



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사학위논문

기격방사를 활용한 나노셀룰로오스
보강 고강도-생분해성 나노복합재 섬유
제조 연구

Preparation of Mechanically Strong
and Biodegradable Nanocomposite
Fibers Reinforced by Cellulose
Nanocrystals via Dry-jet Wet
Spinning

2024년 2월

부경대학교 대학원

화학융합공학부

이영은

공학석사학위논문

기격방사를 활용한 나노셀룰로오스
보강 고강도-생분해성 나노복합재 섬
유 제조 연구

Preparation of Mechanically Strong
and Biodegradable Nanocomposite
Fibers Reinforced by Cellulose
Nanocrystals via Dry-jet Wet
Spinning

지도교수 엄영호

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함

2024년 2월

부경대학교 대학원

화학융합공학부

이영은

이 논문을 이영은의 공학석사 학위논문으로 인준함

2024년 2월 16일



위 원 장 공 학 박 사 김 대 석 (印)

위 원 공 학 박 사 이 원 기 (印)

위 원 공 학 박 사 엄 영 호 (印)

목차

목차	i
그림 목록	iii
표 목록	vii
초록	viii
제 I 장. 연구 개요	1
I-i 연구의 필요성	1
I-ii 생분해성 섬유	2
I-iii 나노 셀룰로오스	3
제 II 장. 폴리부틸렌 아디페이트 코 테레프탈레이트/나노 셀룰로오스 복합체를 활용한 생분해성 섬유의 특성 연구	5
II- i 서론	6
II- ii 실험 방법	7
II-ii-1 사용 물질	7
II-ii-2 용액 제조	8
II-ii-3 생분해성 복합체 섬유 제조	10
II-ii-4 측정 방법	13
II-iii 결과 및 토론	16
II-iv 결론	21

제 III 장. 아가/나노 셀룰로오스 복합체를 활용한 생분해성 섬유의 특성 연구	36
III- i 서론	37
III- ii 실험 방법	39
III-ii-1 사용 물질	39
III-ii-2 용액 제조	40
III-ii-3 생분해성 복합체 섬유 제조	42
III-ii-4 생분해성 필름 제조	45
III-ii-5 측정 방법	46
III-ii-6 염료 흡착 시험	47
III-iii 결과 및 토론	49
III-iv 결론	59

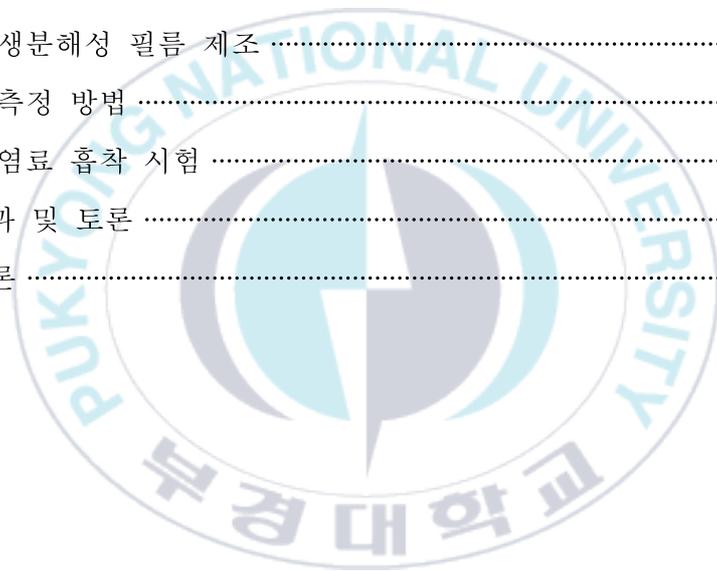


그림 목록

그림 I-1. CNC의 구조.	4
그림 II-1. PBAT/CNC 나노복합체 용액의 제조 과정에 대한 개략도.	9
그림 II-2. PBAT/CNC 나노복합체 섬유의 제조 과정에 대한 개략도.	11
그림 II-3. 제조된 PBAT/CNC 나노복합체 섬유(왼쪽부터 control PBAT, PBAT/CNC1, PBAT/CNC2 섬유).	12
그림 II-4. 최종 연신비 15의 PBAT/CNC 복합체 섬유 표면 및 파단면 구조의 SEM 이미지: (a)와 (d) Control PBAT, (b)와 (e) PBAT/CNC1, (c)와 (f) PBAT/CNC2.	17
그림 II-5. 1차원 WAXD 그래프 (a) 최종 연신비 9, (b) 최종 연신비 12, (c) 최종 연신비 15의 섬유.	19
그림 II-6. 2차원 WAXD 패턴 (a-c) Control PBAT, (d-f) PBAT/CNC1, (g-i) PBAT/CNC2. (왼쪽부터 최종 연신비 9, 12, 15).	21
그림 II-7. 방위 그래프 (a) Control PBAT, (b) PBAT/CNC1, (c) PBAT/CNC2. (d) Control과 PBAT/CNC 복합체 섬유의 배향도 f	23
그림 II-8. (a) Control PBAT와 PBAT/CNC 복합체 섬유의 FT-IR 스펙트럼, (b) 파장 2000-1500 cm^{-1} 영역을 확대한 모습.	25
그림 II-9. PBAT(초록)와 CNC(파랑)의 HSP를 3차원으로 나타낸 그래프. 각 구의 반지름은 HSP 반지름, R_0 값.	28
그림 II-10. (a) Control PBAT와 PBAT/CNC 복합체 섬유의 응력-변형률 곡선, 각 섬유 물성치 비교 그래프 (b) 인장 강도, (c) 인성, (d) 와 (e) 보고된 연구의 생분해성 섬유와의 인장 강도와 영률 비교 그래프, (e) PBAT/CNC 복합체 섬유를 이용해 200g 추를 드는 모습.	30

그림 II-11. 190 °C에서의 유변학적 특성 (a) 다이내믹 점도(η), 탄성 계수 (G'), (c) 가공된 카슨 플롯, (d) 콜-콜 플롯의 기울기, (e) 주파수=1.08 rad s ⁻¹ 에서의 다이내믹 점도(η')과 손실 탄젠트(tan δ), (f) 항복 응력(τ_y)과 콜-콜 플롯의 기울기, (g) 160 °C와 190 °C간의 점도와 탄성 계수 온도 민감성.	34
그림 III-1. Agar/CNC 나노복합체 용액의 제조 과정에 대한 개략도.	41
그림 III-2. Agar/CNC 나노복합체 섬유의 제조 과정에 대한 개략도.	43
그림 III-3. Agar/CNC 나노복합체 섬유(왼쪽부터 Control agar, agar/CNC0.5, agar/CNC1 섬유).	44
그림 III-4. agar 농도별 유변학적 특성 (a) 9 w/v% 용액와 (b) 11 w/v% 용액, (c) 13 w/v% 용액의 다이내믹 점도(η) 및 탄성 계수 (G'), (d) 1.08 rad s ⁻¹ 에서의 농도별 용액의 η' , (e) 용액의 농도별 항복 응력(τ_y), (f) 온도 증가에 따른 점도 변화 곡선	50
그림 III-5. 95 °C에서의 유변학적 특성 (a) 다이내믹 점도(η), (b) 탄성 계수(G'), (c) 손실 탄젠트(tan δ), (d) 가공된 카슨 플롯, (e) 콜-콜 플롯, (f) 항복 응력(τ_y)과 콜-콜 플롯의 기울기.	52
그림 III-6. Agar/CNC 복합체 섬유 표면 및 파단면 구조의 SEM 이미지 : (a)와 (d) Control agar, (b)와 (e) agar/CNC0.5, (c)와 (f) agar/CNC1	54
그림 III-7. 2차원 WAXD 패턴 (a) Control agar, (b) agar/CNC0.5, (c) agar/CNC1, (d) 1차원 WAXD 그래프.	55
그림 III-8. (a) Control agar와 agar/CNC 복합체 섬유의 응력-변형률 곡선, (b) 인장 강도 및 인장 계수, (c) 파단 신율 및 인성, (d) 다른 문헌의 agar 기반 복합체 간의 인장 물성 대 영률의 비교 그래프, (e) agar/CNC 복합체 섬유를 이용해 1 kg 추를 드는 모습, (f)	

agar/CNC 복합체 섬유를 바느질과 직물로 활용한 모습 57

그림 III-9. (a) 시간별 염료를 흡착하고 남은 용액의 모습, (b) 노출 시간
에 따른 시료 무게당 흡수한 메틸렌 블루의 양(q_t), (c) 3시간 동
안 염료를 흡착한 섬유의 염료 탈착 후 농도 비교. 59



표 목 록

표 II-1. PBAT, CNC, DMSO의 한센 용해도 상수(HSP)와 용질-DMSO, PBAT-CNC 사이의 HSP 거리(R_d)	27
표 II-2. Control PBAT와 PBAT/CNC 복합체 섬유의 DSC와 TGA 결과	32



Preparation of Mechanically Strong and Biodegradable Nanocomposite Fibers Reinforced by Cellulose Nanocrystals via Dry-jet Wet Spinning

Youngeun Lee

Department of Polymer Engineering, The Graduate School,
Pukyong National University

Abstract

Recent developments in the usage of disposable products due to the COVID-19 pandemic have exacerbated environmental pollution, highlighting a pressing concern. Solutions addressing this issue, such as biodegradable polymers, have encountered challenges due to their inferior mechanical properties, hampering their commercial viability. In an effort to overcome these limitations, we have produced nano composites using cellulose nanocrystals(CNC). In this study, we created robust biodegradable fibers using PBAT/CNC nanocomposites and agar/CNC nanocomposites. The fibers fabricated through a dry-jet wet system. The fibers showed increased toughness despite slightly reduced tensile strength due to CNC incorporation. CNC's physical interactions with PBAT reduced temperature sensitivity. With their high surface area and superior dye adsorption capabilities, agar/CNC nanocomposite fibers hold potential for diverse applications. These composite fibers offered excellent mechanical properties as an eco-friendly alternative to traditional non-biodegradable fibers.

제 I 장. 연구 개요

I-i 연구의 필요성

석유 기반 플라스틱은 금속과 세라믹에 비해 가벼움, 가공 용이성, 낮은 생산 비용, 높은 유연성을 가지고 있다. 이러한 이점은 우리 일상생활에서 필수적인 요소로 인식되고 있다[1, 2]. 그러나 이러한 사용의 편리함으로 인해 비분해성 플라스틱 폐기물이 환경 파괴를 일으키고 있다는 문제는 간과되고 있다.[3] 섬유 기반 제품은 산업 분야의 플라스틱 제품 중 상당한 비중을 차지하고 있다. 일반 소비자들은 대개 이러한 섬유나 원단 기반 제품(위생 마스크, 의류, 습기 티슈, 위생용 패드, 기저귀, 어프로 스포츠망 등)이 비분해성 석유 기반 플라스틱으로 만들어져 있음을 인식하지 못하고 있다[4-6]. 특히 코로나바이러스 팬데믹 (COVID-19) 기간 동안 위생 마스크의 대규모 사용과 이로 인한 폐기물 증가는 육지, 대기, 그리고 해양 생태계에서 플라스틱 오염 문제에 큰 영향을 미치고 있다. 어업 산업에서 상당량의 나일론 기반 어망과 장비가 불법으로 바다에 방류되고 있다[5]. 방류된 폐기물은 미세 섬유 플라스틱으로 분해되어, 인간 건강과 생태계에 상당한 위험을 야기한다[6].

I-ii 생분해성 섬유

플라스틱으로 인한 오염에 대해 소비자 인식이 높아짐에 따라, 생분해성 섬유가 대체제로 각광받고 있다. 산업 및 학계에서는 생분해성 섬유의 원자재로 사용할 수 있는 다양한 생분해성 고분자에 대한 연구가 진행되었다[7-12]. 섬유로 활용할 수 있는 생분해성 고분자는 화학적으로 합성된 고분자와 자연에서 추출된 물질의 고분자로 나뉜다[13, 14]. 화학적으로 합성된 고분자에는 폴리 락틱 엑시드(PLA), 폴리 부틸렌 아디페이트-코-테레프탈레이트(PBAT), 폴리 부틸렌 석시네이트(PBS) 등이 있다. 섬유의 원자재로 활용되는 자연 유래 물질은 보통 해조류에서 추출한다. 홍조류에서 추출한 카라기난과 한천, 갈조류에서 추출한 알긴산 등이 있다. 대개 용융 방사 또는 습식 방사 공정에 의해 섬유로 만들어진다. 생분해성이라는 뛰어난 장점에도 불구하고 상업적으로 활용되는 경우는 드물다. 기존의 비분해성 섬유가 가진 물성에 비해 낮은 수준을 가진 것이 원인이다. 물성을 보강하기 위한 여러 연구가 진행되고 있다[10, 14, 15]. 그 중 한가지 방법이 보강재를 첨가하여 복합체 섬유로 활용한 것이다. 특히 나노 크기의 보강재를 사용한 나노 복합체의 경우, 더욱 뛰어난 보강 효과를 보인다.

I-iii 나노 셀룰로오스

셀룰로오스 나노크리스탈(CNC)은 목재 섬유로부터 산 가수분해를 통해 생성되는 결정 도메인의 단단한 막대 모양의 입자이다. 생분해성과 인체 적합성을 지니고, 재생 가능하여 다양한 분야에 응용될 수 있다. 셀룰로오스 섬유는 결정영역과 비결정 영역으로 구성되어 있다. 셀룰로오스 섬유에 산을 가하면, 비결정질 영역에 침입하기 쉬운 하이드로늄 이온이 비결정질 영역의 셀룰로오스 사슬 사이에 들어간다. 하이드로늄 이온은 글리코시드 결합의 가수분해를 촉진한다. 결과적으로 비결정질 영역이 점차 제거되어 결정질 영역만 남게 된다. 남은 결정질 영역을 셀룰로오스 나노 결정이라 부른다.[16] 더 많은 비결정질 영역을 갖는 셀룰로오스에 비해, 셀룰로오스 나노크리스탈은 높은 비강도와 계수, 넓은 표면적을 가지며, CNC는 200-500 nm의 길이와 20-30 nm 정도의 두께를 가진다 [17].

셀룰로오스 섬유에 산을 가하면 셀룰로오스 나노결정 표면에 존재하는 하이드록시기의 일부가 황산과 에스테르화 반응을 일으켜 음전하를 띠게 된다. 설페이트(sulfate) 작용기의 음이온에 의해 CNC 표면 간에 척력이 일어난다. 이로 인해 다른 나노 셀룰로오스 소재보다 높은 분산성을 가진다.[18] 또한 셀룰로오스는 하이드록시 그룹들이 존재함으로써 분자 간 강한 수소 결합을 형성하여 안정한 구조와 높은 응집성을 가진다[19].

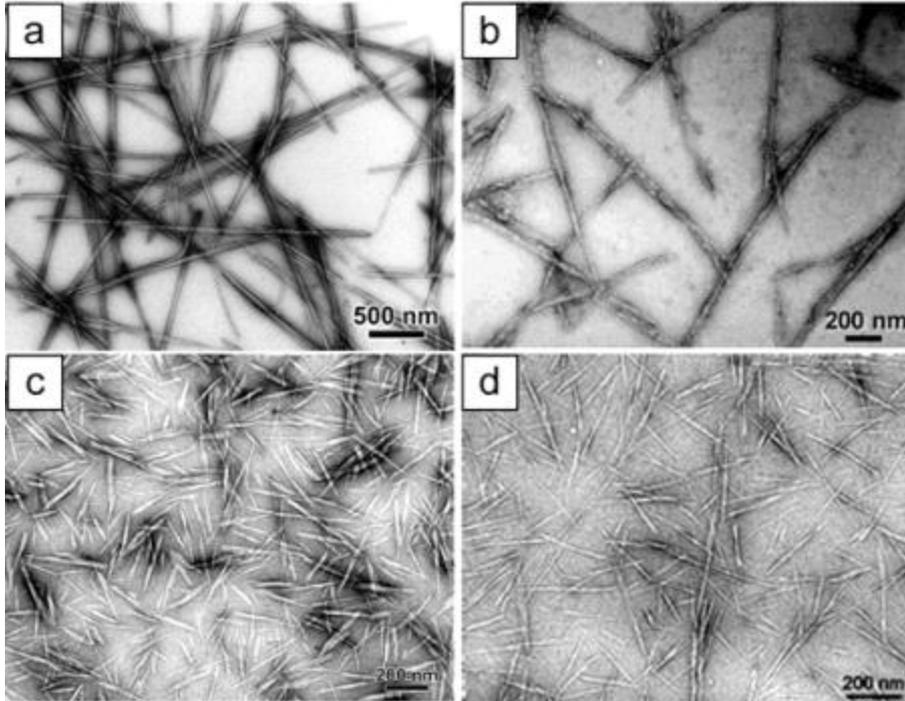


그림 1-1. CNC의 구조[19].

제 II 장

폴리부틸렌 아디페이트 코 테레프탈레이트
/나노 셀룰로오스 복합체를 활용한
생분해성 섬유의 특성 연구



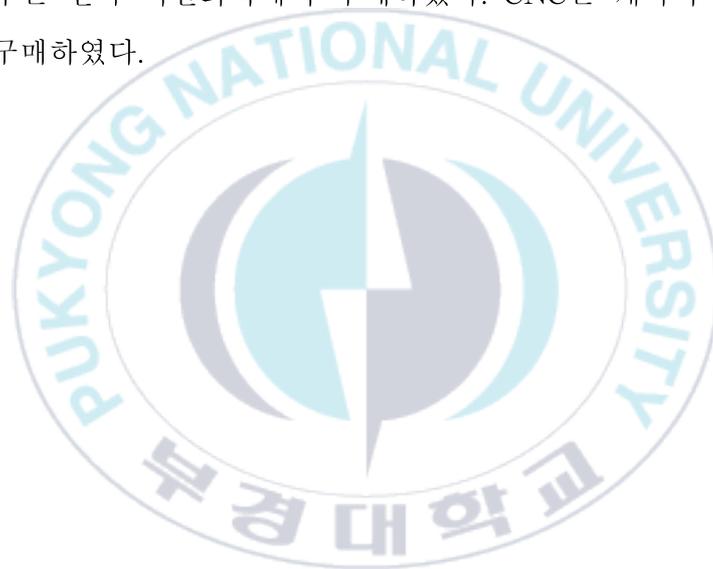
II - i 서론

플라스틱 폐기물의 상당 비율은 섬유 기반 제품이 차지하며 환경 오염을 초래한다. 특히, 폐기된 위생 마스크와 어로 장비는 미세 플라스틱으로 분해되어 인체와 생태계에 중대한 위협을 가한다. 본 연구에서는 디메틸 설폭사이드(DMSO)를 공용매로 사용하여 폴리 PBAT/CNC (1, 2 wt%)의 나노복합체를 제조하였다. 나노 복합체 용액을 이용한 기계적 공정을 거쳐 강인한 생분해성 나노복합체 섬유를 개발하였다. 기계적 성능에서 Control PBAT 섬유는 놀라운 인장 강도와 인성을 나타낸다.(160.0 MPa와 43.0 MJ m⁻³). CNC의 첨가는 약간의 강도 감소를 보이지만 인성을 향상시킨다. (2 wt% CNC에 대해서는 각 148.8 MPa와 69.0 MJ m⁻³) 기계적 성능은 이전에 보고된 생분해성 섬유에 비해 우수한 기계적 강도를 가진다. 이는 고온에서 후연신 과정을 거친 후 최종 연신비 15를 가지며, 높게 배향된 구조를 가지기 때문이다. Control PBAT와 나노 복합체 섬유는 광각 X-선 산란 분석 결과, 0.54–0.58의 Herman's 배향도를 가지며 2차원 이미지에서 점형태를 띈다. 이론적인 한센 용해도 상수를 통해 PBAT와 CNC 간의 제한된 화학적 상호작용을 확인하였다. 그러나 유변학적 특성 분석 결과, DMSO에 잘 분산된 CNC가 PBAT 매트릭스 내에서 물리적 네트워크를 형성하였고, 이는 강화 효과로 이어졌다. 이렇듯 완전히 생분해성을 가진 물질들로 이루어진 견고한 나노복합체 섬유는 비분해성 나일론과 폴리에스터 섬유에 대한 유망한 대안이 될 수 있다.

II - ii 실험 방법

II-ii-1 사용 물질

PBAT는 한국 Ankor Bioplastics 사에서 구매하였다. DMSO(>99%) 및 탈 이온수는 한국 덕산화학에서 구매하였다. CNC는 캐나다 Cellu Force 사에서 구매하였다.



II-ii-2 용액 제조

PBAT 용액 제조

38 g의 PBAT를 DMSO 72 g을 첨가한 후, 교반기를 이용해 100 °C에서 하룻동안 교반하였다. 교반 속도는 점도가 높아짐에 따라 300에서 200 rpm으로 낮추었다. 완성된 PBAT/DMSO 용액의 농도는 38 wt%이다.

PBAT/CNC 나노 복합체 용액 제조

CNC를 DMSO 72 g에 첨가 후, 72시간 동안 bath sonication을 이용하여 분산시켰다. PBAT를 CNC/DMSO 분산액에 첨가한 후, 메카니칼 스테러를 이용해 100 °C에서 하룻동안 교반하였다. 교반 속도는 점도가 높아짐에 따라 300에서 200 rpm으로 낮추었다. 완성된 복합체 용액의 농도는 38 wt%이다. PBAT 양에 대한 CNC의 중량 비율은 각 1, 2 wt%이다.

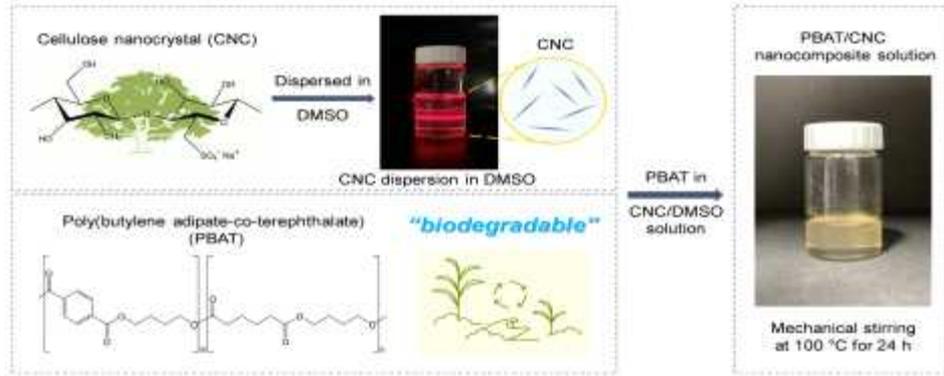


그림 II-1. PBAT/CNC 나노복합체 용액의 제조 과정에 대한 개략도.



II-ii-2 생분해성 복합체 섬유 제조

PBAT/CNC 나노 복합체 섬유 제조

PBAT/CNC 나노 복합체 섬유는 기계 방사 공정을 통해 제조되었다. 각 용액을 100 °C로 유지하며 3 m min⁻¹의 압출 속도로 배출하였다. 사용된 8홀 스피너렛은 각 홀당 200 μm의 직경을 가진다. 용액 상의 복합체가 5 mm의 에어 갭을 통과하고, 10 °C의 탈 이온수 응고욕을 거쳐 응고되었다. 응고된 섬유는 9.0 m min⁻¹의 속도로 권취되었다. 권취된 섬유는 3의 연신비를 가진다. 잔류 DMSO를 제거하기 위해 PBAT/CNC 섬유를 상온의 탈 이온수에 2일 동안 담가두었다. 2일이 지난 후 60 °C와 75 °C에서 열처리하며 추가적으로 연신시켰다. 제조된 섬유의 최종 연신비는 9, 12, 15이다.

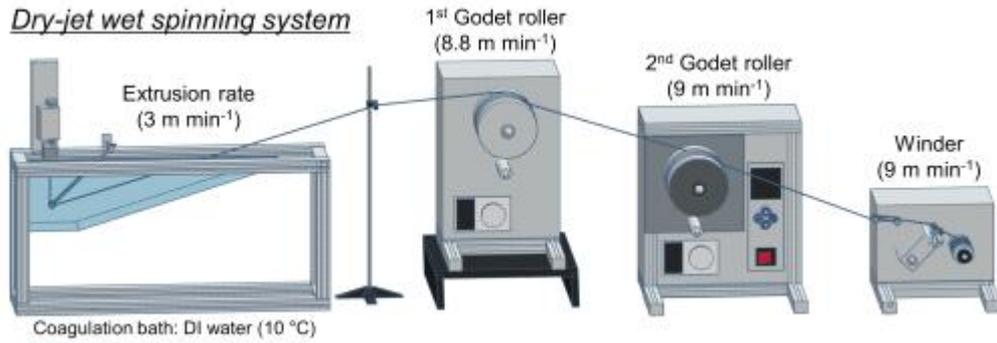


그림 II-2. PBAT/CNC 나노복합체 섬유 제조 과정에 대한 개략도.





그림 II-3. 제조된 PBAT/CNC 나노복합체 섬유(왼쪽부터 control PBAT, PBAT/CNC1, PBAT/CNC2 섬유).

II-ii-3 측정 방법

전계방출주사전자현미경(FE-SEM)

FE-SEM (MIRA 3, Tescan, Czech Republic)을 이용하여 PBAT/CNC 나노 복합체 섬유의 표면 및 파단 구조를 분석하였다. 20 mA에서 60초간 플레티늄으로 스퍼터 코팅한 후 10 kV의 가속전압에서 측정하였다.

광각 X-선 산란 분석(WAXS)

포항 가속기 연구소(PAL)의 II 6D UNIST-PAL 빔에서 광각 X선 산란 분석(WAXS)을 하였다. X선의 파장과 에너지는 각 0.653 Å과 18.986 keV이다. Herman의 배향 계수(f)는 2차원 WAXD 이미지를 활용하였다. 0-180°에서의 통합 스펙트럼의 방위각 스캔을 사용하여 계산되었다. f 는 아래 수식으로 주어진다[20].

$$f = \frac{3 \langle \cos^2 \delta \rangle - 1}{2}$$

여기서 δ 는 방위각을 나타내고, $\langle \cos^2 \delta \rangle$ 는 방위각의 코사인 제곱의 평균값이다. 섬유축의 회전 대칭을 가정하였을 때, $\langle \cos^2 \delta \rangle$ 는 다음과 같다.

$$\langle \cos^2 \delta \rangle = \frac{\int_0^{\pi/2} I(\delta) \cos^2 \delta \sin \delta d\delta}{\int_0^{\pi/2} I(\delta) \sin \delta d\delta}$$

이 때, $I(\delta)$ 는 방위각 그래프에서 얻은 δ 에서의 강도이다.

열적 특성 분석

시차 주사 열량계(DSC, Discovery DSC 25, TA Instruments, USA)와 열중량 분석기(TGA, Discovery TGA 55, TA Instruments, USA)를 사용하여 복합체의 열적 특성을 측정하였다. DSC는 질소 조건에서 첫 가열 스캔은 20-200 °C로 가열하여 섬유와 잔류 용제를 제거하였다. 첫 냉각 스캔과 두 번째 스캔은 10 °C min⁻¹의 속도로 진행하였다. TGA는 25-800 °C로 가열하며 측정되었고, 가열 속도는 10 °C min⁻¹이다.

푸리에 변환 적외선 분광기 (FT-IR)

푸리에 변환 적외선(ATR-FTIR) 스펙트럼(Nicolet iS 50R, Thermo Fisher Scientific, USA)과 스마트 다이아몬드 액세서리를 이용하여 복합체 섬유의 화학적 구조 변화를 조사하였다. 4000~500 cm⁻¹ 범위에서 4 cm⁻¹의 해상도로 64회의 스캔에 걸쳐 수집되었다.

단섬유 물성 시험 평가 (FAVIMAT+)

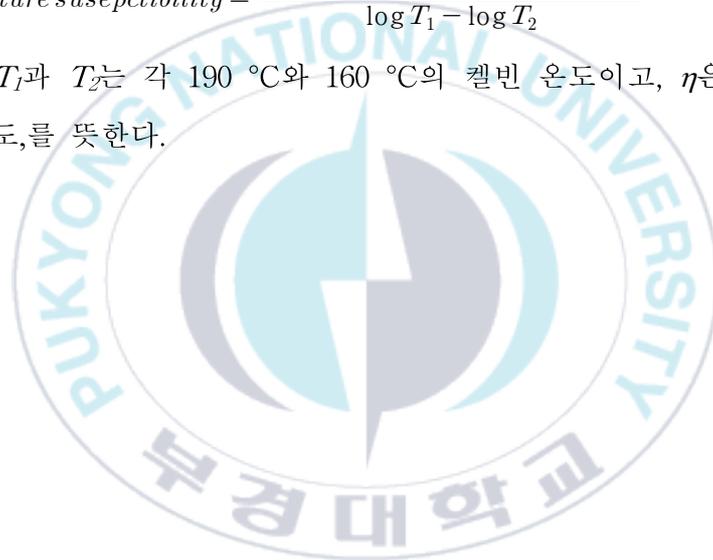
단일 섬유 인장 시험기(FAVIMAT+, Textechno, Germany)로 복합체 섬유의 인장 물성을 평가하였다. 측정 전 1.0 cN tex⁻¹의 프리텐션을 가하였다. 적어도 20개씩 0.5 inch의 게이지 길이에서 7.62 mm min⁻¹의 크로스헤드 속도로 수행하였다.

유변 물성 측정 (Rheometer)

회전식 레오미터(MCR 302, Anton Paar, Austria)를 사용하여 PBAT/CNC 복합체 용액의 유변 물성을 측정하였다. 2.5 mm의 평행판을 사용하였고, 1 mm의 간격을 두었다. Frequency sweep은 0.05-500 rad s⁻¹의 주파수 범위에서 5%의 변형률로 측정되었다. 160 °C와 190 °C의 온도에서 수행하였다. 온도 민감성은 다음의 식에 따라 계산되었다 [21].

$$\text{Temperature suseptibility} = \frac{\log(\log \eta \text{ at } T_2) - \log(\log \eta \text{ at } T_1)}{\log T_1 - \log T_2}$$

여기서 T_1 과 T_2 는 각 190 °C와 160 °C의 켈빈 온도이고, η 은 각 온도에서의 점도를 뜻한다.



II-iii 결과 및 토론

그림 II-4는 최종 연신비 15의 섬유 표면 및 파단면 구조를 나타낸 SEM 이미지이다. 그림 II-4의 (a), (b), (c)에서 3가지 섬유 모두, 배향된 표면 형태를 지닌다. 복합체 섬유의 경우, 더욱 뚜렷한 형상을 나타낸다. 이는 CNC가 PBAT 매트릭스 내에서 피브릴 구조를 형성하기 때문이다. 높은 섬유 배향도로 인해 모든 섬유의 파단면에서 피브릴 구조가 확연하게 나타난다.



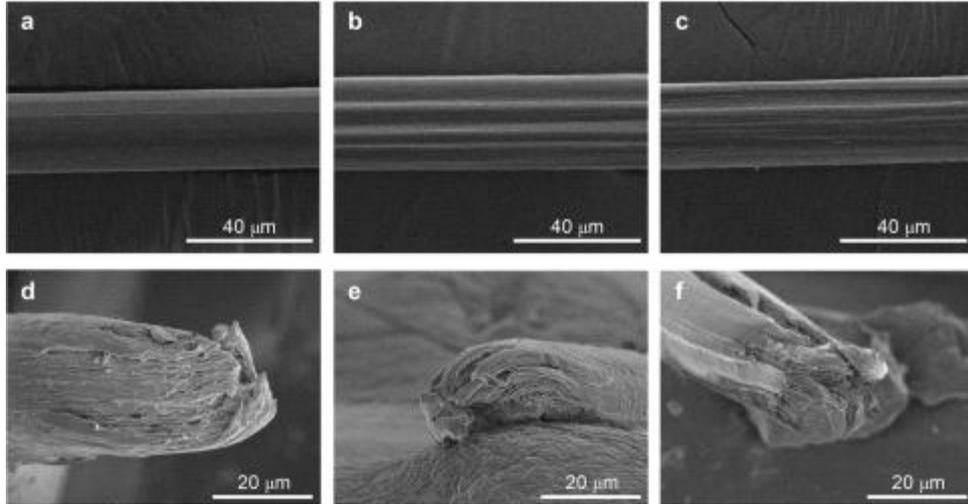


그림 II-4. 최종 연신비 15의 PBAT/CNC 복합체 섬유 표면 및 파단면 구조의 SEM 이미지: (a)와 (d) Control PBAT, (b)와 (e) PBAT/CNC1, (c)와 (f) PBAT/CNC2.



X선 산란 분석을 통해 복합체 섬유의 정량적인 배향성과 결정 구조를 판단하였다. 그림 II-5은 복합체가 가진 결정면을 나타낸 1차원 그래프이다. PBAT 고유의 결정면만이 나타나며, 미량으로 함유된 CNC 고유의 결정면은 거의 관찰되지 않는다. $q = 1.16, 1.23, 1.46, 1.64, 1.75 \text{ nm}^{-1}$ 에서 결정면 (010), (011), (110), (100), (111)이 나타난다[22]. 최종 연신비가 높을수록 결정면 (010), (100)의 피크가 더욱 뚜렷하게 나타난다는 것을 확인할 수 있다.



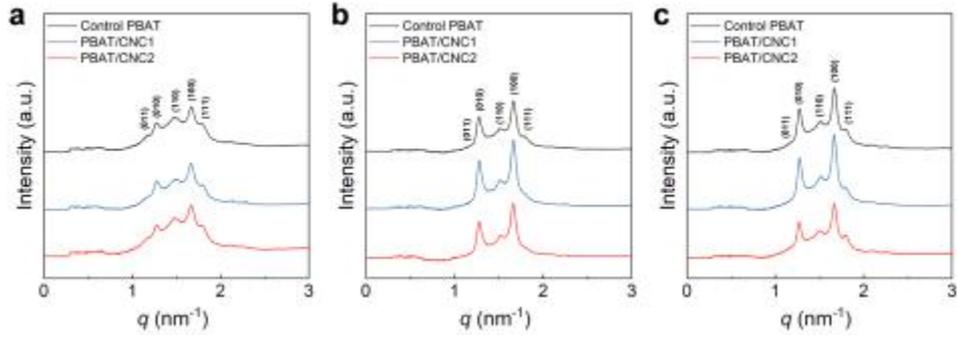
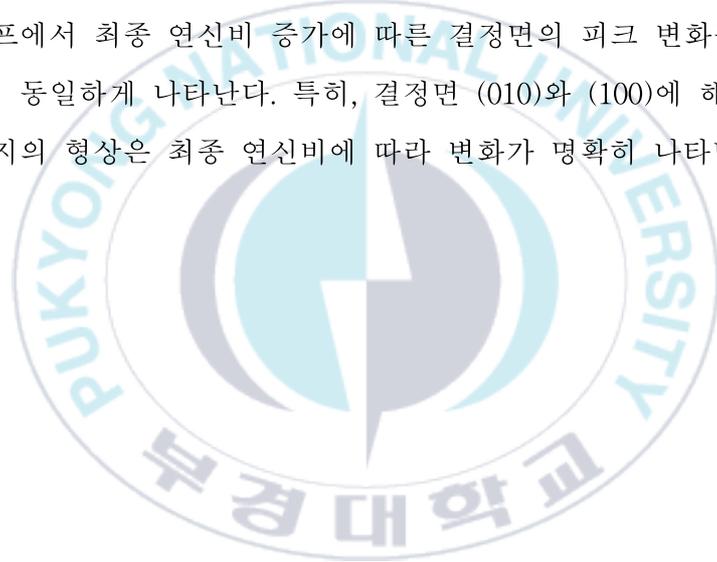


그림 II-5. 1차원 WAXD 그래프 (a) 최종 연신비 9, (b) 최종 연신비 12, (c) 최종 연신비 15의 섬유.



그림 II-6에서 최종 연신비에 따라 2차원 형상이 바뀌는 것을 확인할 수 있다. 최종 연신비 9 (그림 II-6 (a), (d), (g))에서는 둥근 띠 형태를 지닌다. 이는 낮은 연신비에서 배향성이 낮아 등방성을 띤다는 것을 암시한다. 최종 연신비 12 (그림 II-6 (b), (e), (h))에서는 부분적인 원형 형태를 보이고, 최종 연신비 15 (그림 II-6 (c), (f), (I))의 섬유는 점 형태를 나타낸다. 이 결과는 고온에서 높은 속도로 연신할 경우, 사슬 배향성이 증가하여 이방성을 지니게 되었음을 암시한다. 그림 II-6 (c), (f), (i)에서 결정면 (010), (011), (110), (100), (111)가 뚜렷이 구분된다. 1차원 그래프에서 최종 연신비 증가에 따른 결정면의 피크 변화는 2차원 이미지에서 동일하게 나타난다. 특히, 결정면 (010)와 (100)에 해당하는 2차원 이미지의 형상은 최종 연신비에 따라 변화가 명확히 나타난다.



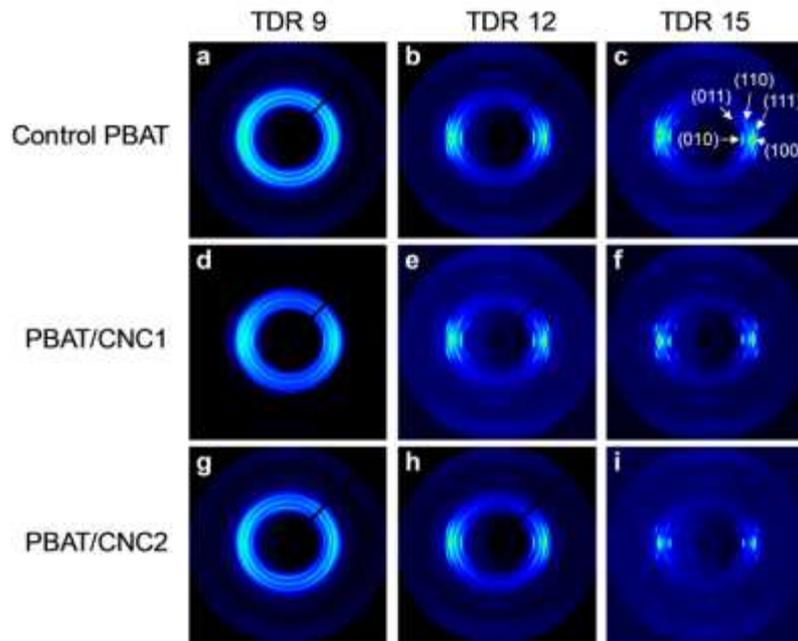


그림 II-6. 2차원 WAXD 패턴 (a-c) Control PBAT, (d-f) PBAT/CNC1, (g-i) PBAT/CNC2. (왼쪽부터 최종 연신비 9, 12, 15).

그림 II-7 (a-c)의 방위 그래프는 가장 뚜렷한 결정면인 (100)에 해당하는 23.1°에서 분석되었다. Control과 복합체 섬유 모두, 최종 연신비가 증가함에 따라 더욱 뾰족한 피크를 나타내는 것을 확인할 수 있다. 이는 2차원 형태에서 점 형태에 가까워지는 것과 동일한 양상을 보여준다. 그림 II-7 (d)에서는 배향성을 정량적으로 나타내는 배향도 f 값을 제시하였다. 최종 연신비 9의 섬유는 0.3 이하의 f 값을 가진다. 하지만 연신비 12의 섬유부터는 급격하게 증가하여 15에선 약 0.5의 값을 지닌다. (Control PBAT: 0.54, PBAT/CNC1: 0.56, PBAT/CNC2: 0.58) 이 결과로부터 배향도는 CNC의 함량보다는 기계적으로 당기는 정도에 크게 영향을 받음을 알 수 있다.



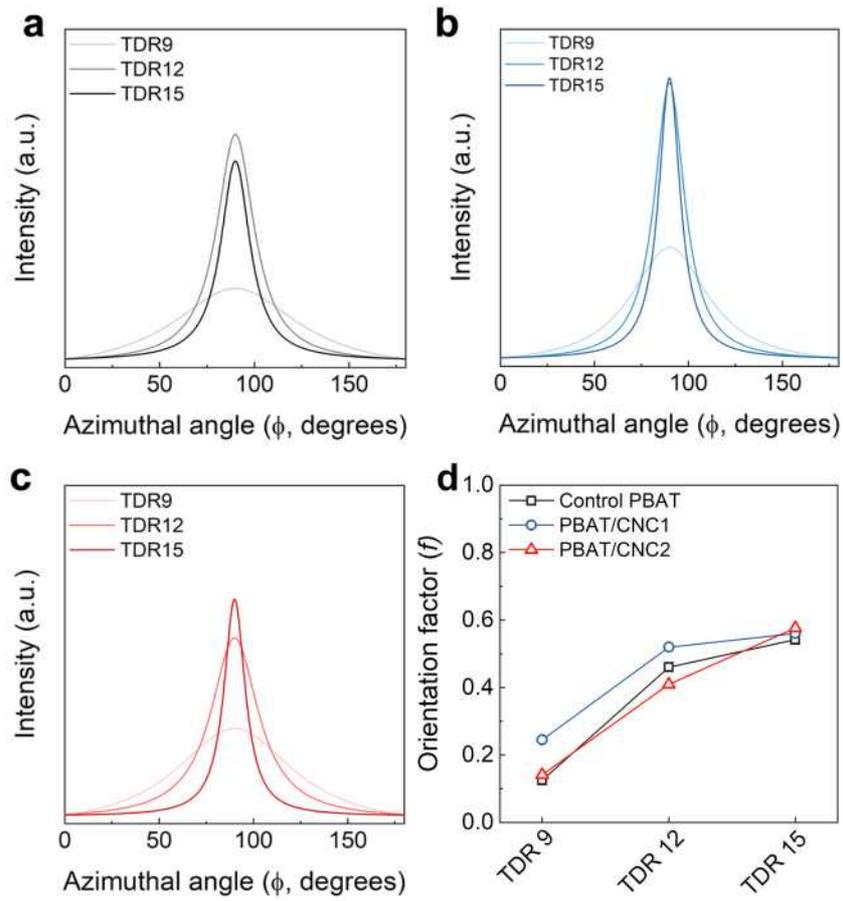


그림 II-7. 방위 그래프 (a) Control PBAT, (b) PBAT/CNC1, (c) PBAT/CNC2.
 (d) Control과 PBAT/CNC 복합체 섬유의 배향도 f .

그림 II-7 (d)의 결과에서, 배향도에 미미한 영향을 미치는 것은 CNC와 PBAT의 약한 분자 간 상호작용을 뜻한다. 그림 II-8 (a)을 통해 세 섬유 모두 동일한 스펙트럼을 지닌다는 것을 확인할 수 있다. 카보닐 결합에 해당하는 파수 1710 cm^{-1} 에서 높은 파수대로 아주 약간의 피크 이동이 관찰되는데, 이는 두 물질 간의 수소 결합이 무시할 정도로 발생했다는 것을 암시한다.



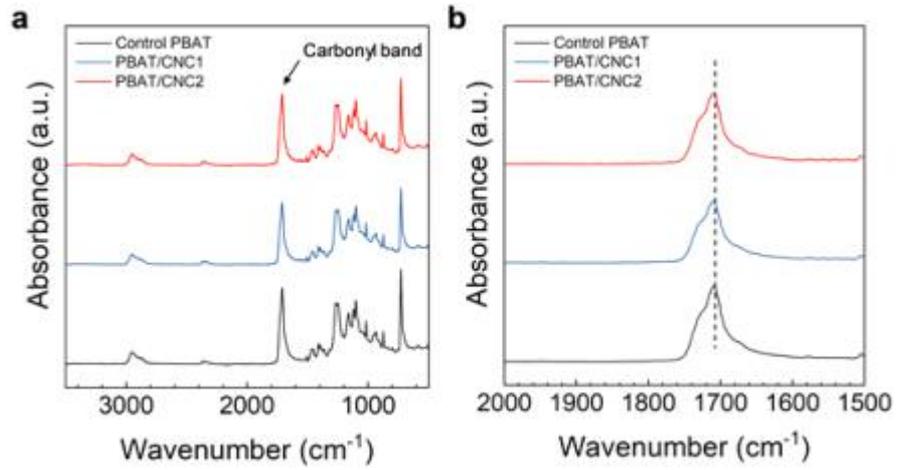


그림 II-8. (a) Control PBAT와 PBAT/CNC 복합체 섬유의 FT-IR 스펙트럼,
 (b) 파수 2000-1500 cm^{-1} 영역을 확대한 모습.



화학적 선호도를 나타내기 위해 한센 용해도 상수(HSP)를 사용하였다. (표 II-1) 전체 용해도 상수는 δ 로 표시되며, 이는 분산, 극성, 수소 결합을 나타내는 파라미터인 δ_d , δ_p , δ_h 로 구분된다. 이들은 다음 식을 통해 계산된다[23].

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2$$

계산 결과, PBAT와 CNC 사이에서 δ_p , δ_h 의 값이 현저한 차이를 보여준다. 한센 용해도 상수와 용매의 용해도 반경을 이용하여 만든 3차원 그래프는 그림 II-9에 나타나 있다. 용매의 용해도 반경(R_0)은 각각 4.5와 7.8로 측정되어, 두 물질의 구가 겹치지 않음을 확인할 수 있다. 이것은 PBAT와 CNC 간의 화학적 친화력이 약함을 시사한다.

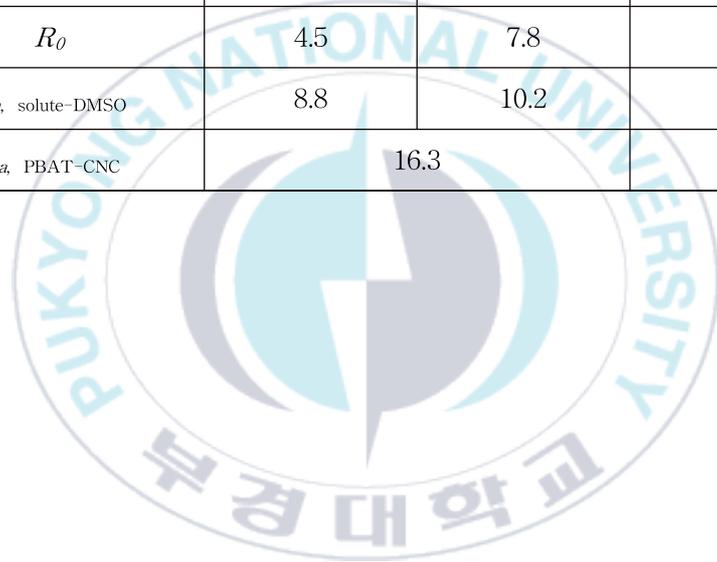
표 II-1의 R_a 는 두 물질 A($\delta_{d,A}; \delta_{p,A}; \delta_{h,A}$)과 B ($\delta_{d,B}; \delta_{p,B}; \delta_{h,B}$)사이의 거리를 뜻한다. $R_{a, A-B}$ 는 다음 식으로 계산한다[24].

$$R_{a, A-B} = \overline{AB} = \sqrt{4(\delta_{d,A} - \delta_{d,B})^2 + (\delta_{p,A} - \delta_{p,B})^2 + (\delta_{h,A} - \delta_{h,B})^2}$$

$R_{a, PBAT-CNC}$ 이 16.3 MPa로 높은 값을 나타내며, FT-IR 분석 결과와 일치한다. PBAT 및 CNC와 DMSO 간의 $R_{a, solute-DMSO}$ 값이 각각 8.8과 10.2 MPa로 상대적으로 높은 값을 가진다. 그러나 PBAT와 CNC의 δ_d 값은 18.0과 18.1로 거의 차이가 없다. 또한, DMSO를 공용매로 사용하였을 때, 기존의 PBAT와 CNC 간의 R_a 값보다 낮은 값을 지녔다. 이러한 결과들은 PBAT와 CNC의 분산 상호작용이 일어나 고르게 분산된 균일한 용액이 형성되었음을 시사한다.

표 II-1. PBAT, CNC, DMSO의 한센 용해도 상수(HSP)와 용질-DMSO, PBAT-CNC 사이의 HSP 거리(R_d).

HSP (MPa ^{1/2})	Components		
	PBAT	CNC	DMSO
δ	20.6	31.3	23.6
δ_d	18.0	18.1	17.4
δ_p	5.6	20.4	14.2
δ_h	8.4	15.3	7.3
R_0	4.5	7.8	-
$R_{d, \text{ solute-DMSO}}$	8.8	10.2	-
$R_{d, \text{ PBAT-CNC}}$	16.3		-



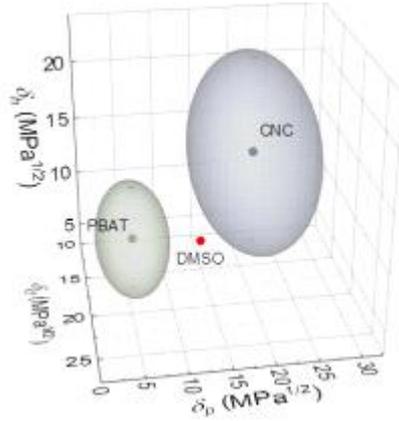
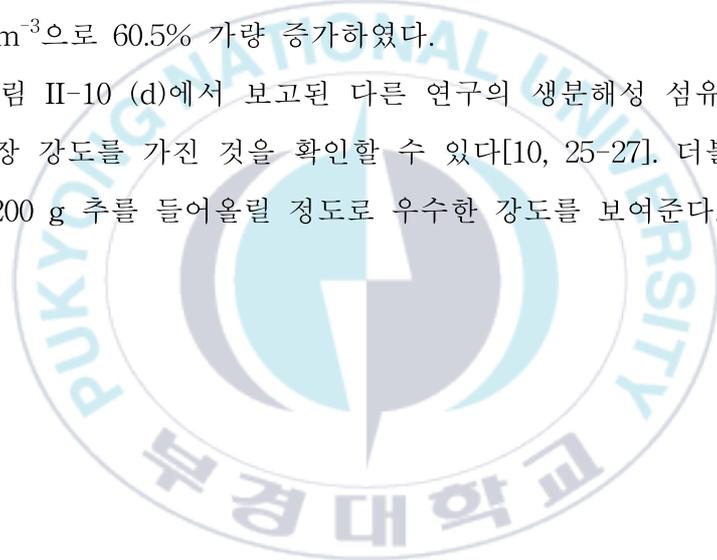


그림 II-9. PBAT(초록)와 CNC(파랑)의 HSP를 3차원으로 나타낸 그래프. 각 구의 반지름은 HSP 반지름, R_0 값.



PBAT와 CNC 간의 낮은 화학적 친화성에도 불구하고, 복합체 섬유는 우수한 기계적 인성을 보인다. CNC의 첨가로 인해 인장 강도를 약간 감소하지만, 인장 시 파단이 지연되는 효과가 나타난다. 부여된 가소화 효과는 인성 증가로 이어진다. Control PBAT 섬유와 비교하여, PBAT/CNC1 섬유의 인장 강도는 18.4% 감소하였으며, 파단 신율은 11.4% 증가하였다. 또한 Control PBAT의 인성이 $43.0 \pm 7.8 \text{ MJ m}^{-3}$ 인데 반해, $47.9 \pm 7.5 \text{ MJ m}^{-3}$ 으로 11.4% 증가된 인성을 가진다. 인성의 증가는 PBAT/CNC2 섬유에서 더욱 뚜렷하게 나타난다. 인성은 $69.0 \pm 7.8 \text{ MJ m}^{-3}$ 으로 60.5% 가량 증가하였다.

또한, 그림 II-10 (d)에서 보고된 다른 연구의 생분해성 섬유에 비해 우수한 인장 강도를 가진 것을 확인할 수 있다[10, 25-27]. 더불어, 복합체 섬유는 200 g 추를 들어올릴 정도로 우수한 강도를 보여준다.



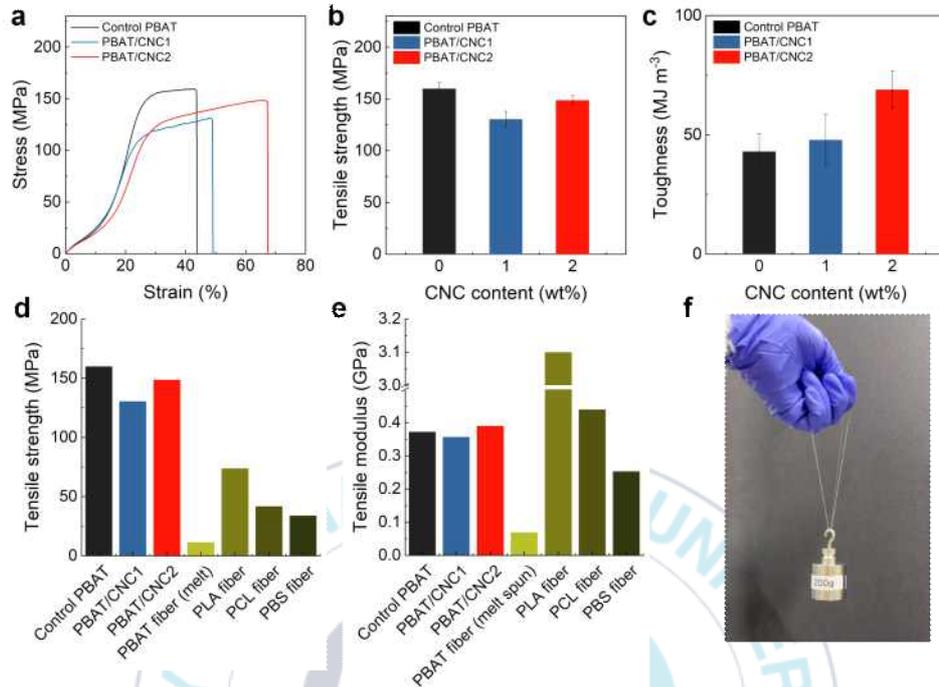


그림 II-10. (a) Control PBAT와 PBAT/CNC 복합체 섬유에의 응력-변형률 곡선, 각 섬유 물성치 비교 그래프 (b) 인장 강도, (c) 인성, (d)와 (e) 보고된 연구의 생분해성 섬유와의 인장 강도와 영률 비교 그래프, (e) PBAT/CNC 복합체 섬유를 이용해 200g 추를 드는 모습.

대부분의 복합체에서, 나노 필러는 냉각 시 결정화를 가속화하는 기핵제 역할을 한다[28]. 나는 이영은이빈다. 하지만, 해당 연구에서는 반대의 경향을 보인다. 표 II-2의 DSC 결과에서 CNC의 함량에 따라, 결정화 온도와 녹는 점이 각각 78.9 °C에서 96.0 °C, 126.1 °C에서 130.2 °C로 증가하는 것을 확인할 수 있다. 결정화도(χ_c)는 다음 식에 의해 계산되었다.

$$\chi_c(\%) = 100 \times \frac{\Delta H_m}{(\Delta H_{100\%} \times (1 - x_w))}$$

여기서 ΔH_m 은 상태 변화 시의 실험적인 엔탈피, $\Delta H_{100\%}$ 는 100% 결정질 고분자의 상태 변화 시의 엔탈피, x_w 은 보강재의 함유량을 나타낸다. 100% 결정질 PBAT의 $\Delta H_{100\%}$ 은 114 J g⁻¹ 이다[29]. 결정화도는 CNC의 첨가에 의해 9.4에서 6.6과 5.9로 감소하였다. (PBAT/CNC1와 PBAT/CNC2 섬유) 결정화도가 감소하는 현상은 CNC가 복합체의 점도를 증가시키고, 사슬 움직임을 제한하여 결정의 성장을 방해하기 때문이다[30]. 이 현상으로 인장 강도를 감소시키고, 파단 신율이 증가시킨 결과를 일으킨 것으로 예상된다. 표 II-2의 TGA 결과에서 T_{5%}이 비슷한 값을 가지는 것으로 보아 열분해 거동에는 큰 영향을 미치지 않는다는 것을 알 수 있다.

표 II-2. Control PBAT와 PBAT/CNC 복합체 섬유의 DSC와 TGA 결과.

Sample	DSC				TGA
	T_c (°C)	T_m (°C)	ΔH_m (J g ⁻¹)	x_c	$T_{5\%}$ (°C)
Control PBAT	78.9	126.1	10.7	9.4	353.1
PBAT/CNC1	93.2	128.6	7.5	6.6	356.8
PBAT/CNC2	96.0	130.2	6.6	5.9	348.8



PBAT와 CNC의 한센 용해도 상수로부터 분자 간 상호작용보다는 분자 내 상호작용을 선호한다는 것을 알 수 있다. 이는 복합체의 유변 물성에서 잘 나타난다. 그림 II-11 (a)에서 Control PBAT의 경우, 뉴턴 유체(Lower Newtonian flow region, LNFR)의 거동을 보이지만 복합체의 경우 Control PBAT에 비해 높은 점도 값을 지니며 주파수에 따라 급격하게 점도가 감소하는 빙함 거동을 보인다[31]. Control PBAT는 균일한 용액상을 가지지만 CNC의 첨가로 분자 내 물리적 구조가 형성되었음을 암시한다. 그림 II-11 (b)에서 탄성 역시 CNC 첨가로 증가하는 것을 확인할 수 있다. 그림 II-11 (e)의 결과로부터 η' 와 $\tan \delta$ 값이 각 552-2088와 3-10 부근일 때, 기격 방사에 적합한 점탄성을 나타내는 것을 알 수 있다. 그림 II-11 (f)에서 복합체 용액의 불균일성을 정량적으로 나타내었다. 항복 응력(τ_y)은 그림 II-11 (c) 카슨 플롯의 y 축 절편으로부터 구하였고, 다음과 같이 정의된다[31].

$$G''^{1/2} = \tau_y^{1/2} + K\omega^{1/2}$$

여기서 G'' 은 점성 계수이고, K 는 상수이다. 항복 응력이 클수록, 그림 II-11 (d) 콜-콜 플롯의 기울기가 작을수록 불균일한 구조를 지녔음을 의미한다. Control PBAT는 항복 응력과 콜-콜 플롯의 기울기는 0.05와 1.4 값을 가진다. PBAT/CNC2는 33.3과 0.9 값을 지닌다. 이 결과로부터 CNC간의 수소 결합을 형성하였고, 불균일성을 나타낸다는 것을 알 수 있다. DSC 결과에서 CNC 첨가가 사슬의 움직임을 방해하여 결정화도가 감소하는 경향은 그림 II-11 (g)에서 동일하게 발견된다. 점도와 탄성의 온도 민감성은 대체로 CNC 함량에 따라 낮아지는 경향을 보인다. 분자 내 CNC의 수소 결합이 강하게 형성되어 열에 안정함을 알 수 있다.

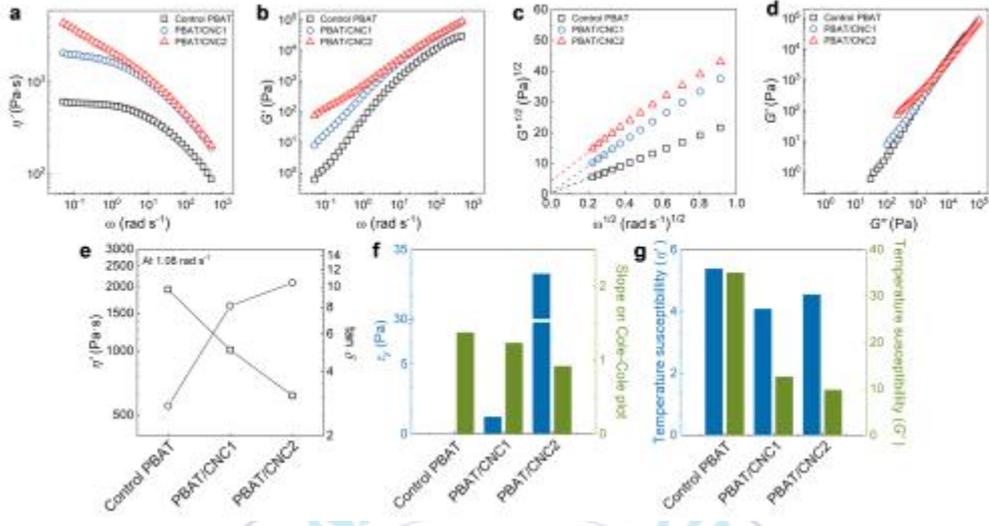


그림 11-11. 190 °C에서의 유변학적 특성 (a) 다이내믹 점도(η), 탄성 계수(G'), (c) 가공된 카본 플롯, (d) 콜-콜 플롯의 기울기, (e) 주파수 = 1.08 rad s^{-1} 에서의 다이내믹 점도(η)과 손실 탄젠트($\tan \delta$), (f) 항복 응력(τ_y)과 콜-콜 플롯의 기울기, (g) 160 °C와 190 °C간의 점도와 탄성 계수 온도 민감성.

II-iv 결론

본 연구에서는 PBAT/CNC 복합체를 이용하여 강인한 생분해성 섬유를 제조하였다. DMSO에 용해시킨 PBAT/CNC 복합체 용액을 기격 방사 시스템을 통해 성공적으로 뽑았다. 뽑힌 섬유를 고온에서 최종 연신비 15까지 후연신하여 고배향된 섬유를 얻었다. CNC는 결정화도를 감소시키며 인장 강도를 약간 감소시켰지만 파단 신율을 증가시키는 결과를 일으켰다. 결과적으로 Control PBAT 섬유에 비해 높은 인성을 가졌다. 이론적으로 PBAT와 CNC는 낮은 화학적 친화성을 지니지만 DMSO를 공용매로 사용함으로써 혼화성을 높일 수 있었다. 또한 유변학적 분석을 통해, PBAT 복합체 내에서 CNC의 물리적 결합이 형성된 것을 확인하였다. 이는 온도 민감성을 낮추는 영향을 끼쳤다. PBAT/CNC 복합체 섬유는 높은 기계적 특성을 보이며 나일론 및 폴리에스터와 같은 기존의 비분해성 섬유에 대한 새로운 대체물로 기대된다.

제 III 장

아가/나노 셀룰로오스 복합체를 활용한
생분해성 섬유의 특성 연구



III- i 서론

산업 및 학계에서는 생분해성 섬유의 원자재로 사용할 수 있는 다양한 생분해성 고분자에 대한 연구가 진행되고 있다. 그중 하나인 홍조류에서 추출한 agar는 agarose와 agaropectin으로 구성되어 있다. 높은 생체 적합성, 우수한 생분해성, 무독성 등으로 생의학 분야에서 많은 관심을 받고 있다. 그러나 현재까지 agar 섬유에 대한 연구는 제한적이며 유기 용매를 포함한다. 산업적 관점에서, 유기 용매를 제거하는 추가적인 과정이 필요하며, 잔류 용매로 위험성이 있다. 본 연구에서는 탈 이온수 즉, 수계 기반 용매를 사용하여 완전히 친환경적인 agar/CNC (0.5, 1 wt%)의 나노복합체를 제조하였다. 나노 복합체 용액을 기격 방사 공정을 통해 기계적으로 강한 생분해성 나노복합체 섬유를 개발하였다. 이는 유기용매를 사용하지 않은 기격 방사에 관한 최초의 연구이다. 특히, 쉽게 겔화가 되는 agar 용액의 유변학적 특성을 분석하여 방사에 적합한 농도와 온도를 규명하였다. 또한, agar 매트릭스 내에서 CNC의 물리적 결합을 구성하여 강화 효과로 이어졌다. 기계적 성능에서 Control agar 섬유는 우수한 인장 강도와 인성을 가진다.(89.2 MPa와 6.7 MJ m⁻³) Agar/CNC0.5 섬유의 인장 강도는 약간 감소하나 인성을 증가시킨다. (각 80.2 MPa과 7.75 MJ m⁻³) 1 wt% CNC에 대해서는 인장 강도와 인성 모두 향상시키는 결과를 보인다. (각 93.5 MPa과 7.78 MJ m⁻³) 다른 문헌에서 보고된 agar 기반 물질보다 우수한 기계적 성능을 가지며 바느질, 직물 등 다양한 활용이 가능하다. 광각 X-선 산란 분석 결과, 낮은 연신비로 인해 2차원 이미지에서 원형 형태와 부분적 원형 형태가 함께 나타난다. Agar/CNC1의 섬유에선 CNC 피크의 변화가 뚜렷한데, 이는

인장 강도의 증거를 뒷받침한다. 염료를 섬유에 함침 시키면 필름 형태에 비해 높은 흡착 성능을 지닌다. 이렇듯 수계 용매를 사용하여 완전한 생분해성을 가진 물질들로 제조한 나노복합체 섬유는 열만으로도 용매를 제거할 수 있고, 견고한 기계적 특성과 높은 염료 흡착력으로 인해 다양한 분야에 활용이 기대된다.



III- ii 실험 방법

III-ii-1 사용 물질

한천(agar)는 Sigma-Aldrich 사에서 구매하였다. CNC는 캐나다 Cellu Force 사에서 구매하였다. 에탄올(ethyl alcohol, extra pure)과 탈 이온수는 한국 Ducksan 사에서 구매하였다. 1% 메틸렌 블루와 염화수소는 Daejung chemicals & metals 사에서 구매하였다. 글리세롤(glycerol, 99.9%)은 Samchun에서 구매하였다.



III-ii-2 용액 제조

Agar 용액 제조

13 g의 agar를 탈 이온수 87 ml에 첨가한 후, 메카니칼 스테리를 이용해 95 °C에서 4시간 동안 교반하였다. 교반 속도는 점도가 높아짐에 따라 300에서 200 rpm으로 낮추었다. 완성된 한천/탈 이온수의 농도는 13 w/v%이다.

Agar/CNC 용액 제조

CNC를 탈 이온수 87 g에 첨가 후, 24시간 동안 bath sonication을 이용하여 분산시켰다. Agar를 CNC/탈 이온수 분산액에 첨가한 후, 메카니칼 스테리를 이용해 95 °C에서 4시간 동안 교반하였다. 교반 속도는 점도가 높아짐에 따라 300에서 200 rpm으로 낮추었다. 완성된 복합체 용액의 농도는 13 w/v%이다. agar 양에 대한 CNC의 중량 비율은 각 0.5, 1 wt%이다.

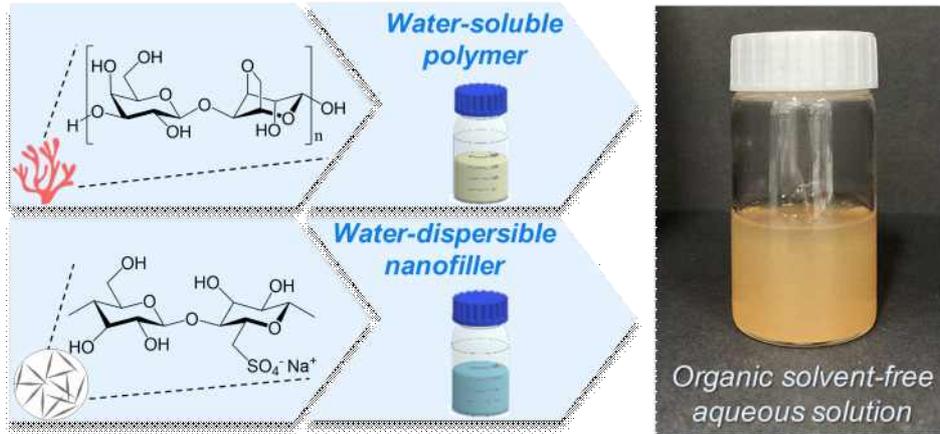


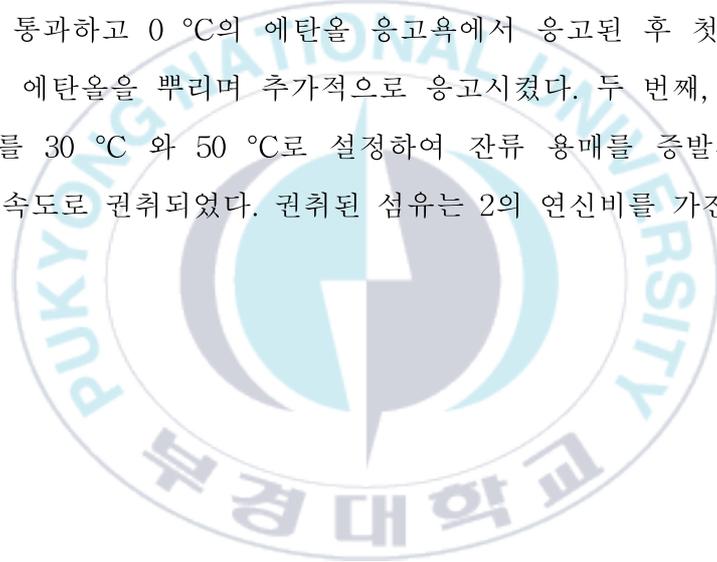
그림 III-1. Agar/CNC 나노복합체 용액의 제조 과정에 대한 개략도.



III-ii-3 생분해성 복합체 섬유 제조

Agar/CNC 나노 복합체 섬유제조

Agar/CNC 나노 복합체 섬유는 기격 방사 공정을 통해 제조되었다. 각 용액을 95 °C로 유지하며 4.24 m min⁻¹의 압출 속도로 배출하였다. 사용된 1홀 스피너렛은 300 μm의 직경을 가진다. 복합체 섬유는 5 mm의 에어 갭을 통과하고 0 °C의 에탄올 응고욕에서 응고된 후 첫 번째 고맷 롤러에서 에탄올을 뿌리며 추가적으로 응고시켰다. 두 번째, 세 번째 고맷 롤러를 30 °C 와 50 °C로 설정하여 잔류 용매를 증발시켜 8.5 m min⁻¹의 속도로 권취되었다. 권취된 섬유는 2의 연신비를 가진다.



Dry-jet wet spinning system

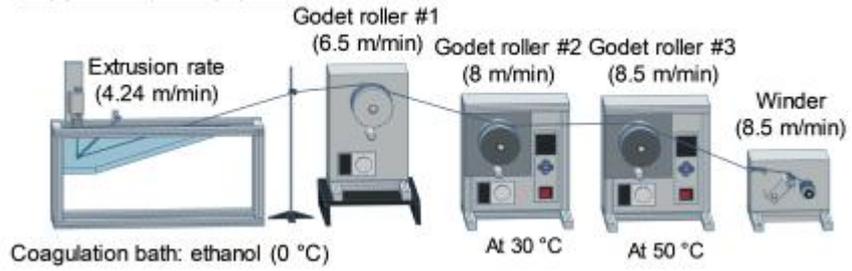


그림 III-2. Agar/CNC 나노복합체 섬유의 제조 과정에 대한 개략도.





그림 III-3. Agar/CNC 나노복합체 섬유(왼쪽부터 Control agar, agar/CNC0.5, agar/CNC1 섬유).



III-ii-4 생분해성 필름 제조

한천 필름 제조

0.53 g의 agar를 20 mL의 탈 이온수에 첨가한 후 95 °C에서 30분간 교반하였다. agar 수용액에 0.16 g의 글리세롤을 첨가하여 10분간 추가적으로 교반하였다. 제조된 용액을 페트리 디쉬에 부어 60 °C 오븐에서 4시간 동안 건조하여 떼어낸다.



III-ii-5 측정 방법

전계방출주사전자현미경(FE-SEM)

FE-SEM (MIRA 3, Tescan, Czech Republic)을 이용하여 한천/CNC 나노 복합체 섬유의 표면 및 파단 구조를 분석하였다. 20 mA에서 60초간 플레티늄으로 스퍼터 코팅한 후 10 kV의 가속전압에서 측정하였다.

유변 물성 측정 (Rheometer)

회전식 레오미터(MCR 302, Anton Paar, Austria)를 사용하여 한천/CNC 복합체 용액의 유변 물성을 측정하였다. 4.7 mL의 실린더 형(CC17)에 용액을 담은 후 용매 증발을 방지하기 위해 미네랄 오일로 코팅하였다. Frequency sweep은 $0.05\text{--}500\text{ rad s}^{-1}$ 의 주파수 범위에서 5%의 변형률로 측정되었다. Temperature sweep은 10 rad s^{-1} 주파수로 고정하여 1%의 변형률로 측정되었다.

단섬유 물성 시험 평가 (FAVIMAT+)

단일 섬유 인장 시험기(FAVIMAT+, Textechno, Germany)로 복합체 섬유의 인장 물성을 평가하였다. 측정 전 1.0 cN tex^{-1} 의 프리텐션을 가하였다. 적어도 25개씩 1 inch의 게이지 길이에서 10 mm min^{-1} 의 크로스헤드 속도로 수행하였다.

광각 X-선 산란 분석(WAXS)

포항 가속기 연구소(PAL)의 II 6D UNIST-PAL 빔에서 광각 X선 산란 분석(WAXS)을 하였다. X선의 파장과 에너지는 각 0.653 \AA 과 18.986 keV 이다.

III-ii-6 염료 흡착 시험

농도별 흡광 함수

자외선 분광기(Cary 8454, Agilent Technologies, USA)를 사용하여 1, 2, 4, 6, 8, 10 mg/L의 메틸렌 블루 용액의 흡광도를 측정하였다. 농도별 흡광 함수는 다음과 같다.

$$Concentration(mg L^{-1}) = 5.68037 \times absorbance (a.u.) + 1.47972$$

염료 흡착 시험

0.03 g의 시료를 40 mg/L 메틸렌 블루 용액 15 mL에 함침시킨 후 항온진탕배양기(C-SKI-3, changshin science, korea)를 이용하여 25 °C에서 150 rpm으로 교반한다. 각 시간별로 바이알 속 섬유를 꺼내어 남은 용액의 흡광도를 측정한다. 각 용액의 농도는 흡광도를 농도별 흡광 함수에 대입하여 구하였다.

시료 무게당 흡수한 메틸렌 블루의 양(q_t)은 다음 식에 의해 계산되었다 [32].

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{W}$$

여기서 C_0 는 시간이 0일 때 용액의 농도($mg L^{-1}$), C_t 는 시간이 t 일 때 용액의 농도($mg L^{-1}$)이다. V 는 용액의 부피(L), W 는 시료의 무게(g)이다.

염료 탈착 시험

3시간 동안 염료를 흡착한 섬유를 꺼내어 15 mL의 0.1 M HCl에탄올 용액이 담긴 바이알에 함침시킨다. 항온진탕배양기를 이용하여 25 °C에

서 150 rpm으로 교반한다. 48시간 후 바이알 속에서 섬유를 꺼내어 남은 용액의 흡광도를 측정하였다. 용액의 농도(mg L^{-1})는 이전 구했던 농도별 흡광 함수에 의해 구하였다.



III-iii 결과 및 토론

방사에 적합한 용액의 농도와 온도를 결정하기 위해 유변학적 특성을 분석하였다. 그림 III-4에서는 용액의 농도와 온도에 따른 유변학적 특성을 보여준다. 그림 III-4 (a-c)에서 9, 13 w/v% 농도의 용액은 뉴턴 유체 (Lower Newtonial flow reion, LNFR)을 보이며 높은 균일성을 나타낸다. 반면, 15 w/v%의 용액은 LNFR 거동이 사라지고, 전단 박화 거동을 보인다. 1.08 rad s^{-1} 에서의 농도별 점도를 살펴보면, 9 w/v% 이하에서는 semi-dilute 영역에 해당하고, 11 w/v% 이상에서 concentrated 영역에 속함을 알 수 있다. (그림 III-4 (d)) 기격 방사 공정은 용액이 토출된 후, 일정 길이의 공기 층을 거친다. 노출 구간을 가진다. 따라서 용액이 끊기지 않고, 형태를 유지하기 위해서는 높은 점탄성이 요구된다[33]. 이런 점에서, 더 높은 점도와 탄성을 가지는 것이 기격 방사 공정에 더 적합하다. 그러나 용액의 불균일성은 방사성을 저하시킨다[34, 35]. 그림 III-4 (e)에서 확인할 수 있듯이, 13 w/v% 농도까지는 거의 0에 가까운 항복 응력을 가진다. 하지만 15 w/v% 농도에서는 13.4 Pa의 항복 응력을 가지며, 높은 불균일성을 보인다. 이러한 결과를 토대로, 13 w/v%의 용액이 기격 방사에 가장 적합하다고 판단된다. 그림 III-4 (f) 결과에 따르면, 95 °C 부근에서 높은 유동성을 가지는 것으로 보아, 최적의 방사 온도는 95 °C로 결정되었다.

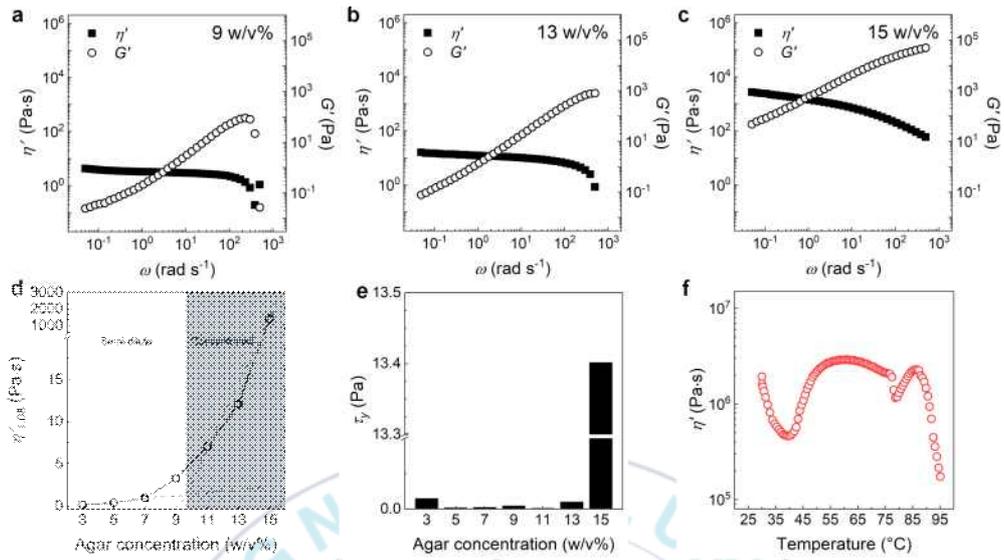


그림 III-4. agar 농도별 유변학적 특성 (a) 9 w/v% 용액와 (b) 11 w/v% 용액, (c) 13 w/v% 용액의 다이내믹 점도(η') 및 탄성 계수(G'), (d) 1.08 rad s^{-1} 에서의 농도별 용액의 η' , (e) 용액의 농도별 항복 응력(τ_y), (f) 온도 증가에 따른 점도 변화 곡선.

그림 III-5은 13 w/v%의 복합체 용액을 분석하여, CNC 함량에 따른 유변학적 특성을 나타낸 그래프이다. 그림 III-5 (a-b)에 따르면, CNC 함량이 증가함에 따라 점도와 탄성 모두 증가하는 것을 볼 수 있다. 그림 III-6 (c)에서 $\tan \delta$ 값이 점차 감소하는 경향을 보여준다. 이는 낮은 주파수 영역에서 CNC 첨가로 인해 고체와 같은 특성이 강화되었음을 시사한다. 용액의 불균일성을 정량적으로 판단하기 위해, 그림 III-5 (d) 카슨 플롯과 그림 III-5 (e) 콜-콜 플롯을 이용하여 항복 응력과 콜-콜 플롯의 기울기 값을 나타내었다. (그림 III-5 (f)) 항복 응력(τ_y)은 카슨 플롯의 y 축 절편으로부터 구하였고, 다음과 같이 정의된다[31].

$$G''^{1/2} = \tau_y^{1/2} + K\omega^{1/2}$$

여기서 G'' 은 점성 계수이고, K는 상수이다. Control agar의 항복 응력과 콜-콜 플롯의 기울기는 0.01 MPa과 1.12의 값을 지닌다. CNC의 첨가로 항복 응력이 증가(agar/CNC0,5는 0.04 MPa, agar/CNC1은 0.1 MPa)하고, 콜-콜 플롯의 기울기가 감소(agar/CNC0,5는 0.09, agar/CNC1은 0.72)하는 경향은 점도의 전단 박화 거동을 보이는 것과 동일한 의미를 지닌다. Agar 복합체 내에 CNC 간의 수소 결합으로 인한 불균일한 구조가 형성되었음을 알 수 있다.

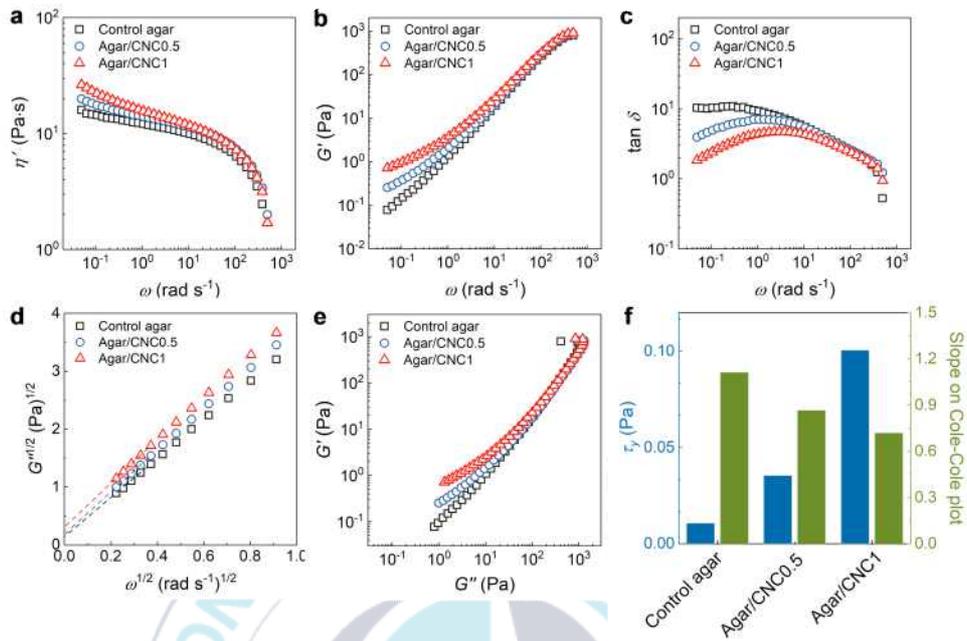


그림 III-5. 95 °C에서의 유변학적 특성 (a) 다이내믹 점도(η'), (b) 탄성 계수(G'), (c) 손실 탄젠트($\tan \delta$), (d) 가공된 카슨 플롯, (e) 콜-콜 플롯, (f) 항복 응력(τ_y)과 콜-콜 플롯의 기울기.

그림 II-6는 앞선 분석 결과를 바탕으로 제조된 복합체 섬유의 표면 및 과단면 구조를 나타내는 SEM 이미지이다. 이 섬유들은 기적 방사를 통해 만들어졌다. 그림 II-6의 (a), (b), (c)에서 세 가지 섬유 모두 배향된 표면 형태를 보인다. 그림 II-6의 (d), (e), (f)에서 매끄러운 과단면을 지니며, 비교적 취성에 가까운 특성을 나타낸다. 1 wt% CNC를 포함한 섬유의 경우, Control agar에 비해 더 원형적인 형태를 띄는데, 이는 응고 거동과 관련되어 있다[36]. 용매와 응고 용매간의 빠른 교환은 섬유 표면에 즉각적인 고화를 유발한다. 섬유의 내부와 외부의 구조적 차이는 수축으로 인해 비원형 형태를 만들어낸다. 그러나 1 wt%의 CNC가 첨가된 섬유는 용매간의 교환 속도를 늦추어 상대적으로 원형 형태를 유지하는 것으로 보인다[37].

광각 X선 산란 분석법을 통해 얻은 섬유의 결정 구조를 그림 III-7에 나타내었다. 그림 III-7 (a-b)에서 $2\theta=14.0^\circ$, 19.0° , 27.2° 에서 agar 고유의 결정면이 나타난다[38]. 또한, $2\theta=14.8^\circ$, 22.3° 에서 CNC의 결정면 (110), (200)이 두드러지게 나타난다. 그림 III-7 (c-e)에서는 CNC 함량에 관계 없이, 완전한 원형 형태와 부분적 원형 형태가 공존하는 2차원 이미지가 보여진다. 이는 모두 낮은 연신비 2로 인해 부분적인 이방성을 지니고 있음을 의미한다.

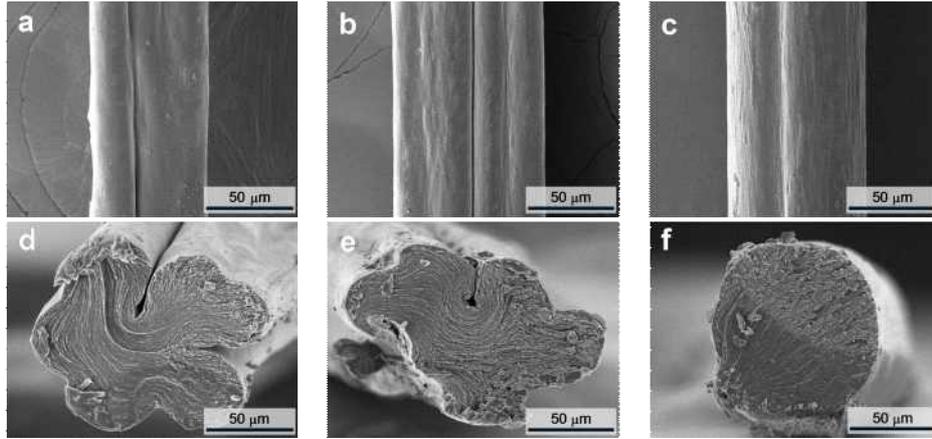


그림 III-6. Agar/CNC 복합체 섬유 표면 및 파단면 구조의 SEM 이미지:
 (a)와 (d) Control agar, (b)와 (e) agar/CNC0.5, (c)와 (f) agar/CNC1.

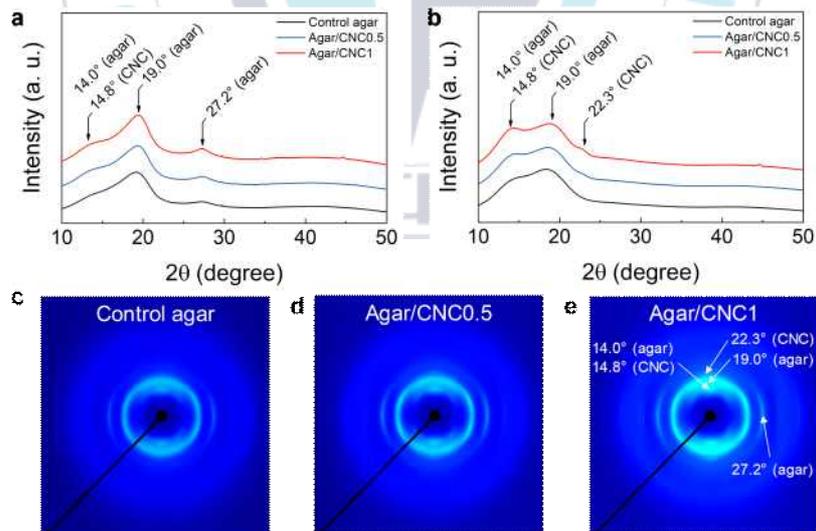


그림 III-7. 2차원 WAXD 패턴 (a) Control agar, (b) agar/CNC0.5, (c) agar/CNC1, (d) 1차원 WAXD 그래프.

그림 III-8에 따르면, 복합체 섬유는 우수한 기계적 인성을 지닌다. Agar/CNC0.5와 agar/CNC1은 80.2 ± 8.4 MPa(10.1% 감소) 및 93.5 ± 10.9 MPa(4.8% 증가)의 인장 강도를 가진다. 복합체 섬유의 파단 신율은 Control agar가 11.4%인데 반해 CNC 함량에 따라 13.8% 및 12.3%로 증가하였다. 그 결과, 복합체의 인성은 Control agar(6.7 ± 1.3 MJ m⁻³)에 비해 7.8 ± 1.7 MJ m⁻³과 7.8 ± 2.0 MJ m⁻³으로 증가하는 경향을 보였다. 이 결과들로부터, 0.5 wt% CNC는 인성을 강화시켰지만, 1 wt% CNC는 인성뿐만 아니라 인장 강도도 강화하는 것으로 나타났다. 또한, 최종 연신비 2를 가진 Control agar 및 복합체 섬유의 낮은 파단 신율은 높은 비율로 연신시키지 못한 원인으로 보인다. 그림 III-8 (d)에서 이전에 보고된 연구들의 agar 기반의 섬유 및 복합체에 비교해 영률 및 인장 강도 측면에서, 모두 우수한 성능을 보여준다[39-48]. 이렇듯 우수한 기계적 물성을 보유한 복합체 섬유는 1 kg 추를 들어올릴 수 있으며, 다양한 형상으로 활용이 가능하다 (그림 III-8 (e-g)). 우수한 기계적 내구성으로 다양한 형상으로 활용 가능하다. 그림 III-8 (f-g)에서는 복합체 섬유를 이용하여, 실제 실과 같이 바느질할 수 있음을 보여주며, 실험실 규모의 직조 기계를 사용하여 내구성 좋은 직물로 제작할 수 있는 대량 생산의 가능성을 보여주었다.

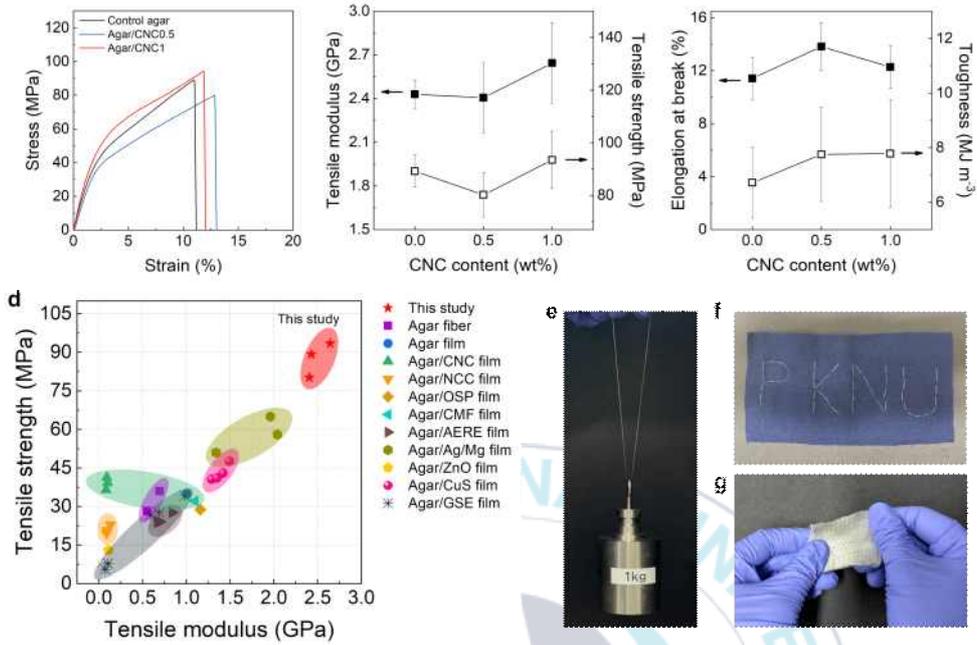


그림 III-8. (a) Control agar와 agar/CNC 복합체 섬유의 응력-변형률 곡선, (b) 인장 강도 및 인장 계수, (c) 파단 신율 및 인성, (d) 다른 문헌의 agar 기반 복합체 간의 인장 물성 대 영률의 비교 그래프, (e) agar/CNC 복합체 섬유를 이용해 1 kg 추를 드는 모습, (f) agar/CNC 복합체 섬유를 바느질과 직물로 활용한 모습

염료 흡착제로서의 성능을 평가한 결과를 그림 III-9에 나타내었다. 그림 III-9 (a)에서는 시간 경과에 따라 섬유를 꺼낸 후 남은 용액의 모습을 보여준다. 흡착 성능을 정량적으로 평가하기 위해, 시료 무게당 흡수한 메틸렌 블루의 양(q_t)를 계산하였다.(그림 III-9(b)) 세 가지 섬유 모두 염료 수용액에 노출된 후 5분 이내에 14.3에서 15.8 사이의 높은 q_t 을 보여주었다. 30분 후, Control agar의 섬유는 17.9의 q_t 값을 보였으나, 동일 조성 및 동일 무게의 필름 형태 시료는 11.8의 q_t 값을 가졌다. 이는 섬유 형태의 시료가 필름 형태보다 더 큰 표면적을 염료에 노출시키기 때문이다. 실험에 사용된 0.003 g의 필름과 섬유의 표면적은 각각 664.7 mm²와 1257.1 mm²로, 3시간 후의 q_t 값에서 16.2과 18.7로 차이를 보이는 원인이 된다. 그림 III-9 (c)는 3시간 동안 염료를 흡착한 섬유의 탈착 성능을 평가한 그래프이다. 0.1 M HCl/에탄올 용액에 48시간 동안 침지시킨 결과, 섬유는 82.5%의 높은 탈착 효과를 나타냈다. 본 연구를 통해 개발된 섬유는 바느질, 직물 제작, 염료 흡착제 등 다양한 용도로 활용될 수 있음이 확인되었다.

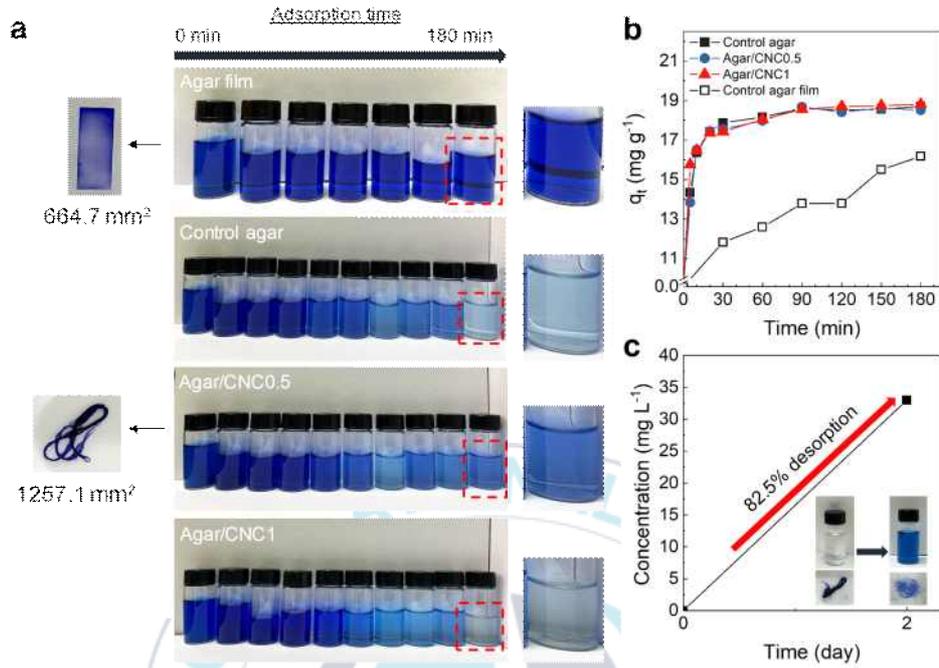


그림 III-9. (a) 시간별 염료를 흡착하고 남은 용액의 모습, (b) 노출 시간에 따른 시료 무게당 흡수한 메틸렌 블루의 양(q_t), (c) 3시간 동안 염료를 흡착한 섬유에 염료 탈착 후 농도 비교.

III-iv 결론

본 연구에서는 agar/CNC 복합체를 사용하여 기계적 성능이 우수한 생분해성 섬유를 제조하였다. 탈 이온수에 용해된 agar/CNC 복합체 용액을 기계 방사 시스템을 통해 최종 연신비 2의 섬유를 성공적으로 제조하였다. 수계 기반 용매를 사용하고, 열을 가하는 용매를 제거하는 방식을 채택하였다. 유변학적 분석을 통해, 사용된 용액 및 방사 조건이 방사에 적합한 조건임을 확인하였다. 또한 Agar 복합체 내에서 CNC의 물리적 결합이 이루어졌음을 확인하였다. CNC의 첨가는 파단신율을 증가시켜, 결과적으로 높은 인성을 가지게 한다. 1 wt%로 높아졌을 때 인장 강도가 증가하고, 0.5 wt%에 비해 파단 신율이 약간 감소하지만 인성을 강화시키는 효과를 보인다. 우수한 내구성으로 인해, 바느질, 직조 등 다양한 형태로 가공될 수 있음을 확인하였다. 더불어 높은 표면적을 가진 섬유는 높은 염료 흡착 성능을 나타낸다. Agar/CNC 복합체 섬유는 우수한 기계적 성능을 바탕으로, 비분해성 섬유를 대체재로서뿐만 아니라, 유기 용매로 인한 유해성 걱정이 없는 친환경적인 섬유로서 다양한 분야에서의 활용이 기대된다.

참고문헌

- [1] Kim, H. J., Choi, Y. H., Jeong, J. H., Kim, H., Yang, H. S., Hwang, S. Y., Koo, J. M., & Eom, Y. (2021). Rheological Percolation of Cellulose Nanocrystals in Biodegradable Poly(Butylene Succinate) Nanocomposites: A Novel Approach for Tailoring the Mechanical and Hydrolytic Properties. *Macromolecular Research*, 29, 720 - 726.
- [2] Nadeem, H., Dehghani, M., Miri, S., Pazirotfeh, M., Garnier, G., & Batchelor, W. (2023). Highly Hydrophobic and Moisture Barrier Nanocellulose Based Films Produced via Spray Deposition. *Cellulose*, 30, 5157 - 5170.
- [3] Li, Y., Wei, C., Jiang, Y., Cheng, R., Zhang, Y., Ning, C., Dong, K., & Wang, Z. L. (2022). Continuous Preparation of Chitosan-Based Self-Powered Sensing Fibers Recycled from Wasted Materials for Smart Home Applications. *Advanced Fiber Materials*, 4, 1584 - 1594.
- [4] Tebyetekerwa, M., Xu, Z., Yang, S., & Ramakrishna, S. (2020). Electrospun Nanofibers-Based Face Masks. *Advanced Fiber Materials*, 2, 161 - 166.
- [5] KOZIOŁ, A., Gunnar, P. K., & Stanisław., K. (2020). Properties and Recyclability of Abandoned Fishing Net-Based Plastic Debris. *Catalysts*, 12, 948.
- [6] Hu, T., Shen, M., & Tang, W. (2022). Wet Wipes and Disposable Surgical Masks Are Becoming New Sources of Fiber Microplastic Pollution during Global COVID-19. *Environmental Science and Pollution Research*, 29, 284 - 292.
- [7] Arafa, E. G., Sabaa, M. W., Mohamed, R. R., Kamel, E. M., Elzanaty, A. M., Mahmoud, A. M., & Abdel-Gawad, O. F. (2022). Eco-Friendly and Biodegradable Sodium Alginate/Quaternized Chitosan Hydrogel for Controlled Release of Urea and Its Antimicrobial Activity. *Carbohydrate Polymers*, 291, 119555.
- [8] Chiloeches, A., Cuervo-Rodríguez, R., Gil-Romero, Y., Fernández-García, M., Echeverría, C., & Muñoz-Bonilla, A. (2022). Electrospun Polylactic Acid-Based Fibers Loaded with Multifunctional Antibacterial Biobased Polymers. *Advanced Fiber Materials*, 4, 6543 - 6552.
- [9] Chiloeches, A., Cuervo-Rodríguez, R., Gil-Romero, Y., Fernández-García, M., Echeverría, C., & Muñoz-Bonilla, A. (2022). Electrospun Polylactic Acid-Based Fibers Loaded with

Multifunctional Antibacterial Biobased Polymers. *ACS Applied Polymer Materials*, 4, 6543 - 6552.

- [10] Hernández-López, M., Correa-Pacheco, Z. N., Bautista-Baños, S., Zavaleta-Avejar, L., Benítez-Jiménez, J. J., Sabino-Gutiérrez, M. A., & Ortega-Gudiño, P. (2019). Bio-Based Composite Fibers from Pine Essential Oil and PLA/PBAT Polymer Blend. Morphological, Physicochemical, Thermal and Mechanical Characterization. *Materials Chemistry and Physics*, 234, 345 - 353.
- [11] Shi, X. Q., Ito, H., & Kikutani, T. (2005). Characterization on Mixed-Crystal Structure and Properties of Poly(Butylene Adipate-Co-Terephthalate) Biodegradable Fibers. *Polymer*, 46, 11442 - 11450.
- [12] Shi, X. Q., Ito, H., & Kikutani, T. (2006). Structure Development and Properties of High-Speed Melt Spun Poly(Butylene Terephthalate)/Poly(Butylene Adipate-Co-Terephthalate) Bicomponent Fibers. *Polymer*, 47, 611 - 616.
- [13] Mukherjee, C., Varghese, D., Krishna, J. S., Boominathan, T., Rakeshkumar, R., Dineshkumar, S., Brahmananda Rao, C. V. S., & Sivaramakrishna, A. (2023). Recent Advances in Biodegradable Polymers - Properties, Applications and Future Prospects. *European Polymer Journal*, 192, 112068.
- [14] Shen, H., Li, Y., Yao, W., Yang, S., Yang, L., Pan, F., Chen, Z., & Yin, X. (2021). Solvent-Free Cellulose Nanocrystal Fluids for Simultaneous Enhancement of Mechanical Properties, Thermal Conductivity, Moisture Permeability and Antibacterial Properties of Polylactic Acid Fibrous Membrane. *Composites Part B: Engineering*, 222, 109042.
- [15] Duan, X., Yu, J., Zhu, Y., Zheng, Z., Liao, Q., Xiao, Y., Li, Y., He, Z., Zhao, Y., Wang, H., & Qu, L. (2020). Large-Scale Spinning Approach to Engineering Knittable Hydrogel Fiber for Soft Robots. *ACS Nano*, 14, 14929 - 14938.
- [16] 김영운. (2016). [특별기획] 나노셀룰로오스의 현재와 미래. *News & Information for Chemical Engineers*, 34, 500-512.
- [17] George, J., Sabapathi, S. N. (2015). Cellulose Nanocrystals: Synthesis, Functional Properties, and Applications. *Nanotechnology, Science and Applications*, 8, 45 - 54.
- [18] 조승완, 황성연, 박제영, & 오동엽. (2021). 천연나노섬유-바이오킴 복합체. *고분자 과학과 기술*, 32, 15-20.
- [19] Habibi, Y., Lucia, L. A., & Rojas, O. J. (2010). Cellulose

Nanocrystals: Chemistry, Self-Assembly, and Applications. *Chemical Reviews*, 110, 3479 - 3500.

- [20] Bin Seo, S., Lee, J. E., Ju, H., Jeong Kim, H., Eom, Y., & Gi Chae, H. (2022). Mild Acid-Based Surfactant-Free Solutions of Single-Walled Carbon Nanotubes: Highly Viscous, Less Toxic, and Humidity-Insensitive Solutions. *Chemical Engineering Journal*, 450, 137983.
- [21] Saleh, M. F. (2007). Effect of Rheology on the Bitumen Foamability and Mechanical Properties of Foam Bitumen Stabilised Mixes. *International Journal of Pavement Engineering*, 8, 99 - 110.
- [22] de Souza, A. G., de Lima, G. F., Rangari, V. K., & dos Santos Rosa, D. (2020). Investigation of Surface-Pegylated Nanocellulose as Reinforcing Agent on PBAT Biodegradable Nanocomposites. *Polymer Composites*, 41, 4340 - 4352.
- [23] Eom, Y., Kim, B. C. (2014). Solubility Parameter-Based Analysis of Polyacrylonitrile Solutions in N,N-Dimethyl Formamide and Dimethyl Sulfoxide. *Polymer*, 55, 2570 - 2577.
- [24] Mohammadi, M., Bruel, C., Heuzey, M. C., & Carreau, P. J. (2020). CNC Dispersion in PLA and PBAT Using Two Solvents: Morphological and Rheological Properties. *Cellulose*, 27, 9877 - 9892.
- [25] KO, H., Lee, S., Lee, D., & Jho, J. Y. (2021) Mechanical properties and bioactivity of poly (lactic acid) composites containing poly (glycolic acid) fiber and hydroxyapatite particles. *Nanomaterials*, 11, 249.
- [26] VAN DE VELDE, K., & KIEKENS, P. (2002) Biopolymers: overview of several properties and consequences on their applications. *Polymer testing*, 21, 433-44227.
- [27] SOATTHIYANON, N., AUMNATE, C., & SRIKULKIT, K. (2020) Rheological, tensile, and thermal properties of poly (butylene succinate) composites filled with two types of cellulose (kenaf cellulose fiber and commercial cellulose). *Polymer Composites*, 41, 2777-2791.
- [28] Shazleen, S. S., Yasim-Anuar, T. A. T., Ibrahim, N. A., Hassan, M. A., & Ariffin, H. (2021). Functionality of Cellulose Nanofiber as Bio-Based Nucleating Agent and Nano-Reinforcement Material to Enhance Crystallization and Mechanical Properties of Polylactic Acid Nanocomposite. *Polymers*, 13, 1 - 19.
- [29] Herrera, R., Franco, L., Rodríguez-Galán, A., & Puiggali, J. (2002).

Characterization and Degradation Behavior of Poly(Butylene Adipate-Co-Terephthalate)S. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 40, 4141 - 4157.

- [30] Kashani Rahimi, S., Aeinehvand, R., Kim, K., & Otaigbe, J. U. (2017). Structure and Biocompatibility of Bioabsorbable Nanocomposites of Aliphatic-Aromatic Copolyester and Cellulose Nanocrystals. *Biomacromolecules*, 18, 2179 - 2194.
- [31] Choi, Y. H., Song, J. H., Jeong, J. H., Kim, H. J., & Eom, Y. (2022). The Effect of Aramid Nanofiber on the Rheological Properties of Poly(Vinyl Alcohol)/Dimethyl Sulfoxide Solutions. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 743, 12 - 18.
- [32] Duman, O., Polat, T. G., Diker, C. Ö., & Tunç, S. (2020). Agar/ κ -Carrageenan Composite Hydrogel Adsorbent for the Removal of Methylene Blue from Water. *International Journal of Biological Macromolecules*, 160, 823 - 835.
- [33] Shin, Y. E., Lee, J., Park, Y., Hwang, S., Han, G. C., & Ko, H. (2018). Sewing machine stitching of polyvinylidene fluoride fibers: programmable textile patterns for wearable triboelectric sensors. *Journal of Materials Chemistry A*, 6, 22879-22888.
- [34] Eom, Y., Ju, H., Kim, B. C., & Chea, H. G. (2019). Enthalpic effect of polyacrylonitrile on the concentrated solutions in dimethyl sulfoxide: Strong thixotropic behavior and formation of bound solvents. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 57, 1080-1089.
- [35] Son, S. M., Lee, J., Jeon, J., Lim, S. I., Kwon, H. T., Eom, Y., & Chea, H. G. (2021). Preparation of high-performance polyethersulfone/cellulose nanocrystal nanocomposite fibers via dry-jet wet spinning. *Macromolecular Research*, 29, 33-39.
- [36] Xiang, C., Behabtu, N., Liu, Y., Chea, H. G., Young, C. C., Genorio, B., Tsentalovich, D. E., Zhang, C., Kosynkin, D. V., Lomeda, J. P., Hwang, C., Kumar, S., Pasquali, M., & Tour, J. M. (2013). Graphene nanoribbons as an advanced precursor for making carbon fiber. *Acs Nano*, 7, 1628-1637.
- [37] Newcomb, B. A., Gulgunje, P. V., Gupta, K., Kamath, M. G., Liu, Y., Giannuzzi, L. A., Chea, H. G., & Kumar, S. (2015). Processing, structure, and properties of gel spun PAN and PAN/CNT fibers and gel spun PAN based carbon fibers. *Polymer Engineering & Science*, 55, 2603-2614.
- [38] Seyedin, S., Razal, J. M., Innis, P. C., Jalili, R., & Wallace, G. G. (2016). Compositional Effects of Large Graphene Oxide Sheets on

the Spinnability and Properties of Polyurethane Composite Fibers. *Advanced Materials Interfaces*, *3*, 1 - 10.

- [39] Bao, X., Hayashi, K., Li, Y., Teramoto, A., & Abe, K. (2010). Novel Agarose and Agar Fibers: Fabrication and Characterization. *Materials Letters*, *64*, 2435 - 2437.
- [40] Kanmani, P., Rhim, J. W. (2014). Properties and Characterization of Bionanocomposite Films Prepared with Various Biopolymers and ZnO Nanoparticles. *Carbohydrate Polymers*, *106*, 190 - 199.
- [41] Reddy, J. P., Rhim, J. W. (2014). Characterization of Bionanocomposite Films Prepared with Agar and Paper-Mulberry Pulp Nanocellulose. *Carbohydrate Polymers*, *110*, 480 - 488.
- [42] Atef, M., Rezaei, M., & Behrooz, R. (2014). Preparation and Characterization Agar-Based Nanocomposite Film Reinforced by Nanocrystalline Cellulose. *International Journal of Biological Macromolecules*, *70*, 537 - 544.
- [43] Rhim, J. W., Reddy, J. P., & Luo, X. (2015). Isolation of Cellulose Nanocrystals from Onion Skin and Their Utilization for the Preparation of Agar-Based Bio-Nanocomposites Films. *Cellulose*, *22*, 407 - 420.
- [44] Huang, S., Xiong, Y., Zou, Y., Dong, Q., Ding, F., Liu, X., & Li, H. (2019). A Novel Colorimetric Indicator Based on Agar Incorporated with *Arnebia Euchroma* Root Extracts for Monitoring Fish Freshness. *Food Hydrocolloids*, *90*, 198 - 205.
- [45] Davidović, S., Lazić, V., Miljković, M., Gordić, M., Sekulić, M., Marinović-Cincović, M., Ratnayake, I. S., Ahrenkiel, S. P., & Nedeljković, J. M. (2019). Antibacterial Ability of Immobilized Silver Nanoparticles in Agar-Agar Films Co-Doped with Magnesium Ions. *Carbohydrate Polymers*, *224*, 115187.
- [46] Roy, S., Rhim, J. W., & Jaiswal, L. (2019). Bioactive Agar-Based Functional Composite Film Incorporated with Copper Sulfide Nanoparticles. *Food Hydrocolloids*, *93*, 156 - 166.
- [47] Kanmani, P., Rhim, J. W. (2014). Antimicrobial and Physical-Mechanical Properties of Agar-Based Films Incorporated with Grapefruit Seed Extract. *Carbohydrate Polymers*, *102*, 708 - 716.
- [48] Sharma, K., Kumar, V., Swart-Pistor, C., Chaudhary, B., & Swart, H. C. (2017). Synthesis, Characterization, and Anti-Microbial Activity of Superabsorbents Based on Agar-Poly(Methacrylic Acid-Glycine). *Journal of Bioactive and Compatible Polymers*, *32*,

74 - 91.



감사의 글

학부 3학년 여름방학부터 엄영호 교수님 실험실에 들어와 벌써 3년 반이라는 시간이 흘렀습니다. 전공 지식도 제대로 갖춰지지 않은 상태로 들어와 교수님 밑에서 많은 것을 배울 수 있었던 시간입니다. 같은 실수를 반복하기도 하고, 하고 싶은 실험만 먼저 하기도 했지만 그 시간들을 항상 기다려주셔서 감사드립니다. 캡스톤 디자인부터 석사 연구 주제를 같이 지도해주셨던 김대석 교수님께도 감사의 말씀 전하고 싶습니다. 처음 실험실에 들어가 낯을 많이 가리던 저를 반갑게 대해주던 언니, 오빠들에게도 감사드립니다. 학석사 과정을 거치며 힘들었던 시간들도 있었지만 주위 랩실 동료들 덕분에 무사히 수료할 수 있었습니다. 지금의 랩실 언니들, 동료들, 동생들 모두 항상 따뜻하게 옆에 있어주어 든든함을 많이 느낍니다. 랩실 멤버들과 한 약속 꼭 지키러 오겠습니다. 그 때까지 다들 건강하게, 지금처럼 많이 웃으며 지냈으면 좋겠습니다. 실험실 생활을 하며 좋은 사람들을 많이 알게되어 더욱 뜻깊은 시간이라 느껴집니다. 마지막으로 제가 하고 싶은 일은 항상 응원해주시는 부모님과 가족들에게도 늘 감사합니다. 많은 분들께 받은 따뜻한 마음과 응원을 늘 기억하겠습니다. 감사합니다.

2024년 2월

이영은 올림