



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년05월11일
(11) 등록번호 10-1616984
(24) 등록일자 2016년04월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 61/12 (2006.01) C08G 75/06 (2006.01)
D04H 1/728 (2012.01)
(21) 출원번호 10-2014-0161747
(22) 출원일자 2014년11월19일
심사청구일자 2014년11월19일
(56) 선행기술조사문헌
KR101291557 B1*
KR1020140024757 A*
KR1020090106337 A
JP2008516008 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
이택승
대전광역시 유성구 배울2로 78, 611동 2001호 (관평동, 대덕테크노밸리6단지아파트)
김중호
대전광역시 서구 계룡로562번길 41, 리더스빌 302호
(74) 대리인
김홍균

전체 청구항 수 : 총 6 항

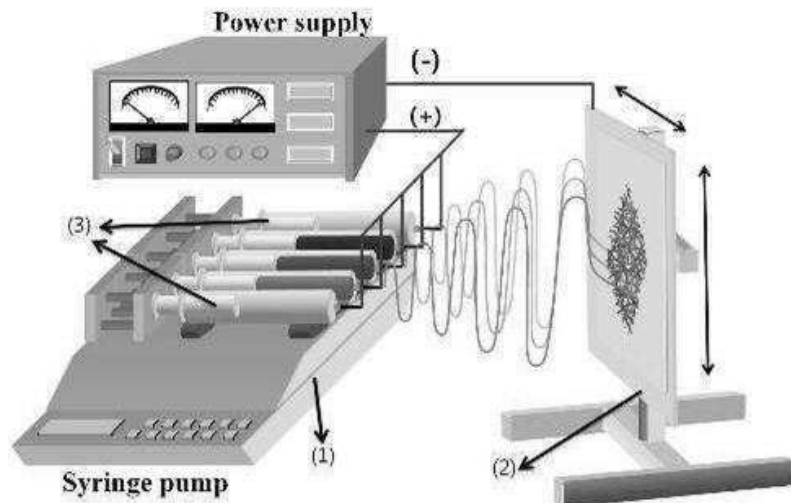
심사관 : 최중환

(54) 발명의 명칭 발광 초분지 공액화 고분자 및 이를 포함하는 발광 부직포의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 발광 초분지 공액화 고분자 및 이를 포함하는 발광 부직포의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 적색, 녹색, 청색을 동시에 발광하는 벤조싸이아다리아졸계 발광 초분지 공액화 고분자를 제조하고, 상기 벤조싸이아다리아졸계 발광 초분지 공액화 고분자를 전기방사 장치를 이용하여 나노섬유를 제조하고, 상기 나노섬유로 이루어진 발광 부직포를 제조하는 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



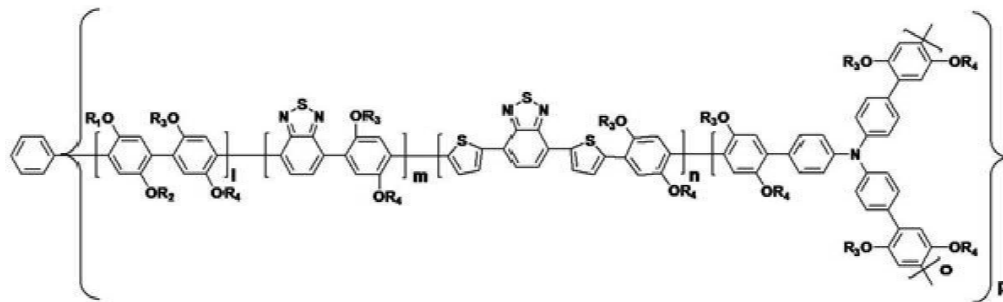
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시된 반복단위를 모두 포함하고 있는 벤조싸이아다리아졸계 발광 초분지 공액화 고분자.

[화학식 1]



[상기 화학식 1은 상기 벤조싸이아다리아졸계 발광 초분지 공액화 고분자의 반복 단위의 순서를 나타내는 것이 아닌 반복 단위의 숫자를 나타내는 것으로,

R₁과 R₂, R₃, R₄는 서로 동일하거나 상이 할 수 있으며, 직쇄 또는 분지쇄인 C1 내지 C21의 알킬기, 또는 알콕시기의 구조를 갖으며,

l과 o는 10 내지 1000이며, m는 0 내지 750이고, n는 0 내지 600의 정수이며, p는 10 내지 1000의 정수이다.]

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 발광 초분지 공액화 고분자 화합물의 중량평균 분자량은 10,000 내지 500,000이며, 분자량 분포는 1.5 내지 9인 것을 특징으로 하는 발광 초분지 공액화 고분자.

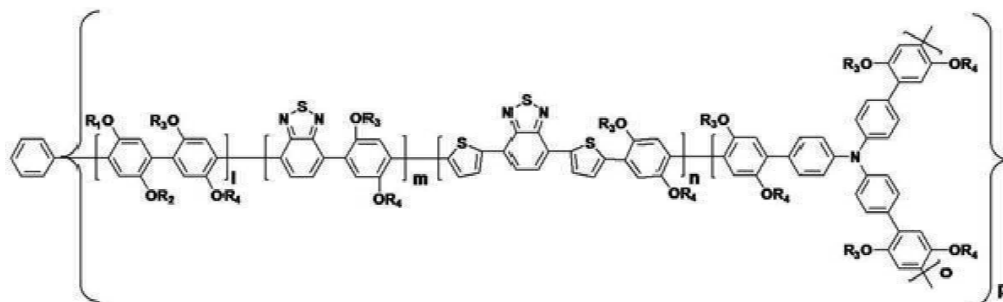
청구항 3

빛의 3원색인 적, 녹, 청색 형광을 모두 발광하는 공액화 고분자와 투명 고분자를 동시에 녹일 수 있는 용매에 용해시켜 고분자 블렌드 용액을 제조하는 방사용액 제조단계; 및

상기 방사용액을 전기방사하는 전기방사 단계를 포함하며,

상기 공액화 고분자는 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 모두 포함하며, 발광 파장이 400 ~ 800 nm 범위인 것을 특징으로 하는 발광 부직포의 제조방법.

[화학식 1]



[상기 화학식 1은 상기 공액화 고분자의 반복 단위의 순서를 나타내는 것이 아닌 반복 단위의 숫자를 나타내는

것으로,

R_1 과 R_2 , R_3 , R_4 는 서로 동일하거나 상이 할 수 있으며, 직쇄 또는 분지쇄인 C1 내지 C21의 알킬기, 또는 알콕시기의 구조를 갖으며,

l과 o는 10 내지 1000이며, m는 0 내지 750이고, n는 0 내지 600의 정수이며, p는 10 내지 1000의 정수이다.]

청구항 4

삭제

청구항 5

제 3항에 있어서,

상기 공액화 고분자의 함량 조절을 통하여 발광 부직포의 발광색이 조절되는 것을 특징으로 하는 발광 부직포의 제조방법.

청구항 6

제 3항에 있어서,

상기 발광 부직포는 흡수 파장이 300~800nm에서 나타나지 않는 것을 특징으로 하는 발광 부직포의 제조방법.

청구항 7

제 3항에 있어서,

상기 전기방사는 평판형 컬렉터를 사용한 것을 특징으로 하는 발광 부직포의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 발광 초분지 공액화 고분자 및 이를 포함하는 발광 부직포의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 적색, 녹색, 청색을 동시에 발광하는 벤조싸이아다리아졸계 발광 초분지 공액화 고분자를 제조하고, 상기 벤조싸이아다리아졸계 발광 초분지 공액화 고분자를 전기방사 장치를 이용하여 나노섬유를 제조하고, 상기 나노섬유로 이루어진 발광 부직포를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 초분지(hyperbranched) 고분자는 독특한 물리적, 화학적 성질로 인하여 다양한 응용 범위에서 이상적인 소재로 각광을 받고 있다. 가장 특징적인 성질은 용액이나 용융 상태에서 유사한 선형 고분자에 비하여 낮은 점성도를 갖는다는 점이다. 초분지 고분자가 갖는 분지 성질의 특성으로 이 현상을 설명할 수 있는데, 초분지 고분자는 용액 상태에서 선형 고분자가 갖는 랜덤 코일(random coil)형태를 취하지 않고 구형(globular) 형태를 취한다. 선형 고분자의 경우 일정 분자량 범위에서는 직선적으로 점성도가 증가하나, 그 한계를 넘으면 급격히 점성도가 상승하는 현상이 나타난다. 이는 고분자 쇄의 엉킴(entanglement) 현상으로 설명되는데, 이러한 현상은 초분지 고분자에서는 나타나지 않는다. 그렇기 때문에 초분지 고분자는 선형 고분자에 비해 낮은 점성도를 갖는다. 이러한 초분지 고분자의 분지 특성은 각종 용매에 대한 상대적인 용해도에도 영향을 준다. 초분지 고분자는 유사한 선형 고분자에 비하여 화학적 반응성이 크고 용해도가 높다. (J. Feng, Y. Li, M. Yang, J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 46, 222, 2008; W. -Y. Lai, R. Xia, Q. -Y. He, P. A. Levmore, W. Huang, D. D. C. Bradley, Adv. Mater. 20, 1, 2008; R. Kikkeri, I. Garcia-Rubio, P. H. Seeberger, Chem. Commun. 235, 2009).

[0003] 더욱이 초분지 고분자는 상기에 서술한 바와 같이 구형 형태를 취하고 있기 때문에 고체화 되었을 때 분자간 에너지 전이 현상을 최소화 할 수 있다. 그렇기 때문에 초분지 고분자는 유사한 선형 고분자에 비하여 같은 함량의 단량체를 함유하고 있어도 다른 형광을 띄고 있으며, 이는 빛의 3원색인 적, 녹, 청색을 모두 발광하기 위한 단량체들이 하나의 고분자 사슬 내에 포함된 경우 더욱 필요한 특성이라 할 수 있다.

[0004] 한편, 최근 나노기술 시대를 맞이하면서 나노재료의 제조법, 분석법, 그리고 나노재료를 상업적으로 이용하기

위한 연구가 학계와 산업 전반적으로 이루어지고 있다. 현재까지 다양한 구조와 물성을 갖춘 나노재료를 제조하는 방법이 소개되고 있는데 그 중에서도 전기방사 기술은 고분자, 세라믹, 복합물질 등 다양한 재료를 사용하여 효율적이고, 비용이 저렴하며, 간단한 방법으로 수 마이크로미터에서 수십 나노미터 정도의 극세 섬유를 제조할 수 있는 기술이다.

[0005] 전기방사에 의해 만들어진 나노섬유는 직경이 약 20nm 내지 1 μ m 사이의 섬유로서 방사방법은 정전기력에 의해 낮은 점도 상태의 고분자를 순간적으로 섬유형태로 방사하는 것이다. 더욱 상세하게는 전기방사를 이용하여 나노섬유를 만들 때 보통 수 kV 이상의 인가전압에 의해 발생된 정전기력에 의해서 고분자 용액이 저장소의 노즐을 통해 전기적으로 음극 처리가 되어있는 컬렉터나 기관으로 이동하면서 수십에서 수백 nm크기의 직경을 갖는 나노섬유를 만들어내는 것이다. 외부에서 가해진 전기장이 특정임계값을 넘어가면 노즐에서 압출된 고분자용액의 표면에서 발생하는 전하가 고분자 용액의 표면장력보다 커지게 되어 액체형태로 분사된다. 이렇게 분사된 고분자용액의 전기적으로 발생되는 굴곡 불안정성을 거쳐서 나노섬유로 연신된다. 이러한 공정에서 전기장의 세기와 고분자 용액의 농도를 변화시킴으로서 다양한 굵기의 나노섬유를 제조하도록 조절할 수 있게 된다.

[0006] 특히, 발광섬유는 넓은 면적의 면발광 소재를 이용하여 높은 효율과 넓은 광원을 만드는 기술의 바탕이 될 수 있어, 차세대 조명으로서 주목받고 있는 기술 분야 중 하나이다. 발광섬유를 이용하여 만들어진 면광원은 형태를 자유롭게 변형할 수 있기 때문에 디자인 측면에서 각광받는 재료 중 하나이다. 따라서 발광섬유는 입을 수 있는 컴퓨터나 접을 수 있는 TV, 전자신문 등에 아주 유용한 기술이므로 각국에서 연구개발이 많이 이루어지고 있다. 대한민국 등록특허 10-1032413에서는 전기방사방법으로 형광체 및 반사율이 좋은 백색 무기안료를 투명한 폴리머와 함께 발광장치 위에 방사하거나 또는 웹 형태로 방사하여 반사율이 증강된 광 여기 발광장치에 대해 소개하고 있다. 그러나 백색안료가 분산된 경우 배면으로 광의 누설을 억제하기 위해 안료의 첨가량을 늘려야 하는데, 백색안료는 특정파장의 광을 흡수하기 때문에 그 첨가량이 많아지면 광 손실이 증가하여 반사율이 저하되는 문제가 있다. 또한, 대한민국 공개특허 10-2008-0050929에는 전기방사법을 이용한 확산반사면을 제조하면서 나노단위의 극세 섬유 집합에 의해 형성된 반사부재를 제조하는 법을 소개하고 있다. 더욱 상세하게는, 상기 반사부재를 제조하는 방법에 의해 제조된 부직시트에 형성되는 수십 nm크기의 공극에 의해 빛의 난반사를 유도하여 반사효율이 높은 반사부재의 제조법에 대해 소개하고 있다. 그러나 상기 반사부재는 염료를 혼합한 것이 아닌 광산란의 발생으로 인한 반사효율의 증가를 노리는 것으로, 백색이 아닌 청색이나 적색의 반사부재를 만들기 어려운 단점이 있다.

[0007] 더욱이, 조명에 적용을 위한 면광원은 적, 녹, 청색의 빛을 모두 포함하고 있어야 한다. 일반적으로 적색과 청색을 이용하여 백색광을 만들고 있으며, 이는 자연광과는 거리가 먼 빛을 형성시키고, 조명으로서나 디스플레이 소재로서 적합하지 않은 소재들인 것이다. 그리고 자연광과 가까운 빛을 만들기 위해서는 빛의 3원색을 모두 포함하고 있어야 한다. 이러한 섬유로 이루어진 면광원을 아직 많은 연구가 이루어지지 않은 상태이다.

[0008] 상업적 및 주거용 조명을 위한 일반적인 조명원은 대체로 연색 지수(Color Rendering Index; CRI)에 의해 평가되며, 높은 연색 지수는 모든 가시광 영역의 발광을 의미하여 이는 일광(日光)과의 유사성을 의미한다. 기존의 형광등 조명은 에너지 소비의 관점에서 경제적인 것으로 알려져 있다. 그러나, 많은 사용자들이 기존의 형광등 조명에 의해 생성되는 광이 낮은 연색 지수를 지니는 스펙트럼 품질의 것이고, 눈의 피로와 다른 건강에 대한 악영향을 일으킨다고 호소한다. 따라서, 높은 연색 지수의 일광(日光)과 유사한 스펙트럼 구성을 갖는 광원을 제조하고자 하는 오랜 연구가 이루어지고 있으며, 이를 위해서는 적, 녹, 청색의 발광 요소의 포함이 불가피하다.

선행기술문헌

비특허문헌

- [0009] (비특허문헌 0001) Electrospun polystyrene fibers containing high temperature stable volatile fragrance/flavor facilitated by cyclodextrin inclusion complexes, T. Uyar, J. Hacaloglu, F. Besenbacher, Reactive & Functional Polymers 69, 145-150, 2009
- (비특허문헌 0002) Microstructured materials based on multicompartmental fibers, S. Bhaskar, J. Lahann, J. AM. CHEM. SOC. 131, 6650-6651, 2009
- (비특허문헌 0003) Electrospun polyethylene oxide/cellulose nanocrystal composite nanofibrous mats with homogeneous and heterogeneous microstructures, C. Zhou, R. Chu, R. Wu, Q. Wu, Biomacromolecules

12, 2617-2625, 2011

(비특허문헌 0004) Patterning of light-emitting conjugated polymer nanofibres, F. D. BENEDETTO, A. CAMPOSEO, S. PAGLIARA, E. MELE, L. PERSANO, R. STABILE, R. CINGOLANI, D. PISIGNANO, Nature Nanotechnology, 3, 614-619, 2008

(비특허문헌 0005) Controlling the porosity of fibrous scaffolds by modulating the fiber diameter and packing density, S. Soliman, S. Sant, J. W. Nichol, M. Khabiry, E. Traversa, A. Khademhosseini, J. BIOMED. MATER. RES. A, 96, 3, 566-574, 2011

(비특허문헌 0006) Electrospinning of polycarbonate nanofibers with solvent mixtures THF and DMF, J. SHAWON, C. SUNG, JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE 39 (2004) 4605-4613

발명의 내용

해결하려는 과제

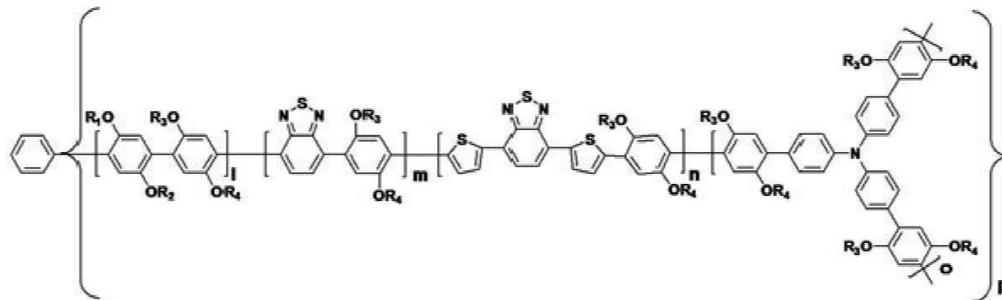
[0010] 본 발명은 상기와 같은 종래기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 빛의 3원색인 적, 녹, 청색 형광을 발광하는 나노섬유를 전기방사 장치에 의해 제조하고, 상기 섬유들에 의해 백색광을 발광하는 발광 부직포를 제조하는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0011] 또한, 본 발명은 적, 녹, 청색의 발광 단량체가 동시에 포함된 발광 초분지 공액화 고분자를 제조하고, 상기 발광 초분지 공액화 고분자의 농도 조절을 통하여 높은 연색 지수를 나타내는 백색 발광 부직포를 제조하는 방법을 제공하는 것도 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0012] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시된 반복단위를 모두 포함하고 있는 벤조싸이아다아졸계 발광 초분지 공액화 고분자를 제공한다.

[0013] [화학식 1]



[0014]

[0015] [상기 화학식 1은 상기 벤조싸이아다아졸계 발광 초분지 공액화 고분자의 반복 단위의 순서를 나타내는 것이 아닌 반복 단위의 숫자를 나타내는 것으로,

[0016] R₁과 R₂, R₃, R₄는 서로 동일하거나 상이 할 수 있으며, 직쇄 또는 분지쇄인 C1 내지 C21의 알킬기, 알콕시기의 구조를 갖으며,

[0017] l과 o는 10 내지 1000이며, m는 0 내지 750이고, n는 0 내지 600의 정수이며, p는 10 내지 1000의 정수이다.]

[0018] 이때, 상기 발광 초분지 고분자 화합물의 중량평균 분자량은 10,000 내지 500,000이며, 분자량 분포는 1.5 내지 9인 것을 특징으로 한다.

[0019] 아울러, 본 발명은 빛의 3원색인 적, 녹, 청색 형광을 모두 발광하는 공액화 고분자와 투명 고분자를 동시에 녹일 수 있는 용매에 용해시켜 고분자 블렌드 용액을 제조하는 방사용액 제조단계; 및 상기 방사용액을 전기방사하는 전기방사 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 발광 부직포의 제조방법도 제공한다.

[0020] 여기서, 상기 공액화 고분자는 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 모두 포함하며, 발광 파장이 400 ~ 800 nm

범위인 것을 특징으로 한다.

[0021] 또, 상기 공액화 고분자의 함량 조절을 통하여 발광 부직포의 발광색이 조절되는 것을 특징으로 한다.

[0022] 또한, 상기 발광 부직포는 흡수 파장이 300~800nm에서 나타나지 않는 것을 특징으로 한다.

[0023] 또한, 상기 전기방사는 평면 부직포를 제조하기 위하여 평판형 컬렉터를 사용하는 것이 바람직하다.

발명의 효과

[0024] 이상과 같이 본 발명에 따른 백색 발광 부직포는 발광 소자로서의 역할을 수행 할 수 있다. 상기 백색 발광 부직포의 발광 섬유가 내포하고 있는 공액화 고분자는 적, 녹, 청색 발광을 위한 단량체의 조절을 통해 다양한 고체상 발광색을 나타내는 발광 공액화 고분자를 제조할 수 있고, 이 발광 고분자의 농도 조절을 통해 백색 발광 부직포뿐만 아니라 다른 색을 발광하는 부직포 역시 제조할 수 있다. 특히, 이상과 같이 제조된 부직포는 면광원으로 사용을 할 수 있으며, 광원으로써의 역할 뿐 아니라 디자인 요소로 널리 사용할 수 있다.

[0025] 또한, 본 발명에서 제시하는 적, 녹, 청색을 모두 포함하는 발광 초분지 공액화 고분자의 농도 조절을 통한 백색 발광 부직포의 제조방법은 높은 연색 지수를 위해 적, 녹, 청색을 발광하는 3가지 염료를 모두 투입해야 하는 기존의 백색 발광원의 제조방법의 불편함을 줄일 수 있다. 뿐만 아니라, 발광을 위한 초분지 공액화 고분자의 농도 조절을 통해 손쉽게 다양한 색을 발광하는 발광 부직포 면광원 제조를 개발함으로써, 3가지 염료들 사이의 에너지 전이 현상 때문에 염료의 농도 조절을 통한 다양한 색을 발광하는 발광 부직포 면광원의 제조가 난해한 기존의 방법을 극복하기 위한 좋은 대안이 될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0026] 도 1은 전기방사장치로서 (1)은 시린지 펌프, (2)는 평판형 컬렉터, (3)은 보조전극을 나타낸다.

도 2는 CIE Index로서 x축과 y축은 각각 색도좌표로서 상기 색도좌표는 다음과 같은 식 1로 구할 수 있다.

[식 1]

$$x = \frac{X}{X+Y+Z} \quad y = \frac{Y}{X+Y+Z} \quad z = \frac{Z}{X+Y+Z}$$

식 1에서 X, Y, Z는 3자극치로서, 제1원색광은 실제로 존재하는 어떤 보라색보다 높은 채도를 갖는 적색을 띤 보라색, 제2원색광은 파장이 520nm인 스펙트럼색 보다도 채도가 높은 녹색, 제3원색광은 파장이 477nm인 스펙트럼색 보다도 채도가 높은 청색이다. 이러한 3원색광의 같은 에너지에 있어서의 색자극치를 3자극치 X, Y, Z라고 한다.

상기 식 1에서 3자극치 X, Y, Z는 하기와 같은 방법으로 계산된다.

세기 S_λ 의 단색광이 물체에 입사하여 R_λ 의 비율로 반사하면, 눈에는 S_λ 나 R_λ 의 세기의 빛, 즉 $S_\lambda R_\lambda$ 가 들어오고 그 양은 $S_\lambda R_\lambda \Delta \lambda$ 가 된다. 이때 $\Delta \lambda$ 는 파장 폭이다. 이것이 3종류의 빛을 느껴 색의 감각을 생기게 하는 수광기에 의해 느껴지며 다음 식 2가 파장 λ 의 빛에 의한 자극량이 된다.

[식 2]

$$X_\lambda = S_\lambda R_\lambda \Delta \lambda \overline{x_\lambda}$$

$$Y_\lambda = S_\lambda R_\lambda \Delta \lambda \overline{y_\lambda}$$

$$Z_\lambda = S_\lambda R_\lambda \Delta \lambda \overline{z_\lambda}$$

여기서 x_λ , y_λ , z_λ 는 동일한 에너지를 갖는 단색광(파장)에 의한 수광기의 강도에 해당하는 것으로 스펙트럼 자극치라고 한다. 색을 볼 때의 눈도 가시광선의 전 영역에 걸쳐 3종류의 수광기 모두 동시에 자극되는 것이므로 이것을 적산하여 특정의 기준이 되는 K를 곱해 다음 식 3에 나타낸 X, Y, Z로 한다.

[식 3]

$$X = \frac{1}{K} \int \sum_{380}^{780} S_{\lambda} \overline{x_{\lambda}} R_{\lambda} \Delta_{\lambda}$$

$$Y = \frac{1}{K} \int \sum_{380}^{780} S_{\lambda} \overline{y_{\lambda}} R_{\lambda} \Delta_{\lambda}$$

$$Z = \frac{1}{K} \int \sum_{380}^{780} S_{\lambda} \overline{z_{\lambda}} R_{\lambda} \Delta_{\lambda}$$

여기서 K는 $K = \sum S_{\lambda} R_{\lambda} y_{\lambda} \Delta_{\lambda}$ 이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

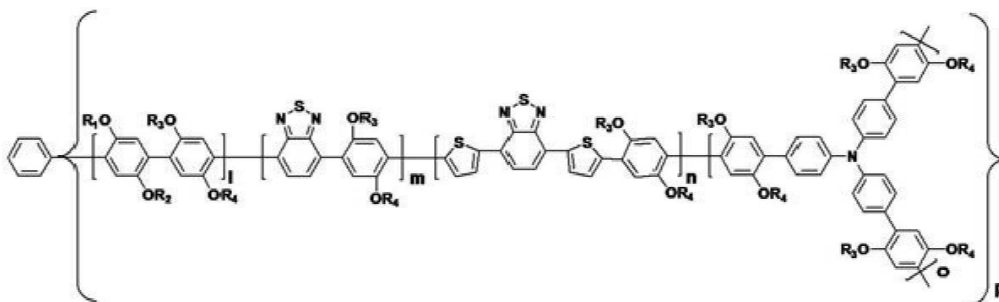
[0027] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0028] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

[0029] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시된 반복단위를 모두 포함하고 있는 벤조싸이아다리아졸계 발광 초분지 공액화 고분자를 제공한다.

[0030] 이때, 벤조싸이아다리아졸계 유도체가 주쇄에 포함된 공액화 고분자에 초분지 형태를 도입하기 위하여 트리스(4-브로모페닐)아민을 사용하는 것이 바람직하다.

[0031] [화학식 1]



[0032] [상기 화학식 1은 상기 벤조싸이아다리아졸계 발광 초분지 공액화 고분자의 반복 단위의 순서를 나타내는 것이 아닌 반복 단위의 숫자를 나타내는 것으로,

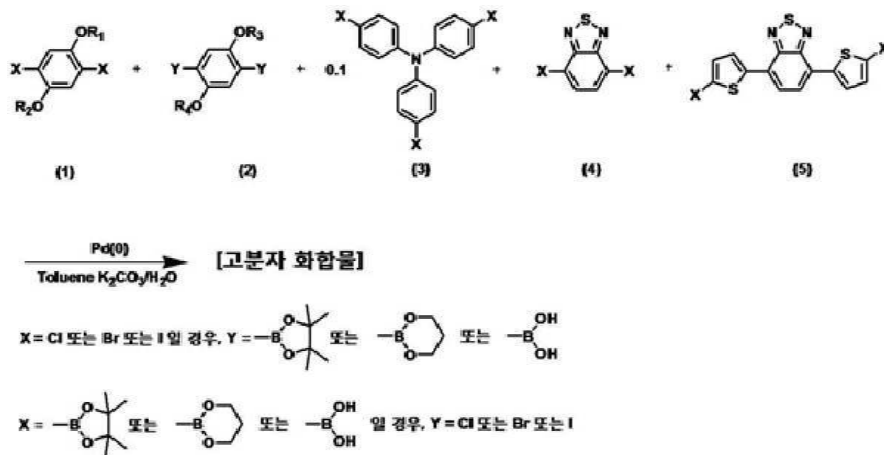
[0033] R₁과 R₂, R₃, R₄는 서로 동일하거나 상이 할 수 있으며, 직쇄 또는 분지쇄인 C1 내지 C21의 알킬기, 알콕시기의 구조를 갖으며,

[0034] l과 o는 10 내지 1000이며, m는 0 내지 750이고, n는 0 내지 600의 정수이며, p는 10 내지 1000의 정수이다.]

[0035] 상기 벤조싸이아다리아졸계 발광 초분지 공액화 고분자는 중량평균 분자량이 10,000 내지 500,000이며, 분자량 분포는 1.5 내지 9의 랜덤 공중합체인 것이 바람직하나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0037] 본 발명에 따른 공액화 초분지 고분자는 하기 반응식 1의 벤조싸이아다리아졸계 단량체(4)와 (5)를 용해도 향상을 위한 단량체(1)과 (2), 그리고 초분지 형태의 도입을 위한 단량체(3)와 함께 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 촉매 존재 하에서 스즈키 커플링 반응에 의하여 제조될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0038] [반응식 1]



[0039]

[0040] 본 발명의 제조예에서는 단량체(2)로 2,5-비스(옥틸옥시)페닐다이보론산을 이용하여 초분지 고분자 화합물을 제조하였으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 스즈키 커플링에 의하여 상기의 벤조싸이아다리아졸계 발광 초분지 공액화 고분자 화합물을 생성할 수 있는 것이라면 어떠한 단량체도 무방하다.

[0041] 본 발명에 따른 발광 초분지 고분자 화합물들은 일반적인 초분지 고분자의 특성에 부합하듯, 넓은 분자량 분포를 나타낸다. 하기에서 서술한 제조예 1 내지 3에 의해서 합성된 고분자 화합물의 분자량 분포는 2.3 내지 2.7를 나타낸다. 또한, 중량평균 분자량은 약 17,000 내지 27,000으로 나타났으며, 이는 중합 반응 시간의 조절에 의해서 제어할 수 있다.

[0042] 하기 실시예 5에 의해서 시행한 광학적 특성에서는 벤조싸이아다리아졸계 단량체들의 함량에 따라서 발광 초분지 고분자들의 모두 용액상 발광 특성을 비슷하지만, 고체상 발광 특성을 달리 하였다. 벤조싸이아다리아졸 단량체에 대하여 비스싸이아닐벤조싸이아다리아졸 단량체의 함량이 극소량에 해당하지만, 고체 상태에서 에너지 전이로 인하여 적색을 나타내는 파장인 600 nm의 형광 강도가 증가하였다.

[0043] 한편, 본 발명은 상기에 서술한 적색, 녹색, 청색의 발광을 위한 단량체가 포함된 발광 초분지 공액화 고분자를 포함하는 백색 발광 부직포의 제조방법도 제공한다.

[0044] 구체적으로, 본 발명은 상기 초분지 공액화 고분자를 포함함으로써 빛의 3원색인 적, 녹, 청색을 모두 발광하는 섬유용 제조와 상기 섬유를 포함하는 백색 발광부직포의 제조방법에 관한 것이다.

[0045] 보다 상세하게는, a) 상기 발광 초분지 공액화 고분자와 투명수지를 동시에 용매에 용해하여 방사용액을 제조하는 단계; 및 b) 전압이 공급된 전기 방사기를 통해 상기 a)단계에서 제조된 방사용액을 방사노즐에서 컬렉터에 방사하는 단계; 를 포함하는 백색 발광부직포의 제조방법에 관한 것이다.

[0046] 여기서, 본 발명은 상기 컬렉터를 상하좌우 운동을 하는 평판형 컬렉터를 이용하여 백색 발광부직포를 제조하는 것을 특징으로 한다.

[0047] 이하, 구체적으로 본 발명에 의한 백색 발광부직포를 제조하는 방법에 대해 설명한다.

[0048] 상기 a)단계는 부직포 제조를 위한 방사용액을 제조하기 위한 단계로, 상기 a)단계에서 사용되는 발광체인 공액화 고분자는 발광 고분자라면 특별히 종류를 한정하지 않는다. 일례로 하기 제조예 1의 발광 초분지 공액화 고분자 A를 0.0045 g을 투입하고, 투명수지로 폴리(에틸렌 옥사이드) (PEO) 0.3g을 사용하였을 때, CIE Index가 (x,y)의 좌표 (0.31, 0.31)으로 측정 되었으며, 연색지수(CRI)가 92인 아주 밝은 백색광을 발광하고 있는 것으로 나타났다.

[0049] 섬유를 형성하기 위한 투명 고분자 물질로는 폴리(메틸 메타크릴레이트) (PMMA), 폴리(스타이렌) (PS), 폴리(카

보네이트) (PC), PEO를 이용하여 발광 부직포의 제조방법을 제공한다.

- [0050] 상기 고분자 물질들 네 가지는 중량평균분자량(Mw)가 PMMA는 100,000 내지 150,000이며, PS는 250,000 내지 300,000, PC는 25,000 내지 30,000, PEO는 250,000이상 800,000이다. 만약, 상기 중량평균분자량의 범위보다 낮은 경우에는 점도가 떨어져 사절이 발생하거나 섬유가 생성되지 못하며, 중량평균분자량의 범위보다 높은 경우 섬유의 직경이 너무 굵어지게 된다.
- [0051] 상기 a)단계에서 발광 초분지 공액화 고분자와 투명 고분자를 용해하기 위해 사용되는 용매는 상기 고분자 물질들을 용해할 수 있다면 특별히 한정하고 있지 않으며, 바람직하게는 테트라하이드로퓨란(THF), 디메틸포름아미드(DMF), 클로로포름(CHCl_3), 에탄올을 사용할 수 있다.
- [0052] 본 발명에서는 평면의 부직포를 제조하기 위하여 평판형 컬렉터(도면 1 참조)를 사용하였으며, 동일한 두께의 발광 부직포를 얻기 위하여 평판형 컬렉터는 상하좌우 운동을 한다. 그렇지 않을 경우, 섬유가 가장 가까운 거리에만 적층이 이루어지고 균일한 두께의 부직포의 제조에 어려움을 겪게 된다.
- [0053] 상기 전기방사는 컬렉터와 방사노즐 사이의 거리가 8 ~ 25 cm이고, 인가전압은 7 ~ 30 kV인 것이 바람직하다. 각 투명 고분자 물질에 따라서 컬렉터와 방사노즐 사이의 거리 및 인가전압을 조절하여 전기방사하는 것이 바람직하다.
- [0054] 상기 b)단계에서는 경우에 따라 방사노즐과 컬렉터 사이에 공기주입수단을 설치할 수도 있다. 이는 방사용액에 남아있는 용매를 날려서 고화를 촉진시키기 위함이다. 또한, 여기에 용매가 섞인 공기의 원활한 처리와 배기를 위해 용매 배기부를 설치할 수도 있다.
- [0055] 이하, 본 발명을 실시예를 통해 구체적으로 설명하나, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명의 한 형태를 예시하는 것에 불과할 뿐이며, 본 발명의 범위가 하기 실시예 및 실험예에 의해 제한되는 것은 아니다.
- [0056] 하기 실시예를 실시하기 위해 필요한 물성을 다음과 같이 측정하였다.
- [0057] 1. 전기방사장치
- [0058] 본 발명에서 사용된 전기방사장치는 하기 표 1 및 표 2에 정리된 장비를 사용하였다.

표 1

	제조 회사	모델명
Plate Type Collector	나노엔씨	ESR200R2
DC High Voltage Generatore	청과이앤티	CPS-40K03VI
Multi Infusion Syringe Pump	KDSscientific	KDS220

표 2

모델명	제원
Plate Type Collector	- stroke(총이동거리) : X-axis & Y-axis : 300mm - controller touch screen입력방식
DC High Voltage Generatore	- Output : DC 0 ~ 40 KV / 0 ~ 3 mA / 120 Watt - Digital Meter (Volt/Ampere)
Multi Infusion Syringe Pump	- Syringe : Ten (max no size : 10ul-10ml ea) - Flow rate : 0.001ul/hr-21mL/min

- [0061] 2. CIE Index
- [0062] CIE Index는 하기 실시예 및 비교예를 통해 얻은 부직포의 형광강도를 형광분광기에 의해 측정 후, 측정된 형광 스펙트럼에서 각 파장에 따른 형광강도값을 이용하여 상기 식 1, 식 2, 및 식 3에 의해서 계산된 값이다.
- [0063] [제조예] 발광 초분지 공액화 고분자 화합물의 제조

[0064] [제조예 1] 발광 초분지 고분자 화합물 A의 제조

[0065] 질소 분위기 하에서 1,4-다이브로모-2,5-비스(옥틸옥시)벤젠 0.4923 g (1 mmol)과 2,5-비스(옥틸옥시)페닐다이보론산 0.5910 g (1.4 mmol), 4,7-다이브로모벤조-2,1,3-싸이아다디아졸 0.0006 g (0.002 mmol), 4,7-비스(5-브로모싸이오펜-2-일)벤조-2,1,3-싸이아다디아졸 0.00115 g (0.0005 mmol), 트리스(4-브로모페닐)아민 0.0482 g (0.1 mmol) 그리고 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 촉매 0.081 g (0.7 mmol)을 습기가 제거된 20 ml 톨루엔과 6 ml의 2M K₂CO₃ 혼합용액에 용해시키고 90℃ 에서 30시간 동안 환류하였다. 다시 1-브로모벤젠 0.066 g (0.42 mmol)과 페닐보론산(피나콜)에스터 0.09 g (0.44 mmol), 그리고 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 촉매 0.024 g (0.2 mmol)을 첨가하여 3시간 동안 환류하였다. 반응 후 냉각하고 메탄올에 부어 결정을 석출시킨 다음, 석출물을 여과하였다. 여과하여 얻어진 고체를 속슬렉(soxhlet)을 이용하여 메탄올과 아세톤으로 촉매와 염, 단량체 그리고 올리고머를 추출 제거한 후, 클로로포름을 이용하여 고분자를 용해한다. 이 고분자 용액을 셀라이트(celite)로 여과한 다음 증발기를 이용하여 농축시킨다. 농축된 고분자 용액을 메탄올에 부어 결정을 석출시킨 다음 석출물을 여과하였다. 얻어진 고체를 건조하여 중량평균 분자량이 17,000인 형광 초분지 고분자 화합물 A를 얻었다.

[0066] ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ=7.8-7.3 (14H, 방향족), 7.2-6.9 (10H, 방향족), 3.8 (8H, 알킬기), 2.3-1.7 (8H, 알킬기), 1.6-1.2 (52H, 알킬기) ppm.

[0067] [제조예 2] 발광 초분지 고분자 화합물 B의 제조

[0068] 질소 분위기 하에서 1,4-다이브로모-2,5-비스(옥틸옥시)벤젠 0.4923 g (1 mmol)과 2,5-비스(옥틸옥시)페닐다이보론산 0.5910 g (1.4 mmol), 4,7-다이브로모벤조-2,1,3-싸이아다디아졸 0.0006 g (0.002 mmol), 4,7-비스(5-브로모싸이오펜-2-일)벤조-2,1,3-싸이아다디아졸 0.00115 g (0.0025 mmol), 트리스(4-브로모페닐)아민 0.0482 g (0.1 mmol) 그리고 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 촉매 0.081 g (0.7 mmol)을 습기가 제거된 20 ml 톨루엔과 6 ml의 2M K₂CO₃ 혼합용액에 용해시키고 90℃ 에서 30시간 동안 환류하였다. 다시 1-브로모벤젠 0.066 g (0.42 mmol)과 페닐보론산(피나콜)에스터 0.09 g (0.44 mmol), 그리고 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 촉매 0.024 g (0.2 mmol)을 첨가하여 3시간 동안 환류하였다. 반응 후 냉각하고 메탄올에 부어 결정을 석출시킨 다음, 석출물을 여과하였다. 여과하여 얻어진 고체를 속슬렉(soxhlet)을 이용하여 메탄올과 아세톤으로 촉매와 염, 단량체 그리고 올리고머를 추출 제거한 후, 클로로포름을 이용하여 고분자를 용해한다. 이 고분자 용액을 셀라이트(celite)로 여과한 다음 증발기를 이용하여 농축시킨다. 농축된 고분자 용액을 메탄올에 부어 결정을 석출시킨 다음 석출물을 여과하였다. 얻어진 고체를 건조하여 중량평균 분자량이 17,000인 형광 초분지 고분자 화합물 B를 얻었다.

[0069] ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ=7.7-7.3 (14H, 방향족), 7.2-6.9 (10H, 방향족), 3.9 (8H, 알킬기), 2.2-1.7 (8H, 알킬기), 1.5-1.2 (52H, 알킬기) ppm.

[0070] [제조예 3] 발광 초분지 고분자 화합물 C의 제조

[0071] 질소 분위기 하에서 1,4-다이브로모-2,5-비스(옥틸옥시)벤젠 0.4923 g (1 mmol)과 2,5-비스(옥틸옥시)페닐다이보론산 0.5910 g (1.4 mmol), 4,7-다이브로모벤조-2,1,3-싸이아다디아졸 0.0006 g (0.002 mmol), 4,7-비스(5-브로모싸이오펜-2-일)벤조-2,1,3-싸이아다디아졸 0.00115 g (0.005 mmol), 트리스(4-브로모페닐)아민 0.0482 g (0.1 mmol) 그리고 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 촉매 0.081 g (0.7 mmol)을 습기가 제거된 20 ml 톨루엔과 6 ml의 2M K₂CO₃ 혼합용액에 용해시키고 90℃ 에서 30시간 동안 환류하였다. 다시 1-브로모벤젠 0.066 g (0.42 mmol)과 페닐보론산(피나콜)에스터 0.09 g (0.44 mmol), 그리고 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 촉매 0.024 g (0.2 mmol)을 첨가하여 3시간 동안 환류하였다. 반응 후 냉각하고 메탄올에 부어 결정을 석출시킨 다음, 석출물을 여과하였다. 여과하여 얻어진 고체를 속슬렉(soxhlet)을 이용하여 메탄올과 아세톤으로 촉매와 염, 단량체 그리고 올리고머를 추출 제거한 후, 클로로포름을 이용하여 고분자를 용해한다. 이 고분자 용액을 셀라이트(celite)로 여과한 다음 증발기를 이용하여 농축시킨다. 농축된 고분자 용액을 메탄올에 부어 결정을 석출시킨 다음 석출물을 여과하였다. 얻어진 고체를 건조하여 중량평균 분자량이 27,000인 형광 초분지 고분자 화합물 C를 얻었다.

- [0072] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.9-7.3 (14H, 방향족), 7.1-6.8 (10H, 방향족), 4.1 (8H, 알킬기), 2.3-1.8 (8H, 알킬기), 1.6-1.1 (52H, 알킬기) ppm.
- [0073] [실시예] 발광 나노섬유 부직포의 제조
- [0074] [실시예 1] 백색 발광 PEO 나노섬유 부직포의 제조
- [0075] 20 mL 바이알에 중량평균분자량 300,000의 PEO 0.3 g을 넣고, 형광 고분자 B 0.0045 g을 투입하였다. 여기에 클로로포름 9 mL와 에탄올 0.5 mL의 혼합 용매를 투입하여 밀봉한 후 상온에서 약 8시간 이상 500 rpm의 속도로 교반하여 PEO 방사용액을 제조하였다. 완전히 용해된 것을 확인 후 방사용액을 방사 노즐이 장착된 주사기에 넣은 다음, 방사용액이 담긴 주사기를 시린지 펌프에 장착하여 컬렉터와 노즐 사이의 거리를 15 cm로 맞추었다. 그 후, 상온에서 7kV의 인가전압을 주고 평판 컬렉터를 상하좌우 운동을 진행하면서 2시간동안 전기방사를 실시하여 백색 발광 부직포를 얻었다. 얻은 부직포의 섬유 직경을 측정하여 가장 가는 섬유와 가장 굵은 섬유를 측정하였을 때, 평균 섬유직경 900 nm의 백색형광 PEO 부직포를 얻었다. 이 부직포의 CIE Index를 확인하여 하기 표 4에 기록하였다.
- [0076] [실시예 2] 발광 PS 나노섬유 부직포의 제조
- [0077] 20 mL 바이알에 중량평균분자량 280,000의 PS 1.4 g을 넣고, 형광 고분자 B 0.021 g을 투입하였다. 여기에 DMF 4 mL와 THF 6 mL의 혼합 용매를 투입하여 밀봉한 후 상온에서 약 8시간 이상 500 rpm의 속도로 교반하여 PS 방사용액을 제조하였다. 완전히 용해된 것을 확인 후 방사용액을 방사 노즐이 장착된 주사기에 넣은 다음, 방사용액이 담긴 주사기를 시린지 펌프에 장착하여 컬렉터와 노즐 사이의 거리를 25 cm로 조절하였다. 그 후, 상온에서 30 kV의 인가전압을 주고 평판 컬렉터를 상하좌우 운동을 진행하면서 2 시간동안 전기방사를 실시하여 백색 발광 부직포를 얻었다. 얻은 부직포의 섬유 직경을 측정하여 가장 가는 섬유와 가장 굵은 섬유를 측정하였을 때, 평균 섬유직경 1.1 μm 의 발광 PS 부직포를 얻었다. 이 부직포의 CIE Index를 확인하여 하기 표 4에 기록하였다.
- [0078] [실시예 3] 발광 PC 나노섬유 부직포의 제조
- [0079] 20 mL 바이알에 중량평균분자량 28,000의 PC 2.5 g을 넣고, 형광 고분자 B 0.0375 g을 투입하였다. 여기에 클로로포름 7 mL와 메탄올 3 mL의 혼합 용매를 투입하여 밀봉한 후 상온에서 약 8 시간 이상 500 rpm의 속도로 교반하여 PC 방사용액을 제조하였다.
- [0080] 완전히 용해된 것을 확인 후 방사용액을 방사 노즐이 장착된 주사기에 넣은 다음, 방사용액이 담긴 주사기를 시린지 펌프에 장착하여 컬렉터와 노즐 사이의 거리를 10 cm로 맞추었다. 그 후 상온에서 18 kV의 인가전압을 주고 평판 컬렉터를 상하좌우 운동을 진행하면서 2 시간동안 전기방사를 실시하여 백색 발광 부직포를 얻었다. 얻은 부직포의 섬유 직경을 측정하여 가장 가는 섬유와 가장 굵은 섬유를 측정하였을 때, 평균 섬유직경 150 nm의 발광 PC 부직포를 얻었다. 이 부직포의 CIE Index를 확인하여 하기 표 4에 기록하였다.
- [0081] [실시예 4] 발광 PMMA 나노섬유 부직포의 제조
- [0082] 20 mL 바이알에 중량평균분자량 120,000의 PMMA 3 g을 넣고, 형광 고분자 B 0.045 g을 투입하였다. 여기에 DMF 5 mL와 THF 5 mL의 혼합 용매를 투입하여 밀봉한 후 상온에서 약 8 시간 이상 500 rpm의 속도로 교반하여 PMMA 방사용액을 제조하였다.
- [0083] 완전히 용해된 것을 확인 후 방사용액을 방사 노즐이 장착된 주사기에 넣은 다음, 방사용액이 담긴 주사기를 시린지 펌프에 장착하여 컬렉터와 노즐 사이의 거리를 15 cm로 맞추었다. 그 후, 상온에서 9 kV의 인가전압을 주고 평판 컬렉터를 상하좌우 운동을 진행하면서 2시간동안 전기방사를 실시하여 발광 부직포를 얻었다. 얻은 부직포의 섬유 직경을 측정하여 가장 가는 섬유와 가장 굵은 섬유를 측정하였을 때, 평균 섬유직경 1.7 μm 의 형광 발광 PMMA 부직포를 얻었다. 이 부직포의 CIE Index를 확인하여 하기 표 4에 기록하였다.

[0084] [실시예 5] 발광 초분지 고분자 용액과 필름의 흡수, 형광 스펙트럼 특성

[0085] 제조예 1, 2, 3에서 얻은 발광 초분지 고분자 용액들을 유리기판 위에 스핀 코팅하여 고분자 박막을 형성한 후, 흡수스펙트럼과 형광 스펙트럼을 측정하였다. 제조예 1, 2, 3에서 얻은 각각의 발광고분자를 0.001 중량%를 클로로포름에 녹여 용액 상태에서 흡수스펙트럼과 형광 스펙트럼을 측정하였다. 그 결과를 하기 표 3에 정리하여 표시하였다. 각각의 합성된 고분자는 5 중량%의 농도로 클로로포름 용매에 녹였으며 전 세정된 유리기판(pre-cleaned slide glass) 위에서 스핀 코팅 된 뒤, 퍼킨엘머 Lambda 35 분광기를 사용하여 흡수스펙트럼을 측정하였다. 형광의 경우 형광광도계를 사용하여 측정하였으며, 모든 발광 초분지 고분자들의 최대 피크치(maximum peak)는 용액 상태에서보다 필름 상태에서가 red-shift 한 것을 알 수 있다. 상기 제조예 1, 2, 3에서 합성된 발광 초분지 고분자의 광학적 특성을 하기 표 3에 정리하여 표시하였다. PL 피크의 경우 역시, 서술한 대로 에너지 전이에 의해서 red-shift 하였기 때문에, 500 nm 와 600 nm 부근에서 쇼울더가 발생하였으며, 600 nm 부근에서의 단량체 (5) 4,7-비스(5-브로모싸이오펜-2-일)벤조-2,1,3-싸이아다리아졸의 투입량이 증가함에 따라 형광 강도가 증가되어 각각 다른 형광색을 발광하고 있음을 알 수 있었다.

표 3

고분자 화합물	용 액			필 림		
	최대흡수파장 (nm)	최대발광파장 (nm)	색	최대흡수파장 (nm)	최대발광파장 (nm)	색
A	353	428	청색	365	440, 499, 597	녹색
B	354	431	청색	373	431, 500, 600	황색
C	359	431	청색	365	428, 500, 608	적색

[0087] [비교예 1] 발광 PEO 나노섬유 부직포의 제조

[0088] 20 mL 바이알에 중량평균분자량 300,000의 PEO 0.3 g을 넣고, 형광 고분자 B 0.0003 g을 투입하였다. 여기에 클로로포름 9 mL와 에탄올 0.5 mL의 혼합 용매를 투입하여 밀봉한 후 상온에서 약 8 시간 이상 500 rpm의 속도로 교반하여 PEO 방사용액을 제조하였다. 완전히 용해된 것을 확인 후 방사용액을 방사 노즐이 장착된 주사기에 넣은 다음, 방사용액이 담긴 주사기를 시린지 펌프에 장착하여 컬렉터와 노즐 사이의 거리를 15 cm로 맞추었다. 그 후, 상온에서 7 kV의 인가전압을 주고 평판 컬렉터를 상하좌우 운동을 진행하면서 2시간동안 전기방사를 실시하여 백색 발광 부직포를 얻었다. 얻은 부직포의 섬유 직경을 측정하여 가장 가는 섬유와 가장 굵은 섬유를 측정하였을 때, 평균 섬유직경 900 nm의 형광 발광 PEO 부직포를 얻었다. 이 부직포의 CIE Index를 확인하여 하기 표 4에 기록하였다.

[0089] [비교예 2] 발광 PEO 나노섬유 부직포의 제조

[0090] 20 mL 바이알에 중량평균분자량 300,000의 PEO 0.3 g을 넣고, 형광 고분자 B 0.0015 g을 투입하였다. 여기에 클로로포름 9 mL와 에탄올 0.5 mL의 혼합 용매를 투입하여 밀봉한 후 상온에서 약 8시간 이상 500 rpm의 속도로 교반하여 PEO 방사용액을 제조하였다. 완전히 용해된 것을 확인 후 방사용액을 방사 노즐이 장착된 주사기에 넣은 다음, 방사용액이 담긴 주사기를 시린지 펌프에 장착하여 컬렉터와 노즐 사이의 거리를 15 cm로 맞추었다. 그 후, 상온에서 7 kV의 인가전압을 주고 평판 컬렉터를 상하좌우 운동을 진행하면서 2시간동안 전기방사를 실시하여 백색 발광 부직포를 얻었다. 얻은 부직포의 섬유 직경을 측정하여 가장 가는 섬유와 가장 굵은 섬유를 측정하였을 때, 평균 섬유직경 900 nm의 발광 PEO 부직포를 얻었다. 이 부직포의 CIE Index를 확인하여 하기 표 4에 기록하였다.

[0091] [비교예 3] 발광 PEO 나노섬유 부직포의 제조

[0092] 20 mL 바이알에 중량평균분자량 300,000의 PEO 0.3 g을 넣고, 형광 고분자 B 0.003 g을 투입하였다. 여기에 클로로포름 9 mL와 에탄올 0.5 mL의 혼합 용매를 투입하여 밀봉한 후 상온에서 약 8시간 이상 500 rpm의 속도로

교반하여 PEO 방사용액을 제조하였다. 완전히 용해된 것을 확인 후 방사용액을 방사 노즐이 장착된 주사기에 넣은 다음, 방사용액이 담긴 주사기를 시린지 펌프에 장착하여 컬렉터와 노즐 사이의 거리를 15 cm로 맞추었다. 그 후, 상온에서 7 kV의 인가전압을 주고 평판 컬렉터를 상하좌우 운동을 진행하면서 2시간동안 전기방사를 실시하여 발광 부직포를 얻었다. 얻은 부직포의 섬유 직경을 측정하여 가장 가는 섬유와 가장 굵은 섬유를 측정하였을 때, 평균 섬유직경 900nm 의 발광 PEO 부직포를 얻었다. 이 부직포의 CIE Index를 확인하여 하기 표 4에 기록하였다.

[0093] [비교예 4] 발광 PEO 나노섬유 부직포의 제조

[0094] 20 mL 바이알에 중량평균분자량 300,000의 PEO 0.3 g을 넣고, 형광 고분자 A 0.0003 g을 투입하였다. 여기에 클로로포름 9 mL와 에탄올 0.5 mL의 혼합 용매를 투입하여 밀봉한 후 상온에서 약 8시간 이상 500 rpm의 속도로 교반하여 PEO 방사용액을 제조하였다. 완전히 용해된 것을 확인 후 방사용액을 방사 노즐이 장착된 주사기에 넣은 다음, 방사용액이 담긴 주사기를 시린지 펌프에 장착하여 컬렉터와 노즐 사이의 거리를 15 cm로 맞추었다. 그 후, 상온에서 7 kV의 인가전압을 주고 평판 컬렉터를 상하좌우 운동을 진행하면서 2시간동안 전기방사를 실시하여 발광 부직포를 얻었다. 얻은 부직포의 섬유 직경을 측정하여 가장 가는 섬유와 가장 굵은 섬유를 측정하였을 때, 평균 섬유직경 900nm 의 발광 PEO 부직포를 얻었다. 이 부직포의 CIE Index를 확인하여 하기 표 4에 기록하였다.

[0095] [비교예 5] 발광 PEO 나노섬유 부직포의 제조

[0096] 20 mL 바이알에 중량평균분자량 300,000의 PEO 0.3 g을 넣고, 형광 고분자 A 0.0045g을 투입하였다. 여기에 클로로포름 9 mL와 에탄올 0.5 mL의 혼합 용매를 투입하여 밀봉한 후 상온에서 약 8시간 이상 500 rpm의 속도로 교반하여 PEO 방사용액을 제조하였다. 완전히 용해된 것을 확인 후 방사용액을 방사 노즐이 장착된 주사기에 넣은 다음, 방사용액이 담긴 주사기를 시린지 펌프에 장착하여 컬렉터와 노즐 사이의 거리를 15 cm로 맞추었다. 그 후, 상온에서 7 kV의 인가전압을 주고 평판 컬렉터를 상하좌우 운동을 진행하면서 2시간동안 전기방사를 실시하여 발광 부직포를 얻었다. 얻은 부직포의 섬유 직경을 측정하여 가장 가는 섬유와 가장 굵은 섬유를 측정하였을 때, 평균 섬유직경 900nm 의 발광 PEO 부직포를 얻었다. 이 부직포의 CIE Index를 확인하여 하기 표 4에 기록하였다.

[0097] [비교예 6] 발광 PEO 나노섬유 부직포의 제조

[0098] 20 mL 바이알에 중량평균분자량 300,000의 PEO 0.3 g을 넣고, 형광 고분자 C 0.0003 g을 투입하였다. 여기에 클로로포름 9 mL와 에탄올 0.5 mL의 혼합 용매를 투입하여 밀봉한 후 상온에서 약 8시간 이상 500 rpm의 속도로 교반하여 PEO 방사용액을 제조하였다. 완전히 용해된 것을 확인 후 방사용액을 방사 노즐이 장착된 주사기에 넣은 다음, 방사용액이 담긴 주사기를 시린지 펌프에 장착하여 컬렉터와 노즐 사이의 거리를 15 cm로 맞추었다. 그 후, 상온에서 7 kV의 인가전압을 주고 평판 컬렉터를 상하좌우 운동을 진행하면서 2시간동안 전기방사를 실시하여 발광 부직포를 얻었다. 얻은 부직포의 섬유 직경을 측정하여 가장 가는 섬유와 가장 굵은 섬유를 측정하였을 때, 평균 섬유직경 900nm 의 발광 PEO 부직포를 얻었다. 이 부직포의 CIE Index를 확인하여 하기 표 4에 기록하였다.

[0099] [비교예 7] 발광 PEO 나노섬유 부직포의 제조

[0100] 20 mL 바이알에 중량평균분자량 300,000의 PEO 0.3 g을 넣고, 형광 고분자 C 0.0045 g을 투입하였다. 여기에 클로로포름 9 mL와 에탄올 0.5 mL의 혼합 용매를 투입하여 밀봉한 후 상온에서 약 8시간 이상 500 rpm의 속도로 교반하여 PEO 방사용액을 제조하였다. 완전히 용해된 것을 확인 후 방사용액을 방사 노즐이 장착된 주사기에 넣은 다음, 방사용액이 담긴 주사기를 시린지 펌프에 장착하여 컬렉터와 노즐 사이의 거리를 15 cm로 맞추었다. 그 후, 상온에서 7 kV의 인가전압을 주고 평판 컬렉터를 상하좌우 운동을 진행하면서 2시간동안 전기방사를 실시하여 발광 부직포를 얻었다. 얻은 부직포의 섬유 직경을 측정하여 가장 가는 섬유와 가장 굵은 섬유를 측정하였을 때, 평균 섬유직경 900 nm의 발광 PEO 부직포를 얻었다. 이 부직포의 CIE Index를 확인하여 하기 표 4에

기록하였다.

표 4

	고분자 수지 (g)	초분지 형광 고분자 (g)	CIE Index (X, Y)	연색지수 (CRI)	색
실시예 1	PEO 0.3	초분지 형광 고분자 B 0.0045	(0.31, 0.31)	92	백색
실시예 2	PS 1.4	초분지 형광 고분자 B 0.0021	(0.37, 0.38)	86	엷은 황색
실시예 3	PC 2.5	초분지 형광 고분자 B 0.0375	(0.39, 0.38)	88	황색
실시예 4	PMMA 3	초분지 형광 고분자 B 0.045	(0.41, 0.40)	87	황색
비교예 1	PEO 0.3	초분지 형광 고분자 B 0.0003	(0.24, 0.23)	-	깊은 청색
비교예 2	PEO 0.3	초분지 형광 고분자 B 0.0015	(0.26, 0.25)	94	밝은 청색
비교예 3	PEO 0.3	초분지 형광 고분자 B 0.003	(0.29, 0.30)	94	백색
비교예 4	PEO 0.3	초분지 형광 고분자 A 0.0003	(0.24, 0.29)	-	청색
비교예 5	PEO 0.3	초분지 형광 고분자 A 0.0045	(0.29, 0.41)	68	녹색
비교예 6	PEO 0.3	초분지 형광 고분자 C 0.0003	(0.24, 0.20)	-	청색
비교예 7	PEO 0.3	초분지 형광 고분자 C 0.0045	(0.36, 0.32)	84	적색

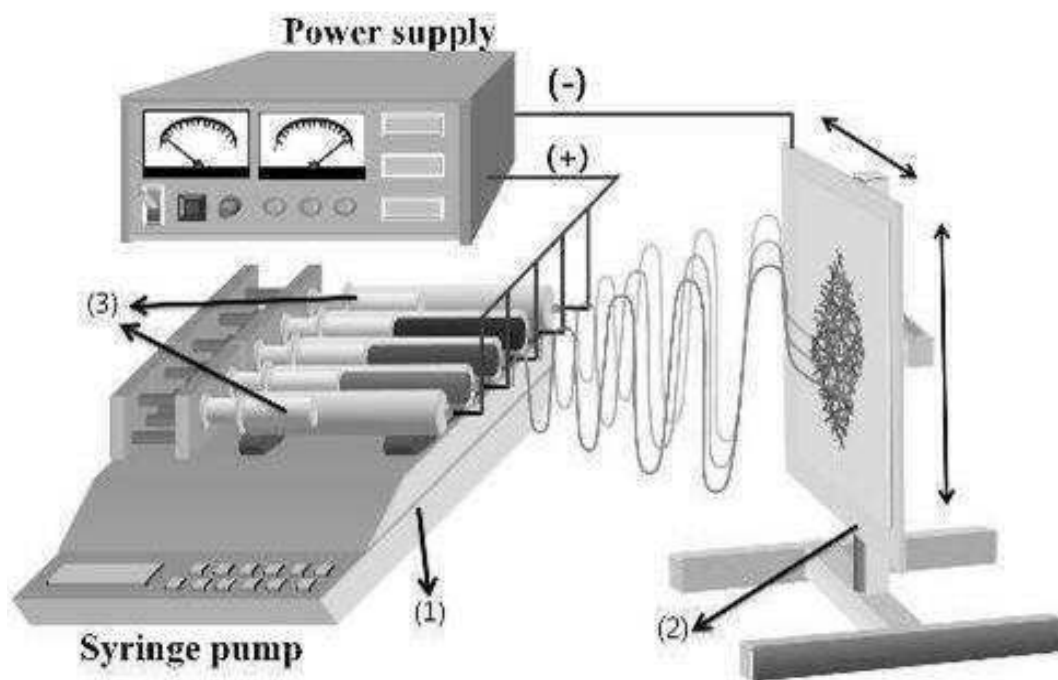
상기 표 4와 도 2를 비교하면 실시예 1 내지 실시예 4에서처럼 투명 고분자 수지를 달리하여 발광 나노 섬유 부직포를 제조할 수 있으며, 백색에 근접한 발광 나노 섬유 부직포의 제조가 가능하다는 것을 알 수 있다.

또한, 실시예 1과 함께 비교예 1, 2, 3을 비교하면 같은 초분지 형광 고분자 B를 사용했음에도 불구하고, 형광 고분자의 투입량을 줄이면 비교예 1의 발광색과 같은 청색을 발광함을 알 수 있으며, 형광 고분자의 투입량을 증가시켜 발광 나노 섬유 부직포를 제조할 경우 실시예 1 또는 비교예 3과 같은 백색 형광을 발광 한다는 것을 알 수 있다. 이는 형광 고분자의 투입량의 감소 또는 증가에 따라 다른 발광색을 나타낸다는 사실을 알 수 있다. 뿐만 아니라 실시예 1과 같은 자연광과 흡사한 백색 발광 나노 섬유 부직포의 제조가 가능하다는 사실도 알 수 있다.

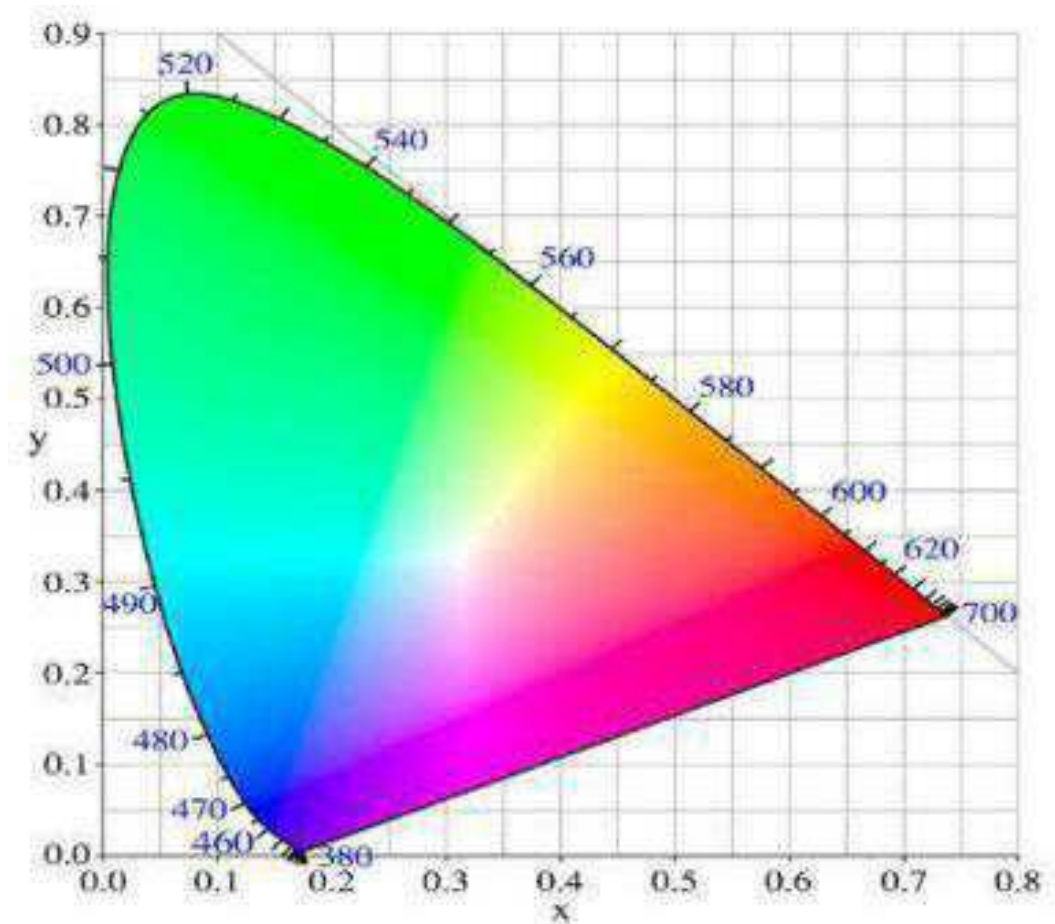
또한, 초분지 형광 고분자 A와 C를 사용한 비교예 4와 6에서 확인할 수 있듯이, 형광 고분자의 투입량을 줄이면 청색 형광을 발광하는 것을 알 수 있다. 아울러, 비교예 5와 7에서 확인할 수 있듯이, 초분지 형광 고분자 A와 C의 투입량을 증가하였을 경우 각각 고분자의 고체 형광색에 가까운 녹색 또는 적색 형광을 발광하는 것을 알 수 있다.

도면

도면1



도면2



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 1

【변경전】

알킬기, 알콕시기의 구조를 갖으며,

【변경후】

알킬기, 또는 알콕시기의 구조를 갖으며,

【직권보정 2】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 2

【변경전】

상기 발광 공액화 초분자 고분자 화합물의

【변경후】

상기 발광 초분자 공액화 고분자 화합물의

【직권보정 3】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 3

【변경전】

알킬기, 알콕시기의 구조를 갖으며,

【변경후】

알킬기, 또는 알콕시기의 구조를 갖으며,