



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년03월20일
 (11) 등록번호 10-1960615
 (24) 등록일자 2019년03월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
D01F 9/00 (2006.01) *B01D 71/08* (2006.01)
D01D 5/18 (2006.01) *D04H 1/4266* (2012.01)
 (52) CPC특허분류
D01F 9/00 (2013.01)
B01D 71/08 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2017-0149740
 (22) 출원일자 2017년11월10일
 심사청구일자 2017년11월10일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020150058844 A*
 KR1020170007153 A*
 WO2017152118 A1*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌
 기술이전 희망 : 기술양도

(73) 특허권자
울산대학교 산학협력단
 울산광역시 남구 대학로 93(무거동)
 (72) 발명자
진정호
 울산광역시 남구 남부순환도로106번길 10, 303호
 (무거동)
김중권
 울산광역시 동구 서부길 34, 14동 2호
 (74) 대리인
김중선, 이형석

전체 청구항 수 : 총 7 항

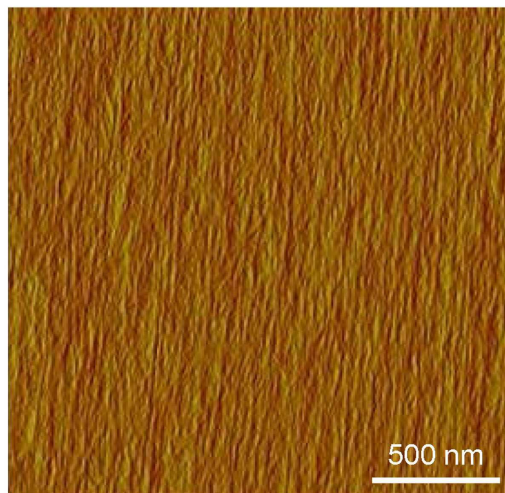
심사관 : 최중환

(54) 발명의 명칭 **새로운 구조를 갖는 키틴 섬유 및 그의 제조 방법**

(57) 요약

본 발명은 계층적 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 키틴 나노섬유를 포함하는 키틴 섬유에 관한 것으로서, 본 발명에 의한 키틴 섬유는 우수한 기계적 물성을 가진다. 상기 키틴 섬유를 제조하는 원심방사 공정은 제조 공정을 간략화하여 적은 비용으로 대량의 섬유를 만들 수 있도록 하며, 특히 상기 키틴 섬유에 포함된 키틴 나노섬유가 자기조립되도록 하여 계층적 구조가 형성되도록 한다.

대표도 - 도3



(52) CPC특허분류

D01D 5/18 (2013.01)

D04H 1/4266 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10052105

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 산업핵심기술개발사업

연구과제명 1 mm 이하의 접힘굴곡반경 및 90% 이상의 광투과도를 갖는 바이오나노섬유 기반 초고유연 생체친화성 투명나노복합체 기판필름 제작 원천기술 개발

기여율 1/1

주관기관 울산대학교산학협력단

연구기간 2017.06.01 ~ 2018.03.31

공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

키틴 섬유에 있어서,

상기 키틴 섬유의 섬유 방사축을 따라 키틴 나노섬유가 집합적으로 정렬된 계층적 구조를 가지되, 상기 키틴 나노섬유의 직경이 3 nm 이상 내지 50 nm 이하이고 상기 키틴 섬유의 직경 분포가 500 nm 이상 내지 10 μm 이하인 것을 특징으로 하는 키틴 섬유.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

제 1 항의 키틴 섬유를 사용하여 만들어진 부직포 매트.

청구항 5

키틴원료 및 용매를 혼합하여 방사 원액을 제조하는 제조 단계;

상기 방사 원액을 원심방사 공정을 통하여 방사하는 방사 단계;

상기 방사 단계에서 상기 용매의 증발이 일어나며 키틴 분자가 자기조립되는 자기조립 단계; 및

상기 자기조립 단계를 거치는 동시에 계층적 구조가 형성되는 형성 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 제 1 항에 따른 키틴 섬유의 제조 방법.

청구항 6

제 5항에 있어서,

상기 용매는 1,1,1,2,2,2-hexafluoro-2-propanol(HFIP), methanol, ethanol, 1,4-dioxane, dichloromethane(DCM), N,N-dimethylformamide(DMF), dimethylsulfoxie(DMSO), Acetic acid, HCl, Trifluoroacetic acid (TFA)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상의 용매인 것을 특징으로 하는 키틴 섬유의 제조 방법.

청구항 7

제 5항에 있어서,

상기 방사 단계는,

방사 원액을 담은 저장소;

상기 저장소에 담긴 상기 방사 원액을 방출하는 고속 회전 노즐; 및

상기 저장소를 둘러싸는 일련의 막대형 수집기를 포함하는 원심 방사 장치로 구현되는 것을 특징으로 하는 키틴 섬유의 제조 방법.

청구항 8

제 7항에 있어서,

상기 제조 단계에서 상기 방사 원액의 농도는 0.4 w/v% 이상 내지 0.8 w/v% 이하이고,

상기 방사 단계에서 상기 고속 회전 노즐의 회전 속도는 3000rpm 이상 내지 5000rpm 이하인 것을 특징으로 하는
 키틴 섬유 제조 방법.

청구항 9

제 1 항의 키틴 섬유를 사용하여 만들어진 멤브레인.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 키틴 섬유에 포함된 키틴 나노섬유가 계층적 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 키틴 섬유에 관한 것으로서, 보다 구체적으로는 원심 방사 공정에 의하여 계층적 구조를 형성하여 우수한 기계적 물성을 나타내는 키틴 섬유에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 머리카락의 250 분의 1 굵기의 나노 섬유는 서로 다른 소재와의 혼화성을 부여할 수 있어서 수 많은 분야의 소재로서 이용되고 있다. 나노 섬유의 제조법으로 멜트블로운, 전기방사 등의 기술이 알려져 있으며, 합성 고분자 또는 키틴과 같은 천연 고분자가 원료로 이용된다.

[0004] 키틴[poly(β-(1,4)-N-acetyl-Dglucosamine)]은 식물의 셀룰로오스와 유사한 구조를 가지며 셀룰로오스 다음으로 지구상에서 가장 풍부한 구조용 고분자로서 분자량 2만 이상의 천연 다당류이다. 고등 식물류의 세포벽, 새우, 게 등 갑각류의 외골격, 오징어 등 연체동물의 내골격, 균류 등에서 추출이 가능하다. 키틴은 높은 종횡비, 다관능기 및 우수한 생체친화성, 생분해성을 지니고 있어 고분자 나노 복합 소재 강화제로 연구되고 있다.

[0005] 한국등록특허 번호 제 10-0545404호(2006. 01. 16. 등록, 발명의 명칭: 키틴 또는 키토산의 나노섬유를 구성성분으로 하는 부직포)에서는 전기 방사 단계를 통하여 키틴 섬유를 제조하고 있지만 방사 단계를 거친 후 고압의 수집 공정과 응고 공정이 별도로 필요하여 에너지 소비가 크다는 문제점이 남아 있으며, 스케일 업이 불가능하여 생산성이 부족하다는 단점이 여전히 존재한다.

[0006] 따라서, 공정을 간략화하여 적은 비용으로 대량의 섬유를 만드는 공정의 개발이 요청되고 있다. 또한 키틴 나노 섬유의 기계적 물성의 향상도 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 한국등록특허 번호 제 10-0545404호(2006. 01. 16. 등록)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 상기한 바와 같은 종래 기술의 문제점을 해결하고자 한 것으로서, 본 발명자는 간략하고 비용이 절감되는 공정을 거치는 키틴 섬유 제조 방법을 개발하고자 노력한 결과, 원심방사 공정을 완성함과 아울러 상기 키틴 섬유에 포함된 키틴 나노섬유가 계층적 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 키틴 섬유를 완성하였다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기한 바와 같은 목적을 달성하기 위한 키틴 섬유는 섬유축을 따라 키틴 나노섬유가 집단적으로 정렬된 계층적 구조를 가진다. 상기 키틴 나노섬유의 직경은 3 nm 이상 내지 50 nm 이하이며, 상기 키틴 섬유의 직경 분포는 500 nm 이상 내지 10 μm 이하이다. 상기 키틴 섬유는 부직포(non-woven) 매트(mat) 또는 멤브레인(membrane)의

구성성분으로 사용될 수 있다.

[0012] 상기한 바와 같은 목적을 달성하기 위한 키틴 섬유 제조 방법은 키틴 원료 및 용매를 혼합하여 방사 원액을 제조하는 단계; 상기 방사 원액을 원심방사하는 공정을 통하여 방사하는 방사 단계; 상기 방사 단계에서 상기 용매의 증발이 일어나며 키틴이 자기조립되는 자기조립 단계; 및 상기 자기조립 단계를 거치는 동시에 계층적 구조가 형성되는 형성 단계;를 포함한다.

[0013] 목적한 바를 달성하기 위하여 상기 용매에는 1,1,1,2,2,2-hexafluoro-2-propanol(HFIP), methanol, ethanol, 1,4-dioxane, dichloromethane(DCM), N,N-dimethylformamide(DMF), dimethylsulfoxie(DMSO), Acetic acid, HCl, Trifluoroacetic acid (TFA)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상이다. 상기 방사 단계는 상기 방사 원액을 담은 저장소; 상기 저장소에 담긴 방사 원액을 방출하는 고속 회전 노즐; 및 상기 저장소를 둘러싸는 일련의 막대형 수집기를 포함하는 원심 방사 장치로 구현된다. 상기 제조 단계에서 상기 방사 원액의 농도는 0.4 w/v%이상 내지 0.8 w/v%이하이며, 상기 방사 단계에서 상기 고속 회전 노즐의 회전 속도는 3000rpm 이상 내지 5000rpm이하이다.

발명의 효과

[0015] 본 발명에 의한 계층적 구조를 가지는 키틴 섬유는 우수한 기계적 물성을 가진다. 키틴 섬유를 제조하는 원심방사 공정은 공정을 간략화하여 적은 비용으로 대량의 섬유를 만들 수 있도록 하며, 키틴 섬유를 구성하는 키틴 나노섬유가 자기조립되도록 하여 계층적 구조를 형성하게 한다.

도면의 간단한 설명

[0017] 도 1의 (a)는 α -chitin의 루이스 구조를 나타낸 것이고, (b)는 방사 원액 용액을 만드는 HFIP 용매 사진이고, (c)는 키틴 섬유를 만드는 원심 방사 공정 모식도이고, (d)는 원심 방사 공정으로 얻어진 as-spun 섬유 디지털 사진이고, (e)는 키틴 섬유의 SEM(Scanning Electron Microscope, 주사 전자 현미경) 사진이고, (f)는 키틴 섬유의 AFM(Atomic Force Microscope, 원자간력 현미경) 사진이다.

도 2는 (a) ~ (f)는 매개변수를 달리하여 얻은 키틴 섬유의 SEM 사진이고, (g) ~ (i)는 매개변수를 달리하여 얻은 키틴 섬유의 직경 분포 그래프이다.

도 3은 키틴 섬유의 계층적 구조를 나타내는 AFM 사진이다.

도 4는 키틴 섬유의 복굴절을 나타내는 POM(Polarized Optical Microscope, 편광 광학 현미경) 사진이다.

도 5는 (a)는 키틴 섬유의 FT-IR(적외선 분광법) 스펙트럼이고, (b)는 키틴 섬유의 XRD(X선 회절) 패턴이고, (c)는 키틴 섬유의 GIWAXS (Grazing Incidence Wide Angle X-ray Scattering, 스침각 광각 X-선 산란) 패턴 이미지이다.

도 6은 (a) ~ (c) 키틴 섬유의 전해질 흡수 능력을 나타내는 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 이하, 본 발명인 계층적 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 키틴 섬유 및 그 제조 방법을 실시예 및 도면을 통하여 구체적으로 설명한다.

[0019] 계층적 구조(hierarchical structure)란 뼈, 근육 등에서 발견할 수 있는 구조로서 섬유 방사축을 따라 집합적으로 정렬되는 섬유 특유의 구조를 말하는데, 자연 소재는 종종 기계적 특성을 최적화하기 위하여 계층적 구조로 형성된다. 계층적 구조를 갖는 소재는 적은 밀도도 높은 강도를 나타낸다. 그러나 인공 섬유는 지금까지 이러한 계층적 구조를 모방하지 못하였다.

[0020] 이에 본 발명에서는 원심 방사 단계 및 자기조립 단계를 통하여 계층적 구조를 가지는 키틴 섬유를 제조하였다. 이하에서 언급하는 키틴 섬유는 키틴 나노섬유의 집합체임을 전제로 한다. 키틴 섬유는 500nm 이상 내지 10 μ m 이하의 직경 분포를 갖는 것이 바람직하다. 키틴 섬유의 직경이 500nm 이하인 경우에는 섬유로서 제 기능을 충분히 발휘하기 어려우며, 10 μ m 이상인 경우에는 표면적이 충분히 넓지 못하여 흡습성과 같은 특성 발휘에 제한이 발생한다.

[0021] 이하에서 설명하는 키틴 나노섬유는 상기 키틴 섬유에 계층적 구조를 이루며 포함된다. 키틴 나노섬유의 직경은 3 nm 이상 내지 50 nm이하인 것이 바람직하다. 키틴 나노섬유의 직경이 3 nm 이하인 경우에는 이하에서 설명하

는 캐필러리 응력의 상쇄 과정에서 나노섬유의 구조 변형이 발생할 수 있으며, 50 nm 이상인 경우에는 상술한 계층적 구조를 형성하기 위한 단위체로서 부적절하다.

- [0023] 상기 원심 방사 공정은 키틴 및 용매를 혼합하여 방사 원액을 제조하는 단계; 방사 원액을 원심방사 공정을 통하여 방사하는 단계; 방사 단계에서 용매의 증발이 일어나며 키틴이 자기조립되는 단계; 및 자기조립 단계를 거치는 동시에 계층적 구조를 형성하는 단계;를 포함한다.
- [0025] 상기 방사 원액은 키틴과 용매를 혼합하여 얻을 수 있는데, 용매는 1,1,1,2,2,2-hexafluoro-2-propanol(HFIP), methanol, ethanol, 1,4-dioxane, dichloromethane(DCM), N,N-dimethylformamide(DMF), dimethylsulfoxie(DMSO), Acetic acid, HCl, Trifluoroacetic acid (TFA)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다.
- [0026] HFIP는 불화용매로서 HFIP는 키틴 고분자의 아세틸아미노(acetylamino) 측쇄기 간의 수소결합을 끊어 용해를 일으킬 수 있으며, 낮은 비점 및 높은 증기압으로 인해 휘발성이 매우 강한 HFIP의 특성상 용매의 휘발 시 키틴 고분자의 분자 간 수소결합을 재활성화 시켜 키틴 나노섬유의 자기조립(self-assembly)를 용이하게 유도할 수 있다.
- [0027] 도 1 (a)는 α -chitin 사슬의 루이스 구조를 나타낸 것이다. α -chitin 사슬을 구성하는 키틴 분자의 경우, 고리 내 산소원자의 비공유전자쌍이 Anomeric Effect를 통하여 측쇄로 비편재되지 못한다. 반면 β -chitin 사슬의 경우에는, 고리 내 산소원자의 비공유전자쌍이 Anomeric Effect를 통하여 측쇄의 σ_{C-O}^* 결합으로 공유될 수 있다. 따라서 Anomeric effect의 영향에 의해 β -chitin 사슬의 Hemiacetal group은 상대적으로 α -chitin 사슬에 비하여 쉽게 분해될 수 있다.
- [0029] 도 1 (b)는 방사 원액 용액을 만드는 HFIP 용매를 나타내는 사진이다. 휘발성 유기 용매인 methanol, ethanol, DCM, 비양자성 용매인 DMF, DMSO, 그 밖에 Acetic acid, HCl, TFA도 단일 용매 또는 혼합 용매로서 사용할 수 있다. HFIP 용액은 특히 열적으로 불안정한 β -chitin 사슬을 잘 안정화 시키는 것으로 알려져 있다.
- [0031] 키틴 분말을 용매에 첨가하여 상온에서 철저히 교반한 후, 고속 블렌더를 사용한 기계적 균질화 과정을 거침으로써 방사용액을 제조할 수 있다. 여기에서 사용된 "교반한다"라는 교반의 임의의 형태를 포함하며, 반드시 저음(stirring), 흔들(shaking), 스월링(swirling), 초음파처리(sonicating), 깎음(shearing) 등등 및 이들의 임의의 결합으로 제한되는 것은 아니다.
- [0033] 상기 원심 방사 공정은 솜사탕 제조 방법과 유사한 공정으로서 저장소에 담긴 방사 원액을 고속 회전 노즐을 사용하여 방출시켜서 저장소를 둘러싸는 일련의 막대형 수집기로 수집하는 단계를 거친다. 도 1 (c)는 키틴 섬유를 만드는 원심 방사 공정 모식도를 나타낸다.
- [0034] 방사 원액의 농도, 노즐의 회전 속도, 노즐의 직경, 노즐과 수집기 간 거리 등 다양한 조건을 제어함으로써 키틴 나노섬유의 형태, 직경 등을 제어할 수 있다. 이에 관한 자세한 사항은 실시예를 참고하여 설명한다.
- [0035] 본 발명은 고압의 수집기로 방사 원액을 수집하는 단계, 응고 단계 등 일체의 추가적인 공정의 도입이 없이도 단일 공정을 통해 자기조립 키틴 나노섬유를 제작 가능하다는 특징이 있다.
- [0037] 도 1 (d)는 상기 원심 방사 공정으로 얻어진, 솜사탕을 연상시키는 as-spun 키틴 섬유의 디지털 사진이다. 도 1 (e)는 상기 키틴 섬유의 SEM(Scanning Electron Microscope, 주사 전자 현미경) 사진으로서 임의로 얇힌 섬유 형태를 가지고 있음을 알 수 있다. 도 1 (f)는 키틴 섬유의 AFM(Atomic Force Microscope, 원자간력 현미경) 사진으로서 방사축을 따라 집합적으로 정렬되는 계층적 구조를 나타낸다. 도 3은 키틴 섬유의 계층적 구조를 나타내는 또 하나의 AFM 사진이다.
- [0038] 도 4는 키틴 섬유의 복굴절을 나타내는 POM(Polarized Optical Microscope, 편광 광학 현미경) 사진으로서 복굴절은 광학적으로 이방성인 매질 내에서 입사한 빛의 파장이 같더라도 굴절률이 달라 빛이 갈라지는 현상을 말한다. 이 현상은 매질의 구조가 이방성인 경우에만 나타나는데 이러한 복굴절이 관측되었다는 것은 키틴 섬유가 계층적 구조를 형성하였다는 것을 증명하는 자료가 된다.
- [0040] 자연에서 키틴은 반(半)결정질로서 존재하며, 2개의 주된 구별되는 다형체인 α -키틴(사방정계) 및 β -키틴(단사정계)으로 존재한다. 이들 키틴 결정은 푸리에 변환 적외선 분광법(FT-IR) 및 X선 회절(XRD) 분석을 통해 직관적으로 구별할 수 있는 다른 분자 형태를 가지기 때문에(도 1 (a)는 β -키틴의 구조를 나타낸다.) 서로 다른 특성 피크를 나타낸다.

[0041] 도 5의 (a) 키틴 섬유는 FT-IR 스펙트럼에서 밝히는 바와 같이, β -키틴은 분자 내 C=O...HO 수소결합 때문에 1630cm^{-1} 정도에서 단일의 넓은 흡수 피크를 갖는다. 반면에 α -키틴은 1620cm^{-1} 및 1660cm^{-1} 에서의 분리된 피크가 특징인데, 이는 분자 내 C=O...HO 수소결합이 동시에 층 간의 C=O...HO 수소결합과 맞물린 역 평행한 분자배열로부터 발생한다. 특히, 상기 제조방법에 의하여 얻어진 키틴 섬유는 두 다형체 사이에 위치한 흡수 스펙트럼 피크를 보인다. 이 결과는 상기 키틴 섬유를 구성하는 키틴 나노섬유로서 α -키틴과 β -키틴이 모두 포함되어 두 키틴 사슬의 결정학적 특징이 공존한다는 점을 나타낸다.

[0042] 도 5 (b)의 XRD(X선 회절) 패턴도 비슷한 경향을 보인다. α -키틴($2\theta=9.34^\circ$)과 β -키틴($2\theta=8.24^\circ$) 사이에서 키틴 나노섬유($2\theta=9.06^\circ$) 층 간의 결정학적 반사에 상응하는 피크가 나타난다.

[0043] 나아가, 도 5 (c)의 GIWAXS (Grazing Incidence Wide Angle X-ray Scattering, 스침각 광각 X-선 산란) 패턴은 두 개의 강한 아치형 점이 1.37 및 0.60 \AA^{-1} 의 qz값에서 나타나는 것을 보여준다. 이는 키틴 섬유의 결정 방향 뿐만 아니라 구조에 대한 보다 상세한 정보를 준다. 즉, 키틴 섬유의 방사축을 따라 준결정상의 초분자적 (supramolecular) 키틴 나노섬유들이 정렬되는 계층적 구조를 가진다는 것을 의미한다. 이 때, 초분자 (supramolecule)란 개별 분자가 수소 결합에 의하여 특정 결정상에 가깝게 응집된 것을 의미한다.

[0045] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 구체적으로 설명한다.

[0046] 실시예 1

[0047] 키틴 분말(오징어를 이용하여 통상적인 프로토콜에 따라 추출) 및 1,1,1,3,3,3-헥사 플루오로 -2-프로판올(HFIP, Halocarbon) 용매가 사용되었다. 원심방사(CJS) 공정을 위한 키틴/HFIP 용액을 실온에서 교반하면서 고속 블렌더(IKA, IKA ULTRA-TURRAX® T 25 디지털)를 사용하여 균질화하여 5분 동안 10000 rpm으로 회전시켰다. 이 방사성 용액을 원심방사 장치의 저장소에 넣고 방사하여 키틴 섬유를 제조하였다. 방사 용액의 농도는 0.6 w/v%, 노즐의 회전 속도는 5000 rpm으로 설정하였다.

[0049] 실시예 2

[0050] 키틴 섬유를 막대형 수집기에서 모으고 200 MPa에서 ICP (isostatic cold pressure, 냉간등방압성형기, ILSHIN Autoclave, ISA-WIP-45-75-150-AL)로 눌러서 키틴 섬유 원형 매트 제조하였다.

[0052] 비교예 1

[0053] 방사 용액의 농도는 0.4 w/v%, 노즐의 회전 속도는 5000 rpm으로 설정한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 키틴 섬유를 제조하였다. 환언하면, 키틴 분말(오징어를 이용하여 통상적인 프로토콜에 따라 추출) 및 1,1,1,3,3,3-헥사 플루오로 -2-프로판올(HFIP, Halocarbon) 용매가 사용되었다. 원심방사(CJS) 공정을 위한 키틴/HFIP 용액을 실온에서 교반하면서 고속 블렌더(IKA, IKA ULTRA-TURRAX® T 25 디지털)를 사용하여 균질화하여 5분 동안 10000 rpm으로 회전시켰다. 이 방사성 용액을 원심방사 장치의 저장소에 넣고 방사하여 키틴 섬유를 제조하였다. 방사 용액의 농도는 0.4 w/v%, 노즐의 회전 속도는 5000 rpm으로 설정하였다.

[0055] 비교예 2

[0056] 방사 용액의 농도는 0.8 w/v%, 노즐의 회전 속도는 5000 rpm으로 설정한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 키틴 섬유를 제조하였다. 환언하면, 키틴 분말(오징어를 이용하여 통상적인 프로토콜에 따라 추출) 및 1,1,1,3,3,3-헥사 플루오로 -2-프로판올(HFIP, Halocarbon) 용매가 사용되었다. 원심방사(CJS) 공정을 위한 키틴/HFIP 용액을 실온에서 교반하면서 고속 블렌더(IKA, IKA ULTRA-TURRAX® T 25 디지털)를 사용하여 균질화하여 5분 동안 10000 rpm으로 회전시켰다. 이 방사성 용액을 원심방사 장치의 저장소에 넣고 방사하여 키틴 섬유를 제조하였다. 방사 용액의 농도는 0.8 w/v%, 노즐의 회전 속도는 5000 rpm으로 설정하였다.

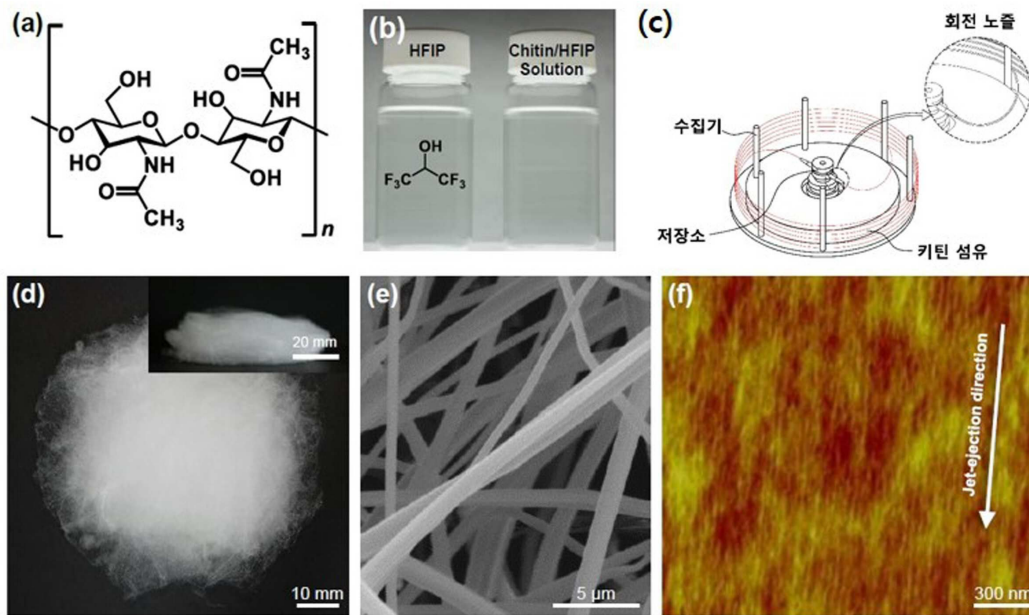
[0058] 비교예 3

[0059] 방사 용액의 농도는 0.6 w/v%, 노즐의 회전 속도는 3000 rpm으로 설정한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 키틴 섬유를 제조하였다. 환언하면, 키틴 분말(오징어를 이용하여 통상적인 프로토콜에 따라 추출) 및 1,1,1,3,3,3-헥사 플루오로 -2-프로판올(HFIP, Halocarbon) 용매가 사용되었다. 원심방사(CJS) 공정을 위한 키틴/HFIP 용액을 실온에서 교반하면서 고속 블렌더(IKA, IKA ULTRA-TURRAX® T 25 디지털)를 사용하여 균질화하여 5분 동안 10000 rpm으로 회전시켰다. 이 방사성 용액을 원심방사 장치의 저장소에 넣고 방사하여 키틴 섬유를 제조하였다. 방사 용액의 농도는 0.6 w/v%, 노즐의 회전 속도는 3000 rpm으로 설정하였다.

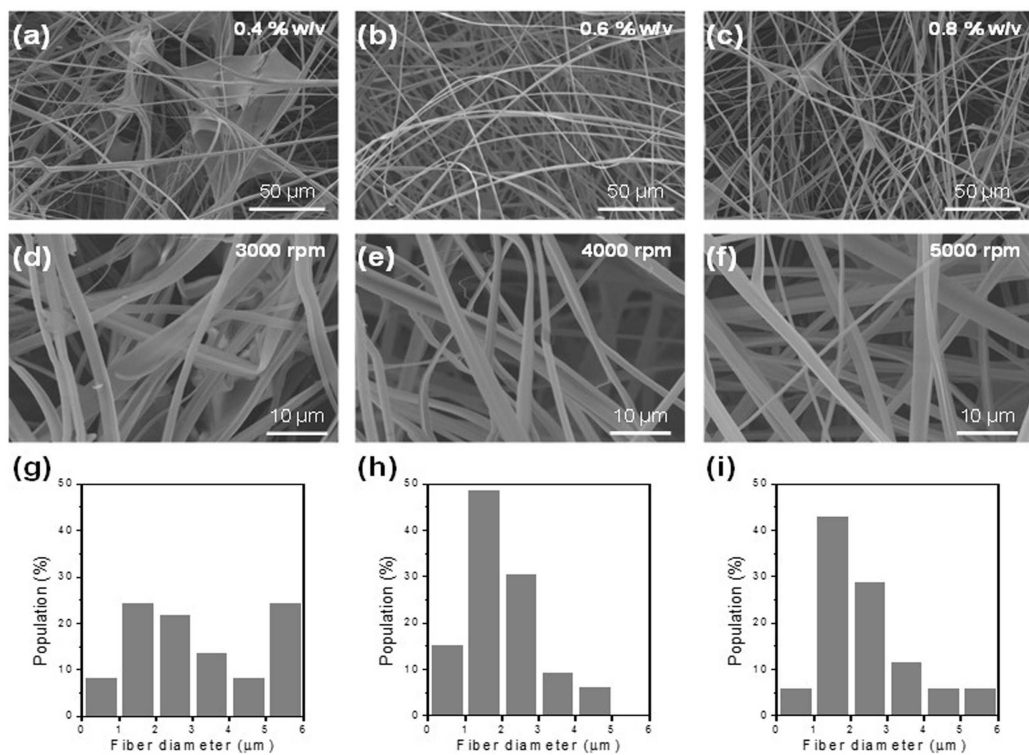
- [0061] 비교예 4
- [0062] 방사 원액의 농도는 0.6 w/v%, 노즐의 회전 속도는 4000 rpm으로 설정한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 키틴 섬유를 제조하였다. 환언하면, 키틴 분말(오징어를 이용하여 통상적인 프로토콜에 따라 추출) 및 1,1,1,3,3,3-헥사 플루오로-2-프로판올(HFIP, Halocarbon) 용매가 사용되었다. 원심방사(CJS) 공정을 위한 키틴/HFIP 용액을 실온에서 교반하면서 고속 블렌더(IKA, IKA ULTRA-TURRAX® T 25 디지털)를 사용하여 균질화하여 5분 동안 10000 rpm으로 회전시켰다. 이 방사성 용액을 원심방사 장치의 저장소에 넣고 방사하여 키틴 섬유를 제조하였다. 방사 원액의 농도는 0.6 w/v%, 노즐의 회전 속도는 4000 rpm으로 설정하였다.
- [0064] 비교예 5
- [0065] 키틴 섬유를 폴리올레핀(Celgard®2400)으로 대체한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 원형 매트 제조하였다. 환언하면, 상기 섬유를 막대형 수집기에서 모으고 200 MPa에서 ICP (isostatic cold pressure, 냉간등방압성형기, ILSHIN Autoclave, ISA-WIP-45-75-150-AL)로 눌러서 원형 매트를 제조하였다.
- [0067] 비교예 6
- [0068] 키틴 섬유를 유리섬유(Glass Fiber, GF, Whatman®)로 대체한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 원형 매트를 제조하였다. 환언하면, 상기 섬유를 막대형 수집기에서 모으고 200 MPa에서 ICP (isostatic cold pressure, 냉간등방압성형기, ILSHIN Autoclave, ISA-WIP-45-75-150-AL)로 눌러서 원형 매트를 제조하였다
- [0070] 방사 원액의 농도 및 노즐의 회전 속도에 따른 키틴 섬유의 형태 관측
- [0072] 주사 전자 현미경(SEM, Hitach High-Technologies, S-4800)을 사용하여 3kV의 가속 전압에서 키틴 섬유의 표면을 기록하였다.
- [0073] 도 2 (a) ~ (c)로부터 알 수 있는 바와 같이, 방사 원액의 농도가 각각 0.4 w/v%, 0.8w/v%인 경우 불규칙한 리본처럼 보이는 것과 대조적으로, 방사 원액의 농도가 0.6w/v%인 경우 균일하고 매끄러운 것으로 나타났다.
- [0074] 도 2 (d) ~ (f)로부터 알 수 있는 바와 같이, 노즐의 회전 속도가 각각 3000rpm, 4000rpm인 경우 불규칙한 리본처럼 보이는 것과 대조적으로, 노즐의 회전 속도가 5000w/v%인 경우 균일하고 매끄러운 것으로 나타났다.
- [0076] 방사 원액의 농도 및 노즐의 회전 속도에 따른 키틴 섬유의 직경 관측
- [0077] 도 3 (g) ~ (i)로부터 알 수 있는 바와 같이, 노즐의 회전 속도가 3000rpm인 경우를 제외하고 노즐의 회전 속도가 각각 4000rpm, 5000rpm인 경우 정규분포를 나타내었고 평균 직경은 2 μm로 나타났으며 4000rpm을 제외하고 노즐의 회전 속도가 각각 3000rpm, 5000rpm인 경우 500nm 이상 내지 10 μm 이하의 직경 분포를 가지는 키틴 섬유를 발견할 수 있었다.
- [0079] 방사 원액의 성분에 따른 전해질 흡수 능력 평가
- [0080] dimethoxyethane (DME)에 용해된 1M의 bis(trifluoromethane)sulphonamide 리튬 염(LiTFSI) 전해질을 이용하여 전해질 흡수 시험을 수행하였다.
- [0081] 도 6 (a) ~ (c)로부터 알 수 있는 바와 같이, 키틴 섬유 매트는 Celgerd (도 6(a), 비교예 5), GF 매트(도 6(b), 비교예 6)와 비교하여 시간 변화에 따라 수직 및 수평 방향 모두에서 월등히 우수한 전해질 흡수 성능을 나타냈다.
- [0083] 이상에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술분야의 숙련된 당업자라면 하기의 특허청구범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

도면

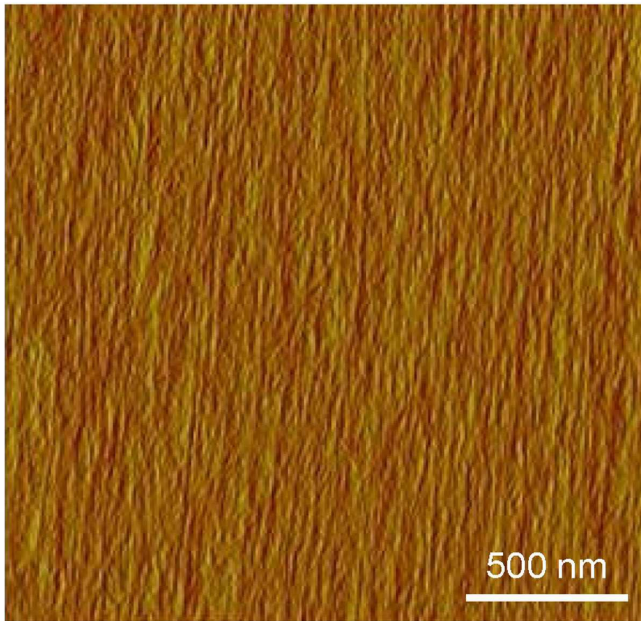
도면1



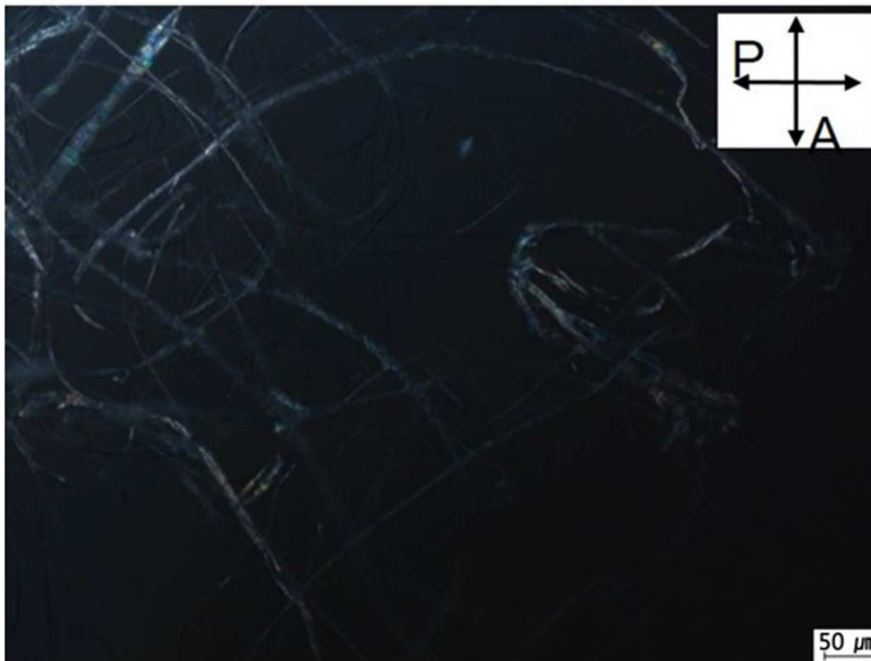
도면2



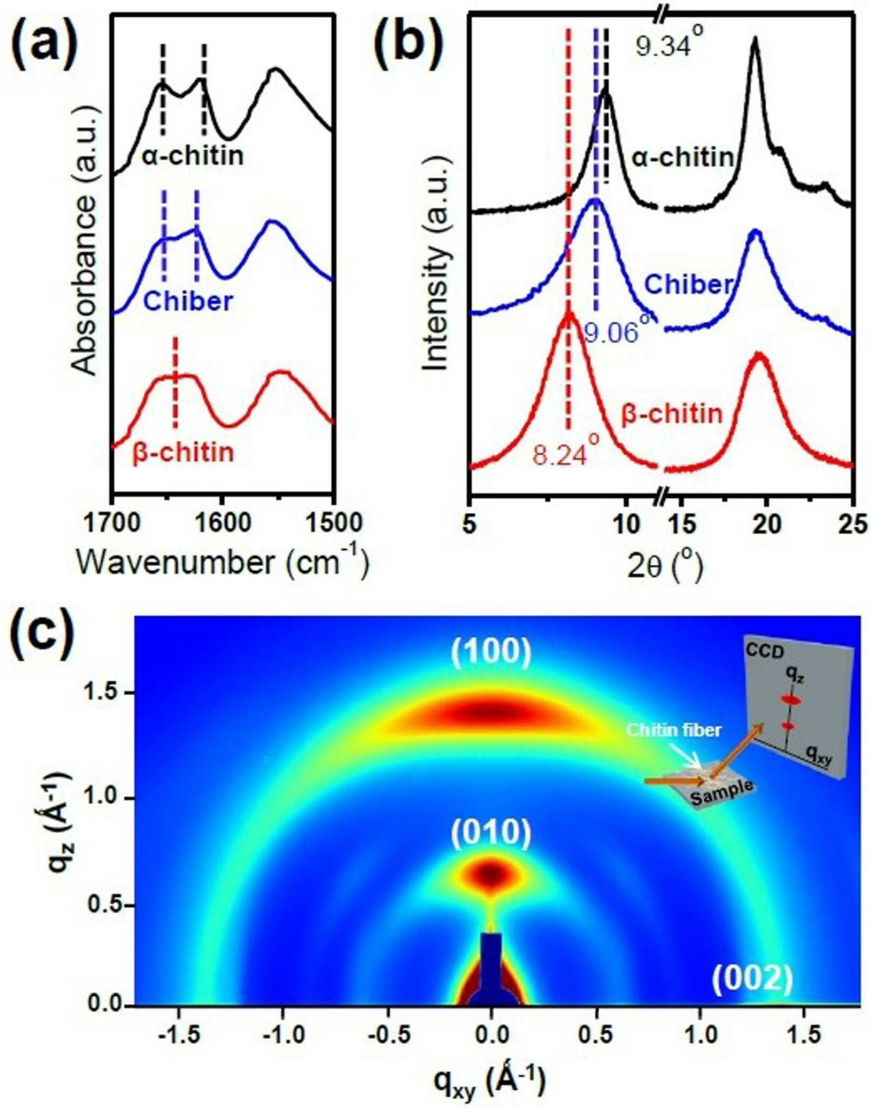
도면3



도면4



도면5



도면6

