



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0084468
(43) 공개일자 2022년06월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 3/12 (2006.01) C08K 3/013 (2018.01)
B82Y 40/00 (2017.01)

(52) CPC특허분류
C08J 3/12 (2021.05)
C08K 3/013 (2018.01)

(21) 출원번호 10-2020-0173955

(22) 출원일자 2020년12월14일
심사청구일자 2020년12월14일

(71) 출원인

충남대학교산학협력단

대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)

(72) 발명자

이경진

대전광역시 유성구 어은로 57 한빛아파트 101-401

문성준

대전광역시 동구 계족로469번길 20-7 햇님빌라 401호

이재유

전라북도 익산시 배산로14길 9 현대아파트 209-705

(74) 대리인

특허법인 플러스

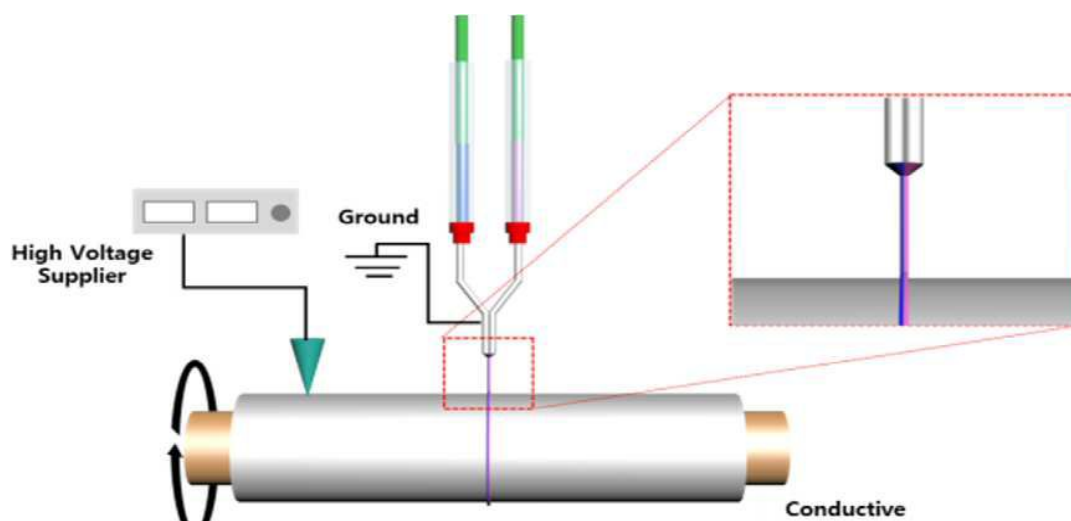
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 나노 입자를 함유하는 야누스 구조체의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 나노 입자를 함유하는 야누스 구조체의 제조방법에 관한 것이며, 구체적으로는, 역전압 전기수력학적 공동제팅(Inversed charged electrohydrodynamic co-jetting)방식을 도입하여 나노 입자를 함유하는 야누스 구조체를 제조하는 방법을 기술한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B82Y 40/00 (2013.01)

C08K 2201/011 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415168308
과제번호	20184010201670
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국에너지기술평가원
연구사업명	에너지 인력양성 사업
연구과제명	미래시장선점을 위한 LIB 음극기술리더 양성고급트랙
기 여 율	1/1
과제수행기관명	충남대학교 산학협력단
연구기간	2018.05.01 ~ 2021.06.30

명세서

청구범위

청구항 1

2 종 이상의 고분자 용액을 이용하여 전기수력학적 공분사 방법으로 야누스 구조체를 제조하는 단계를 포함하며,

상기 고분자 용액 중 1종 이상은 나노입자를 포함하고,

상기 전기수력학적 공분사 방법은 노즐이 접지된 상태에서 기관에 전압을 인가한 것인, 야누스 구조체의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 야누스 구조체는 전기수력학적 공분사 방법으로 제조되는 섬유를 섹션닝(sectioning)을 하고, 열을 가하여 입자형태로 제조되는 것인, 야누스 구조체의 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 공분사는 노즐을 2개 이상을 사용하여 공분사하는 것인, 야누스 구조체의 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 고분자 용액의 농도는 10 내지 80 w/v% 인 것을 포함하는 것인, 야누스 구조체의 제조방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 고분자 용액의 용매는 공용매를 포함하는 것인, 야누스 구조체의 제조방법.

청구항 6

제 5항에 있어서,

상기 공용매는 테트라하이드로퓨란 및 디메틸포름아마이드가 0.01: 99.9 내지 99.9: 0.01 부피 비율로 혼합된 공용매를 포함하는 것인, 야누스 구조체의 제조방법.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 나노 입자는 무기 나노 입자를 포함하는 것인, 야누스 구조체의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 나노 입자를 함유하는 야누스 구조체의 제조방법에 관한 것이며, 구체적으로는, 역전압 전기수력학적 공동제팅(Inversed charged electrohydrodynamic co-jetting)방식을 도입하여 나노 입자를 함유하는 야누스 구조체를 제조하는 방법을 기술한 것이다.

배경 기술

- [0002] 서로 상반되는 물리, 화학적 특성을 나타내는 두 면을 가지는 입자를 야누스 입자(Janus)라고 부른다. 야누스 입자는 그 형태 및 특성의 특수성으로 인해 촉매, 바이오센싱(biosensing), 및 약물운송(drug delivery) 등 많은 분야에 활용되고 있다.
- [0003] 상기 야누스 입자를 제조하기 위해서는 가리움 법(masking), 상 분리법(phase separation), 자가조립법(self assembly) 등이 주로 사용되고 있다.
- [0004] 특히, 상기 상분리법 중에는 고분자 용액의 전기수력학적 공동제팅(electrodynamic co-jetting)방법에 의한 2계 야누스 입자(biphasic Janus particle) 합성하는 방식이 대표적이다.
- [0005] 상기 방법은 두 섞이지 않는 고분자 용액을 테일러 콘(taylor cone)이라 불리는 일종의 좁은 출구를 가진 깔때기로 적합한 속도(수 $\mu\text{L}/\text{min}$ 범위)로 흘러 보내는 방법을 이용해서 제조된다. 이 때 출구에서 나오는 고분자 수용액은 전기장 영향 하에서 흘러 떨어지면서 야누스 입자로 바뀌게 된다.
- [0006] 위와 같은 방법은 상 분리법을 기반으로 한 특수한 야누스 입자 제조법으로, 마이크로 단위 이하의 야누스 입자로 합성하는데 성공하였으며, 심지어 TiO_2 와 Fe_3O_4 로 입자를 포함하는 야누스 입자를 합성하는데 응용할 수도 있다.
- [0007] 다만, 상기 전기수력학적 공동제팅의 경우, 고분자 용액을 제팅할 때, 축적되는 전하(charge)에 의해 상기 테일러 콘의 형태 유지가 어려우며, 이에 따라 상기 방출되는 야누스 입자를 모으기 쉽지 않으며, 상기 야누스 입자 크기 또한 제어하기 곤란한 점이 있다. 또한, 상기 방식으로 야누스 입자를 제공하였을 경우 야누스 형태가 불안정하여, 일면만 있는 나노 입자 또한 제조 될 수 있어, 우수한 품질의 야누스 입자를 제공하기에 곤란한 점이 있다.
- [0008] 또한, 상기 고분자 용액에 나노입자를 분산시켜 방사할 경우, 전하의 축적이 고분자 용액뿐 아니라, 나노입자에도 축적됨에 따라, 테일러 콘의 유지가 더욱 힘들어 지며, 이에 따라 고품질의 야누스 입자를 제공하기에 어려운 점이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0009] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허공보 제 10-2016-0047793호 (2016.05.03.)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 본 발명의 일 과제는 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로, 역전압 전기수력학적 제팅 방법을 도입하여, 고분자의 종류, 용매의 종류 및 전압 세기 등의 가역적인 변수에 대한 영향을 최소화하여 안정적으로 나노 입자가 포함된 고품질의 야누스 구조체를 제공하는 것이다.
- [0011] 또한, 본 발명의 목적은 2상형(Biphasic) 이상의 섬유변들을 안정적으로 제조하고, 상기 섬유 변들을 섹션닝(sectioning) 및 열을 가하여 구형의 야누스 구조체를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0012] 본 발명은 2 종 이상의 고분자 용액을 이용하여 전기수력학적 공분사 방법으로 야누스 구조체를 제조하는 단계를 포함하며,
- [0013] 상기 고분자 용액 중 1종 이상은 나노입자를 포함하고,
- [0014] 상기 전기수력학적 공분사 방법은 노즐이 접지된 상태에서 기관에 전압을 인가한 것인, 야누스 구조체의 제조방법을 제공한다.
- [0015] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 야누스 구조체는 전기수력학적 공분사 방법으로 제조되는 섬유를 섹션닝

(sectioning)을 하고, 열을 가하여 입자형태로 제조되는 것을 포함할 수 있다.

[0016] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 공분사는 노즐을 2개 이상을 사용하여 공분사하는 것을 포함할 수 있다.

[0017] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 고분자 용액의 농도는 10 내지 80 w/v% 인 것을 포함하는 것을 포함할 수 있다.

[0018] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 고분자 용액의 용매는 공용매를 포함할 수 있다.

[0019] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 공용매는 테트라하이드로퓨란 및 디메틸포름아마이드가 0.01: 99.9 내지 99.9: 0.01 부피 비율로 혼합된 공용매를 포함할 수 있다.

[0020] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 나노 입자는 무기 나노 입자를 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0021] 본 발명은 기존의 전기수력학적 제팅 방법과는 달리 역전압 전기수력학적 공동제팅(Inversed charged electrohydrodynamic co-jetting)방식을 도입하여, 안정적으로 고품질의 야누스 구조체를 제공할 수 있다.

[0022] 또한 본 발명은 2상형(Bi-phasic) 이상의 섬유변들을 안정적으로 제팅 할 수 있으며, 상기 섬유 변들을 섹션닝(sectioning) 및 열을 가하여 일정한 크기의 구형 야누스 구조체를 제공할 수 있다.

[0023] 또한 본 발명은 상기 고분자 용액에 나노 입자를 분산시켜도 전하가 축적되지 않아 안정적으로도 제팅 할 수 있으며, 이에 따라 나노 입자를 포함하는 야누스 구조체를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0024] 도 1은 역전압 전기수력학적 공동제팅을 활용한 다중 구획 구조 마이크로 섬유 생산 시스템의 개략도이다.

도 2는 역전압 전기수력학적 공동제팅을 활용하여 제조한 다중 구획 구조 마이크로 섬유의 SEM 이미지이다.

도 3은 역전압 전기수력학적 공동제팅을 활용하여 제조한 다중 구획 구조 마이크로 섬유의 Confocal Raman 이미지이다.

도 4는 역전압 전기수력학적 공동제팅을 활용하여 제조한 다중 구획 구조 마이크로 섬유를 섹션닝(sectioning) 및 열을 가하여 제조한 나노 입자가 포함된 야누스 입자의 SEM 이미지이다.

도 5는 역전압 전기수력학적 공동제팅을 활용하여 제조한 다중 구획 구조 마이크로 섬유를 섹션닝(sectioning) 및 열을 가하여 제조한 나노 입자가 포함된 야누스 입자의 CLSM 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 이하 첨부된 도면들을 포함한 구체에 또는 실시예를 통해 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 구체에 또는 실시예는 본 발명을 상세히 설명하기 위한 하나의 참조일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 여러 형태로 구현될 수 있다.

[0026] 또한 달리 정의되지 않는 한, 모든 기술적 용어 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 당업자 중 하나에 의해 일반적으로 이해되는 의미와 동일한 의미를 갖는다. 본 발명에서 설명에 사용되는 용어는 단지 특정 구체예를 효과적으로 기술하기 위함이고 본 발명을 제한하는 것으로 의도되지 않는다.

[0027] 또한 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 사용되는 단수 형태는 문맥에서 특별한 지시가 없는 한 복수 형태도 포함하는 것으로 의도할 수 있다.

[0028] 또한 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0029] 본 발명에 기재된 구조체는 입자, 실린더, 섬유 및 섬유다발 등의 모양체를 의미한다.

[0030] 상 분리법을 기반으로 한 특수한 야누스 입자 제조 시에 기 전기수력학적 공동제팅의 경우, 고분자 용액을 제팅할 때, 축적되는 전하(charge)에 의해 상기 테일러 콘의 형태 유지가 어려우며,

[0031] 이러한 전기수력학적 제팅의 경우 연속적이면서 위핑이 없이 일정하게 제팅이 유지 되어야하지만, 고분자의 종류 및 상기 고분자를 용해하는 용매의 종류에 따라 변화하는 비유전율 등의 변수로 인하여 일정한 제팅이 불가

능 할 수 있다.

- [0032] 이에 따라 상기 방출되는 야누스 입자를 모으기 쉽지 않으며, 상기 야누스 입자 크기 또한 제어하기 곤란한 점이 있다.
- [0033] 이러한 전기수력학적 제팅의 문제점을 해결하고, 안정적으로 마이크로 고분자 섬유 번들을 제조하기 위하여 본 발명가는 새로운 전기수력학적 제팅 방식을 개발하였다
- [0034] 본 발명은 2 종 이상의 고분자 용액을 이용하여 전기수력학적 공분사 방법으로 야누스 구조체를 제조하는 단계를 포함하며,
- [0035] 상기 고분자 용액 중 1종 이상은 나노입자를 포함하고,
- [0036] 상기 전기수력학적 공분사 방법은 노즐이 접지된 상태에서 기관에 전압을 인가한 것인, 야누스 구조체의 제조방법을 제공한다.
- [0037] 상기 제팅 방식은 기존의 방식과는 이질적인 제팅 방법으로서, 노즐에 전하를 부여하고 기관에 접지하여 발생되는 전위차를 이용하여 제팅하는 기존의 전기수력학적 제팅 방식과는 다르다.
- [0038] 본 발명의 역전압 전기수력학적 제팅 방식은 노즐에 접지를 하고 기관에 전하를 부여하여 고분자 종류 및 용매의 종류에 관계없이 현저하게 안정적이고 연속적으로 제팅이 되는 현저한 효과를 확인할 수 있다.
- [0039] 상기 역전압 전기수력학적 제팅방법으로 제조된 섬유를 이용하여 야누스 구조체를 제조할 수 있다.
- [0040] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 야누스 구조체는 전기수력학적 공분사 방법으로 제조되는 섬유 및 섬유 다발을 섹션닝(sectioning)을 하고, 열을 가하여 입자형태로 제조되는 것을 포함한다.
- [0041] 상기 섬유 및 섬유 다발을 낮은 온도에서 섹션닝함으로써, 실린더 형의 파티클을 얻을 수 있다. 본 발명가들은 상기 실린더 형의 파티클을 상기 섬유가 용해되지 않는 용매(비용매)에 투입하고 이를 온도를 높임으로써, 상기 고분자가 유리전이온도(Tg)근방에서 고분자의 표면에너지에 의해 실린더 형에서 구형(Spherical shape)으로 형태 변화하는 사실을 알아내었다.
- [0042] 상기 방법을 통하여, 도 4에 기재한 바와 같이, 구형 형태의 야누스 입자를 얻을 수 있었다.
- [0043] 상기 방법은 종래의 야누스 입자를 제조하는 방식중 한 방법인 자가조립법(Self-assembly)보다는 간단하게 제조할 수 있으며, 또 다른 방법인 상분리법(Phase separation)보다는 가장 균일하면서도 온전한 야누스 입자를 제공할 수 있다.
- [0044] 상기 섹션닝 조건은 영하 온도에서 진행될 수 있으며, 구체적으로는 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이하일 수 있으며, 바람직하게는 $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이하일 수 있으나, 상기 고분자 섬유가 변형없이 절단되는 온도라면 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0045] 또한, 상기 섹션닝 크기는 제한되지는 않으나, 구체적으로 $50\text{ }\mu\text{m}$ 이하일 수 있으며, 바람직하게는 $30\text{ }\mu\text{m}$ 이하일 수 있다.
- [0046] 또한, 상기 비용매는 고분자가 용해되지 않는 용매면 제한되지는 않으나, 구체적으로는 증류수 등과 같이 비점이 높은 용매를 사용할 수 있다.
- [0047] 상기 형태변환 온도 조건은 고분자의 Tg 온도 근방 일 수 있으나, 바람직하게는 해당 고분자의 $Tg-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 내지 $Tg+50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 온도범위에서 할 수 있다.
- [0048] 상기 야누스 입자를 제공하기 위해서는 도 2와 같이 한 가닥 섬유에 서로 다른 고분자가 포함된 야누스 섬유를 제조하는 것이 필요하다.
- [0049] 상기 야누스 섬유는 노즐을 2개 이상을 사용하여 공분사방법을 채택함으로써, 제조할 수 있다. 상기 노즐의 개수는 제한되지 않는다.
- [0050] 상기 노즐은 도 1에 기재된 바와 같이 병렬의 형태의 다중니들형태일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0051] 상기 다중니들 끝에서 제팅이 될 경우 도 2와 같이, 한 섬유 내에 2 이상의 서로 다른 고분자 섬유가 공존할 수 있다.
- [0052] 본 발명에 사용되는 고분자의 종류에 대하여는 크게 제한받지 않으며, 특히 극성 또는 전도성 고분자 등 전하가 축적되기 힘든 고분자도 제팅이 가능하다.

- [0053] 상기 고분자 종류에 관하여 더욱 구체적으로는, 폴리우레탄(Polyurethane), 셀룰로오스(Cellulose), 폴리아크릴로나이트릴(PAN, Polyacrylonitrile), 폴리비닐아세테이트(PVAc, Poly(vinyl acetate)), 폴리비닐피롤리돈(PVP, Polyvinylpyrrolidone), 폴리비닐알코올(PVA, Polyvinyl alcohol), 폴리에틸렌옥사이드(PEO, Polyethylene oxide), 폴리아크릴릭애씨드(PAA, Polyacrylic acid), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA, Polymethylmethacrylate), 폴리퍼퓨릴알콜(PPFA, Polyfurfuryl alcohol), 폴리스티렌(PS, Polystyrene), 폴리아닐린(PANI, Polyaniline), 폴리비닐클로라이드(PVC, Polyvinylchloride), 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF, Poly(vinylidene fluoride)), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET, Polyethylene terephthalate), 폴리프로필렌(PP, Polypropylene) 폴리에틸렌(PE, Polyethylene), 폴리이미드(Polyimide), 폴리락틱-co-글리콜릭 산(Poly lactic-co-glycolic acid, PLGA), 및 폴리-3-하이드로부틸릭 산(poly[(R)-3-hydrobutyric acid]) 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 포함될 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0054] 상기 고분자 분자량은 10,000 내지 300,000 g/mol일 수 있으며, 바람직하게는 30,000 내지 150,000 g/mol일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 50,000 내지 130,000 g/mol일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0055] 또한, 상기 고분자의 용매 또한 고분자를 용해할 수 있는 용매라면 제한되지 않으며, 상기 용매는 단일용매(single solvent)일 수도 있으며, 공용매(co-solvent)일 수도 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0056] 상기 공용매는 구체적으로, 각각의 용매의 비점의 차이가 50℃ 이상 차이날 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0057] 상기 비점 차이로 인해, 상기 고분자 섬유용의 solidification이 안정적으로 이루어 질 수 있으며, 이에 따라 연속적으로 제팅이 가능한 장점이 있다.
- [0058] 또한 상기 공용매의 용매 비율은 0.01: 99.9 내지 99.9: 0.01 부피비율 일 수 있으며, 바람직하게는 1:9 내지 9:1 부피비율 일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 3:7 내지 7:3 부피비율 일 수 도 있으나, 상기 제팅이 원활하게 되는 조건이라면 제한되는 것은 아니다.
- [0059] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 고분자 용액의 농도는 10 내지 80 w/v% 인 것을 포함할 수 있으며, 바람직하게는 20 내지 70 w/v%일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0060] 상기 농도 범위에서 고분자의 solidification의 정도를 제어할 수 있으며, 섬유의 직경 또한 제어할 수 있다. 상기 고분자의 농도가 너무 높을 경우에는 solidification이 너무 높아 제팅이 연속적이 못할 수 있으며, 상기 농도가 너무 낮을 경우에는 고분자의 entanglement 값이 낮아, 섬유형태가 아닌 비드 형태로 제팅 될수 있다.
- [0061] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 나노 입자는 무기 나노 입자를 포함할 수 있다.
- [0062] 본 발명은 역전압 전기수력학적 제팅을 지향함으로 인해, 토출되는 고분자 용액에 전하가 축적되지 않아, 상기 고분자 용액에 여러 가지 나노 입자를 포함하는 고분자 섬유 및 섬유 다발을 제조할 수 있다.
- [0063] 상기 나노 입자는 유기 나노입자 또는 무기 나노입자 일수 있으나, 그 종류는 제한되지는 않는다.
- [0064] 또한, 상기 나노 입자의 크기는 나노 미터에서 마이크로 미터 단위의 크기 일 수 있으며, 상기 나노 입자를 포함하는 고분자 섬유가 원활하게 제팅될수 있는 크기라면 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0065] 상기 역전압 전기수력학적 제팅 방식으로 인해, 상기 고분자 용액에 나노입자를 투입하더라도 제팅이 안정적으로 진행될 수 있다. 더욱이 상기 나노 입자가 자성 또는 전도성을 띠는 무기 나노입자일 경우에도 제팅과정에서 전하가 축적되지 않아 제팅이 연속적으로 원활하게 진행될 수 있다.
- [0066] 상기 무기 나노 입자의 경우에는 그 종류는 제한되지는 않으나, 구체적으로는 산화철(Fe_2O_3) 또는 이산화티타늄(TiO_2) 등의 금속계 나노 입자를 포함할 수 있다. 이제 역전압 전기수력학적 제팅방법에 대해 설명한다.
- [0067] 상기 역전압 전기수력학적 제팅은 컬렉터에 부여되는 전압의 세기, 노즐과 컬렉터와의 거리, 고분자 용액의 토출 속도 등에 영향을 받는다.
- [0068] 상기 전압의 세기는 상기 제팅이 원활하게 진행되는 정도라면 전압 세기에 제한되지는 않으며, 상기 전압의 세기는 구체적으로 1 내지 100 kV 일수 있으며, 바람직하게는 1 내지 50 kV 일수 있으며, 더욱 바람직하게는 1 내지 5 kV 일수 있다.

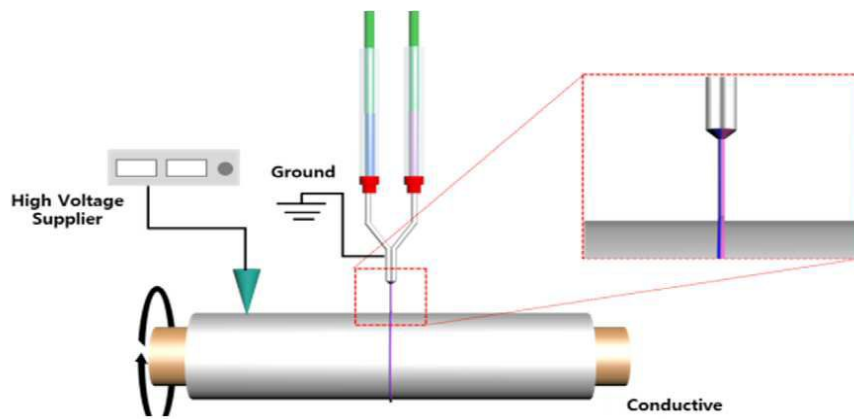
- [0069] 상기 전압 범위를 만족하는 경우, 연속적으로 제팅이 가능하여, 섬유 다발등을 제조하기에 적합하다.
- [0070] 또한, 상기 노즐과 컬렉터의 거리는 제한되지는 않으나, 구체적으로는 1 내지 10 cm, 바람직하게는 1 내지 5cm 일 수 있다.
- [0071] 상기 거리 범위를 만족하는 경우, 제팅시 토출되는 고분자 섬유의 직경이 일정하며, solidification이 원활하게 진행될 수 있어, 상기 토출되는 고분자 섬유간의 엉킴현상을 억제할 수 있다.
- [0072] 또한, 상기 섬유 다발을 제공하기 위해서는 상기 토출되는 고분자 섬유를 감아주는 장치가 필요하다. 상기 장치는 전도성을 띠는 원통형이면 무난하나, 형태는 제한되지 않는다.
- [0073] 상기 장치의 일 예로 도 1에 기재된 것처럼 상기 장치에 전압을 가하는 형식이므로, 상기 장치에 전압을 띄기 위해서는 전도성이 우수한 기재일수록 좋으며, 구체적으로는 알루미늄, 철 등의 금속계 기재가 바람직할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0074] 상기 장치는 일 방향으로 회전하면서 상기 노즐에서 토출되는 고분자 섬유를 감아, 상기 고분자 섬유를 섬유 다발 형태로 제공할 수 있다.
- [0075] 상기 장치의 회전 속도는 토출되는 고분자 섬유가 끊어지거나, 또는 퇴적되지 않는 속도라면 제한되지 않으며, 구체적인 속도는 10 내지 20 RPM 일 수 있다.
- [0076] 이하 실시예 및 비교예를 바탕으로 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 실시예 및 비교예는 본 발명을 더욱 상세히 설명하기 위한 하나의 예시일 뿐, 본 발명이 하기 실시예 및 비교예에 의해 제한되는 것은 아니다.
- [0077] [실시예 1]
- [0078] 고분자 용액을 수용할 수 있는 실린지, 상기 실린지와 연결되어 고분자 용액의 유입량을 일정한 속도로 조절하는 펌프, 상기 실린지 하단에 연결된 고분자 용액이 제팅 되는 노즐, 컬렉터에 연결되는 전압인가장치로 구성된 전기수력학적 섬유변들 제조 장치를 사용하였다.
- [0079] 상기 실린지는 1ml norm-ject 실린지를 사용하였고, 상기 펌프는 New-era사의 Infusion 실린지 펌프를 사용하였다. 상기 노즐은 25G needle을 사용하였으며, 상기 노즐은 2개의 노즐을 나란히 결합(Bi-phase)하여 사용하였다.
- [0080] 상기 전압인가장치는 Conver Tech사의 SHV-50R -25kV 모델을 사용하였다. 상기 컬렉터는 지름이 4 cm인 원통의 플라스틱 봉에 알루미늄 호일을 감싸서 전도성 플라스틱 봉을 제조하여 사용하였다. 상기 제팅시, 상기 전도성 플라스틱 봉의 회전속도는 10 RPM을 유지하였다.
- [0081] 노즐에 접지하고 기관 역할을 하는 전도성 플라스틱 봉에 고전압을 인가하여 전기수력학적 제팅을 하였다. (도 1을 참조)
- [0082] 고분자 용액으로 한쪽에는 열가소성 폴리우레탄(Mw 80,000 g/mol)를 포함한 제 1 고분자 용액을 사용하였다. 상기 고분자 용액은 테트라하이드로퓨란(THF)와 디메틸포름아미드(DMF)를 6:4 부피비로 혼합한 공용매를 사용하였고, 농도는 20w/v%로 제조하여 사용하였다. 또한, 상기 고분자 용액을 구별하기 위해 Green dye (Fluorescein isothiocyanate, FITC)를 투입하였다.
- [0083] 상기 제조된 제 1 고분자 용액 10 ml에 입경이 20 nm인 TiO_2 나노 입자를 20mg을 혼합하고 이를 소니케이터(sonicator)로 10분간 분산시켰다.
- [0084] 다른 한쪽에는 PLGA(poly(lactic-co-glycolic acid, Mw 75,000 g/mol)를 포함한 제 2 고분자 용액을 사용하였다. 상기 고분자 용액은 THF와 DMF를 6:4로 혼합한 용매를 사용한 70 w/v% 용액을 사용하였으며, Blue dye(Poly[(m-phenylenevinylene)-co-(2,5-dioctoxy-p-phenylenevinylene)])를 투입하였다.
- [0085] 상기 제조된 제 2 고분자 용액 10 ml에 입경이 50 nm인 Fe_2O_3 나노 입자를 20mg을 혼합하고 이를 소니케이터(sonicator)로 10분간 분산시켰다.
- [0086] 전기수력학적 제팅은 도 1에 나타낸 바와 같이, Bi-phase 니들을 사용하여 제 1고분자 용액 및 제 2 고분자 용액을 2.5 kV 전압으로 공분사 하여 섬유변들을 제조하였다.
- [0087] 이때, 상기 제 1 고분자 용액은 Feed rate를 70 ul/hr, 상기 제 2고분자 용액은 Feed rate를 70 ul/hr로 유지

하였다.

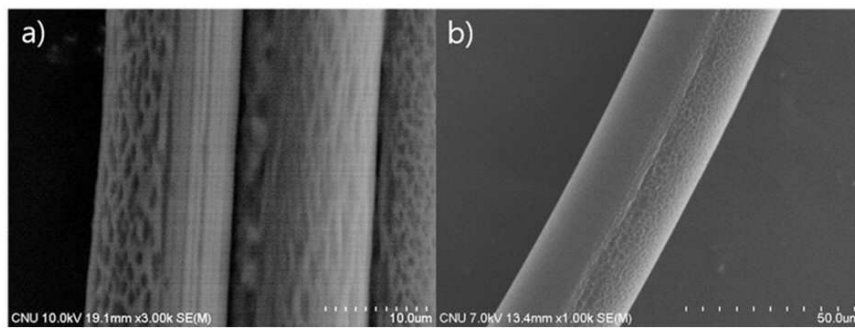
- [0088] 상기 섬유변들을 주사전자현미경(SEM)을 통해 관찰하였고, 그 SEM 이미지를 도 2-a)에 나타내었다. 또한 상기 섬유변들을 CLSM 장비를 사용하여, 그 이미지를 3-a)에 나타내었다.
- [0089] 상기 섬유변들을 마이크로 톰(microtome)을 사용하여, -30℃에서 30 um 단위로 sectioning하여 파티클을 제조하였다. 상기 파티클을 70℃의 증류수에 투입하여 구형 입자의 야누스 입자를 제조하였다.
- [0090] 상기 제조된 입자는 주사전자현미경(SEM)을 통해 관찰하였고, 그 SEM 이미지는 도 4에 기재하였다.
- [0091] 상기 제조된 입자는 CLSM을 통해 관찰하였고, 그 이미지는 도 5에 기재하였다.
- [0092] [실시에 2]
- [0093] 실시예 1에서 제 1 고분자 용액으로 열가소성 폴리우레탄 용액 대신에 테트라하이드로퓨란(THF)와 디메틸포름아미드(DMF)를 5:5로 혼합한 공용매에 폴리메틸 메타크릴레이트(PMMA, Mw 120,000 g/mol)을 농도는 40w/v%로 제조한 폴리메틸 메타크릴레이트 용액을 사용한 것을 제외하고는 동일하게 실시하였다.
- [0094] 상기 제팅으로 제조한 섬유변들은 주사전자현미경(SEM)을 통해 관찰하였고, 그 SEM 이미지를 도 2-b)에 기재하였다. 또한 상기 섬유변들을 CLSM 장비를 사용하여, 그 이미지를 3-b)에 나타내었다.
- [0095] [비교예 1]
- [0096] 실시예 1에서 TiO₂ 및 Fe₂O₃ 입자를 포함하지 않고, 니들에 전압을 2.5 kV를 걸고, 상기 전도성 플라스틱 봉에 접지하여 전기수력학적 제팅을 시도한 것을 제외하고는 동일하게 실시하였다.
- [0097] 상기 방법으로 제팅시에 위핑(whipping)이 있어, 일정하게 방사되지 않아 일렬로 나열된 섬유변들을 얻지 못하였다.
- [0098] [비교예 2]
- [0099] 실시예 1에서 니들에 전압을 2.5 kV를 걸고, 상기 전도성 플라스틱 봉에 접지하여 전기수력학적 제팅을 시도한 것을 제외하고는 동일하게 실시하였다.
- [0100] 상기 방법으로 제팅 시에 위핑(whipping)이 비교예 1보다 심했으며, 특히, 절사까지 일어나 섬유변들 자체를 얻지 못하였다.
- [0101] 상기 실험결과에서 역 전압 전기수력학적 제팅을 도입하지 않으면, 제팅 중에 위핑 및 절사가 심하여, 제대로 된 섬유변들을 얻을 수 없었으며, 이에 따라 상기 섬유변들을 sectioning하여 야누스 입자를 얻을 수 없었다.
- [0102] 이는 고분자 용액에 전하가 누적되어 제팅 조건이 매우 불안한 것을 확인할 수 있었다.
- [0103] 또한, 상기 고분자 용액들에 무기 나노 입자를 더 포함하였을 경우, 아예 제팅 자체가 안 될 정도로 심한 위핑 및 절단 현상을 보여, 섬유변들 자체를 얻을 수가 없었다.
- [0105] 이상과 같이 본 발명에서는 특정된 사항들과 한정된 실시예 및 도면에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.
- [0106] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

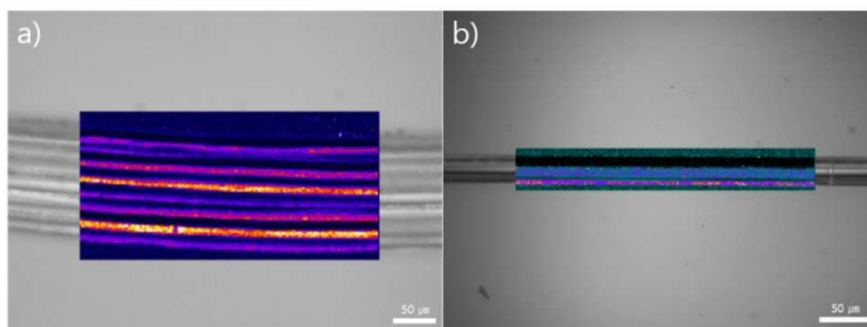
도면1



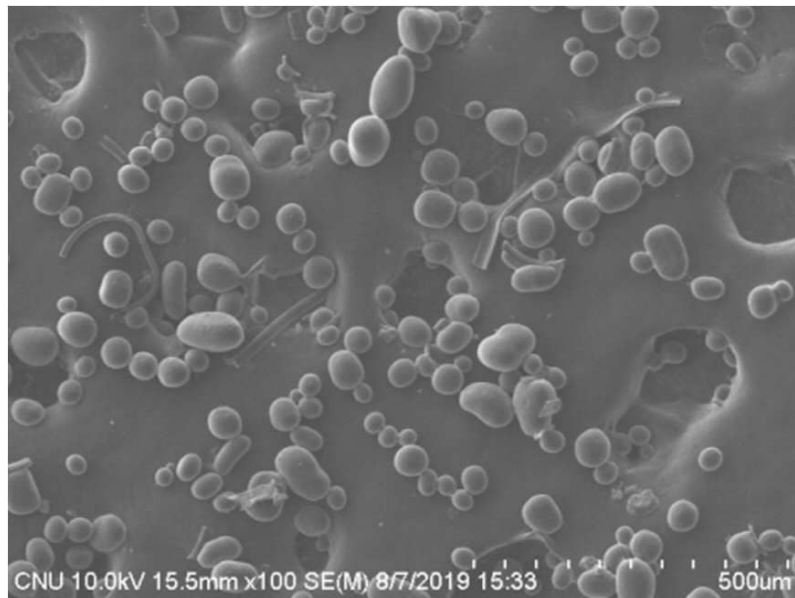
도면2



도면3



도면4



도면5

