



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0104734
(43) 공개일자 2019년09월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 67/00 (2006.01) B33Y 80/00 (2015.01)
(52) CPC특허분류
B01D 67/0002 (2013.01)
B33Y 80/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0025206
(22) 출원일자 2018년03월02일
심사청구일자 2018년03월02일

(71) 출원인
경희대학교 산학협력단
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)
(72) 발명자
이용택
경기도 성남시 분당구 양현로 138, 807동 1101호
고은주
경기도 용인시 수지구 문인로31번길 7-10, 402호
박희민
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732
(74) 대리인
특허법인 하나

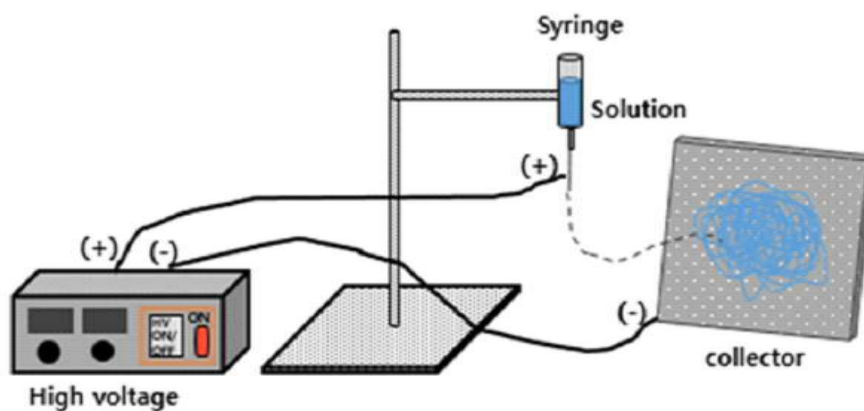
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 3D 프린터를 이용한 (초)미세먼지 분리막의 제조방법

(57) 요약

본 발명의 일 측면은, (a) 고분자 및 용매를 혼합하여 방사용액을 제조하는 단계; (b) 3D 프린터를 이용하여 복수의 음각부 또는 통공을 포함하는 기재를 제조하는 단계; 및 (c) 상기 기재 상에 상기 방사용액을 전기방사한 후 상기 기재를 제거하여 엠보싱 구조를 가지는 분리막을 제조하는 단계;를 포함하는 미세먼지 분리막의 제조방법을 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류
B01D 2323/39 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

- (a) 고분자 및 용매를 혼합하여 방사용액을 제조하는 단계;
- (b) 3D 프린터를 이용하여 복수의 음각부 또는 통공을 포함하는 기재를 제조하는 단계; 및
- (c) 상기 기재 상에 상기 방사용액을 전기방사한 후 상기 기재를 제거하여 엠보싱 구조를 가지는 분리막을 제조하는 단계;를 포함하는 미세먼지 분리막의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 음각부 또는 통공의 면적은 $3\sim 50\text{mm}^2$ 인 미세먼지 분리막의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 음각부 또는 통공의 간격은 1.5mm 이하인 미세먼지 분리막의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 기재의 두께는 0.5~5mm인 미세먼지 분리막의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 방사용액 중 상기 고분자의 함량은 10~40중량%인 미세먼지 분리막의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 고분자는 폴리아마이드인 미세먼지 분리막의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 기재는 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리비닐클로라이드, 폴리우레탄, 폴리카보네이트, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리옥시메틸렌, 폴리아마이드, 폴리이미드, 폴리에테르케톤, 폴리에테르에테르케톤, 폴리에테르술폰, 폴리페닐렌설파이드, 폴리술폰, 액정고분자 및 이들 중 2 이상의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나로 이루어진 미세먼지 분리막의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 (c) 단계 이후에,

- (d) 상기 분리막의 표면을 플라즈마, 방사선, 코로나 및 이들 중 2 이상의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나로 처리하여 상기 표면에 전하를 부여하는 단계;를 더 포함하는 미세먼지 분리막의 제조방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 따른 방법으로 제조된 미세먼지 분리막에 있어서,
상기 미세먼지 분리막의 BET 표면적은 $50 \sim 100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 인 미세먼지 분리막.

청구항 10

제9항에 있어서,
상기 미세먼지 분리막의 표면조도(Rz)는 $1.0 \mu\text{m}$ 이상인 미세먼지 분리막.

청구항 11

제9항에 있어서,
상기 미세먼지 분리막의 평균 기공크기는 $50 \sim 150 \text{ nm}$ 인 미세먼지 분리막.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 3D 프린터를 이용한 미세먼지 분리막의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 대기오염물질은 배출되면 인위적인 방법으로 제거되기 어렵고 인체, 환경, 재산 등에 심각한 악영향을 미치고, 식물의 포자, 바이러스, 꽃가루 등은 알러지 및 기관지 질환의 원인이 되므로 개인용품을 사용하는 방법 외에는 실질적으로 차단이 불가능하다.
- [0003] 대기권에서 화학물질을 사용하여 오염된 공기를 정화하는 기술은 농업 및 산림지에 어떠한 문제를 유발하게 될지 정확한 과학적 규명이 이루어지지 않아 쉽게 사용할 수 없으므로 안전한 해결방법은 아니다.
- [0004] 결과적으로 가장 바람직한 해결방법은 대기오염의 절감을 위한 노력과 적절한 개인용품의 사용, 및 신규한 소재의 개발이라고 할 수 있다. 미세먼지 및 대기오염물질의 흡입을 막을 수 있는 가장 효율적이고 직접적인 방법은 미세먼지 차단용 개인용품을 사용하는 것이다.
- [0005] 현재 개발된 제품은 $3.5 \mu\text{m}$ 이상의 미세먼지를 $84 \sim 94\%$ 까지 차단하는 것이 대부분이고, 이러한 제품은 $3.5 \mu\text{m}$ 이하의 나노 미세먼지, 박테리아, 매연, 스모그(자동차매연 및 담배연기)와 같은 오염원을 제거하기 어렵다.
- [0006] 국내의 경우 계절과 관계없이 전 지역에 고농도 미세먼지 발생이 빈번하게 나타나고, 국립보환경과학원을 비롯한 연구팀에 따르면 미세먼지 농도가 $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 증가할 때마다 65세 이상 노년층의 사망률이 약 0.4% 증가한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 전술한 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 목적은 $3.5 \mu\text{m}$ 이하의 미세먼지와 약 200 nm 크기의 미세먼지를 효과적으로 차단, 여과할 수 있는 분리막을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0008] 본 발명의 일 측면은, (a) 고분자 및 용매를 혼합하여 방사용액을 제조하는 단계; (b) 3D 프린터를 이용하여 복수의 음각부 또는 통공을 포함하는 기재를 제조하는 단계; 및 (c) 상기 기재 상에 상기 방사용액을 전기방사한 후 상기 기재를 제거하여 엠보싱 구조를 가지는 분리막을 제조하는 단계;를 포함하는 미세먼지 분리막의 제조방법을 제공한다.
- [0009] 일 실시예에 있어서, 상기 음각부 또는 통공의 면적은 $3 \sim 50 \text{ mm}^2$ 일 수 있다.
- [0010] 일 실시예에 있어서, 상기 음각부 또는 통공의 간격은 1.5 mm 이하일 수 있다.
- [0011] 일 실시예에 있어서, 상기 기재의 두께는 $0.5 \sim 5 \text{ mm}$ 일 수 있다.

- [0012] 일 실시예에 있어서, 상기 방사용액 중 상기 고분자의 함량은 10~40중량%일 수 있다.
- [0013] 일 실시예에 있어서, 상기 고분자는 폴리아마이드일 수 있다.
- [0014] 일 실시예에 있어서, 상기 기재는 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리비닐클로라이드, 폴리우레탄, 폴리카보네이트, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리옥시메틸렌, 폴리아마이드, 폴리이미드, 폴리에테르케톤, 폴리에테르에테르케톤, 폴리에테르술폰, 폴리페닐렌설파이드, 폴리술폰, 액정고분자 및 이들 중 2 이상의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나로 이루어질 수 있다.
- [0015] 일 실시예에 있어서, 상기 (c) 단계 이후에, (d) 상기 분리막의 표면을 플라즈마, 방사선, 코로나 및 이들 중 2 이상의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나로 처리하여 상기 표면에 전하를 부여하는 단계;를 더 포함할 수 있다.
- [0016] 본 발명의 다른 일 측면은, 상기 방법으로 제조된 미세먼지 분리막에 있어서, 상기 미세먼지 분리막의 BET 표면적은 $50 \sim 100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 인 미세먼지 분리막을 제공한다.
- [0017] 일 실시예에 있어서, 상기 미세먼지 분리막의 표면조도(Rz)는 $1.0 \mu\text{m}$ 이상일 수 있다.
- [0018] 일 실시예에 있어서, 상기 미세먼지 분리막의 평균 기공크기는 $50 \sim 150 \text{ nm}$ 일 수 있다.

발명의 효과

- [0019] 본 발명의 일 측면에 따른 미세먼지 분리막의 제조방법은, 3D 프린터를 이용하여 제조된 일정 크기 및 형상을 가지는 기재를 제조하고, 상기 기재를 전기방사 장치의 콜렉터(collector), 즉, 분리막을 제조하기 위한 금형(mold)으로 사용하여 분리막의 표면적, 표면조도, 기공특성을 일정 범위로 조절함으로써 약 200 nm 크기의 미세먼지를 효과적으로 차단, 여과할 수 있는 분리막을 제조할 수 있다.
- [0020] 상기 미세먼지 분리막은 유아 및 노인의 호흡기, 심혈관 계통의 질환을 근본적으로 막아줄 수 있고, 병원균 차단을 위한 축사, 가정, 사업장 등의 공기정화장치에 적용될 수 있다.
- [0021] 본 발명의 효과는 상기한 효과로 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 상세한 설명 또는 청구범위에 기재된 발명의 구성으로부터 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

도면의 간단한 설명

- [0022] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 전기방사 장치를 도식화한 것이고;
- 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 미세먼지 분리막의 표면에 전하를 부여하는 과정을 도식화한 것이고;
- 도 3은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 기재를 촬영한 사진이고;
- 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 분리막의 SEM 이미지이고;
- 도 5는 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 분리막의 표면을 촬영한 사진이고;
- 도 6은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 미세먼지 분리막을 도식화한 것이고;
- 도 7은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 미세먼지 분리막의 AFM 이미지이고;
- 도 8 내지 도 11은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 분리막의 미세먼지 차단 실험결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0023] 이하에서는 첨부한 도면을 참조하여 본 발명을 설명하기로 한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며, 따라서 여기에서 설명하는 실시예로 한정되는 것은 아니다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [0024] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 부재를 사이에 두고 "간접적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다. 또한 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 구비할 수 있다는 것을 의미한다.

- [0025] 이하, 첨부된 도면을 참고하여 본 발명의 실시예를 상세히 설명하기로 한다.
- [0026] 본 발명의 일 측면은, (a) 고분자 및 용매를 혼합하여 방사용액을 제조하는 단계; (b) 3D 프린터를 이용하여 복수의 음각부 또는 통공을 포함하는 기재를 제조하는 단계; 및 (c) 상기 기재 상에 상기 방사용액을 전기방사한 후 상기 기재를 제거하여 엠보싱 구조를 가지는 분리막을 제조하는 단계;를 포함하는 미세면지 분리막의 제조방법을 제공한다.
- [0027] 상기 (a) 단계에서는, 고분자 및 용매를 혼합하여 전기방사를 위한 방사용액을 제조할 수 있다. 상기 고분자는 폴리아마이드일 수 있다. 상기 용매는 에탄올, 포름산, 아세트산, 디메틸포름아마이드, 아세톤, 벤젠, 톨루엔, 헥산, 아세토니트릴, 테트라하이드로퓨란 및 이들 중 2 이상의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있고, 바람직하게는, 아세트산 및 포름산이 혼합된 것일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0028] 상기 방사용액 중 상기 고분자의 함량은 10~40중량%, 바람직하게는, 12~32중량%, 더 바람직하게는, 14~20중량% 일 수 있다. 상기 고분자의 함량이 40중량% 초과이면 전기방사에 의해 제조되는 섬유의 직경과 분리막의 기공 크기가 과도하게 커져 미세면지를 효과적으로 분리하기 어렵고, 10중량% 미만이면 섬유의 직경이 과도하게 감소하여 분리막의 기계적 물성이 저하될 수 있다.
- [0029] 상기 (b) 단계에서는, 3D 프린터를 이용하여 복수의 음각부 또는 통공을 포함하는 기재를 제조할 수 있다. 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 전기방사 장치를 도식화한 것이다. 상기 기재는 도 1의 전기방사 장치의 콜렉터(collector), 즉, 분리막을 제조하기 위한 금형(mold)으로 사용되므로 분리막의 표면적, 표면조도, 기공특성을 일정 범위로 조절할 수 있고, 그에 따라, 약 200nm 크기의 미세면지를 효과적으로 차단, 여과할 수 있는 분리막을 제조할 수 있다.
- [0030] 상기 3D 프린터는 FDM(fused deposition modeling), SLA(stereolithography), SLS(selective laser sintering) 및 DLP(digital light processing)로 이루어진 군에서 선택된 하나의 방식에 의한 것일 수 있고, 바람직하게는, 상기 기재의 소재와 규격을 고려하여 FDM 방식의 3D 프린터일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0031] 상기 기재는 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리비닐클로라이드, 폴리우레탄, 폴리카보네이트, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리옥시메틸렌, 폴리아마이드, 폴리이미드, 폴리에테르케톤, 폴리에테르에테르케톤, 폴리에테르술폰, 폴리페닐렌설파이드, 폴리술폰, 액정고분자 및 이들 중 2 이상의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나로 이루어질 수 있고, 바람직하게는, 폴리에틸렌테레프탈레이트일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0032] 상기 기재는 복수의 음각부 또는 통공을 포함할 수 있다. 본 명세서에 사용된 용어, "음각부"는 기재의 일 면에서 타 면을 향해 요입된 부분을 의미하며, "통공"은 기재의 일 면 및 타 면을 관통하는 일정 형상의 구멍을 의미한다.
- [0033] 상기 기재는 최종적으로 제조되는 분리막의 일 구성으로 포함되는 것은 아니고, 일정 형상의 분리막을 제조하기 위한 금형(mold)으로 작용하는 것이므로, 상기 기재는 복수의 음각부를 포함하거나, 복수의 통공을 포함하거나, 필요에 따라, 하나 이상의 음각부 및 하나 이상의 통공을 모두 포함할 수도 있다.
- [0034] 상기 기재에서, 상기 음각부 또는 통공의 면적은 $3\sim 50\text{mm}^2$ 일 수 있고, 상호 인접한 음각부 또는 통공 사이의 간격은 1.5mm 이하일 수 있으며, 상기 기재의 두께는 0.5~5mm일 수 있다.
- [0035] 상기 음각부 또는 통공의 평면 형상은 상기 범위의 면적을 가지는 것이면 특별히 제한되지 않고, 예를 들어, 원형, 타원형, 삼각형, 사각형, 다각형일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0036] 상기 기재에 포함된 상기 음각부 또는 통공의 면적과 이들 사이의 간격이 상기 범위를 벗어나면 전기방사된 섬유가 상기 기재의 표면에만 집진되어 엠보싱 구조의 분리막을 제조할 수 없고, 상기 기재의 두께가 5mm 초과이면 전기방사 장치에서 전기장이 붕괴되어 상기 기재의 표면에 섬유가 집진될 수 없다.
- [0037] 상기 (c) 단계에서는, 상기 기재 상에 상기 방사용액을 전기방사한 후 상기 기재를 제거하여 엠보싱 구조를 가지는 분리막을 제조할 수 있다. 상기 분리막은 일정 규격과 형상을 가지는 상기 기재를 금형으로 하여 제조되므로, 상기 기재의 단면 구조와 형상에 따른 요철 구조, 즉, 엠보싱 구조를 가질 수 있다. 상기 분리막이 3차원 엠보싱 구조를 가지는 경우, 넓어진 표면적으로 인해 공기투과성, 수분함유율, 오염물질 차단효율을 향상시킬 수 있고, 경제적으로도 유리한 효과를 가진다.

- [0038] 예를 들어, 상기 분리막의 BET 표면적은 $50\sim 100\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 일 수 있고, 표면조도(Rz)는 $1.0\mu\text{m}$ 이상일 수 있으며, 평균 기공크기는 $50\sim 150\text{nm}$ 일 수 있다. 상기 분리막의 BET 표면적, 표면조도 및 평균 기공크기가 상기 범위를 벗어나면 미세먼지 제거 및 분리능력이 현저히 저하될 수 있다.
- [0039] 상기 (c) 단계 이후에, (d) 상기 분리막의 표면을 플라즈마, 방사선, 코로나 및 이들 중 2 이상의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나로 처리하여 상기 표면에 전하를 부여하는 단계;를 더 포함할 수 있다. 상기 (d) 단계를 통해 상기 분리막을 손상시키지 않고, 구체적으로, 상기 분리막의 기공 특성(형상, 크기, 기공율)을 그대로 유지시켜 공기의 흐름을 방해하지 않고, 그 표면에 필요한 (+) 및/또는 (-) 전하를 부여하여 초미세먼지, 박테리아 및 스모그 형태의 오염물질을 동시에 효과적으로 차단할 수 있다.
- [0040] 또한, 상기 분리막의 표면을 이온성 물질로 코팅하여 상기 표면에 전하를 부여할 수도 있다. 상기 이온성 물질은 양이온성 물질, 음이온성 물질, 또는 이들의 조합일 수 있다. 상기 양이온성 물질은, 예를 들어, 이미다졸, 알킬아민, 아릴아민, 피리딘, 폴리아크릴아마이드, 폴리메타아크릴아마이드 및 이들 중 2 이상의 조합일 수 있고, 상기 음이온성 물질은 소듐알지네이트, 포타슘코일글리시네이트, 폴리메타아크릴산, 폴리에타아크릴산, 폴리벤질술포산, 하이알루론산, 폴리아스파틸산 및 이들 중 2 이상의 조합일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0041] 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 미세먼지 분리막의 표면에 전하를 부여하기 위한 플라즈마 처리 과정을 도식화한 것이다. 상기 플라즈마 처리는 산소, 질소, 또는 불활성 가스 하에서 플라즈마 방전을 처리하는 것으로서, 상기 분리막의 젖음성을 향상시킬 수 있다.
- [0042] 상기 플라즈마 처리는 $0\sim 800\text{torr}$, 바람직하게는, 0.15torr 에서 수행할 수 있으며, 예를 들어, 압력이 제거된 상태에서 글로우 방전 형태인 cold 플라즈마, 대기압에서 코로나 방전 형태인 hybrid 플라즈마, 또는 Microwave를 이용한 플라즈마를 사용할 수 있다.
- [0043] 상기 플라즈마 처리 시간은 $1\sim 10$ 분으로 하여 상기 분리막의 표면에 -OH기를 형성하여 친수화할 수 있다. 또한, 상기 플라즈마 처리 시간을 $10\sim 30$ 분으로 하면 상기 친수화에 더하여 상기 분리막의 표면을 물리적으로 거칠게 하여 젖음성을 향상시킬 수 있다.
- [0044] 또한, 상기 플라즈마 처리에 의해 -OH기가 형성된 분리막의 표면을 양이온성 및/또는 음이온성 물질, 예를 들어, 양이온 및/또는 음이온 계면활성제를 포함하는 수용액으로 코팅하여 상기 표면에 (+) 및/또는 (-) 전하를 부여할 수 있다. 상기 양이온성 물질은 상기 분리막의 표면에 (+) 전하를 부여함으로써 (-) 전하를 가지는 오염물질을 흡착하여 오염물질의 확산 및 이동을 차단할 수 있다. 반대로, 상기 음이온성 물질은 상기 분리막의 표면에 (-) 전하를 부여함으로써 (-) 전하를 가지는 오염물질에 대한 정전기적 반발력 및 반데르발스 힘을 최소화 또는 극대화시켜 약 200nm 크기의 초미세먼지, 포자, 바이러스, 담배연기 등을 99% 이상 효과적으로 차단할 수 있다.
- [0045] 이하, 본 발명의 실시예에 관하여 상세히 설명하기로 한다.
- [0046] 실시예 1
- [0047] 중량평균분자량(Mw)이 800,000인 폴리아마이드(PA 6) 14중량% 및 포름산과 아세트산이 각각 1 : 1의 부피비로 혼합된 용매 86중량%를 혼합하고 용해하여 방사용액을 제조하였다.
- [0048] 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET)로 이루어진 필라멘트를 FDM 방식의 3D 프린터에 장착한 다음, 다이아몬드 형상을 가지는 복수의 통공을 포함하고 통공의 면적 및 간격이 각각 8mm^2 및 1mm 인 기재를 제조하였다.
- [0049] 상기 방사용액을 상기 기재 상에 전기방사하여 생성된 막을 상기 기재로부터 분리하여 폴리아마이드 나노섬유 분리막을 제조하였다. 상기 전기방사의 조건은 전압 20kV, 실린지 펌프 유속 0.3ml/h , 실린지 니들과 기재 간 거리 18cm 이다.
- [0050] 실시예 2
- [0051] 중량평균분자량(Mw)이 800,000인 폴리아마이드(PA 6) 15중량% 및 포름산과 아세트산이 각각 1 : 1의 부피비로 혼합된 용매 85중량%를 혼합하고 용해하여 방사용액을 제조하였다.
- [0052] 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET)로 이루어진 필라멘트를 FDM 방식의 3D 프린터에 장착한 다음, 다이아몬드 형상

을 가지는 복수의 통공을 포함하고 통공의 면적 및 간격이 각각 8mm^2 및 1mm 인 기재를 제조하였다.

[0053] 상기 방사용액을 상기 기재 상에 전기방사하여 생성된 막을 상기 기재로부터 분리하여 폴리아마이드 나노섬유 분리막을 제조하였다. 상기 전기방사의 조건은 전압 20kV, 실린지 펌프 유속 0.3ml/h, 실린지 니들과 기재 간 거리 18cm이다.

[0054] 실시예 3

[0055] 중량평균분자량(Mw)이 800,000인 폴리아마이드(PA 6) 16중량% 및 포름산과 아세트산이 각각 1 : 1의 부피비로 혼합된 용매 84중량%를 혼합하고 용해하여 방사용액을 제조하였다.

[0056] 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET)로 이루어진 필라멘트를 FDM 방식의 3D 프린터에 장착한 다음, 다이아몬드 형상을 가지는 복수의 통공을 포함하고 통공의 면적 및 간격이 각각 8mm^2 및 1mm 인 기재를 제조하였다.

[0057] 상기 방사용액을 상기 기재 상에 전기방사하여 생성된 막을 상기 기재로부터 분리하여 폴리아마이드 나노섬유 분리막을 제조하였다. 상기 전기방사의 조건은 전압 20kV, 실린지 펌프 유속 0.3ml/h, 실린지 니들과 기재 간 거리 18cm이다.

[0058] 실시예 4

[0059] 중량평균분자량(Mw)이 800,000인 폴리아마이드(PA 6) 16중량% 및 포름산과 아세트산이 각각 1 : 1의 부피비로 혼합된 용매 84중량%를 혼합하고 용해하여 방사용액을 제조하였다.

[0060] 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET)로 이루어진 필라멘트를 FDM 방식의 3D 프린터에 장착한 다음, 직사각형(정사각형) 형상을 가지는 복수의 통공을 포함하고 통공의 면적 및 간격이 각각 16mm^2 및 0.5mm 인 기재를 제조하였다.

[0061] 상기 방사용액을 상기 기재 상에 전기방사하여 생성된 막을 상기 기재로부터 분리하여 폴리아마이드 나노섬유 분리막을 제조하였다. 상기 전기방사의 조건은 전압 20kV, 실린지 펌프 유속 0.3ml/h, 실린지 니들과 기재 간 거리 18cm이다.

[0062] 실시예 5

[0063] 중량평균분자량(Mw)이 800,000인 폴리아마이드(PA 6) 16중량% 및 포름산과 아세트산이 각각 1 : 1의 부피비로 혼합된 용매 84중량%를 혼합하고 용해하여 방사용액을 제조하였다.

[0064] 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET)로 이루어진 필라멘트를 FDM 방식의 3D 프린터에 장착한 다음, 다이아몬드 형상을 가지는 복수의 통공을 포함하고 통공의 면적 및 간격이 각각 8mm^2 및 1mm 인 기재를 제조하였다.

[0065] 상기 방사용액을 상기 기재 상에 전기방사하여 생성된 막을 상기 기재로부터 분리하여 폴리아마이드 나노섬유 분리막을 제조하였다. 상기 전기방사의 조건은 전압 20kV, 실린지 펌프 유속 0.3ml/h, 실린지 니들과 기재 간 거리 18cm이다.

[0066] 상기 폴리아마이드 나노섬유 분리막의 표면을 1~10분 간 산소 플라즈마 처리하여 분리막의 표면에 -OH기를 형성하여 친수화한 다음, 양이온 계면활성제를 포함하는 수용액을 코팅하여 상기 표면에 (+) 전하를 부여하였다.

[0067] 비교예 1

[0068] 중량평균분자량(Mw)이 800,000인 폴리아마이드(PA 6) 16중량% 및 포름산과 아세트산이 각각 1 : 1의 부피비로 혼합된 용매 84중량%를 혼합하고 용해하여 방사용액을 제조하였다.

[0069] 상기 방사용액을 폴리에틸렌테레프탈레이트로 이루어진 부직포 기재 상에 전기방사하여 생성된 막을 상기 기재로부터 분리하여 폴리아마이드 나노섬유 분리막을 제조하였다. 상기 전기방사의 조건은 전압 20kV, 실린지 펌프 유속 0.3ml/h, 실린지 니들과 기재 간 거리 18cm이다.

[0070] 비교예 2

[0071] 중량평균분자량(Mw)이 800,000인 폴리아마이드(PA 6) 16중량% 및 포름산과 아세트산이 각각 1 : 1의 부피비로 혼합된 용매 84중량%를 혼합하고 용해하여 방사용액을 제조하였다.

[0072] 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌(ABS)으로 이루어진 필라멘트를 FDM 방식의 3D 프린터에 장착한 다음, 원형의 복수의 통공을 포함하고 통공의 직경 및 간격이 각각 1mm 및 2.0mm 인 기재를 제조하였다.

[0073] 상기 방사용액을 상기 기재 상에 전기방사하여 생성된 막을 상기 기재로부터 분리하여 폴리아마이드 나노섬유 분리막을 제조하였다. 상기 전기방사의 조건은 전압 20kV, 실린지 펌프 유속 0.3ml/h, 실린지 니들과 기재 간 거리 18cm이다.

[0074] 실험예 1

[0075] 도 3(a) 내지 도 3(c)는 각각 비교예 2, 실시예 4, 및 실시예 5에 따른 기재를 촬영한 사진이다.

[0076] 도 4(a) 내지 도 4(c)는 각각 실시예 1 내지 3에 따른 분리막의 SEM 이미지이고, 각각의 분리막의 구조적 특성과 물성을 하기 표 1 및 표 2에 나타내었다.

[0077] 분리막의 친수성은 접촉각(contact angle)으로 분석하였고, 기공율은 PMI를 사용하여 측정하였다. 또한, 분리막의 표면적은 BET surfacearea analyzer를 사용하여 측정하였고, 표면전위(pH=7, 25℃ 조건)는 제타포텐셜(Z.P) 측정으로 얻었다. 분리막의 인장강도는 미세 인장강도 시험기를 사용하여 측정하였다.

표 1

구분	실시예 1	실시예 2	실시예 3
평균 섬유직경 (nm)	41	47	72
평균 기공크기 (nm)	95	120	140
평균 분리막 두께 (μm)	50±15	50±15	50±15

표 2

구분	실시예 3	비교예 2
인장강도 (MPa)	8	9
표면전위 (ZP, mV)	-9	-9
접촉각 (°)	82±8.5	82±8.5
수분함유율 (중량%)	1,213	1,213
BET 표면적(m ² ·g ⁻¹)	66	23
공기투과율 (cfm)	10	10

[0080] 도 5는 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 분리막의 표면을 촬영한 사진이다. 도 5의 (A-1) 및 (B-1)을 참고하면, 분리막을 이루는 섬유의 평균 직경이 μm 단위로 상대적으로 큰 부직포(비교예 3) 및 비교예 2의 기재에 방사용액을 전기방사하여 제조된 분리막은 평막 구조를 가지는데, 이는 통공의 크기가 너무 작고, 그 간격이 넓어 나노섬유가 기재의 표면에만 집진되었기 때문이다. 반면, 도 5의 (C-1)을 참고하면, 실시예 3의 기재를 사용한 경우 3D 엠보싱 구조가 발달된 분리막이 관찰되었다. 도 6 및 도 7은 각각 실시예 3 및 비교예 2에 따른 미세면지 분리막의 표면구조를 나타낸다. 도 6 및 도 7을 참고하면, 실시예 3에 따른 분리막의 BET 표면적은 비교예 2에 비해 약 3배 크기 때문에, 제품의 사용시간을 향상시켜 경제적으로 유리하고, 우수한 공기투과도, 수분함유율을 얻을 수 있으며, 약 200nm 크기의 초미세면지를 99% 이상 효과적으로 차단할 수 있다. 한편, 실시예 3 및 실시예 5에 따른 분리막의 물성을 하기 표 3에 나타내었다.

표 3

구분	실시예 3	실시예 5
인장강도 (MPa)	8	8
표면전위 (ZP, mV)	-9	25
접촉각 (°)	82±8.5	77±6.5
수분함유율 (중량%)	1,213	1,150
BET 표면적(m ² ·g ⁻¹)	66	66
공기투과율 (cfm)	10	13

[0082] 실험예 2도 8 내지 도 11은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 분리막의 미세면지 차단 실험결과이다.

[0083] 실시예 5의 분리막, 및 분리막을 이루는 섬유의 평균 직경이 μm 단위로 상대적으로 큰 부직포(비교예 3)의 내부

및 반대 표면까지 침투하거나 이동한 오염물질을 관찰하였다. 건조한 상태와 수분을 함유한 오염물질(수분 30 중량%)을 사용하여 입자의 분포도 변화를 통하여 입자의 부착 및 이동 거동을 관찰하였다.

[0084] 건조한 상태의 오염물질의 거동 변화를 도 8의 (A) 및 (C)에 나타내었다. 비교예 3의 부직포 내부로 침투한 오염물질이 확인되며, 수분에 의한 오염물질의 뭉침현상도 관찰된다. 반면, 실시예 5의 분리막에서는 표면의 기공에 오염물질이 포획되어 내부로 침투하지 못하였다. 한편, 도 8의 (B) 및 (D)를 참고하면, 수분을 함유한 오염물질은 수분에 의해 작은 입자들이 서로 응집되기 때문에 건조한 상태의 오염물질보다 용이하게 제거될 수 있다.

[0085] 분리막의 초미세먼지 차단실험은 미세오염원으로 평균 입도가 450nm인 다중벽 탄소나노튜브(MWCNTs) 입자 0.5g을 사용하여 ISO 11057에 따라 수행하였다. 구체적으로, 1.0N의 하중에서 30cm를 슬로프시켜 초기 오염물질 분포도(original particle size distribution) 및 잔류 오염물질 분포도(residual particle size distribution)를 비교, 분석하여 분리막의 오염물질 제거 및 차단성능을 평가하였다.

[0086] 이온화 개질 전후의 오염물질의 여과 및 분포도 거동시험 및 수분함유율(Dynamic wiping absorption capacity, DWAC)은 ASTM D6702에 따라 측정을 실시하였다. t_{w1} 은 용액(3차 증류수)에 젖은 상태의 분리막의 무게(g)이고, t_{w2} 은 건조한 상태의 분리막의 무게(g)이다.

$$DWAC = \frac{t_{w1} - t_{w2}}{t_{w2}} \cdot 100 \%$$

[0087]

[0088] 분리막의 초미세먼지 흡착 및 제거거동(OPSD, RPSD), 공기투과도 및 스모그 차단율 측정은 각각 ASTM D2986(여과효율), ASTM D737(공기투과도 및 스모그 차단실험), ISO 11057(미세먼지 여과실험)에 따라 실시하였다.

[0089] 실시예 3 및 실시예 5의 분리막 표면에 부착되는 다중벽 탄소나노튜브(MWCNTs) 입자를 광학현미경으로 확인하였다. 도 9를 참고하면, 각각의 분리막에 부착된 MWCNTs는 분리막을 완전히 관통하지 못한다. 또한, 도 10을 통해 실시예 3 및 실시예 5에 따른 분리막의 미세먼지 차단실험을 위해 초기 오염물질 분포도(OPSD)와 흡입거동 후 변화된 오염물질 분포도(RPSD)를 비교해보면, 건조한 입자는 분리막을 이루는 섬유에 반데르발스 힘과 양이온화 개질 후 강화된 정전기적 힘에 의해 오염물질이 부착되었다. 100nm 이하의 오염물질들의 분포도 변화 역시 반데르발스 힘과 정전기적 힘에 의한 자기응집(self-agglomeration) 현상에 기인한 것으로 분석된다.

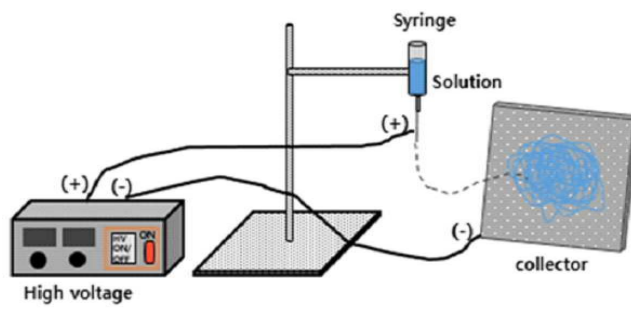
[0090] 분리막이 0.01~1 μ m 크기의 스모그를 차단할 수 있는지 여부를 담배연기를 사용하여 평가하였다. 담배연기는 일반 자동차나 대기 중의 무거운 중금속 스모그에 비해 작은 입자로 이루어져 있어 대부분의 스모그 형태의 오염물질보다 작고 생활 스모그 형태로 논란이 되고 있기 때문에 이에 대한 제거성능은 필수적이다. 도 11을 참고하면 실시예 5에서 제조된 분리막을 이용하여 스모그 차단성능을 시험한 결과 담배연기가 100% 차단되는 효과가 확인되었다.

[0091] 전술한 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.

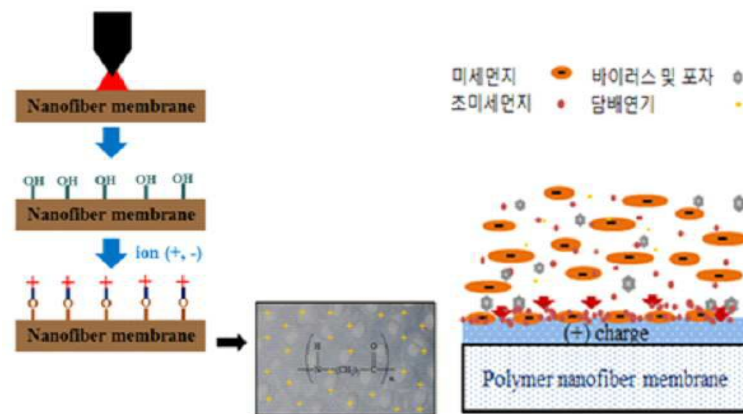
[0092] 본 발명의 범위는 후술하는 청구범위에 의하여 나타내어지며, 청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

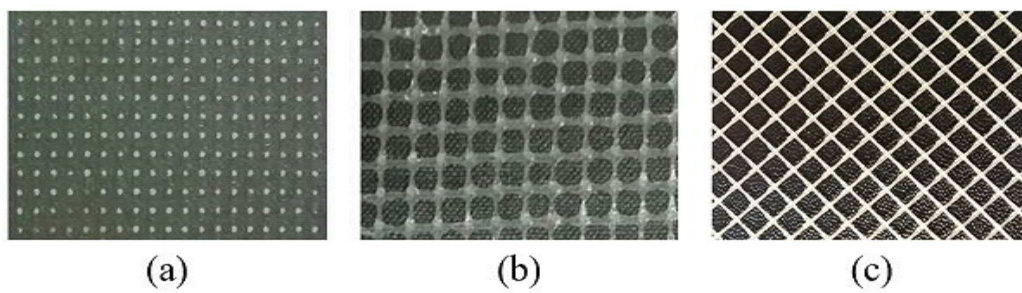
도면1



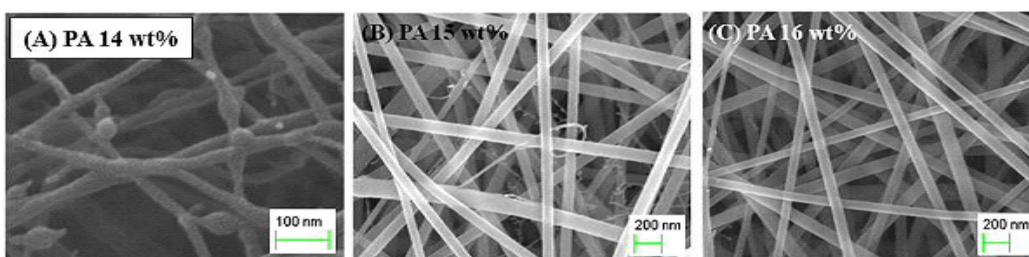
도면2



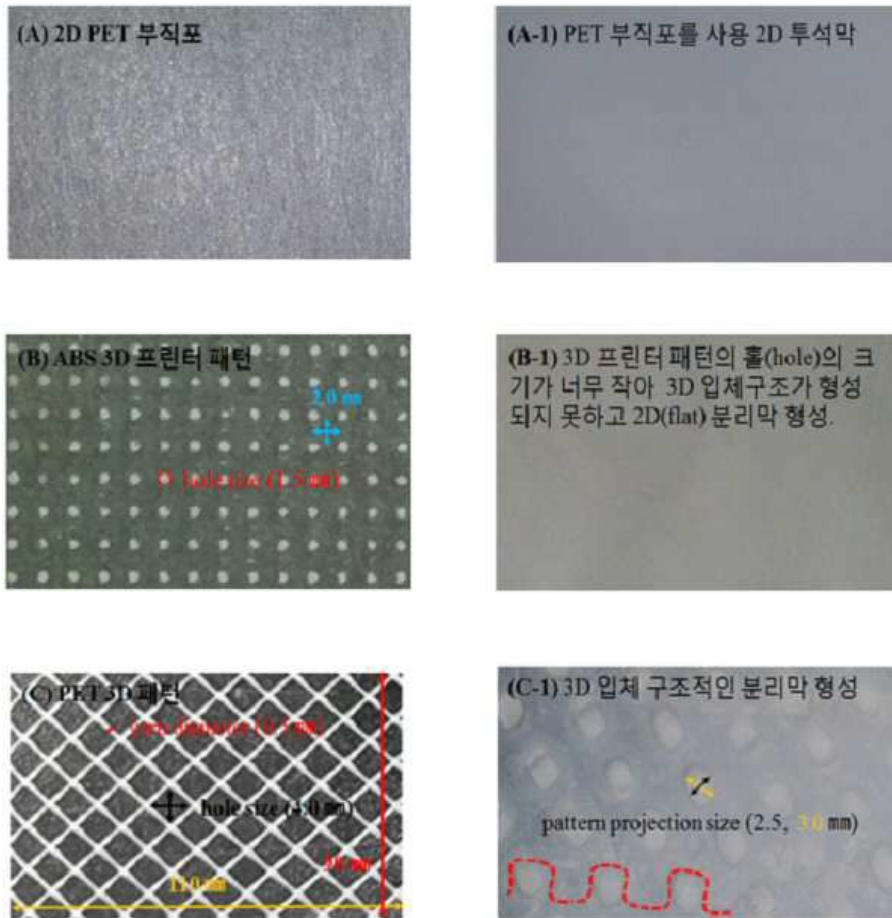
도면3



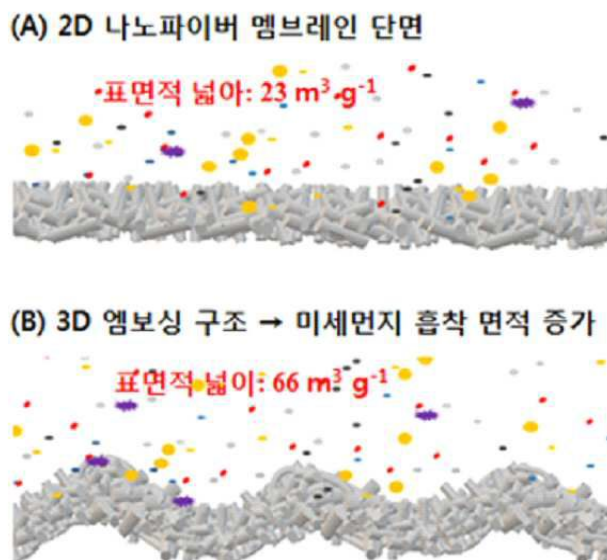
도면4



도면5

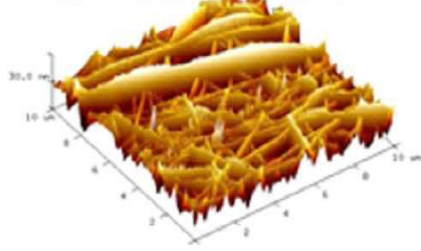


도면6

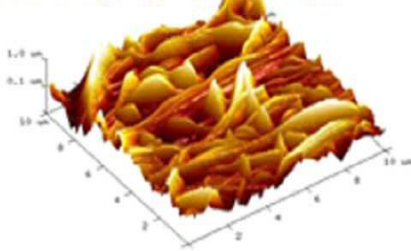


도면7

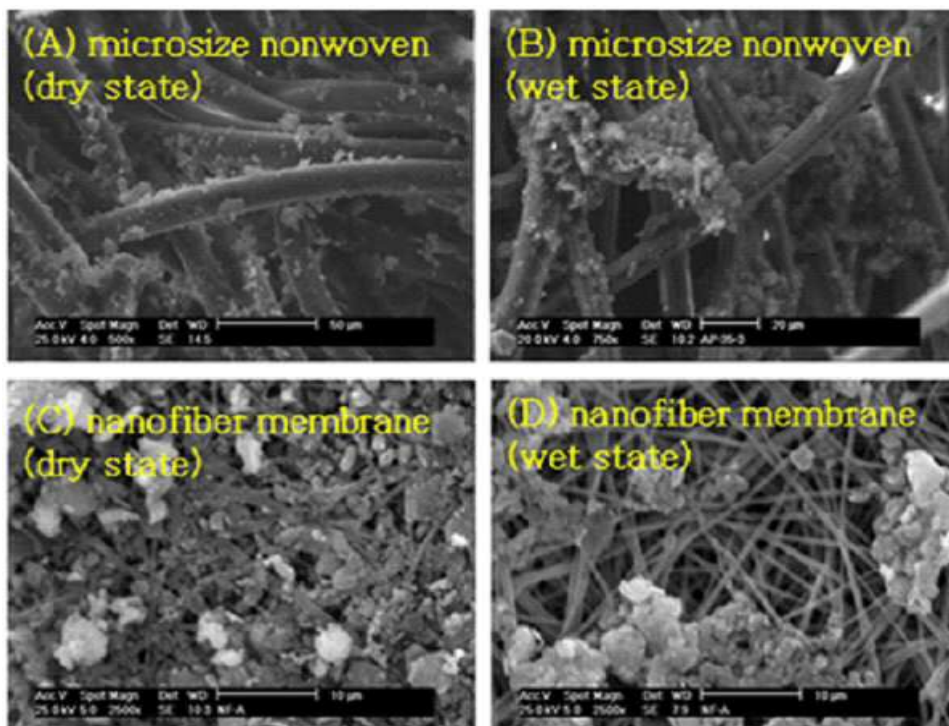
2D 멤브레인 표면 높이 ≤ 30 nm



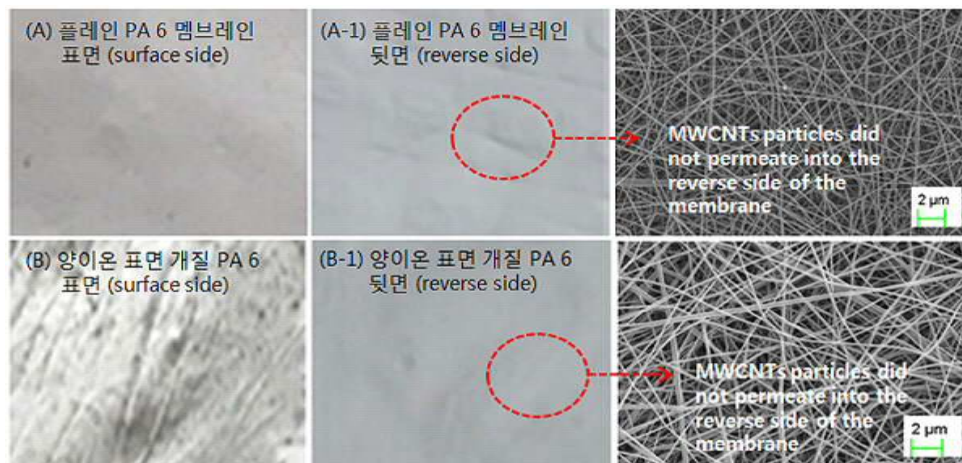
3D 표면 높이 ≥ 1.0 μm



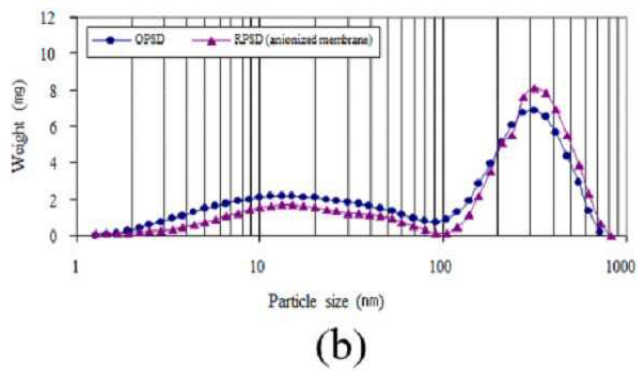
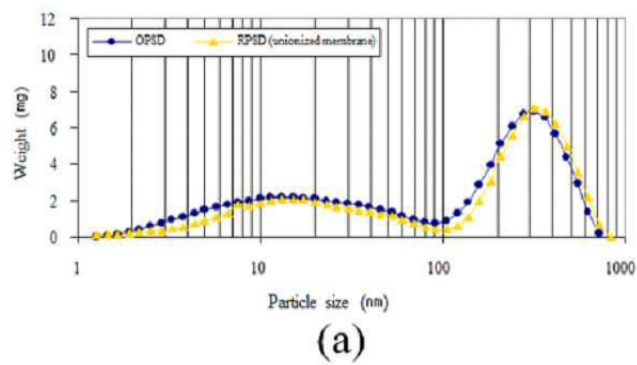
도면8



도면9



도면10



도면11

