우레탄 분산액에 첨가하여 에멀전 용액을 제조하는 제1 단계 및 상기 에멀전 용액을 건조하여 폴리우레탄/나노섬유 복합체를 제조하는 제2 단계를 포함하며, 향상된 광학적 및 기계적 특성을 갖는 복합체를 제공하는 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도6



(52) CPC특허분류

C08L 5/08 (2013.01)
C08L 75/04 (2013.01)
C09D 175/04 (2013.01)
C09D 5/021 (2013.01)
C09D 7/70 (2018.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711158490
과제번호	2022R1A2B5B01001394
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)
연구과제명	천연고분자 나노소재를 이용한 생분해성 복합 PLA 바이오플라스틱
기 여 율	1/1
과제수행기관명	울산대학교
연구기간	2022.03.01 ~ 2023.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

표면 개질된 셀룰로오스 또는 키틴 나노섬유를 물에 분산시킨 나노섬유 분산액을 수성 폴리우레탄 분산액에 첨가하여 에멀전 용액을 제조하는 제1 단계; 및

상기 에멀전 용액을 건조하여 폴리우레탄/나노섬유 복합체를 제조하는 제2 단계를 포함하는,

폴리우레탄/나노섬유 복합체의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 표면 개질된 셀룰로오스 또는 키틴 나노섬유는 상기 셀룰로오스 또는 키틴 나노섬유를 숙신산 무수물과 반응시켜 형성하는 것인,

폴리우레탄/나노섬유 복합체의 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 나노섬유 분산액은 상기 표면 개질된 셀룰로오스 또는 키틴 나노섬유를 수중대향충돌 방법을 이용하여 나노섬유화한 후, 물에 분산시켜 형성하는 것인,

폴리우레탄/나노섬유 복합체의 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 표면 개질된 셀룰로오스 또는 키틴 나노섬유의 함량은 전체 중량 대비 1 내지 10 wt% 인,

폴리우레탄/나노섬유 복합체의 제조 방법.

청구항 5

표면 개질된 셀룰로오스 또는 키틴 나노섬유를 물에 분산시킨 나노섬유 분산액을 수성 폴리우레탄 분산액에 첨가하여 에멀전 용액을 제조하는 제1 단계;

상기 에멀전 용액을 에탄올과 교반하여 수성 폴리우레탄/나노섬유 혼합물을 제조하는 제2 단계; 및

상기 수성폴리우레탄/나노섬유 혼합물과 디메틸 에테르를 혼합한 후, 에어로졸 스프레이 코팅하는 제3 단계;

폴리우레탄/나노섬유 복합체의 코팅 방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 표면 개질된 셀룰로오스 또는 키틴 나노섬유는 상기 셀룰로오스 또는 키틴 나노섬유를 숙신산 무수물과 반응시켜 형성하는 것인,

폴리우레탄/나노섬유 복합체의 코팅 방법.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 나노섬유 분산액은 상기 표면 개질된 셀룰로오스 또는 키틴 나노섬유를 수중대향충돌 방법을 이용하여 나노섬유화한 후, 물에 분산시켜 형성하는 것인,

폴리우레탄/나노섬유 복합체의 코팅 방법.

청구항 8

제5항에 있어서,

상기 표면 개질된 셀룰로오스 또는 키틴 나노섬유의 함량은 전체 중량 대비 1 내지 10 wt% 인,

폴리우레탄/나노섬유 복합체의 코팅 방법.

청구항 9

수성 폴리우레탄 및 상기 수성 폴리우레탄 내에 분산된 셀룰로오스 또는 키틴 나노섬유를 포함하는,

폴리우레탄/나노섬유 복합체.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 셀룰로오스 또는 키틴 나노섬유는 표면이 석시닐화(succinylation)된 것을 특징으로 하는,

폴리우레탄/나노섬유 복합체.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 셀룰로오스 또는 키틴 나노섬유의 함량은 전체 중량 대비 1 내지 10 wt% 인,

폴리우레탄/나노섬유 복합체.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 강화 충전제로 셀룰로오스 나노섬유 또는 키틴 나노섬유를 이용하여 광학적으로 투명하고 기계적으로 견고한 폴리우레탄/나노섬유 복합체, 이의 제조 방법 및 이의 코팅 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 폴리우레탄(Polyurethane, PU)은 약 3천만 미터톤의 전 세계 연간 생산량으로 추정되는 상업적으로 가장 중요한 합성 중합체 중 하나이다. PU는 고유한 다용도성으로 인해 섬유(예: 스판덱스), 자동차, 건설 및 많은 상품을 포함한 다양한 응용 분야에서 필수 소재 역할을 한다. PU의 다양한 거시적 특성은 화학 구조, 분자량 및 조성의 다양한 조합을 가질 수 있는 이소시아네이트(-NCO)와 폴리올(-OH) 사이의 중축합물의 물리화학적 특성에서 비롯된다. 그러나 이러한 장점에도 불구하고 기존의 PU는 합성 및 적용 과정에서 많은 양의 유기용매를 필요로 하기 때문에 불가피하게 휘발성 유기화합물(VOC)의 방출을 유발하여 인체와 환경에 유해하다.

[0003] 수성 폴리우레탄(Waterborne polyurethane, WPU)은 기존 PU의 친환경 대안으로 떠오르고 있으며, 고분자 주쇄에 이온성 분자 그룹이 도입되어 물에서 안정적인 분산(폴리우레탄 분산(polyurethane dispersion, PUD 라고도 함)을 형성할 수 있도록 설계되었다. WPU는 일반적으로 종래의 PU에 비해 기계적 물성이 떨어지는 경향이 있으나, 물을 주 용매로 사용함으로써 낮은 VOC 함량, 무독성, 불연성, 낮은 비용 및 취급 용이성 등 많은 장점을 가질 수 있다.

[0004] 현재까지 WPU의 기계적 물성을 개선하기 위한 수많은 노력이 이루어졌으며, 그 예로는 전구체 유형 및 조성의 제어, 강성 분자 세그먼트의 도입, 강화 필러 등이 있다. 특히, 주어진 WPU 매트릭스에 강화 필러(충전제)를 추가하는 것은 WPU의 기계적 향상을 가능하게 하는 가장 간단하고 효과적인 방법 중 하나이다. 예를 들어, 나노실리카, 나노클레이, 탄소 나노튜브, 은 나노입자와 같은 무기 입자를 포함하는 WPU 복합체에 대한 광범위한 연

구가 있었다.

[0005] 한편, 최근 천연 고분자 유래 강화 필러를 사용한 친환경 WPU 복합체 개발에 많은 연구 관심이 집중되고 있다. 몇 가지들 중에서, 셀룰로오스와 키틴은 산업과 학계에서 주목을 받고 있는 두 가지 주요 천연 고분자이다. 이러한 천연 구조 생체 고분자는 WPU의 친환경성을 협력적으로 보존할 수 있는 동시에 뛰어난 기계적 강화제 역할을 할 수 있기 때문이다. 최대의 기계적 강화 효과를 달성하기 위해, 원료 셀룰로오스와 키틴은 일반적으로 나노결정(nanocrystals, NC)과 나노섬유(nanofibers, NF)와 같은 나노 크기의 필러 물질로 가공된다. 또한 WPU 매트릭스와의 화학적 친화성뿐만 아니라 최적의 분산성을 확보하기 위해 유기적으로 변형되는 경우가 많다. 바이오 기반 나노 필러를 포함하는 WPU 복합체에 대한 많은 연구가 있었지만, 높은 광학 투명도와 동시에 현저한 기계적 개선이 실현되는 사례는 찾아보기 어려웠고, 키틴 기반 나노필러를 사용하는 WPU 복합체에 대한 연구 또한 드물다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 일 목적은 천연 바이오폴리머 기반 셀룰로오스 및 키틴을 충전제로 각각 사용하여 기계적 물성과 광학적 투명도를 동시에 제공할 수 있는 폴리우레탄/나노섬유 복합체 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0007] 본 발명의 다른 목적은 에어로졸을 이용한 폴리우레탄/나노섬유 복합체 코팅 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명의 일 목적을 위한 폴리우레탄/나노섬유 복합체의 제조 방법은 표면 개질된 셀룰로오스 또는 키틴 나노섬유를 물에 분산시킨 나노섬유 분산액을 수성 폴리우레탄 분산액에 첨가하여 에멀전 용액을 제조하는 제1 단계 및 상기 에멀전 용액을 건조하여 폴리우레탄/나노섬유 복합체를 제조하는 제2 단계를 포함한다.

[0009] 일 실시예에서, 상기 표면 개질된 셀룰로오스 또는 키틴 나노섬유는 상기 셀룰로오스 또는 키틴 나노섬유를 속산 무수물과 반응시켜 형성하는 것일 수 있다.

[0010] 일 실시예에서, 상기 나노섬유 분산액은 상기 표면 개질된 셀룰로오스 또는 키틴 나노섬유를 수중대향충돌 방법을 이용하여 나노섬유화한 후, 물에 분산시켜 형성하는 것일 수 있다.

[0011] 일 실시예에서, 상기 표면 개질된 셀룰로오스 또는 키틴 나노섬유의 함량은 전체 중량 대비 1 내지 10 wt% 일 수 있다.

[0012] 본 발명의 다른 목적을 위한 폴리우레탄/나노섬유 복합체의 코팅 방법은 표면 개질된 셀룰로오스 또는 키틴 나노섬유를 물에 분산시킨 나노섬유 분산액을 수성 폴리우레탄 분산액에 첨가하여 에멀전 용액을 제조하는 제1 단계, 상기 에멀전 용액을 에탄올과 교반하여 수성 폴리우레탄/나노섬유 혼합물을 제조하는 제2 단계 및 상기 수성폴리우레탄/나노섬유 혼합물과 디메틸 에테르를 혼합한 후, 에어로졸 스프레이 코팅하는 제3 단계를 포함한다.

[0013] 일 실시예에서, 상기 표면 개질된 셀룰로오스 또는 키틴 나노섬유는 상기 셀룰로오스 또는 키틴 나노섬유를 속산 무수물과 반응시켜 형성하는 것일 수 있다.

[0014] 일 실시예에서, 상기 나노섬유 분산액은 상기 표면 개질된 셀룰로오스 또는 키틴 나노섬유를 수중대향충돌 방법을 이용하여 나노섬유화한 후, 물에 분산시켜 형성하는 것일 수 있다.

[0015] 일 실시예에서, 상기 표면 개질된 셀룰로오스 또는 키틴 나노섬유의 함량은 전체 중량 대비 1 내지 10 wt% 일 수 있다.

[0016] 본 발명의 또 다른 목적을 위한 폴리우레탄/나노섬유 복합체는 수성 폴리우레탄 및 상기 수성 폴리우레탄 내에 분산된 셀룰로오스 또는 키틴 나노섬유를 포함한다.

[0017] 일 실시예에서, 상기 셀룰로오스 또는 키틴 나노섬유는 표면이 석시닐화(succinylation)된 것일 수 있다.

[0018] 일 실시예에서, 상기 셀룰로오스 또는 키틴 나노섬유의 함량은 전체 중량 대비 1 내지 10 wt% 일 수 있다.

발명의 효과

[0019] 본 발명에 따르면, 표면 개질된 셀룰로오스와 키틴 나노섬유를 각각 이용함으로써, 광학적 및 기계적 특성이 동시에 향상된 수성 폴리우레탄 복합체 및 코팅 필름을 제공할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0020] 도 1은 본 발명의 폴리우레탄/나노섬유 복합체 및 이의 제조 방법을 설명하기 위한 도면이다.

도 2는 본 발명에 따라 수중대향충돌(ACC) 시스템에 의해 나노섬유화된 (a) SCNF 및 (d) SchNF 분산액의 이미지, (c) SCNF 100p 및 (d) SchNP 100p의 AFM 이미지를 나타낸다. p는 ACC 패스 사이클 횟수를 의미한다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 (a) WPU/SCNF 및 (a) WPU/SchNF 혼합액을 각각 나타낸 도면이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 WPU/SCNF 복합체의 (a) 평행광 투과율 및 (b) 디지털 이미지를 나타내는 도면이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 WPU/SchNF 복합체의 (a) 평행광 투과율 및 (b) 디지털 이미지를 나타내는 도면이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 WPU/SC(h)NF 복합체의 기계적 특성을 평가하기 위한 도면으로, WPU/SC(h)NF 복합체의 (a, b) 응력-변형률 곡선, (c) 영률(Young' modulus), (d) 인장 강도 및 (d) 파괴 에너지(Work of fracture, WOF)를 나타낸다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 WPU/SchNF 복합체와 상용 WPU의 특성을 비교 평가하기 위한 도면이다. 상용 WPU와 WPU/SchNF 나노복합체 필름의 (a) 응력-변형률 곡선과 디지털 사진, (b) 영률, (c) 인장 강도 및 (d) 파괴 에너지(Work of fracture, WOF)를 나타낸다. (e) 이전에 보고된 다른 WPU/충전재 시스템과 함께 WPU/SchNF 나노복합체의 '파손 시 인장 강도-변형률' 관계를 보여주는 애쉬비(Ashby) 플롯을 나타낸다.

도 8은 본 발명의 폴리우레탄/나노섬유 복합체의 코팅 방법의 일 실시예에 따라 코팅된 WPU/SC(h)NF의 특성을 평가하기 위한 도면이다. (a) 에어로졸 코팅 과정을 보여주는 개략도, 에어로졸 스프레이 방법으로 코팅된 광학적으로 투명한 (b) WPU/SCNF 및 (c, d) WPU/SchNF의 디지털 사진(둘 모두 각 나노충전재의 5.0 wt% 함유)을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 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 실시예들을 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.

[0022] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시 예를 설명하기 위해 사용된 것으로서 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, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0023] 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.

[0025] 도 1은 본 발명의 폴리우레탄/나노섬유 복합체 및 이의 제조 방법을 설명하기 위한 도면이다.

[0026] 도 1을 참조하면, 본 발명의 폴리우레탄/나노섬유 복합체의 제조 방법은 표면 개질된 셀룰로오스 또는 키틴 나노섬유를 물에 분산시킨 나노섬유 분산액을 수성 폴리우레탄 분산액에 첨가하여 에멀전 용액을 제조하는 제1 단계 및 상기 에멀전 용액을 건조하여 폴리우레탄/나노섬유 복합체를 제조하는 제2 단계를 포함한다.

- [0027] 상기 표면 개질된 셀룰로오스 또는 키틴 나노섬유는 표면이 석시닐화된 셀룰로오스 또는 키틴 나노섬유일 수 있다. 일 실시예에서, 상기 표면이 석시닐화된 셀룰로오스 또는 키틴 나노섬유는 상기 셀룰로오스 또는 키틴을 숙신산 무수물(succinic anhydride, SA)과 반응시켜 수행된 것일 수 있다.
- [0028] 일 실시예에서, 상기 나노섬유 분산액은 상기 표면 개질된 셀룰로오스 또는 키틴을 수중대향충돌(aqueous counter collision, ACC) 방법을 이용하여 나노섬유화를 수행한 후, 물에 분산시켜 형성하는 것일 수 있다. 셀룰로오스 또는 키틴 나노섬유의 표면 개질은 셀룰로오스 나노섬유들 사이의 정전기적 반발력을 조정하여, ACC 처리 동안 높은 정도의 나노섬유화를 가능하게 할 수 있다. ACC 처리에 의해 상기 나노섬유 분산액은 침전물이 생기지 않는 균일한 현탁액 상태로 제조될 수 있다. 본 발명에서, 표면 개질 및 ACC 처리된 셀룰로오스 또는 키틴은 ACC만 처리된 나노섬유와 비교하여, 낮은 혼탁도 및 더 작은 나노섬유 직경을 가질 수 있다.
- [0029] 일 실시예에서, 상기 표면 개질된 셀룰로오스 또는 키틴 나노섬유는 약 5 내지 100 nm 직경을 갖는 나노섬유일 수 있다. 셀룰로오스 또는 키틴 나노섬유의 직경이 100 nm를 초과하는 경우, 에멀전 내 나노섬유의 분산성이 떨어져 상기 폴리우레탄/나노섬유 복합체의 광학 투명도와 기계적 특성이 저하되는 문제점이 있다.
- [0030] 일 실시예에서, 상기 표면 개질된 셀룰로오스 또는 키틴 나노섬유의 함량은 전체 에멀전 용액 중량 대비 1 내지 10 wt% 일 수 있다. 상기 나노섬유가 10 wt% 를 초과하는 경우 수성 폴리우레탄 내 나노섬유가 과다로 첨가되어 고르게 분산되지 못해 오히려 광학적/기계적 특성을 저하시킬 수 있는 문제점이 있다.
- [0031] 상기 제1 단계는, 자기 교반(magnetic-stirring)을 이용하여 수행할 수 있다. 예를 들어, 자기 교반 막대(Magnetic stirring bar)를 이용하여 나노섬유 분산액과 수성 폴리우레탄 분산액을 교반시킬 수 있다.
- [0032] 상기 제2 단계는, 상기 에멀전 용액을 캐스팅(casting)하여 수행하는 것일 수 있다. 상기 건조는 자연 건조, 동결 건조, 열풍 건조 및 진공 건조 등을 통해 수행되는 것일 수 있으며, 상기 복합소재가 손상되지 않는 경우라면 본 발명에서는 건조 방법을 특별하게 한정하지는 않는다.
- [0034] 본 발명의 폴리우레탄/나노섬유 복합체는 수성 폴리우레탄 및 상기 수성 폴리우레탄 내에 분산된 셀룰로오스 또는 키틴 나노섬유를 포함한다. 바람직하게는, 본 발명의 폴리우레탄/나노섬유 복합체는 본 발명의 제조 방법에 따라 제조된 것일 수 있다.
- [0035] 상기 셀룰로오스 또는 키틴 나노섬유는 상기 수성 폴리우레탄의 기계적 강도를 향상시키기 위한 충전재(또는 보강)로 사용되는 것으로, 일 실시예에서, 상기 셀룰로오스 또는 키틴 나노섬유의 함량은 전체 중량 대비 약 1 내지 10 wt% 일 수 있다. 상기 셀룰로오스 또는 키틴 나노섬유의 함량이 10 wt%을 초과하는 경우, 과도한 경화로 인해 인장 강도가 오히려 감소할 수 있는 문제점이 있다. 본 발명에서는 셀룰로오스 또는 키틴 나노섬유의 모양 및 형태를 특별하게 한정하지는 않으나, 바람직하게 셀룰로오스 또는 키틴 나노섬유는 약 5 내지 100 nm 직경을 가질 수 있다.
- [0036] 상기 셀룰로오스 또는 키틴 나노섬유는 표면이 개질된 나노섬유일 수 있다. 바람직하게는, 표면이 석시닐화(succinylation)된 나노섬유일 수 있다. 이 실시예에서, 상기 석시닐화는 셀룰로오스 또는 키틴 나노섬유를 숙신산 무수물과 반응시켜 형성된 것일 수 있다.
- [0037] 한편, 본 발명의 폴리우레탄/나노섬유 복합체의 코팅 방법은 표면 개질된 셀룰로오스 또는 키틴 나노섬유를 물에 분산시킨 나노섬유 분산액을 수성 폴리우레탄 분산액에 첨가하여 에멀전 용액을 제조하는 제1 단계, 상기 에멀전 용액을 에탄올과 교반하여 수성 폴리우레탄/나노섬유 혼합물을 제조하는 제2 단계 및 상기 수성 폴리우레탄/나노섬유 혼합물과 디메틸 에테르를 혼합한 후, 에어로졸 스프레이 코팅하는 제3 단계를 포함한다.
- [0038] 상기 제1 단계의 구성은 도 1을 참조하여 설명한 폴리우레탄/나노섬유 복합체의 제조 방법에서 설명한 구성과 실질적으로 동일하므로, 이들에 대한 중복된 상세한 설명은 생략하고, 이하에서는 차이점을 중심으로 설명한다.
- [0039] 상기 제2 단계에서, 상기 에탄올을 사용하는 경우, 수성 폴리우레탄/나노섬유 에멀전 용액과 디메틸 에테르의 혼화성을 높일 수 있다. 일 실시예에서, 상기 에탄올의 함량은 상기 에멀전에 포함된 물 중량 대비 약 30 내지 130 wt% 일 수 있다. 바람직하게는, 상기 에탄올의 함량은 상기 에멀전에 포함된 물 중량 대비 약 50 내지 55 wt% 일 수 있다.
- [0040] 일 실시예에서, 상기 제2 단계는 자기 교반을 이용하여 수행할 수 있다. 예를 들어, 자기 교반 막대를 이용하여 에멀전 용액을 에탄올을 교반시킬 수 있다.

[0041] 상기 제3 단계에서, 상기 디메틸 에테르(DME)는 무독성, 비발암성, 비오존층 파괴가 없는 순수하고 무취의 추진제이기 때문에 에어로졸 추진제로 사용될 수 있다. 상기 디메틸 에테르의 함량은 상기 혼합물의 전체 중량 대비 약 30 대비 68 wt% 일 수 있다. 바람직하게는, 상기 디메틸 에테르의 함량은 상기 혼합물의 전체 중량 대비 약 43 내지 58 wt% 일 수 있다.

[0042] 일 실시예에서, 상기 제3 단계는, 스프레이 건과 연결된 하나의 압력 용기(pressure vessel)에 수성폴리우레탄/나노섬유 혼합물과 디메틸 에테르를 순차적으로 주입하여 혼합한 후, 스프레이 건을 사용하여 코팅하는 것일 수 있다.

[0044] 본 발명에 따르면, 기계적 및 광학적 특성이 동시에 향상된 본 발명의 복합체 및 복합 필름은 패키징, 3D 프린팅 소재, 구조용 경량복합소재, 의료기술 등의 다양한 분야에 용이하게 응용할 수 있는 장점이 있다.

[0046] 이하에서, 구체적인 실시예들 및 비교예를 통해서 본 발명의 폴리우레탄/나노섬유 복합체, 이의 제조 방법 및 이의 코팅 방법에 대해서 보다 상세히 설명하기로 한다. 다만, 본 발명의 실시예들은 본 발명의 일부 실시 형태에 불과한 것으로서, 본 발명의 범위가 하기 실시예들에 한정되는 것은 아니다.

[0048] 실시예

[0049] ① 수성 폴리우레탄(WPU)의 합성

[0050] WPU는 프리 폴리머 혼합 공정(prepolymer mixing process)으로 제조되었다. 먼저 건조된 폴리테트라히드로퓨란(Poly(tetrahydrofuran), PTMEG)(0.2 mol)을 디지털 교반기, 환류 냉각기, 온도계, 질소 주입구가 구비된 4구 플라스크(500 ml)에 넣고 질소 분위기에서 교반하였다(1시간, 70℃, 100rpm). 그런 다음, 플라스크에 1-메틸-2-피롤리디논(1-methyl-2-pyrrolidinone, NMP)에 녹인 디메틸올 프로피오닉산(dimethylolpropionic acid, DMPA)(0.3 mol, 35 wt%)을 넣고 PTMEG와 잘 섞은 후(30분), 이소포론 디이소시아네이트(isophorone diisocyanate, IPDI)(0.9 mol)를 적하 깔때기를 사용하여 플라스크에 첨가하고 PTMEG 및 DMPA와 반응시켜 NCO-말단 WPU 프리폴리머(NCO-terminated WPU prepolymers)를 얻었다(3시간). 이후에, 반응 플라스크를 60℃로 냉각시킨 후, 플라스크에 트리에틸아민(triethylamine, TEA)(0.3 mol)을 첨가하여 반응물을 중화시키고(30분), 플라스크를 20℃로 냉각시킨 후, 플라스크에 증류수를 첨가하여 이온화된 프리폴리머를 물에 분산시켰다(3시간, 200rpm). 이어서, 사슬 연장을 위해 EDA(0.3 mol)를 플라스크에 첨가하여, 최종적으로 고형분 함량이 약 30 wt% 인 WPU 분산액을 얻었다.

[0052] ② SCNF 및 SChNF의 준비

[0053] 셀룰로오스와 키틴은 각각 숙신산 무수물로 처리하였다. 간단히 말해서, 크라프트 펄프(raw kraft pulp) 및/또는 α-키틴(12 g), 디메틸포름아미드(DMF)(300 ml), 숙신산 무수물(26 g) 및 피리딘(3 ml)을 4구 플라스크(500 ml)에 넣고, 혼합물을 자기교반(6시간, 120℃, 500rpm)으로 반응시켰다. 반응 후 원심분리기를 이용하여 증류수와 에탄올(EtOH)로 행구고 1M 수산화나트륨(NaOH) 용액(pH 7)으로 중화하였다. 화학적 전처리 후 석시닐화 셀룰로오스 및/또는 키틴 현탁액(0.3 wt%)을 기계적 나노섬유화 공정을 위한 고압(200 MPa) 하에서 2개의 카운터 배향 노즐(직경 200 μm)이 장착된 수중대향충돌(ACC) 시스템에 투입하였다. ACC 패스 사이클(ACC pass cycle, p)이 100회 수행되었다. 최종적으로 물리화학적 처리를 통해 얻은 석시닐화된 셀룰로오스 나노섬유 및 석시닐화된 키틴 나노섬유를 각각 SCNF와 SChNF로 명명하였다.

[0055] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따라 수중대향충돌(ACC) 시스템에 의해 나노섬유화된 (a) SCNF 및 (d) SChNF 분산액의 이미지, (c) SCNF 100p 및 (d) SChNF 100p의 AFM 이미지를 나타낸다. p는 ACC 패스 사이클 횟수를 의미한다.

[0056] 도 2를 참조하면, 패스 횟수가 증가할수록 침전물이 생기지 않고 투명하고 균일한 현탁액(또는 분산액)이 제조되었다. 이를 통해서, 수중대향충돌 시스템을 통해 석시닐화된 셀룰로오스 나노섬유 및 석시닐화된 키틴 나노섬

유가 균일하게 나노섬유화된 것을 알 수 있다.

③ WPU/SC(h)NF 복합체 제작

③-1. WPU/SC(h)NF 복합체(또는 나노복합필름)

SC(h)NF 함량이 1~10 wt%로 상이한 WPU/SC(h)NF 복합체를 캐스팅 공정으로 제작하였다. SC(h)NF 분산액(0.3 wt%)과 WPU 분산액(30 wt%)을 자기 교반(magnetic-stirring, 6시간, 상온)으로 복합화하여 WPU/SC(h)NF 혼합액을 제조하였다. 각 혼합물은 WPU 함량의 1.0, 2.5, 5.0, 7.5 및 10.0 wt%의 SC(h)NF 함량을 포함한다. 제조된 WPU/SC(h)NF 블렌드를 유리 페트리 디쉬에 부어 건조(48시간, 상온)하였다. 그 후, 각각의 독립 필름을 진공 오븐에서 건조시켜 잔류 수분(24시간, 40℃)을 제거하였다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 (a) WPU/SCNF 및 (a) WPU/SChNF 혼합액을 각각 나타낸 도면이다.

도 3을 참조하면, 자기 교반(magnetic-stirring)을 이용하여 WPU와 SC(h)NF(1-10 wt%)가 안정적인 균질 혼합물이 생성된 것을 확인할 수 있다.

③-2. DME 보조 WPU/SC(h)NF 에어로졸 스프레이 코팅

에어로졸 스프레이 코팅에 사용할 수성 SC(h)NF 분산액을 회전 증발기(72 mbar, 60℃)를 사용하여 0.3 wt%에서 1 wt%로 농축시켰다. 농축된 SC(h)NF 분산액(1 wt%)을 WPU 분산액(30 wt%) 및 EtOH와 자기 교반(6시간, 상온)으로 혼합하여 에어로졸 스프레이 코팅용 WPU/SC(h)NF 혼합물을 제조했다. 준비된 WPU/SC(h)NF 혼합물과 DME를 순차적으로 압력 용기에 주입하였다. 그런 다음 WPU/SC(h)NF 혼합물과 DME가 균일하게 혼합되도록 압력 용기를 흔들었다. 그 다음, 혼합물을 압력 용기에 연결된 노즐 직경 0.5mm의 스프레이 건을 사용하여 유리판에 스프레이 코팅하였다.

실시예에서 수행한 WPU/SC(h)NF 블렌드의 배합을 아래의 표 1에 나타냈다.

표 1

샘플	구성				총 물 (Total water)
	SCNF (1 wt%)	SChNF (1 wt%)	WPU (30 wt%)	에탄올	
WPU/SCNF 5.0	10.5 g (0.105 g)	-	7 g (2.1 g)	7.89 g	15.08 g
WPU/SChNF 5.0	-	10.5 g (0.105 g)	7 g (2.1 g)	7.89 g	15.08 g

실험예

① 투명성 평가

도 4 및 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따라 각각 제조된 ~100 μm의 두께를 갖는 WPU/SCNF 및 WPU/SChNF 복합체의 (a) 평행광 투과율 및 (b) 디지털 이미지를 나타내는 도면이다.

도 4 및 도 5를 참조하면, SC(h)NF 함량에 관계없이 모든 WPU/SC(h)NF 복합체가 순수 필름(WPU 필름: 92%)에 필적하는 높은 평행 투과율(550 nm 에서 >90%)을 나타냈다. 이러한 결과는 두 종류의 SCNF 및 SChNF 나노 충전재가 가시광선 산란이 최소화될 만큼 크기가 충분히 작았을 뿐만 아니라 상 분리 및/또는 응집 없이 WPU 매트릭스에 잘 분산되었음을 의미한다.

② 기계적 특성 평가

[0076] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 WPU/SC(h)NF 복합체의 기계적 특성을 평가하기 위한 도면이다. 인장 시험은 universal testing machine(UTM)(AMETEK, LS5, USA)을 이용하여 측정하였고, 시편은 ASTM D638에 준하는 규격으로 준비하였다.

[0077] 도 6을 참조하면, (a,b) 두 SC(h)NF 나노충전재의 함량에 따른 응력-변형률 곡선에서 나타나는 차이점을 확인할 수 있다. 복합체 내 두 SC(h)NF 나노충전재의 함량이 증가함에 따라 연신율의 감소와 항복 강도의 증가가 관찰되었다. 또한 복합체 내의 동일한 나노충전재 함량에 대해 비교하였을 때 SChNF 나노충전재가 포함된 복합체에서 더 큰 폭으로 인장 강도 및 파괴에너지의 증가되는 것이 관찰되었다. 두 SC(h)NF 나노충전재 모두 WPU 매트릭스에 대해 강화제로써의 강화 효과가 확인되었으며, SCNF 나노충전재의 강화 효과는 SChNF 나노충전재에 비해 작은 것으로 확인할 수 있다. (c) 두 SC(h)NF 나노충전재는 함량에 비례하여 WPU의 영률(E)을 향상시키기 위해 작동하지만, 동일한 나노충전재 함량에서 WPU/SCNF 보다 WPU/SChNF가 항상 정도가 훨씬 더 큰 것으로 관찰되었다. (d) SCNF는 WPU의 최대 인장 강도($\sigma_T \approx 28$ MPa)를 거의 향상시키지 않는 반면, WPU/SChNF에서는 상당한 강화 효과가 관찰되었다. WPU/SChNF($\sigma_T \approx 50$ MPa)의 인장강도는 낮은 충전재 함량(≤ 2.5 wt%)에서도 거의 2배 높은 값을 나타냈다. 그러나, 이보다 더 높은 SChNF 함량(>7.5 wt%)에서는 과도한 경화로 인해 σ_T 가 감소하였다. (e) WPU/SChNF(2.5 및 5.0 wt%)의 최대 WOF는 ~ 250 MJ/m³이며 이는 순수한 WPU(147.4 MJ/m³)에 비해 1.7배 더 높은 수준이다. 이와 대조적으로 WPU/SCNF의 최대 WOF는 ~ 160 MJ/m³으로 관찰되었고 이는 순수한 WPU와 거의 비슷한 수준이다.

[0079] ③ 상용화 평가

[0080] 상기 실험예들의 결과에 따라 본 발명의 발명자는 WPU에 대한 SChNF의 우수한 기계적 강화 효능을 이용하여 상용 WPU를 기반으로 하는 추가 WPU/SChNF 시스템을 테스트하여, 이러한 강화가 광학적 투명도를 절충하지 않고도 보편적으로 적용될 수 있는지 확인하였다.

[0082] 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 상용 WPU/SChNF 복합체의 기계적 특성을 평가하고, WPU/SChNF 복합체 및 상용 WPU/SChNF 복합체의 기계적 특성을 이전에 보고된 다른 WPU/충전재 시스템과 비교하기 위한 도면이다.

[0083] 도 7을 참조하면, (a) 상용 WPU를 기반으로 한 WPU/SChNF(2.5 wt%)는 기계적 강화 효과가 분명할 뿐만 아니라 순수한 상용 WPU 만큼 우수한 광학적 투명성 특성도 갖는 것을 알 수 있다. 이를 통해, WPU/SChNF 시스템이 상용 WPU에도 보편적으로 적용됨을 알 수 있다. (b) SChNF 나노충전재는 상용 WPU의 영률을 향상시켰다. 상용 WPU/SChNF(2.5 wt%)의 영률은 324.7 MPa이며, 이는 순수한 상용 WPU(67.4 MPa)에 비해 4.8배 더 높은 수준이다. (c) SChNF 나노충전재에 의한 상용 WPU의 최대 인장 강도의 향상이 관찰되었다. 상용 WPU/SChNF(2.5 wt%)의 최대 인장 강도는 67.52 MPa이며, 이는 순수한 상용 WPU에(47.68 MPa)에 비해 1.4배 더 높은 수준이다. (d) SChNF 나노충전재에 의한 상용 WPU/SChNF(2.5 wt%)의 WOF는 1.7배 향상되었으며, 이는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 WPU/SChNF(2.5 wt%)와 향상되는 정도가 동일하다. (e) 이전에 보고된 다른 WPU/충전재 시스템과 WPU/SChNF 복합체의 기계적 특성을 ‘파손 시 인장 강도-변형률’ 관계를 보여주는 애쉬비(Ashby) 플롯에 나타내어 비교하였다. 이를 통해, WPU/SChNF 복합체는 다른 WPU/충전재 시스템보다 뛰어난 WOF를 갖는 것이 관찰되었다.

[0084] 이를 통해서, 본 발명의 복합체는 천연 바이오폴리머 기반 나노충전재(예: SChNF)를 활용하여, 친환경적이면서도 광역학적으로 우수한 WPU 복합 재료를 개발하는 유용한 전략이 될 수 있음을 확인하였다.

[0086] ④ 스프레이 코팅 평가

[0087] 도 8은 본 발명의 폴리우레탄/나노섬유 복합체의 코팅 방법의 일 실시예에 따라 코팅된 WPU/SC(h)NF의 특성을 평가하기 위한 도면이다.

[0088] 도 8을 참조하면, 스프레이 코팅을 통해 유리판에 WPU/SC(h)NF 나노복합체(~ 60 μ m)가 투명하고 균일하게 코팅될

수 있음이 관찰되었다. 코팅 두께는 노즐과 기판 사이의 거리, 기판 크기, 영역 스캔 속도, 영역 스캔의 반복 횟수 등과 같은 분사 조건에 따라 실험자가 용이하게 변경할 수 있다.

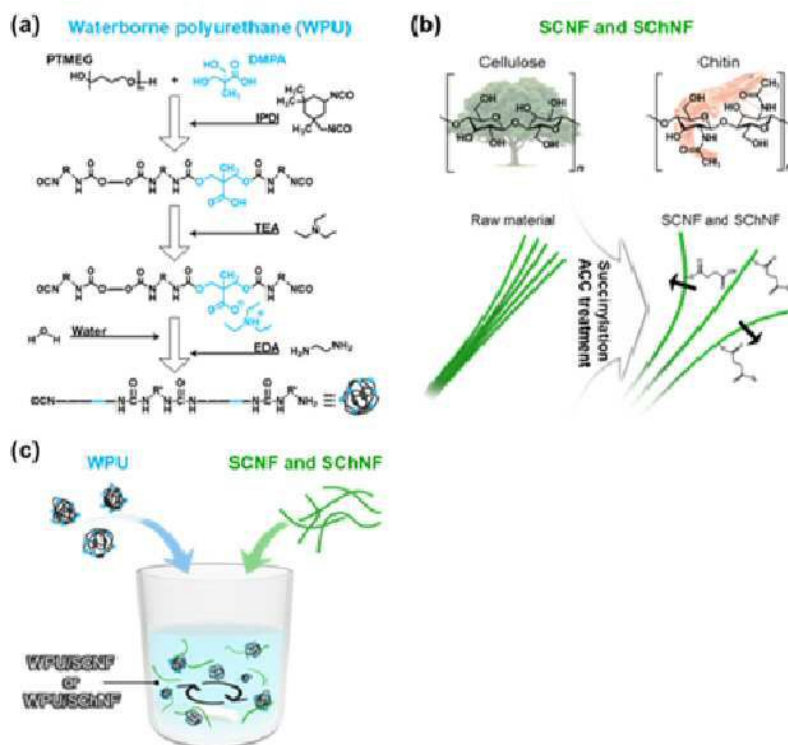
[0090] 상기에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자는 하기의 특허 청구 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

부호의 설명

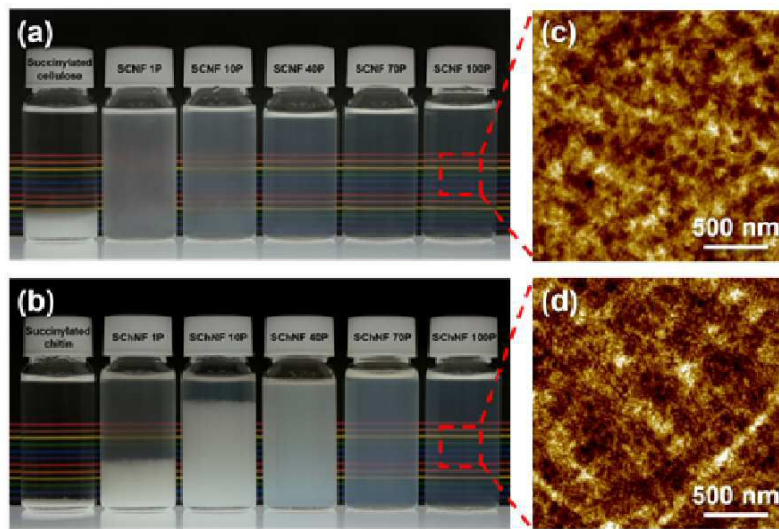
[0091] 없음

도면

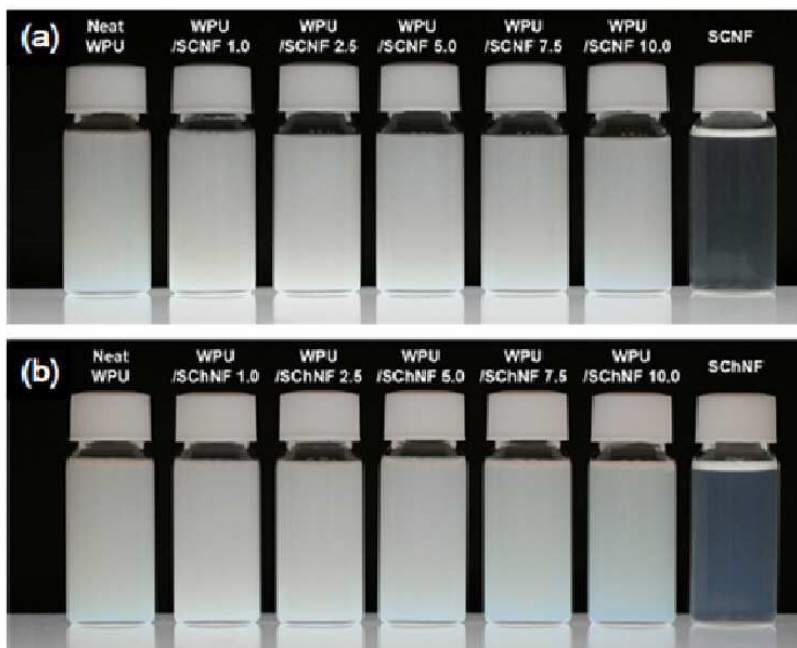
도면1



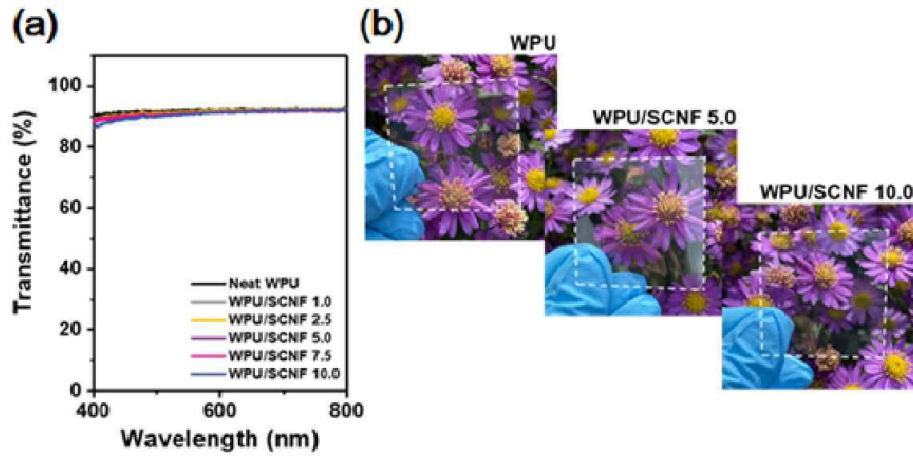
도면2



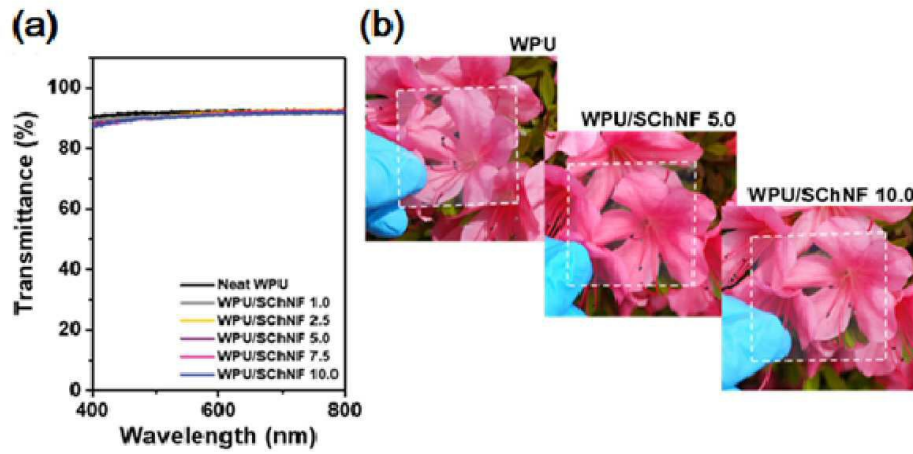
도면3



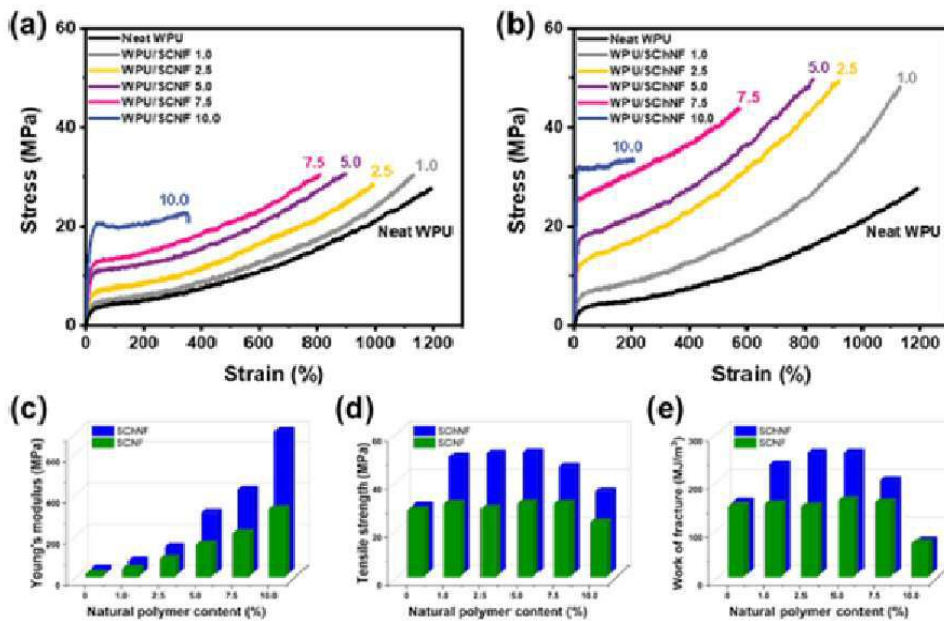
도면4



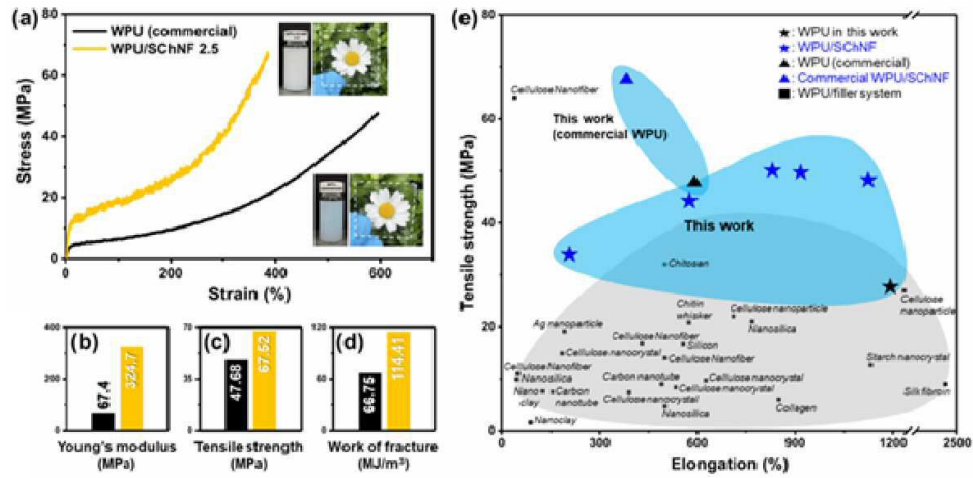
도면5



도면6



도면7



도면8

