



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl.	(45) 공고일자	2007년08월06일
<i>B01D 71/40</i> (2006.01)	(11) 등록번호	10-0746643
<i>B01D 71/00</i> (2006.01)	(24) 등록일자	2007년07월31일

(21) 출원번호	10-2006-0018094	(65) 공개번호
(22) 출원일자	2006년02월24일	(43) 공개일자
심사청구일자	2006년02월24일	

(73) 특허권자 인하대학교 산학협력단
 인천 남구 용현동 253 인하대학교

(72) 발명자 진형준
 서울 양천구 신정6동 신시가지아파트 13단지 1305동 206호

 윤석호
 인천 연수구 동춘2동 풍림2차아파트 113동 110호

 강민성
 인천 부평구 일신동 12-32 다임메가타운 119-101

(74) 대리인 김홍균

(56) 선행기술조사문헌	
Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, Vol. 39, 2598 ~ 2606(2001) KR1020060071530 A	Korean J. Chem. Eng./2005/22/165-172/Hyun-Seol Park US20060094320 A1

심사관 : 이경열

전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 폴리스티렌 초발수성 멤브레인의 제조 방법 및 그에 의하여 제조된 초발수성 멤브레인

(57) 요약

본 발명은 전기 방사법에 의한 폴리스티렌 초발수성 섬유 멤브레인의 제조 방법 및 그 방법에 따라 제조된 폴리스티렌 섬유 멤브레인에 관한 것이고, 구체적으로 비휘발성 용매에 폴리스티렌을 용해시켜 제조된 용액을 전기 방사하여 초발수성 섬유 멤브레인을 제조하는 방법 및 그 방법에 의하여 제조된 초발수성 섬유 멤브레인에 관한 것이다. 본 발명에 따른 방법은 폴리스티렌 고분자의 농도가 30 내지 40 wt%가 되는 폴리스티렌 및 디메틸포름아미드의 혼합 용액을 제조하는 단계 및 혼합 용액을 전기 방사하는 단계를 포함하고, 상기에서 전기 방사의 전계 강도는 16 kV 내지 19.6 kV가 되는 것을 특징으로 한다.

대표도

도 1

특허청구의 범위

청구항 1.

폴리스티렌 섬유의 제조 방법에 있어서,

폴리스티렌 고분자의 농도가 30 내지 40 wt%가 되는 폴리스티렌 및 디메틸포름아미드의 혼합 용액을 제조하는 단계 및 혼합 용액을 전기 방사하는 단계를 포함하고, 상기에서 전기 방사가 되는 혼합 용액의 유체 속도는 50 내지 150 $\mu\text{l}/\text{min}$ 가 되고 그리고 전기 방사의 전계 강도는 16 kV 내지 19.6 kV가 되는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 2.

삭제

청구항 3.

청구항 1에 있어서, 전기 방사는 습도 30 %이하에서 이루어지는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 4.

폴리스티렌 고분자의 농도가 30 내지 40 wt%가 되는 폴리스티렌 및 디메틸포름아미드의 혼합 용액을 전기 방사하여 제조된 폴리스티렌 섬유 멤브레인에 있어서,

영-응력 점도: 895 내지 5140 cP ; 섬유 직경: 3.3 내지 11.5 μm ; 그리고 물에 대한 접촉각은 적어도 150 °가 되는 것을 특징으로 하는 폴리스티렌 섬유 멤브레인.

청구항 5.

청구항 4에 있어서, 폴리스티렌 섬유는 표면에 형성된 다수 개의 작은 돌기를 가지는 것을 특징으로 하는 섬유 멤브레인.

청구항 6.

폴리스티렌 섬유를 제조하는 장치에 있어서,

폴리스티렌 용액에 일정한 압력을 가하는 실린지 펌프;

실린지 펌프로부터 제공된 폴리스티렌 용액을 방사하는 모세관 튜브;

모세관 튜브의 아래쪽으로 연장된 스테인리스 금속 바늘;

금속 바늘의 끝 부분에 전압을 가하는 고전압 공급 장치; 및

금속 바늘의 아래쪽에 설치된 스테인리스 회전 드럼을 포함하는

폴리스티렌 섬유 제조 장치.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 전기 방사법에 의한 폴리스티렌 초발수성 섬유 멤브레인의 제조 방법 및 그 방법에 따라 제조된 폴리스티렌 섬유 멤브레인에 관한 것이고, 구체적으로 비휘발성 용매에 폴리스티렌을 용해시켜 제조된 용액을 전기 방사하여 초발수성 섬유 멤브레인을 제조하는 방법 및 그 방법에 의하여 제조된 초발수성 섬유 멤브레인에 관한 것이다.

전기 방사는 고분자 용액 또는 용융 물질에 높은 전기장을 가하여 수 나노미터 내지 수 마이크로미터의 넓은 직경범위를 가지는 유기 또는 유/무기 복합 나노 섬유를 제조하기 위한 공지된 기술이다. 전기 방사는 전하 또는 쌍극자의 반발력을 이용한다. 구체적으로 특정 농도의 고분자 용액이 모세관 끝으로 이동이 되고 그리고 표면 장력에 의하여 형성된 고분자 방울이 정전기력을 부여받게 되어 방울 표면에 전해진 정전기력이 전하 또는 쌍극자의 반발로 표면 장력과 반대되는 힘을 발생시키게 된다. 이와 같은 반대되는 힘이 표면 장력보다 더 커지게 되면서 고분자 용액의 제트(jet)가 분사되어 섬유가 형성된다. 이때 분사되는 제트의 신장 및 위핑(whipping) 현상으로 집진 판으로 이동되어 포집이 되어 섬유 멤브레인이 제조된다. 이러한 전기 방사의 특징은 광범위한 소재에 대하여 적용할 수 있고 그리고 다른 방사법에 비하여 간단한 장치 및 설비로 나노 및 마이크로 섬유를 제조할 수 있다는 점이다.

전기방사에 의해 제조된 섬유의 형태는 고분자용액 또는 용융 물질의 농도 및 점탄성뿐만 아니라 전기방사공정의 변수인 용액에 부여되는 전압과 용액의 흐름속도에 의존한다. 또한 고분자의 전기방사로부터 섬유형성에 특별히 중요한 변수로서 고려되는 것은 고분자를 용해시키는 용매의 끓는점, 전도도 그리고 표면장력과 같은 성질이 된다.

폴리스티렌 고분자는 열가소성 수지의 비닐계 범용성 고분자로서 무색투명한 성질과 넓은 범위의 유기용매에 대한 용해도를 가지고 있어 산업 공업용 널리 사용되고 있다. 기존에 발표된 폴리스티렌 전기방사에 있어서 용매효과(T. Jarusuwannapoom et al., Eur. Polym. Int. 41 409, 2005; L. Wannatong et al., Polym. Int. 53 1851, 2004)에 대한 연구결과에 의하면 종류가 다른 용매를 사용하여 폴리스티렌을 전기방사를 하는 경우 제조된 섬유의 형태가 용매의 끓는점 및 쌍극자모멘트에 의존한다는 것을 보여주었다. 또한 현재까지 폴리스티렌 및 다른 고분자의 전기방사와 관련하여 발표된 논문에 따르면 폴리스티렌을 비휘발성인 디메틸포름아미드 (*N,N*-dimethyl formamide:DMF) 및 휘발성인 디메틸포름아미드/테트라히드로푸란 (tetrahydrofuran :THF)의 혼합용매 또는 테트라히드로푸란에 용해시켜 점성이 큰 용액에서 전기방사를 하는 경우 각각의 연구결과에서 서로 다른 불규칙적인 표면형태의 섬유가 제조된다는 것을 보여주었다. 연구와 관련된 논문들을 살펴보면, 30 wt%의 점성이 큰 폴리스티렌/디메틸포름아미드 용액의 전기방사(S. Koombhongse et al., J. Polym. Sci. Polym. Phys. 39 2598, 2001)에서 방사 중 jet가 붕괴되는 현상으로 인해 섬유 표면에 주름(wrinkle)이 잡히는 현상과 함께 원통형태의 섬유가 아닌 평평한(flat) 형태의 폴리스티렌 섬유가 제조되었고, 더욱 흥미로운 결과로 디메틸포름아미드/톨루엔(toluene)의 혼합용액을 사용했을 시는 리본과 같은(ribbon-like) 형태의 섬유가 제조되는 것으로 보고가 되었다. 또 다른 폴리스티렌 전기방사(K. H. Lee et al., Polymer 44 4029, 2003)의 연구결과에 따르면 테트라히드로푸란/디메틸포름아미드의 혼합용매를 사용하여 방사한 섬유에서 불규칙한 폴리스티렌 방울(bead)들이 제조되었고 디메틸포름아미드의 농도가 증가함에 따라 폴리스티렌 방울의 양이 증가하는 것으로 나타났다. 그리고 이 외에 단지 휘발성 용매인 테트라히드로푸란(끓는점(b.p.): 66 °C, 증기압(vapor pressure); 129 mmHg, 20 °C) 만을 사용하여 전기방사(S. Megelski et al., Macromolecules 35 8456, 2002; C. L. Casper et al., Macromolecules 37 573, 2004)한 경우 규칙적인 다공성 표면특성을 가진 폴리스티렌 섬유가 제조되었고, 이러한 섬유 표면에 존재하는 다수의 기공의 원인은 용매로 사용되어진 테트라히드로푸란 분자들의 빠른 휘발성 때문이며, 그 기공의 모양과 크기는 전기방사 중에 일어나는 용매의 휘발속도와 주위습도로 결정지어지는 것으로 확인되었다. 위 연구와 비슷한 결과를 보고한 전기방사(J. H. Wendorff et al., Adv. Mater. 13 70, 2001; J. H. Wendorff et al., Polym. Advan. Technol. 16 276, 2005)에 따르면 폴리스티렌이 아닌 다른고분자와 휘발성용매인 디클로로메탄(끓는점(b.p.): 40°C, 증기압(vapor pressure); 351.6 mmHg, 20 °C))을 방사하여 얻어진 섬유 표면에도 규칙적으로 100 nm 크기를 가지는 기공 및 구멍이 나타났다고 보고되었다. 위의 휘발성 용매를 사용한 고분자의 전기방사들의 결과들을 종합해 볼 때 전기방사로 얻어진 섬유의 구조 및 형태를 결정짓는 요인은 휘발성 용매의 휘발과 급격한 고분자의 응고가 일어남으로써 용매와 용질간에 빠른 상 분리인 것으로 판단이 된다. 지금까지 전기방사섬유의 형태에 영향을 주는 용매효과에 대한 거의 대부분의 연구결과는 휘발성 용매인 테트라히드로푸란 및 그것의 혼합용매에 집중되었다는 점에 문제점이 있다. 이러한 결과로 휘발성 용매의 급격한 휘발성 때문에 전기방사를 하기 위한 고분자용액의 농도를 제어하는 것에 제한되었다는 문제점을 가진다.

본 발명은 이와 같은 문제점을 해결하여 산업적으로 이용가치를 높이기 위하여 제안되었다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 간단한 전기방사장치의 설비를 사용하여 고분자 재료로부터 고분자 섬유로 이루어진 멤브레인의 제조 방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 섬유 및 멤브레인의 고유특성 및 표면특성을 이용하여 물의 대한 접촉각이 150° 이상이 되는 우수한 초발수성 섬유 멤브레인을 제공하는 것이다.

발명의 구성

본 발명의 적절한 실시 형태에 따르면, 폴리스티렌 고분자의 농도가 30 내지 40 wt%가 되는 폴리스티렌 및 디메틸포름아미드의 혼합 용액을 제조하는 단계 및 혼합 용액을 전기 방사하는 단계를 포함하고, 상기에서 전기 방사의 전계 강도는 16 kV 내지 19.6 kV가 된다.

본 발명의 다른 적절한 실시 형태에 따르면, 전기 방사가 되는 혼합 용액의 유체 속도는 50 내지 $150 \mu\text{L}/\text{min}$ 이 된다.

본 발명의 또 다른 적절한 실시 형태에 따르면, 전기 방사는 습도 30 %이하에서 이루어진다.

본 발명의 또 다른 적절한 실시 형태에 따르면, 폴리스티렌 섬유 멤브레인은 영-응력 점도: 895 내지 5140; 섬유 직경: 3.3 내지 $11.5 \mu\text{m}$; 그리고 물에 대한 접촉각이 적어도 150° 가 된다.

본 발명의 또 다른 적절한 실시 형태에 따르면, 폴리스티렌 섬유는 표면에 형성된 다수 개의 작은 돌기를 가진다.

본 발명의 또 다른 적절한 실시 형태에 따르면, 본 발명에 따른 장치는 폴리스티렌 용액에 일정한 압력을 가하는 실린지 펌프; 실린지 펌프로부터 제공된 폴리스티렌 용액을 방사하는 모세관 튜브; 모세관 튜브의 아래쪽으로 연장된 스테인리스 금속 바늘; 금속 바늘의 끝 부분에 전압을 가하는 고전압 공급 장치; 및 금속 바늘의 아래쪽에 설치된 스테인리스 회전 드럼을 포함한다.

아래에서 본 발명은 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 범위를 제한하지 않는 실시 예로 상세하게 설명이 된다.

본 발명에 따르면 전기방사를 할 수 있는 용액의 조성 범위 내에서 비휘발성 용매인 디메틸포름아미드(끓는점(b.p.): 153°C), 증기압(vapor pressure); 2.6 mmHg, 20°C) 및 폴리스티렌(Polystyrene, 분자량 190,000 g/mol) 용액은 전기 방사 시 용매의 휘발속도를 늦추기 위해 ~40 wt%까지 농도가 증가되어 방사된다. 본 발명에 따르면 지금까지 보고가 되었던 폴리스티렌/테트라히드로푸란 용액에서 전기방사를 통해 얻어진 섬유표면에 다공성 및 기공을 지닌 섬유와는 달리 점도가 큰 폴리스티렌/디메틸포름아미드 용액의 전기방사로부터 얻어진 표면에 규칙적이고 다수의 돌기형태를 가진 섬유가 제조되었다.

본 발명에 의하여 제조된 폴리스티렌 섬유 멤브레인은 초발수성(superhydrophobicity)을 가진다. 이러한 초발수성은 물질의 표면에너지와 밀접한 관계를 가지고 있으며 그리고 초발수성을 가진 물질은 접촉각 측정을 통해 물질의 표면장력 및 표면에너지가 측정이 될 수 있다. 접촉각이란 액체와 고체 표면 위에서 열역학적으로 평형을 이룰 때 가지는 각으로서 접촉, 표면처리 및 고분자의 표면 분석 분야에 응용되고 고체표면의 습윤성(wettability)을 나타내는 척도로서 보통 고착된(sessile)물방울에 의해 측정이 된다. 액체가 고체표면에서 낮은 접촉각을 가지는 것은 고체표면의 높은 습윤성(친수성, hydrophilic)과 높은 표면에너지를 가지고 있음을 나타내고, 높은 접촉각을 가지는 것은 고체표면의 낮은 습윤성(소수성, hydrophobic)과 낮은 표면에너지를 가지고 있음을 나타낸다. 현재까지 이루어지고 있는 초발수성 연구에 의한 초발수성의 정의는 고체표면에서 물에 대한 접촉각이 150° 이상의 값을 가질 때 초발수성 재료를 지칭한다. 최초로 초발수성의 현상은 자연에서 흔히 볼 수 있는 연잎(lotus leaf)의 표면에서 발견되었으며, 연잎표면의 자기세정(self-cleaning) 효과(W. Barthlott et al, Planta 202 1, 1997)로 연구 및 보고가 되었다. 이 연구에 의하면 연잎 표면의 물에 대한 접촉각은 160.40° 로 연잎이 매우 낮은 표면에너지를 가졌음을 입증하였고 그리고 연잎 표면이 낮은 표면에너지를 가지는 것은 본래의 연잎 표면이 마이크로 단위의 규칙적인 거친 표면형태를 가지기 때문이며, 이로 인해 연잎 표면에 먼지와 같은 입자들이 물방울에 흡수되어 자가 세정을 할 수 있음을 밝혀졌다. 그리고 이러한 연잎 표면에서의 자가 세정 효과는 연잎 효과(lotus effect)로 명명되었다. 이 연구 이후로 연잎 표면과 같은 형태를 모방하기 위하여 많은 연구가 진행되고 있다. 이러

한 초발수성 표면의 제조는 재료 표면의 화학적 개질 또는 표면의 거칠기(roughness)를 조절하여 재료 표면의 표면에너지를 감소시켜 제조가 가능한 것으로 알려져 있다. 혼합 용매를 이용한 고분자 플라스틱의 표면 개질에 의한 필름 제조(H. Y. Erbil et al, Science 299 28 (2003)) 법과 혼합용매를 이용한 고분자의 전기방사(K. Acatay et al, Angew. Chem. Int. Ed., 43 5210, 2004)법 및 복합 고분자(Block Copolymer)의 전기방사(M. Ma et al, Langmuir 21 5549, 2005; M. Ma et al, Macromolecules 38 9742, 2005)법들의 연구결과에 의하면 모든 연구에서 물에 대한 접촉각이 150°이상 되는 초발수성 거동을 보이는 재료들이 제조될 수 있다는 것을 보여주었다. 그러나 위의 연구결과들은 혼합용매를 고분자와 함께 사용하였거나 표면에너지가 낮은 고분자를 다른 일반 고분자와 증합을 하여 새로운 복합고분자를 제조하여 이차적인 단계를 거쳐 초발수성 재료를 제조하였다. 이러한 방법에 따르면 복잡한 메커니즘과 여러 단계를 거쳐 초발수성 재료를 제조한다. 이와는 달리 본 발명의 의하여 제조된 폴리스티렌 섬유 멤브레인은 한 가지의 용매만을 사용하여 아주 간단한 방법에 의해 낮은 표면에너지를 갖는 섬유재료가 제조되었다.

아래에서 초발수성 폴리스티렌 섬유를 제조하는 방법을 구체적으로 설명한다.

1. 폴리스티렌/디메틸포름아미드 용액의 제조

폴리스티렌/디메틸포름아미드 용액을 제조하기 위하여 폴리스티렌(분자량(Mw): 190,000) 및 디메틸포름아미드(DMF)를 준비하였다. 각각의 화합물은 Scientific Polymer Products 및 Aldrich로부터 구입하였다. 준비된 폴리스티렌 및 디메틸포름아미드를 각각 다른 농도의 용액으로 만들기 위하여 개개의 무게를 측정하여 바이알(Vial)안에 자석막대 (Magnetic bar)와 함께 넣어 약 35 내지 45 °C의 물중탕 안에서 1시간 30분~2시간 동안 교반하여 용해시켜 20, 25, 30, 35 및 40 wt% 농도의 폴리스티렌/디메틸포름아미드의 혼합 용액을 제조하였다.

2. 폴리스티렌/디메틸포름아미드 용액의 전기방사

폴리스티렌/디메틸포름아미드의 혼합 용액을 방사하기 위한 전기방사 장치가 도 1에 도시되어 있다. 도 1을 참조하면, 전기 방사 장치는 고전압 공급장치(High voltage supplier; Gamma High Voltage Research, E3 30P-5W, USA)(11), 모세관(Capillary tube)(12) 및 스테인리스바늘(Stainless steel needle; 16gage)(13), 실린지 펌프(Syringe pump; Harvard Apparatus, USA)(14) 및 스테인리스 집진 드럼(Stainless steel collecting drum)(15)을 포함한다.

본 발명에 따른 폴리스티렌 섬유를 제조하기 위하여 먼저 플라스틱 주사기(도시되지 않음)에 농도별로 제조된 폴리스티렌 고분자 용액을 흡수시켜 폴리스티렌 고분자 용액이 플라스틱 주사기 내에 담겨 있는 상태로 만든다. 플라스틱 주사기를 실린지 펌프(14)에 장착하고 그리고 실린지 펌프(14)를 작동시켜 플라스틱 주사기에 일정한 압력을 가하여 고분자 용액이 방사 노즐(spinneret)에 해당하는 모세관 튜브(12)에 도달하도록 한다. 고분자 용액이 스테인리스 바늘(13) 끝에 도달하면서 고분자 용액 방울이 형성될 때 고전압 공급 장치(11)를 작동시켜 전압이 고분자 용액 방울에 인가되도록 한다. 전압이 인가되면 폴리스티렌 용액은 폴리스티렌 섬유로 전환이 되어 아래쪽에 장착된 스테인리스 집진 드럼에 포집이 되어 폴리스티렌 섬유가 된다.

이와 같은 전기 방사의 원리에 따라 본 발명에 따른 폴리스티렌 섬유를 제조하기 위하여 고분자 용액의 농도 및 점도, 바늘(13)과 스테인리스 집진 드럼(15) 사이의 거리, 전계 강도가 일정하게 유지되도록 조정하였다. 이러한 조정을 통하여 일정한 직경을 가진 섬유가 지속적으로 제조되었고 본 발명에 따른 실험에서는 약 1시간 내지 2시간 동안 스테인리스 집진 드럼에 폴리스티렌 섬유를 포집하였다.

도 1에 제시된 장치에 따라 전기 방사가 진행되는 과정에서 폴리스티렌 섬유는 독립된 섬유로 스테인리스 집진 드럼(15)에 포집이 된다. 그리고 섬유의 포집 과정에서 섬유들이 서로 얹혀 겹겹이 집진 드럼에 쌓이게 되어 독립된 섬유가 아닌 부직포 형태를 가진 폴리스티렌 섬유 멤브레인이 제조된다. 그러므로 본 명세서 및 청구범위에서 폴리스티렌 섬유는 섬유 멤브레인을 포함하는 의미로 사용된다.

본 명세서에서 특별히 언급하지 않는 경우 폴리스티렌 섬유는 폴리스티렌 섬유 멤브레인을 포함하는 의미로 사용이 된다.

제조된 폴리스티렌/디메틸아미드의 혼합 용액은 10 ml의 주사기를 이용하여 스테인리스 바늘 끝으로 이동되었으며 크게 두 가지의 조건에서 연구가 진행되었다.

(i) 바늘 끝으로 이동된 폴리스티렌/디메틸아미드의 혼합 용액에 가해진 전계강도: 16 kV, 바늘과 스테인리스 집진 드럼 사이의 거리: 21 cm가 되도록 조건이 설정되었다.

(ii) 바늘 끝으로 이동된 폴리스티렌/디메틸아미드의 혼합 용액에 가해진 전기장도: 19.5 kV, 바늘과 스테인리스집진 드럼 사이의 거리: 30 cm 가 되도록 조건이 설정되었다.

위의 두 가지 조건에서 혼합 용액의 전기방사가 이루어졌고 그리고 각 조건에서 혼합 용액의 유체속도는 50~150 μ l/min이 되도록 조절되었다. 이와 같은 두 가지 조건으로 위에서 제조된 각각의 농도에 따른 혼합 용액이 각각 2시간 동안 전기방사가 되었다. 전기 방사 후 얻어진 폴리스티렌 섬유로 이루어진 멤브레인이 각각 얻어졌다. 얻어진 멤브레인은 오염방지를 위해 플라스틱용기에 보관되었다.

위에서 모든 전기방사 실험은 습도 30%이하에서 이루어졌다.

3. 제조된 폴리스티렌 섬유 멤브레인의 초발수성(Superhydrophobicity)

본 발명에 의하여 제조된 폴리스티렌 용액을 전기방사 중에 유리판을 사용하여 포집되는 콜렉터 및 용액분출구 사이에서 콜렉터와 가깝게 유리판을 고정시키고 방사되어 나오는 폴리스티렌 섬유를 유리판 위에 약 5분간 코팅을 하였다. 코팅되어진 유리판을 접촉각 측정기를 이용하여 물방울을 떨어뜨려 제조된 폴리스티렌 섬유의 물에 대한 접촉각을 측정하였다.

특성의 분석

본 발명에 따른 방법에 의하여 제조된 폴리스티렌 용액에 대하여 상온에서 회전형 점도계(Rotational rheometer, MCR-300, Paar-Physica, Germany)에 의하여 응력점도(Shear viscosity)가 측정되었다. 본 발명에 의하여 제조된 폴리스티렌 용액은 이차적인 섬유형태를 위하여 전기방사 되었고 그리고 얻어진 폴리스티렌 섬유 멤브레인의 시료 표면이 전계방출 주사 전자 현미경(FESEM, S-4300, Hitachi, Japan)에 의하여 관찰되었다. 관찰을 위하여 시료는 알루미늄 원판 위에 고정되고 스퍼터링(sputtering)에 의하여 백금 입자로 코팅이 되었다. 관찰 사진은 15 kV의 가속 전압 및 6 mm의 작동거리(working distance)조건에서 얻어졌다. 투과 전자 현미경으로 필립스 사의 CM 200이 사용되었고 그리고 120 kV의 가속 전압에서 관찰이 되었다. 전기방사에 의해 얻어진 폴리스티렌 섬유의 내부의 단면구조를 관찰하기 위하여 폴리스티렌 섬유는 에폭시(epoxy)용액 내에서 48시간 동안 60℃의 오븐 안에서 응고가 되었다. 그리고 마이크로 토밍 장치를 이용하여 100 nm이하의 두께로 절단되어 탄소로 코팅이 된 300 mesh 구리(Cu) 그리드 위에 올려져 24시간동안 진공건조가 되었다. 접촉각 측정기로 Cahn사의 FTA 200이 사용되었고 그리고 본 발명에 의하여 얻어진 섬유는 유리판(Slide glass)에 코팅되었다. 코팅된 유리판과 주사바늘 사이의 거리는 2~3 mm로 측정되었다. 측정 시 떨어뜨린 물방울의 양은 약 0.2 μ l 이 되었다. 관찰 사진과 접촉각 측정수치는 접촉각 측정기내에 장착된 카메라를 사용하여 접촉각 프로그램에서 얻어졌다.

아래에서 각각의 단계에서 나타나는 특징에 대하여 구체적으로 설명한다.

표 1 은 본 발명에 따라 제조된 농도 별 폴리스티렌에 따른 혼합 용액의 영-응력 점도를 정리한 것이다.

표 1

폴리스티렌 용액 농도	영-응력점도(cP)	섬유 직경		섬유 형태
		16.0/21(kV/cm)	19.5/30(kV/cm)	
20 wt%	136	1.1 $\pm$ 0.2	0.9 $\pm$ 0.3	선형 섬유(Beaded string)
25 wt%	379	2.4 $\pm$ 0.6	1.8 $\pm$ 0.5	선형 섬유
30 wt%	895	4.8 $\pm$ 1.2	3.3 $\pm$ 0.6	다수개의 작은 돌기를 대 부분의 섬유
35 wt%	2066	9.7 $\pm$ 1.9	6.1 $\pm$ 1.7	다수개의 작은 돌기를 가 진 섬유
40 wt%	5146	-	9.8 $\pm$ 1.7	다수 개의 작은 돌기를 가진 섬유

폴리스티렌용액은 회전형 점도계를 사용하여 20~40 wt%에 해당하는 용액에 대하여 각각 측정되었다. 표 1을 살펴보면 농도가 20에서 40 wt%로 증가할수록 영-응력 점도가 증가함을 알 수 있다. 폴리스티렌용액의 농도가 20 wt%인 경우 영-응력 점도는 136 cP 그리고 40 wt%인 경우 약 40배가 증가된 5,148 cP가 되었다. 40 wt%의 폴리스티렌용액의 영-응력 점도 수치가 일반적인 고분자 전기방사에 있어서 너무 높은 값을 가짐에도 불구하고 본 발명에서 성공적으로 전기방사를

할 수 있었던 것은 사용된 용매인 디메틸포름아미드의 높은 끓는점과 쌍극자모멘트(dipole moment)에 기인한 것으로 판단이 된다. 표 1에서와 같이 농도 별 전기 방사된 폴리스티렌 섬유의 표면구조가 광학 현미경으로 확인되었다. 전계강도 및 용액이 분출되는 바늘 끝과 섬유를 포집하는 콜렉터(collector) 사이의 거리는 16 kV 및 21 cm로 조절이 되었다 (전기장 $E=0.76$ kV/cm). 이 때 각각의 폴리스티렌 용액에서 폴리스티렌의 농도가 30 wt% 이하인 상태에서 전기방사가 된 섬유인 경우 섬유가닥에서 폴리스티렌 방울(bead)들이 나타났으나 30 wt% 이상에서 폴리스티렌 방울들은 사라지고 폴리스티렌 용액이 큰 점성을 띄게 되어 신장(stretching)이 약화됨에 따라 폴리스티렌 섬유의 직경이 점차적으로 증가하여 $9.7\ \mu\text{m}$ 에 이르는 크기가 나타났다. 이러한 결과가 도 2에 제시되어 있고 그리고 도 2에는 폴리스티렌 농도의 변화에 따른 폴리스티렌 섬유의 직경과 섬유의 형태가 제시되어 있다. 여기에 나타난 결과를 살펴보면 용액이 분출되는 바늘과 콜렉터 사이에 거리와 전계강도가 신장효과로 인해 섬유의 형태를 변화시키는 것으로 나타나고, 같은 농도의 용액에서 전계 강도를 크게 하여 더욱 신장을 시키는 경우에는 신장시키지 않은 경우에 비해 더욱 직경이 작은 섬유가 제조되는 것이 전계방출 주사 전자현미경으로 확인되었다.

도 3a 및 3b는 전계강도 16 kV와 거리 21 cm의 조건에서 전기방사에 의해 제조된 30 wt%의 폴리스티렌 섬유(a) 및 35 wt%의 섬유(b)의 형태를 전계방출 주사 전자 현미경으로 확인한 것을 도시한 것이다. 본 발명에서 아주 중요한 결과에 하나로서 섬유의 표면은 다수 개의 정렬된 돌기형태를 가지는 것을 특징으로 한다. 다른 하나의 특징으로 같은 농도의 폴리스티렌 용액에서 용액분출구의 바늘 및 콜렉터 사이의 거리를 30 cm로 늘렸을 때 21 cm 일 때보다 섬유표면돌기들의 밀도가 더욱 증가한다는 것이 도 3b 및 3c에서 확인될 수 있다. 본 발명에서 성공적인 결과를 얻을 수 있었던 요인은 폴리스티렌의 용매로서 사용된 디메틸포름아미드가 가지고 있는 고유성질인 낮은 증기압으로 인해 폴리스티렌용액의 전기방사에서 용액이 섬유의 형태로 전환될 때 용액의 농도가 증가하고 그리고 섬유 직경이 커짐에 따라 섬유 표면으로 방출되는 디메틸포름아미드의 낮은 휘발성으로 휘발이 더욱 늦어진다. 그리고 섬유 내부에 존재하는 디메틸포름아미드가 전기방사시 섬유표면 밖으로 밀어내는 힘에 의해 독특한 돌기를 가지는 섬유 제조가 가능한 것으로 판단된다.

도 4a 및 도 4b는 용매로 사용된 디메틸포름아미드가 섬유내부에 존재하고 있다는 것을 확인하고 그리고 본 발명의 기초를 이루는 가설이 옳다는 것을 확인하기 위한 사진이다. 도 4b에서 30 wt%의 용액으로부터 방사된 폴리스티렌 섬유 안에 마이크로 크기의 구멍들이 확인되었다. 이에 비하여 도 4a의 30 wt%보다 낮은 20 wt% 용액에서 방사된 섬유의 경우 마이크로 크기의 구멍들이 발견되지 않았다.

도 5는 30 wt%의 용액으로부터 방사된 폴리스티렌 섬유의 단면을 투과 전자 현미경(TEM)으로 관찰한 사진을 도시한 것이다. 도 5를 참조하면, 구 형태의 하얀 부분이 용매로 사용된 디메틸포름아미드가 존재했음을 나타내는 구멍인 것으로 확인이 되었다.

도 6은 본 발명에 의하여 제조된 폴리스티렌 30 wt%이상의 용액으로부터 방사되어 폴리스티렌 섬유가 코팅된 유리판을 접촉각 측정기를 사용하여 관찰한 사진으로 코팅된 폴리스티렌 섬유 멤브레인은 물에 대한 접촉각은 152° 로 나타났다.

발명의 효과

본 발명에 따른 방법에 의하여 폴리스티렌 용액으로부터 전기 방사하여 폴리스티렌 섬유 멤브레인이 제조되었다. 30 wt% 이상의 농도에서 전기방사를 하여 얻어진 폴리스티렌 섬유표면에는 규칙적으로 분포된 돌기들이 존재하였다. 그리고 제조된 섬유 멤브레인의 물에 대한 접촉각은 150° 이상이 되었다. 이와 같은 접촉각에 대한 값은 초발수성에 해당하는 것으로 기존의 연구결과에 비해 아주 간단한 장치에 의하여 본 발명에 따라 제조될 수 있었다. 제조된 섬유는 다양한 분야의 산업 소재로서 사용될 수 있도록 한다.

본 발명에 따른 폴리스티렌 섬유 및 멤브레인은 우수한 초발수성의 특성으로 인하여 신-개념 방수/방오성 코팅재료 또는 도료산업, 접착제산업, 섬유산업, 정밀 화학산업, 전기전자산업, 자동차산업 및 금속산업 등의 각종 산업에서 발수성, 방오성 또는 낮은 표면장력 등의 기능성을 부여하여 다양한 용도로 활용될 수 있다. 이로 인하여 본 발명에 따라 제조된 섬유는 상당한 규모의 시장을 형성할 것으로 보이는 중요한 재료로 사용이 될 수 있는 것으로 판단이 된다.

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명에 따른 방법에서 사용되는 전기 방사 장치를 도시한 것이다.

도 2는 서로 다른 실험 조건 및 농도를 가진 폴리스티렌 용액으로부터 전기 방사된 섬유의 전계방출 전자 현미경 사진을 도시한 것이다.

도 3은 본 발명에 따른 방법에 의하여 제조된 폴리스티렌 섬유 표면의 섬유 표면에 대한 전계 방출 전자현미경 사진을 도시한 것이다.

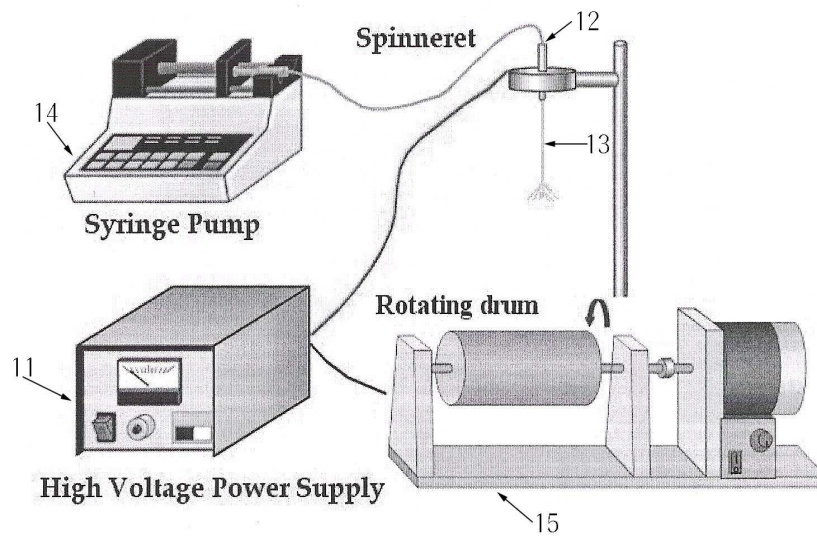
도 4는 본 발명에 따른 방법에 의하여 제조된 폴리스티렌 섬유의 내부에 대한 전계 방출 전자현미경 사진을 도시한 것이다.

도 5는 본 발명에 따른 방법에 의하여 제조된 폴리스티렌 섬유의 단면에 대한 전계 방출 전자현미경 사진을 도시한 것이다.

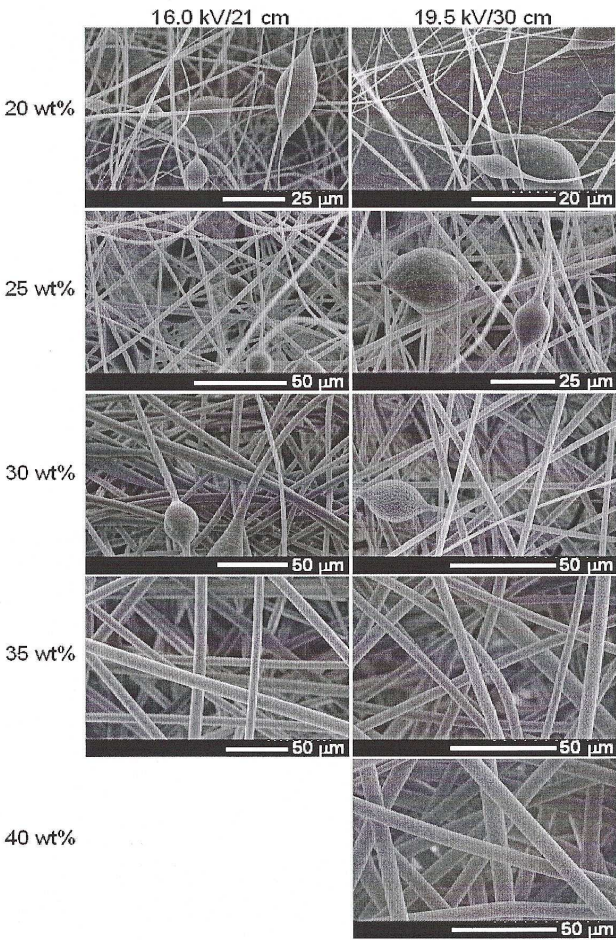
도 6은 본 발명에 따른 방법에 의하여 제조된 폴리스티렌 섬유의 물방울에 대한 접촉각에 대한 접촉각 측정기로 부터 얻어진 사진을 도시한 것이다.

도면

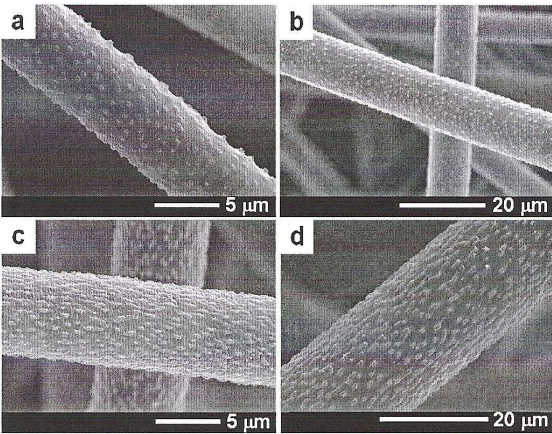
도면1



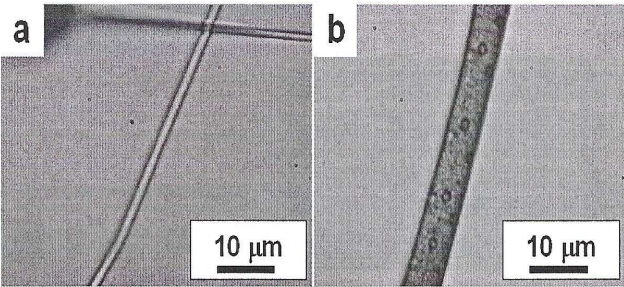
도면2



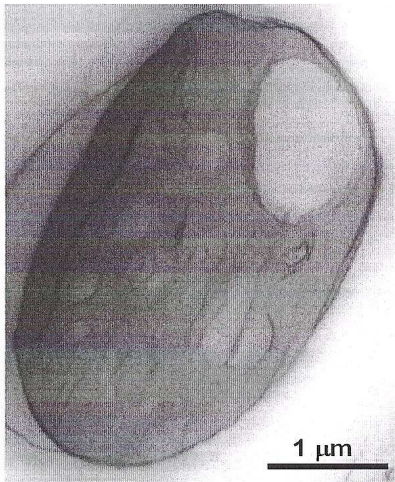
도면3



도면4



도면5



도면6

