



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0093042
(43) 공개일자 2024년06월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

D01F 8/12 (2006.01) D01D 5/04 (2006.01)

D01D 5/06 (2006.01) D01D 5/28 (2006.01)

(52) CPC특허분류

D01F 8/12 (2013.01)

D01D 5/04 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2022-0175942

(22) 출원일자 2022년12월15일

심사청구일자 2022년12월15일

(71) 출원인

국립부경대학교 산학협력단

부산광역시 남구 용소로 45, 부경대학교내 (대연동)

울산과학기술원

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(72) 발명자

엄영호

부산광역시 남구 분포로 111, 112동 1804호(용호동, 엘지메트로시티)

최윤형

부산광역시 남구 동명로101번길 57-2, 506호(용호동, 동원아파트)

채한기

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 울산과학기술원

(74) 대리인

특허법인 천지

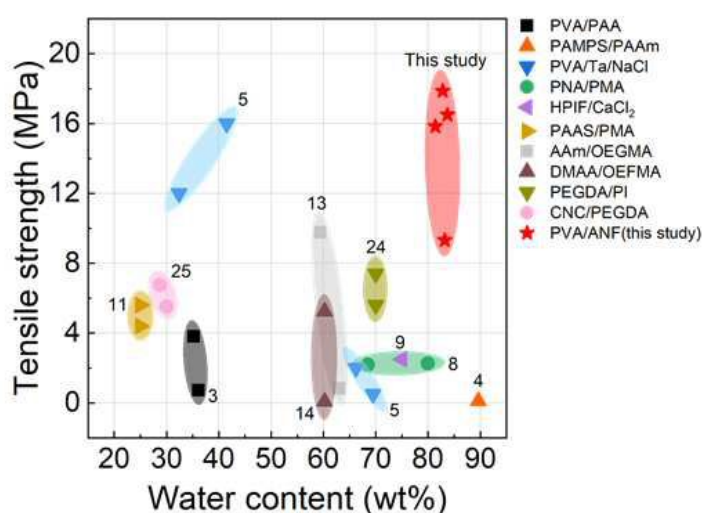
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 폴리(2-시아노-p-페닐렌 테레프탈아미드) 아라미드 나노섬유를 포함하는 고강도 하이드로겔 섬유, 이의 제조방법 및 이를 통해 제조된 하이드로겔 직물

(57) 요약

본 발명은 본 발명은 폴리(2-시아노-p-페닐렌 테레프탈아미드) 아라미드 나노섬유와 고분자 매트릭스를 함유한 고강도 하이드로겔 섬유 및 이를 이용한 하이드로겔 직물 제조에 관한 것으로, 높은 물함량을 가지면서도 높은 기계적 물성을 가지고, 추가적인 가교 공정 및 첨가제 없이도 섬유 제조가 가능하여 공정 편의성이 우수하고 대량 생산이 가능하다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

D01D 5/06 (2013.01)

D01D 5/28 (2013.01)

D10B 2401/063 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711157970
과제번호	2021M3H4A3A01043764
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	나노소재기술개발
연구과제명	복합재용 극한성능 유기섬유 부직포 중간재 설계 및 제조기술 연구
기 여 율	1/1
과제수행기관명	울산과학기술원
연구기간	2021.04.26 ~ 2025.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

폴리(2-시아노-p-페닐렌 테레프탈아미드) 아라미드 나노섬유 및 고분자 매트릭스를 포함하는, 고강도 하이드로겔 섬유.

청구항 2

제1항에 있어서,

물을 더 포함하고,

상기 하이드로겔 섬유 총 중량%에 대하여, 상기 물의 함량은 80 내지 90 중량%인 것인, 고강도 하이드로겔 섬유.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 폴리(2-시아노-p-페닐렌 테레프탈아미드) 아라미드 나노섬유는 상기 고분자 매트릭스 100 중량부에 대하여 1 내지 30 중량부로 포함되는, 고강도 하이드로겔 섬유.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 고분자 매트릭스는 폴리비닐 알코올(PVA, polyvinyl alcohol), 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF, polyvinylidene fluoride), 폴리아크릴로니트릴(PAN, polyacrylonitrile), 한천(Agar), 아가로스(Agarose), 알긴산(Alginate) 및 폴리술폰(Polysulfone)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인, 고강도 하이드로겔 섬유.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 하이드로겔 섬유는 인장강도가 1 내지 30 MPa이고, 인장탄성률이 10 내지 500 MPa인, 고강도 하이드로겔 섬유.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 하이드로겔 섬유의 직경은 190 내지 260 μm 인 것인, 고강도 하이드로겔 섬유.

청구항 7

제1항에 따른 고강도 하이드로겔 섬유 제조방법으로서,

- 고분자 매트릭스를 포함하는 고분자 매트릭스 용액을 제조하는 단계;
- 폴리(2-시아노-p-페닐렌 테레프탈아미드) 아라미드 나노섬유 용액을 제조하는 단계;
- 상기 고분자 매트릭스 용액 및 폴리(2-시아노-p-페닐렌 테레프탈아미드) 아라미드 나노섬유 용액을 혼합하여 혼합 용액을 제조하는 단계;
- 상기 혼합 용액의 기포를 제거하는 단계;
- 상기 기포가 제거된 혼합 용액을 방사하여 섬유를 제조하는 단계; 및

f) 상기 제조된 섬유에서 잔여 용매를 제거하는 단계를 포함하는, 고강도 하이드로겔 섬유 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 고분자 매트릭스 용액 농도는 5 내지 20 wt%이고, 폴리(2-시아노-p-페닐렌 테레프탈아미드) 아라미드 나노 섬유 용액 농도는 0.1 내지 10 wt%인 것인, 고강도 하이드로겔 섬유 제조방법.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 폴리(2-시아노-p-페닐렌 테레프탈아미드) 아라미드 나노섬유는 상기 고분자 매트릭스 100 중량부에 대하여 1 내지 30 중량부로 포함되는, 고강도 하이드로겔 섬유 제조방법.

청구항 10

제7항에 있어서,

상기 e) 단계는, 습식 방사(Wet spinning) 또는 건습식 방사(Dry-jet wet spinning)를 이용하여 섬유를 제조하는 것인, 고강도 하이드로겔 섬유 제조방법.

청구항 11

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 고강도 하이드로겔 섬유를 이용하여 제조된, 고강도 하이드로겔 직물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 폴리(2-시아노-p-페닐렌 테레프탈아미드) 아라미드 나노섬유와 고분자 매트릭스를 함유한 고강도 하이드로겔 섬유 및 이를 이용한 하이드로겔 직물 제조에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 고분자 하이드로겔 및 하이드로겔 섬유는 웨어러블 유연전자소재, 바이오메디컬 제품, 약물 전달 등의 분야에서 각광받는 소재임에도 불구하고, 이를 활용한 실제 응용제품을 만들기에는 기계적 물성이 현저히 낮다는 문제점이 있다.

[0003] 특히 고강도 하이드로겔 섬유는 직물 형태로 제조가 가능해 인체 친화적인 전자/바이오 소재로 적용이 가능하나, 겔화와 섬유화를 동시에 구현해야 한다는 어려움으로 인해 기존 연구되고 있는 하이드로겔 섬유 제조 실비는 매우 까다롭다.

[0004] 또한, 하이드로겔 섬유를 바이오메디컬 및 약물 전달 등 인체 적용 분야에 활용하기 위해서는 생체적합성을 위해 물함량이 높아야 하나(70% 이상), 기존 하이드로겔 섬유는 강도와 함께 물함량 또한 낮다는 문제점이 있다.

[0005] 종래 파라계 방향족 폴리아마이드 섬유인 케블라(Kevlar)는 이미 범용적으로 연구가 되고 있다. K-ANF는 케블라(Kevlar) 섬유를 나노섬유화 시킨 케블라(Kevlar) 기반 아라미드 나노섬유(Aramid nanofiber, ANF)를 의미한다.

[0006] 다만, K-ANF와 고분자 매트릭스를 통하여는 고강도 하이드로겔 제조가 어려울 뿐만 아니라, 이의 섬유화 및 직물화가 어려운 실정이다.

[0007] 나아가 폴리(2-시아노-p-페닐렌 테레프탈아미드) 아라미드(CY-PPTA)를 나노섬유화 시킨 물질(CY-ANF)이 개발되었으나 이를 단독으로 사용할 경우에도 직물 형태의 하이드로겔 섬유 제조가 어려운 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 목적은 폴리(2-시아노-p-페닐렌 테레프탈아미드) 아라미드 나노섬유를 활용해 물함량이 인체 조직과

유사한 수준으로 높으면서도(80% 이상) 우수한 기계적 성능의 하이드로겔 섬유 및 이를 활용한 하이드로겔 섬유 직물을 제조하는 것이다.

[0009] 본 발명의 다른 목적은 고강도 하이드로겔 섬유를 연속 생산할 수 있는 손쉬운 방사 공정을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 폴리(2-시아노-p-페닐렌 테레프탈아미드) 아라미드 나노섬유 및 고분자 매트릭스를 포함하는, 고강도 하이드로겔 섬유를 제공한다.

[0011] 본 발명의 일 실시예에 따른 고강도 하이드로겔 섬유는 물을 더 포함하고, 상기 하이드로겔 섬유 총 중량%에 대하여, 상기 물의 함량은 80 내지 90 중량%인 것일 수 있다.

[0012] 또한, 상기 폴리(2-시아노-p-페닐렌 테레프탈아미드) 아라미드 나노섬유는 상기 고분자 매트릭스 100 중량부에 대하여 1 내지 30 중량부로 포함될 수 있다.

[0013] 또한, 상기 고분자 매트릭스는 폴리바이닐 알코올(PVA, polyvinyl alcohol), 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF, polyvinylidene fluoride), 폴리아크릴로니트릴(PAN, polyacrylonitrile), 한천(Agar), 아가로스(Agarose), 알긴산(Alginate) 및 폴리설폰(Polysulfone)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것일 수 있다.

[0014] 또한, 상기 하이드로겔 섬유는 인장강도가 1 내지 30 MPa이고, 인장탄성률이 10 내지 500 MPa일 수 있다.

[0015] 또한, 상기 하이드로겔 섬유의 직경은 190 내지 260 μm 인 것일 수 있다.

[0016] 본 발명의 또 다른 일 실시예는 a) 고분자 매트릭스를 포함하는 고분자 매트릭스 용액을 제조하는 단계; b) 폴리(2-시아노-p-페닐렌 테레프탈아미드) 아라미드 나노섬유 용액을 제조하는 단계; c) 상기 고분자 매트릭스 용액 및 폴리(2-시아노-p-페닐렌 테레프탈아미드) 아라미드 나노섬유 용액을 혼합하여 혼합 용액을 제조하는 단계; d) 상기 혼합 용액의 기포를 제거하는 단계; e) 상기 기포가 제거된 혼합 용액을 방사하여 섬유를 제조하는 단계; 및 f) 상기 제조된 섬유에서 잔여 용매를 제거하는 단계를 포함하는, 고강도 하이드로겔 섬유 제조방법이다.

[0017] 또한, 상기 고분자 매트릭스 용액 농도는 5 내지 20 wt%이고, 폴리(2-시아노-p-페닐렌 테레프탈아미드) 아라미드 나노섬유 용액 농도는 0.1 내지 10 wt%인 것일 수 있다.

[0018] 또한, 상기 폴리(2-시아노-p-페닐렌 테레프탈아미드) 아라미드 나노섬유는 상기 고분자 매트릭스 100 중량부에 대하여 1 내지 30 중량부로 포함될 수 있다.

[0019] 또한, 상기 e) 단계는, 습식 방사(Wet spinning) 또는 건습식 방사(Dry-jet wet spinning)를 이용하여 섬유를 제조하는 것일 수 있다.

[0020] 본 발명의 또 다른 일 실시예는 상기 고강도 하이드로겔 섬유를 이용하여 제조된, 고강도 하이드로겔 직물이다.

발명의 효과

[0021] 본 발명에 따른 하이드로겔 섬유는 높은 물 함량을 가지면서도 높은 기계적 강도를 가질 수 있다(Trade-off).

[0022] 본 발명에 따른 하이드로겔 섬유 제조공정은 추가적인 가공 공정 및 첨가제 없이도 섬유 제조가 가능하여 공정 편의성이 우수하고 대량 생산이 가능하다.

도면의 간단한 설명

[0023] 도 1은 PVA/CY-ANF 하이드로겔 섬유 및 기타 하이드로겔 섬유의 인장강도 대 수분 함량의 Ashby Plot을 나타낸 것이다.

도 2는 25℃에서 CY-ANF 함량이 다른 PVA/CY-ANF 방사 용액의 역학 점도(η' , Dynamic viscosity) 곡선을 나타낸 것이다.

도 3은 CY-ANF 함량이 다른 PVA/CY-ANF 하이드로겔 섬유의 응력-변형률(stress-strain) 곡선을 나타낸 것이다.

도 4는 PVA없이 CY-ANF 용액만으로 섬유 제조(fiber spinning) 진행(a) 및 PVA/CY-ANF 혼합 용액으로 섬유제조 진행(b)을 나타낸 것이다.

도 5은 본 발명에 따른 방사 공정의 모식도를 나타낸 것이다.

도 6은 PVA/CY-ANF 하이드로겔 섬유와 미세구조 광학현미경(SEM) 사진을 나타낸 것이다. a) 동결 건조된 PVA/CY-ANF8 하이드로겔 섬유의 SEM 이미지를 순차적으로 확대하여 나타낸 것이다. b) 동결 건조된 PVA/CY-ANF20 하이드로겔 섬유의 SEM 이미지를 순차적으로 확대하여 나타낸 것이다.

도 7은 본 발명에 따른 하이드로겔 섬유를 통한 다양한 응용예를 나타낸 것이다.

도 8은 본 발명에 따른 CY-ANF8 단일 섬유 및 번들(40가닥)의 강도 실험을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0024] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 각 구성을 보다 상세히 설명하나, 이는 하나의 예시에 불과할 뿐, 본 발명의 권리범위가 다음 내용에 의해 제한되지 아니한다.
- [0025] 본 명세서에 사용된 "포함한다"는 용어는 본 발명에 유용한 재료, 조성물, 장치 및 방법들을 나열할 때 사용되며 그 나열된 예에 제한되는 것은 아니다.
- [0026] 한편, 다르게 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가진 것으로 보아야 한다. 따라서, 본 명세서에서 명확하게 정의하지 않는 한, 특정 용어가 과도하게 이상적이거나 형식적인 의미로 해석되어서는 안된다.
- [0027] 본 발명의 일 실시예는 고강도 하이드로겔 섬유로서, 폴리(2-시아노-p-페닐렌 테레프탈아미드) 아라미드 나노섬유(CY-ANF) 및 고분자 매트릭스를 포함하는 것이다.
- [0028] 본 발명에 있어서, 폴리(2-시아노-p-페닐렌 테레프탈아미드) 아라미드(CY-PPTA)를 화학처리하여 나노 수준으로 잘게 쪼갠 것이 CY-ANF(CY-PPTA-based Aramid nanofiber)이고, 이를 폴리(2-시아노-p-페닐렌 테레프탈아미드) 아라미드 나노섬유 즉, CY-ANF라 명명할 수 있다.
- [0029] 상기 폴리(2-시아노-p-페닐렌 테레프탈아미드) 아라미드 나노섬유(CY-ANF)는 CY-ANF의 모체인, 고유점도(inherent viscosity)가 4.9 dL/g인 CY-PPTA를 합성한 후, 25 °C에서 3일동안 KOH-DMSO 용액을 사용하여 박리를 통해 전형적인 CY-PPTA 분말의 하향식 방법으로 CY-ANF를 제조할 수 있다. p-aramid의 오쏘(ortho)위치에 시아노기(cyano group)를 도입하면 기존의 Kevlar ANF(K-ANF)에 비해 하이드로겔 형성시 자기 조직화 능력이 향상될 수 있다.
- [0030] 다만, 상기 CY-ANF를 단독으로는 섬유화가 되지 않는 문제가 있다.
- [0031] 도 4에 따르면, 폴리비닐 알코올(PVA, polyvinyl alcohol)없이 CY-ANF 용액만으로 섬유제조를 진행한 경우, 한가닥의 실 형태로 용액 토출이 되지 않는다. 이로 인해 하이드로겔 섬유 제조가 불가능함을 알 수 있다(도 4의 a).
- [0032] 본 발명에 따른 고분자 매트릭스는 섬유 제조용 방사액의 가공성을 향상시켜 실 형태로 토출이 잘 되도록 기여할 수 있다.
- [0033] 상기 고분자 매트릭스는 유기 용매에 녹는 고분자라면 제한 없이 사용 가능하며, 아래의 예시에 제한되지 아니한다.
- [0034] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 고분자 매트릭스는 폴리비닐 알코올(PVA, polyvinyl alcohol), 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF, polyvinylidene fluoride), 폴리아크릴로니트릴(PAN, polyacrylonitrile), 한천(Agar), 아가로스(Agarose), 알긴산(Alginate) 및 폴리설폰(Polysulfone)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [0035] 바람직하게는, 상기 고분자 매트릭스는 폴리비닐 알코올(PVA, polyvinyl alcohol)일 수 있다.
- [0036] 반면, 폴리비닐 알코올(PVA, polyvinyl alcohol) 단독으로도 하이드로겔 섬유 제조는 불가능하며, 이를 위해서는 borax 등 겔화(gelation) 첨가제가 필요하다. 이는 다음의 자료에 나타나 있다.
- [0037] -Borax Mediated Layer-by-Layer Self-Assembly of Neutral Poly(vinyl alcohol) and Chitosan (J. Phys. Chem. B 2009, 113, 9137-9142)

- [0038] - High-performance flexible and self-healable quasisolid-state zinc-ion hybrid supercapacitor based on borax-crosslinked polyvinyl alcohol/nanocellulose hydrogel electrolyte (J. Mater. Chem. A, 2019, 7, 26524)
- [0039] -A review of polyvinyl alcohol and its uses in cartilage and orthopedic applications
- [0040] 이에 반해, 본 발명의 일 실시예에 따른 CY-ANF/PVA는 폴리바이닐 알코올(PVA, polyvinyl alcohol)의 겔화(gelation)를 위한 추가적인 첨가제 처리없이 빠르게 겔화가 가능하다는 점을 특징으로 한다.
- [0041] 구체적으로, 고분자 매트릭스 없이 CY-ANF 단독 사용시 하이드로겔 섬유 제조가 불가능한 문제가 있고, 폴리바이닐 알코올(PVA, polyvinyl alcohol)를 사용하여 하이드로겔 섬유 제조시에는 추가적인 첨가제가 필수적으로 사용되는 문제가 있다. 본 발명은 폴리(2-시아노-p-페닐렌 테레프탈아미드) 아라미드 나노섬유(CY-ANF)와 폴리바이닐 알코올(PVA, polyvinyl alcohol)의 조합으로 추가적인 첨가제 없이도 물 함량이 높고 동시에 높은 강도를 가지는 고강도 하이드로겔 섬유를 형성한다.
- [0042] 도 4에 따르면, CY-ANF/PVA 혼합 용액의 경우, 한가닥의 실 형태로 잘 토출되는 우수한 가공성을 보이며, 하이드로겔 섬유 연속/대량 생산이 가능함을 알 수 있다(도 4의 b).
- [0043] 구체적으로, 폴리바이닐 알코올(PVA, polyvinyl alcohol)의 중량평균분자량(Mw)은 80,000 내지 200,000 g/mol 일 수 있고, 바람직하게는 98,000 내지 186,000 g/mol, 더욱 바람직하게는 146,000 내지 186,000 g/mol 일 수 있다.
- [0045] 본 발명에 따른 고강도 하이드로겔 섬유는 물을 더 포함할 수 있다. 상기 하이드로겔 섬유 총 중량%에 대하여, 물의 함량은 80 내지 90 중량%일 수 있다. 예를 들어 상기 물의 함량을 분석하기 위한 방법으로 건조 전/후 섬유의 질량 분석 및 열중량 분석(TGA)의 분석방법이 이용될 수 있다.
- [0046] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 하이드로겔 섬유의 총 중량%에 대하여 고형분의 함량은 10 내지 20 중량% 일 수 있고, 구체적으로 12 내지 19 중량%일 수 있고, 더욱 구체적으로 14 내지 18 중량%일 수 있다.
- [0048] 상기 폴리(2-시아노-p-페닐렌 테레프탈아미드) 아라미드 나노섬유(CY-ANF)는 고분자 매트릭스 100 중량부에 대하여 1 내지 30 중량부로 포함될 수 있고, 구체적으로 4 초과 30 이하 중량부, 더욱 구체적으로 8 내지 20 중량부, 더욱 구체적으로 8 내지 12 중량부로 포함될 수 있다. 상기 폴리(2-시아노-p-페닐렌 테레프탈아미드) 아라미드 나노섬유의 함량이 상기 수치 범위 미만일 경우에는 하이드로겔화가 일어나지 않는 문제가 생길 수 있고, 상기 수치 범위를 초과할 경우에는 고점도로 인해 방사성을 잃게 되거나 제조된 하이드로겔 섬유가 유연성을 띄지 않아 물성이 크게 저하되는 문제가 생길 수 있다.
- [0049] 도 2에 따르면, 섬유 응고 과정에서 CY-ANF의 더 높은 중량부는 더 빠른 겔화를 야기할 수 있다. 순수한 고분자 매트릭스 용액은 동적 점도의 변화가 거의 없는 반면, CY-ANF 함유 용액은 점도가 급격히 증가하여 겔화를 나타낸다. 또한 CY-ANF 함량이 높을수록 점도 증가 정도가 더 두드러진다.
- [0050] 겔화 과정에 대한 전체 시퀀스의 물리적 의미는 용매 교환으로서 초기에 상 변화를 촉발하고 CY-ANF의 원섬유간 수소 결합이 형성되는 것이다. 즉, 물에 대한 CY-ANF의 낮은 용해도로 인해 비용매에 의한 상분리가 빠른 겔화를 유도할 수 있다.
- [0051] 또한, 상기 하이드로겔 섬유는 인장강도가 1 내지 30 MPa일 수 있고, 구체적으로 5 내지 25 MPa, 더 구체적으로 9 내지 20 MPa일 수 있다.
- [0052] 나아가, 인장탄성률은 10 내지 500 MPa일 수 있고, 구체적으로 30 내지 400 MPa, 더 구체적으로 50 내지 300 MPa일 수 있다.
- [0053] 도 1에 따르면, 본 발명에 따른 PVA/CY-ANF 하이드로겔 섬유는 기존의 하이드로겔 섬유와 대비시 수분 함량에 관계없이 인장 강도가 매우 우수함을 알 수 있다. 물의 함량을 희생하지 않고 물이 풍부한 시스템에서 우수한 기계적 성능이 달성된다는 점에 특징이 있다. 일반적으로, 하이드로겔 섬유는 인장 성능과 수분 함량 사이의 트레이드 오프(Trade-off) 관계에 있다. 대부분의 합성 하이드로겔은 불충분한 가교점으로 인해 수분이 풍부한 시스템(>70 중량%)의 연조직에 비해 열등한 기계적 물성을 가진다. 대부분의 하이드로겔 섬유의 경우 강도 1MPa를

넘기는 것도 꽤 어려운 수준이다. 그럼에도, 본 발명에 따른 PVA/CY-ANF 하이드로겔 섬유는 높은 수분 함량뿐만 아니라 우수한 기계적 성능을 가질 수 있다.

- [0054] 구체적으로, 도 1에 따르면 PVA/Ta/NaCl 하이드로겔 섬유는 비슷한 인장 강도(12~16MPa)를 제공하지만 수분 함량(30~40wt%)은 본 발명에 따른 PVA/CY-ANF 하이드로겔 섬유보다 훨씬 낮음을 알 수 있다.
- [0055] 일반적인 하이드로겔은 삼투압(π_o)이 탄성 압력(π_e)보다 우세하기 때문에 물에서 팽창할 수 있다. 그러나 고분자 매트릭스 중, PVA의 친수성 특성을 감안할 때, 소수성 CY-ANF 네트워크 구조는 비팽윤성을 제공할 수 있다. 비팽윤 특성은 $\pi_e > \pi_o$ 에 기인한다. CY-ANF는 고분자 매트릭스보다 훨씬 작은 중량 분율을 가지고 있지만 완전히 확장된 자체 조립 네트워크는 하이드로겔 섬유의 수분 흡수를 훨씬 증가할 수 있는 것이다.
- [0056] 상기 하이드로겔 섬유의 직경은 190 내지 260 μm 일 수 있다. 하기의 표 1에 따르면, 수분 함량%은 유사하지만, CY-ANF의 함량%가 증가할수록 섬유의 직경은 증가한다.
- [0058] 본 발명에 따른 다른 일 실시예는 상기 일 실시예에 따른 고강도 하이드로겔 섬유의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0059] 하이드로겔 섬유 제조시 기존의 습식 방사 공정을 통한 하이드로겔 섬유의 대규모 생산은 취약한 기계적 강도와 열악한 가공성으로 인한 어려움이 존재한다. 기존 섬유의 응고 과정에서 하이드로겔 섬유의 형성은 이온성, UV 또는 화학적 가교 및 중합을 통한 추가적인 겔화 공정 절차를 필요로 한다. 따라서 겔화를 위한 복잡한 장치는 고성능 하이드로겔 섬유의 대량 생산을 제한한다. (ACS Nano 2020, 14, 14929-14938 참고)
- [0060] 이에 반해, 본 발명에 따른 고강도 하이드로겔 섬유의 제조방법은, 겔화를 위한 별도의 장치 없이, 추가적인 공정 없이 건습식 방사(Dry-jet wet spinning, 혹은 기격 방사(air-gap spinning)) 공정을 통해 제조될 수 있다. 이로써, 연속적이고 손쉬운 방사 시스템을 사용하여 하이드로겔 섬유의 킬로미터(km) 규모의 대량 생산이 가능한 것이 특징이다.
- [0061] 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 고강도 하이드로겔 섬유의 제조 방법은, a) 고분자 매트릭스를 포함하는 고분자 매트릭스 용액을 제조하는 단계, b) 폴리(2-시아노-p-페닐렌 테레프탈아미드) 아라미드 나노섬유 용액을 제조하는 단계, c) 상기 고분자 매트릭스 및 폴리(2-시아노-p-페닐렌 테레프탈아미드) 아라미드 나노섬유 용액을 혼합하여 혼합 용액을 제조하는 단계, d) 상기 혼합 용액을 주사기(Syringe)에 주입 후, 상기 혼합 용액의 기포를 제거하는 단계, e) 상기 기포가 제거된 혼합 용액을 방사하여 섬유를 제조하는 단계 및 f) 상기 제조된 섬유에서 잔여 용매를 제거하는 단계를 포함한다.
- [0062] 예를 들어, 상기 고분자 매트릭스 용액 농도는 5 내지 20 wt%이고, 폴리(2-시아노-p-페닐렌 테레프탈아미드) 아라미드 나노섬유 용액 농도는 0.1 내지 10 wt%인 것일 수 있다. 이 경우 고분자 매트릭스 용액의 농도는 고분자 매트릭스 용액 내 전체 고형분의 함량을 의미할 수 있다.
- [0064] 상기 폴리(2-시아노-p-페닐렌 테레프탈아미드) 아라미드 나노섬유는 상기 고분자 매트릭스 100 중량부에 대하여 1 내지 30 중량부로 포함될 수 있고, 구체적으로 4 초과 30 이하 중량부, 더욱 구체적으로 8 내지 20 중량부, 더욱 구체적으로 8 내지 12 중량부로 포함될 수 있다. 상기 폴리(2-시아노-p-페닐렌 테레프탈아미드) 아라미드 나노섬유의 함량이 상기 수치 범위 미만일 경우에는 하이드로겔화가 일어나지 않는 문제가 생길 수 있고, 상기 수치 범위를 초과할 경우에는 고점도로 인해 방사성을 잃게 되거나 제조된 하이드로겔 섬유가 유연성을 띄지 않아 물성이 크게 저하되는 문제가 생길 수 있다.
- [0066] 상기 e) 단계는, 습식 방사(Wet spinning) 또는 건습식 방사(Dry-jet wet spinning)를 이용하여 섬유를 제조할 수 있다. 습식 방사는 에어갭(Air gap)이 없는 일반적인 섬유 제조 공정으로서, 에어갭(Air gap)이란 노즐의 니들이 공중에 떠 있는 경우를 의미한다. 에어갭(Air gap)이 있는 건습식 방사(Dry-jet wet spinning) 또는 에어갭(Air gap)이 없는 습식 방사(Wet spinning)로 방사 공정이 가능할 수 있고, 하이드로겔 섬유 제조를 위한 공정이라면 일반적으로 사용 가능하며, 상기 예시에 제한되지 아니한다.
- [0067] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 방사 공정은 건습식 방사(Dry-jet wet spinning) 공정일 수 있다.
- [0068] 도 5은 상기 건습식 방사(Dry-jet wet spinning) 공정을 모식도로 나타낸 것이다.

- [0069] 또한, 상기 f) 단계에서 잔여 용매는 고분자 용액에 포함된 용매일 수 있다.
- [0071] 본 발명에 따른 다른 일 실시예는 상기 고강도 하이드로겔 섬유를 이용하여 제조된, 고강도 하이드로겔 직물에 관한 것이다.
- [0072] 도 7에 따르면, 본 발명에 따른 하이드로겔 섬유의 우수한 기계적 내구성과 유연성으로 인해 기존의 섬유 제조 기술에 비해 다양한 형상으로 형성될 수 있다.
- [0073] 해바라기와 같은 구조는 뜨개질로 얻을 수 있으며 안정적인 하이드로겔 섬유 매듭은 끊어짐 없이 형성된다(도 7의 a-c). 또한 섬유를 면직물로 재봉할 수 있다(도 7의 d). 또한, 킬로미터(km) 정도의 하이드로겔 섬유는 기존의 편직 및 직조에 의한 직물의 대량 생산에 적합할 수 있다. 대형 편물은 자동 편직기를 이용하여 생산 가능하고(도 7의 e), 직조된 직물은 직조 프레임에 이용하여 획득 가능하다(도 7의 f). 스트레인 센서(strain sensor)로서의 하이드로겔 섬유의 가능성은 굽힘, 변형 및 호흡을 포함한 다양한 동작에서 주기적 변형-회복 테스트에 의해 평가될 수 있다(도 7의 g, h). 호흡 동작을 감지하는 경우 하이드로겔 섬유 가닥을 안면 마스크와 인체의 가슴에 부착할 수 있다. 주기적인 로딩-언로딩 동작 동안 하이드로겔 섬유 가닥의 실시간 저항 변화를 모니터링하면 하이드로겔 섬유가 높은 감도로 지속적으로 다양한 동작에서 특징적인 전기 신호를 생성한다는 것을 알 수 있다. 정확한 변형 감도와 우수한 기계적 성능을 감안할 때 하이드로겔 섬유 직물은 웨어러블 전자 장치의 유망한 후보가 될 수 있다.
- [0075] 이하에서는, 구체적인 실시예 및 실험예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명이 하기 실시예 및 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0077] **[제조예: 폴리(2-시아노-p-페닐렌 테레프탈아미드) 아라미드 나노섬유(CY-ANF) 합성]**
- [0078] 2,5-디아미노벤조니트릴(2,5-diaminobenzonitrile, 10.06g, 75.6 mmol)이 채워진 250mL 건조 둥근 바닥 플라스크(RBF, round-bottom flask), 탄산리튬(lithium carbonate, 5.58g, 75.6mmol) 및 DMAc(Dimethylacetamide, 100mL)를 N₂ 하에 2℃에서 60분 동안 기계적으로 교반하여 단량체를 완전히 용해시켰다. 테레프탈로일 클로라이드(Terephthaloyl chloride, 15.35g, 75.6mmol) 분말을 2회로 나누어 둥근 바닥 플라스크에 1분 간격으로 첨가하였다. 둥근 바닥 플라스크를 가볍게 교반하고 실온에서 24시간 동안 숙성시켰다. 탄산리튬은 산 부산물을 완전히 중화하고 변형된 염화리튬(lithium chloride)은 DMAc(Dimethylacetamide)에서 생성물의 용해도를 높인 다음 단량체를 완전히 전환하여 고분자량을 달성했다. 반응물을 탈이온수(DI water, 700mL) 및 메탄올(Methanol, 700mL)로 분쇄하고, 여과하고, 탈이온수(DI water) 및 아세톤(acetone)으로 세척하고, 25℃에서 진공 하에 건조하여 정제된 CY-PPTA를 97% 수율로 얻었다(고유 점도(IV) = 4.9 dL/g in H₂SO₄ at 30 ℃).
- [0079] 그 후, CY-PPTA(2g), KOH(2g) 및 DMSO(Dimethyl Sulfoxide, 96g)를 건조된 둥근 바닥 플라스크에 첨가하고 25℃에서 2주간 교반한다. 용액이 황적색으로 변하고 슬러지가 포함되지 않을 때 용해가 완료된 것으로 간주하여 CY-ANF 용액(2wt%)을 제조하였다.
- [0081] **[실시예: PVA/CY-ANF 하이드로겔 섬유의 건습식 방사]**
- [0082] 12wt% PVA(Polyvinyl Alcohol, Mw= 146,000 내지 186,000 g/mol)를 60℃에서 6시간 동안 DMSO에 용해시켰다. 그 다음, 균질한 PVA 용액을 서로 다른 블렌드 조성을 갖는 유성 원심 혼합기(ARE-310, Thinky, Japan)를 사용하여 상기 제조예를 통해 제조된, 2wt% CY-ANF/DMSO/KOH 용액과 혼합하였다.
- [0083] PVA/CY-ANF 하이드로겔 섬유는 맞춤형 섬유 방사 시스템을 사용하여 건습식 방사(Dry-jet wet spinning)에 의해 제조되었다. 주사기(Syringe)에 혼합된 PVA/CY-ANF 용액을 주입 후, 용액의 기포 제거를 위해 60 ℃ dry oven에 30분 동안 넣어두었다.
- [0084] 이후, 기포가 제거된 혼합 용액을 70mL/h의 압출 속도로 주사기(Syringe) 펌프에 의해 바늘 (Nozzle size 17 (노즐 내측 직경: 1.07 mm, 외측 직경: 1.47 mm))을 통해 Water temperature 10 ℃, Godet roller speed 2m/min, Winder speed 3.75 m/min의 조건으로 실험하였다.

[0085] 제조된 PVA/CY-ANF 하이드로겔 섬유를 2일 간 탈이온수(DI water)에 넣어두어 잔여 DMSO 및 KOH를 제거하였다.

[0087] 상기 PVA/CY-ANF 방사액 제조용 용액 조성 및 방사된 하이드로겔 섬유의 구조적 특징은 표 1에 나타내었다.

표 1

샘플 코드	CY-ANF4	CY-ANF8	CY-ANF12	CY-ANF16	CY-ANF20
방사 용액 준비					
12wt% PVA/DMSO 용액의 중량 (g)	10	10	10	10	10
2wt% CY-ANF/DMSO/KOH 용액의 중량(g)	2.4	4.8	7.2	9.6	12
PVA의 중량 (g)	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
CY-ANF의 중량(g)	0.048	0.096	0.144	0.192	1.44
PVA 함량에 대한 CY-ANF 중량 비율 (w/w%)	4	8	12	16	20
제조된 하이드로겔 섬유 특성					
직경 (μm)	-	217 ± 25	218.8 ± 14	229.8 ± 17.1	238.2 ± 18.6
고체 함량 (wt%)	-	16.3	17.2	18.6	16.8
물 함량 (wt%)	-	83.7	82.8	81.4	83.2

[0089] 도 6은 PVA/CY-ANF 하이드로겔 섬유의 미세구조 광학현미경(SEM) 사진을 나타낸 것이다. 도 6의 a)는 동결 건조된 PVA/CY-ANF8 하이드로겔 섬유의 SEM 이미지를 순차적으로 확대하여 나타낸 것이고, 도 6의 b)는 동결 건조된 PVA/CY-ANF20 하이드로겔 섬유의 SEM 이미지를 순차적으로 확대하여 나타낸 것이다. 도 6의 a, b에 따르면, 하이드로겔 섬유가 축방향으로 강하게 배향되어 있는 것을 알 수 있고, 섬유 내부에는 CY-ANF 가 응집되지 않고 망상 형태의 구조로 잘 분산되어 있음을 알 수 있다.

[실험예 1: PVA/CY-ANF 하이드로겔 섬유 기계적 물성 측정]

[0092] PVA/CY-ANF 하이드로겔 섬유의 단일 가닥의 인장 특성은 1kN 로드 셀이 장착된 범용 테스트 머신(Instron 5943, UK)을 사용하여 측정했다. 최소 20개의 시편이 100mm min⁻¹의 크로스헤드 속도와 25.4mm의 게이지 길이에서 테스트되었다.

[0093] 상기 실시예에 따른 CY-ANF/PVA 하이드로겔 섬유의 인장 특성은 표 2에 나타내었다.

표 2

샘플 코드	CY-ANF8	CY-ANF12	CY-ANF16	CY-ANF20
인장 탄성률(MPa)	53.1	181.2	234.1	276.1
인장 강도(MPa)	16.5	17.9	15.8	9.3
파단 신율(%)	143.6	66.3	22.0	5.3
인성(MJ m ⁻³)	17.6	11.8	2.9	0.3

[0095] 상기 표 2에 따르면, 인장 탄성률의 경우 CY-ANF20 하이드로겔 섬유는 276.1 MPa의 가장 높은 값을 나타내고, CY-ANF12 하이드로겔 섬유는 인장 강도의 경우 17.9 MPa의 가장 높은 값을 나타낸다. 또한, 파단신율 및 인성이 있는 전체 인장 특성을 고려할 때 CY-ANF8 하이드로겔 섬유는 다른 섬유보다 우수한 성능을 나타낸다.

[0096] 도 8에 따르면, CY-ANF8 단일 섬유 및 번들(40가닥)은 각각 100 g 및 5 kg 중량을 견딜 수 있다.

[0097] 또한, 힘줄에 있는 콜라겐 섬유의 계층적 구조와 유사하게, 겔화 동안 CY-ANF 네트워크의 형성은 높은 수분 함

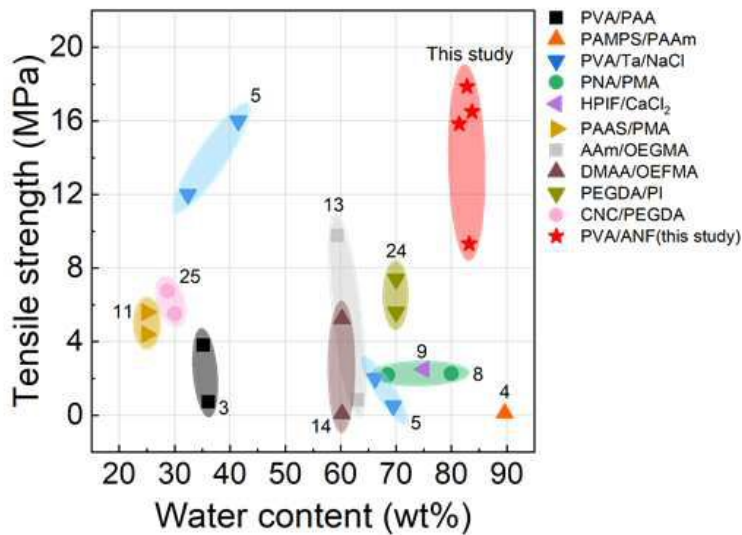
량을 유지하면서도 하이드로겔 섬유의 탁월한 기계적 특성을 보여줄 수 있다.

[0098]

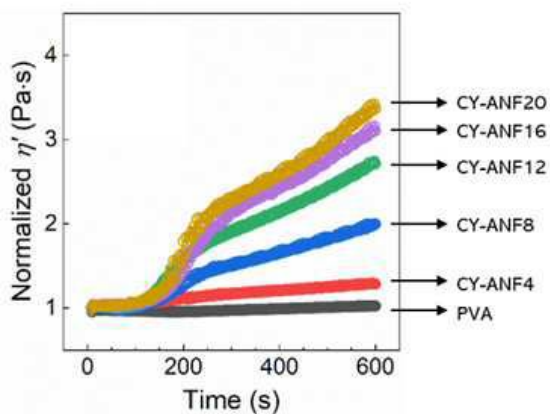
이로써, 본 발명에 따르면 PVA/CY-ANF의 방사액을 수증고조에 압출하여 CY-ANF가 UV 등 외부 자극 및 가교제 없이, 추가적인 공정 및 첨가제 없이 빠른 겔화를 유도하여 건습식 방사 시스템을 기반으로 연속적인 대량 생산이 가능하다. 또한, 높은 수분 함량(80~90%)에서도 기존 하이드로겔 섬 대비 훨씬 우수한 기계적 강도를 가짐을 알 수 있다.

도면

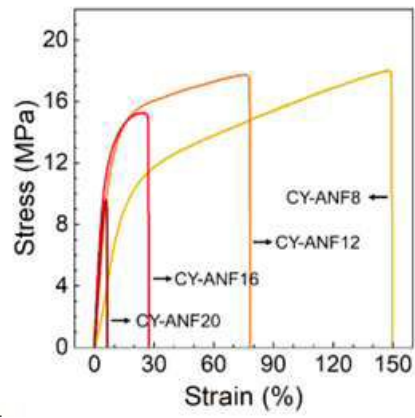
도면1



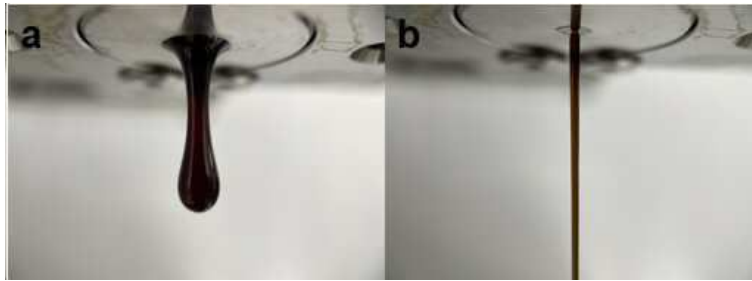
도면2



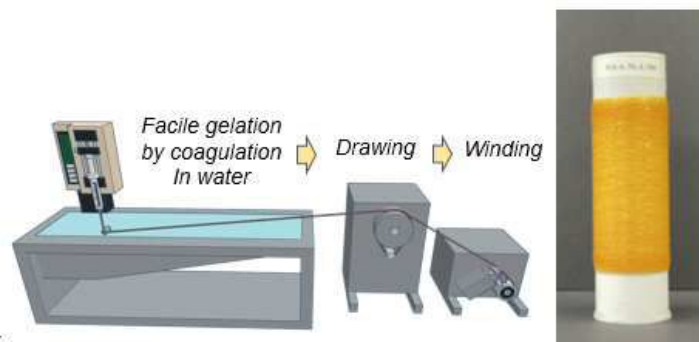
도면3



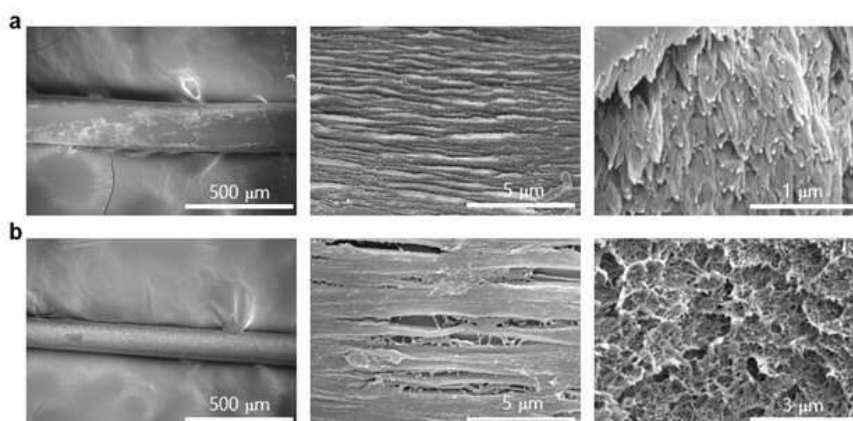
도면4



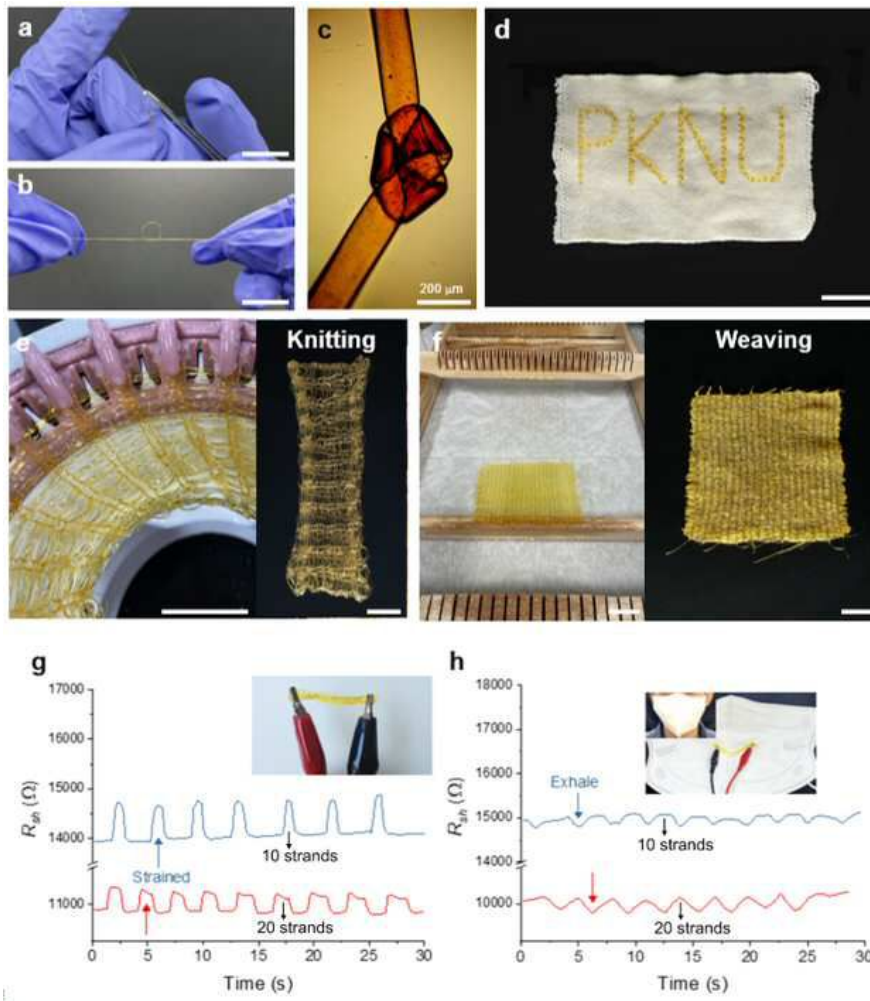
도면5



도면6



도면7



도면8

