

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2017년 10월 5일 (05.10.2017)



(10) 국제공개번호
WO 2017/171341 A2

(51) 국제특허분류:

D04H 1/728 (2012.01) *A61F 13/02* (2006.01)
D04H 1/4358 (2012.01) *A61M 1/02* (2006.01)
D01D 5/00 (2006.01) *A61M 1/34* (2006.01)
B01D 39/16 (2006.01) *A61L 15/22* (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2017/003298

(22) 국제출원일: 2017년 3월 28일 (28.03.2017)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:

10-2016-0037731 2016년 3월 29일 (29.03.2016) KR

(71) 출원인: 경북대학교 산학협력단 (KYUNGPOOK NATIONAL UNIVERSITY INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION) [KR/KR]; 41566 대구시 북구 대학로 80 (산격동), Daegu (KR).

(72) 발명자: 최진현 (CHOI, Jin Hyun); 42116 대구시 수성구 범어천로 107, 105동 1305호, Daegu (KR). 김우진 (KIM, Woo Jin); 42748 대구시 달서구 월배로 245, 103동 806호, Daegu (KR).

(74) 대리인: 남건필 (NAM, Gun Pil) 등; 07299 서울시 영등포구 경인로 775, 에이스하이테크시티 2동 508호(문래동 3가), Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

(54) Title: HYDROPHILIC POLYURETHANE NANOFIBER AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 발명의 명칭 : 친수성 폴리우레탄 나노섬유 및 그의 제조방법

(57) Abstract: The present invention relates to a method for manufacturing a polyurethane nanofiber with improved hydrophilicity by manufacturing a polyurethane/water-soluble polymer blended nanofiber manufactured by coaxial electrospinning, and then dissolving the same in water to remove the water-soluble polymer.

(57) 요약서: 본 발명은 동축전기방사법을 통해 제조된 폴리우레탄/수용성 고분자 블렌드 나노섬유를 제조한 뒤 수용성 고분자를 물에 용해시켜 제거함으로써 친수성이 향상된 폴리우레탄 나노섬유를 제조하는 방법에 관한 것이다.



WO 2017/171341 A2

명세서

발명의 명칭: 친수성 폴리우레탄 나노섬유 및 그의 제조방법 기술분야

- [1] 본 발명은 동축전기방사법을 통해 제조된 폴리우레탄/수용성 고분자 블렌드 나노섬유를 제조한 뒤 수용성 고분자를 물에 용해시켜 제거함으로써 친수성이 향상된 폴리우레탄 나노섬유를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 전기방사는 주로 고분자를 용액에 용해시키거나 직접 녹여 수 마이크로미터에서 수 나노미터까지의 직경을 가지는 섬유를 만드는 방법이다. 전기방사로 제조된 나노섬유는 마이크로 단위의 섬유보다 비표면적이 매우 크며, 작은 기공을 가지고 있을 뿐 아니라 기공의 크기를 자유롭게 조절할 수 있고, 강한 표면 흡착성, 물질에 대한 선택적 투과성을 지닌다. 게다가, 서로 다른 소재의 복합화가 가능하다는 많은 장점을 가진다. 또한 나노섬유는 그 직경이 작을수록 부피 대비 표면적 비율이 상당히 높다. 넓은 표면적은 습윤 상태를 충분히 조성할 뿐만 아니라, 이러한 구조는 세포외 기질의 구조와 유사한 삼차원적 구조를 가지고 있기 때문에 상처부위에 약물 방출이 용이하고 상처 재생이 효과적이다. 전기방사에 의해 제조된 나노섬유는 필터소재, 섬유소재, 2차 전기용 전극소재, 조직공학용 지지체, 에너지 저장소재, 섬유강화 나노복합재료, 센서용 섬유, 전자 광학용 섬유소재 등 거의 모든 산업 전반에 걸친 다양한 활용이 시도되고 있다.
- [3] 폴리우레탄(polyurethane, PU)은 폴리이소시아네이트(-NCO)와 폴리올(-OH)의 반응에 의해 생성되며, 우레탄만이 가지는 뛰어난 물성으로 인해 다양한 용도로 응용되어 신발, 소파, 침대, 자동차, 냉장고, 건축재료, 바닥재, 육상트랙 등 우리의 생활 주변에서 항상 만날 수 있는 제품 제조에 사용되고 있다. 또한 유기성 폐기물 처리를 위한 바이오필터, 혈액 및 혈장 필터 및 습윤성 드레싱재 등 친환경 및 메디컬 기능성 소재로도 그 응용이 확대되고 있다.
- [4] 그러나 소수성 고분자 소재가 수처리 필터나 혈액 필터 등으로 적용되었을 때, 각종 유기화합물이나 단백질이나 미생물 등 화학적 또는 생물학적 성분의 흡착에 의한 오염 및 막힘 현상이 문제점으로 대두되어, 이를 방지하기 위하여 고분자 필터의 친수성 향상이 핵심 기술로 부각되고 있다.
- [5] 폴리우레탄 역시 전기방사하여 얻은 나노섬유의 형태로 각종 필터로의 응용이 시도되고 있으나, 소수성에 기인한 유사한 문제점을 안고 있으며, 특히 나노섬유의 경우는 일반 필터용 멤브레인에 비하여 상대적으로 더욱 미세한 공극을 가지고 있으므로 막힘 현상이 더욱 심각한 문제점으로 지적되고 있다. 또한 폴리우레탄은 다공성 폼(foam) 형태로 제조되어 대표적인 습윤성 드레싱재로 제품화되어 사용되고 있으나, 나노섬유로 제조되었을 경우에는

소수성 나노웹 표면의 수분 흡수가 폼에 비하여 현저하게 저하되어 습윤성 창상 치유 효과를 기대하기 어렵다. 따라서 폴리우레탄을 나노섬유의 형태로 창상 피복재에 적용하기 위해서도 폴리우레탄 나노섬유의 친수성 개선은 필수적이다.

- [6] 소수성 고분자 구조체의 친수성을 개선하기 위해서는 플라즈마 처리에 의한 표면의 친수성기의 도입, 친수성 물질의 코팅 및 블렌드 등이 일반적인 방법으로 적용되고 있다. 그러나 플라즈마 처리의 경우 친수성 향상 효과가 미미하며, 이를 향상시키기 위해 처리 조건을 가혹하게 했을 경우 기계적 물성이 저하되는 단점을 가지고 있다. 또한 친수성 고분자 등을 나노웹 등의 나노섬유 구조체의 표면에 코팅할 경우에는 기공의 막힘 현상이 발생하여 필터로의 용도전개가 제한적이다. 더욱이 대부분의 폴리우레탄을 포함한 대부분의 소수성 고분자는 친수성 고분자와 상용성이 없고 혼합 시 침전이나 기타 상분리 현상이 발생하여 불균일한 용액을 형성하므로, 두 고분자의 혼합용액을 전기방사하여 균일한 나노섬유를 제조하는 것은 실질적으로 불가능하다.

- [7] 본 발명자들은 상기와 같은 종래기술의 문제점을 해결하고, 소수성 PU 나노섬유의 문제점을 극복하기 위하여 PU의 친수성 개선 방법에 대하여 연구하던 중, 서로 블렌드 되지 않는 친수성 고분자와 소수성 PU를 동축전기방사법을 이용하여 나노섬유를 제조할 경우 친수성 고분자와 PU가 블렌드 되어진 나노섬유를 제조할 수 있다는 것과, 더 나아가, 오히려 예상외의 결과로서, 상기 블렌드 나노섬유 내의 친수성 고분자 성분을 물에 용해시켜 제거하여 제조된 PU 나노섬유의 경우 더 우수한 친수성을 가진다는 것을 발견함으로써 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [8] 본 발명의 목적은 서로 상용성이 없는 수용성 고분자와 소수성 PU를 동축전기방사를 이용하여 수용성 고분자/PU 블렌드 나노섬유를 제조한 뒤 블렌드 나노섬유 내의 수용성 고분자를 물에 용해시켜 제거함으로써 친수성이 현저하게 향상된 PU 나노섬유의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [9] 그러나, 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 이상에서 언급한 과제에 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제 해결 수단

- [10] 본 발명은, 물에 용해된 친수성 고분자 용액을 준비하고; 유기용매에 용해된 소수성 고분자 용액을 준비하며; 상기 친수성 고분자 용액 및 상기 소수성 고분자 용액을 각각 동축전기방사의 내부 노즐과 외부 노즐, 또는 외부 노즐 및 외부 노즐에 주입하여 동축전기방사하고; 상기 동축전기방사된 나노섬유를 수처리하여 친수성 고분자를 제거함을 포함하는, 친수성 고분자 나노 섬유 제조

방법을 제공한다.

- [11] 본 발명에서, 동축전기방사(coaxial electrospinning)는 두 가지의 고분자 용액을 분리되어 있는 내부 노즐과 외부 노즐에 독립적으로 주입하여 전기방사하는 것으로, 두 용액이 노즐을 통해 나오며 방사 및 연신 되어 코어-쉬쓰(core-sheath)형 나노섬유를 형성하게 한다. 이중노즐을 사용하면 서로 다른 고분자를 적용하여 이중구조 나노섬유를 제조할 수 있으며, 특히 상용성이 없는 두 고분자 용액을 방사하여 블렌드한 나노섬유를 제조할 수 있다는 장점이 있다.
- [12] 상기 친수성 고분자 용액 및 상기 소수성 고분자 용액을 각각 동축전기방사의 내부 노즐과 외부 노즐에 주입됨을 특징으로 하며, 이러한 방식으로 코어에 친수성 고분자가 위치하고 셸에 소수성 고분자가 위치하는 코어/셸 형태의 친수성/소수성 혼합섬유를 제조할 수 있다.
- [13] 상기 소수성 고분자는 폴리우레탄임을 특징으로 한다. 폴리우레탄은 수분산이 상대적으로 어려운 고분자이며, 본 발명의 방법에 의해 이러한 폴리우레탄 섬유가 상대적으로 친수성을 가지는 방법을 제공한다. 상대적이라 함은 본 발명의 처리가 없는 방식의 폴리우레탄 나노섬유에 비해 향상된 친수성을 의미하고, 또한 친수성고분자가 혼합되어 있는 혼합섬유에 비해 향상된 친수성을 의미할 수 있다.
- [14] 상기 유기 용매는, DMF, DMAc, MEK, 및 THF으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 유기 용매를 포함할 수 있다.
- [15] 상기 친수성 고분자는, 폴리비닐알코올(polyvinyl alcohol: PVA), 폴리비닐피롤리돈(polyvinyl pyrrolidone, PVP), 폴리에틸렌옥사이드(polyethylene oxide, PEO), 폴리아크릴산(polyacrylic acid, PAA), 쇼듐폴리아크릴산염(poly(sodium acrylate)), 카르복시메틸 셀룰로오스, 쇼듐 알지네이트(sodium alginate (SA)), 키토산, 폴루란, 전분, 젤라틴 및 콜라겐으로 이뤄진 군으로부터 선택된 하나 이상의 고분자를 포함할 수 있다.
- [16] 상기 수처리는 0~100°C의 증류수에 의한 열수처리임을 특징으로 한다.
- [17] 본 발명의 방법에 의해 제조한 폴리우레탄 나노섬유웹은 종래에 나노섬유웹과 구별되는 다음과 같은 형상을 가짐을 특징으로 한다. 본 발명의 방법에 의해 제조된 폴리우레탄 나노섬유웹은 폴리우레탄 나노섬유 가닥이 다공성을 가지며, 구불구불한 형상을 가짐을 특징으로 한다. 이 다공성은 코어셸 나노섬유에서 코어의 친수성 고분자가 제거되면서, 형성될 수 있다. 즉, 폴리우레탄 나노섬유 가닥은 중공사 형일 수 있다.
- [18] 다른 측면으로서 본 발명은 상기와 같은 친수성 폴리우레탄 나노섬유 웹을 포함하는, 수처리 또는 혈액/혈장 필터를 제공한다.
- [19] 또 다른 측면으로서, 본 발명은 상기와 같은 친수성 폴리우레탄 나노섬유 웹을 포함하는, 습윤성 드레싱재를 제공한다.

발명의 효과

- [20] 본 발명에 따른 수용성 고분자/PU 블렌드 나노섬유는 동축전기방사에 의해 제조되며, 수용성 고분자 성분을 물에 용해시켜 제거해 줌으로써 얻어진 PU 나노섬유의 접착각 감소 및 흡수성 증가 등의 친수성이 현저히 증가하는 것을 확인하였다.
- [21] 본 발명에 의해 제조되는 친수성 PU 나노섬유는 수처리 및 혈액 필터 등으로 응용되었을 시 두드러진 친수성 향상에 기인하여 각종 유기화합물이나 단백질이나 미생물 등 화학적·생물학적 성분의 흡착에 의한 오염 및 막힘 현상을 억제할 수 있으며, 흡윤성 창상피복재 등의 메디컬 소재 및 헬스케어 소재, 아웃도어 소재 등 다양한 분야로의 용도전개가 가능하다.
- [22] 또한 본 발명에서 제시한 고분자 이외의 다양한 이종의 고분자를 동축전기방사하고 어느 한 부분을 용해시켜 제거함으로써 소수성 고분자 나노섬유를 화학적인 개질이 아닌 물리적인 개질로서 친수성을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [23] 도 1은 본 발명의 PVA/PU 블렌드 나노섬유를 제작하기 위한 동축전기방사 공정을 도식적으로 나타낸 도면이다.
- [24] 도 2은 PVA(a) 및 PU(b) 나노섬유의 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM) 사진이다.
- [25] 도 3은 PVA/PU 블렌드 나노섬유의 SEM 사진이다.
- [26] 도 4은 열수처리한 PU(a) 및 PVA/PU 블렌드(b) 나노섬유의 SEM 사진이다.
- [27] 도 5는 열수처리 전(a)·후(b) PU 나노섬유와 열수처리 전(c)·후(d) PVA/PU 블렌드 나노섬유의 적외선(infrared, IR) 분광분석 결과를 나타낸 도면이다.
- [28] 도 6은 열수처리 전(a)·후(b) PU 나노섬유와 열수처리 전(c)·후(d) PVA/PU 블렌드 나노섬유의 ^{13}C -고체 핵자기공명(^{13}C -solid nuclear magnetic resonance, ^{13}C -solid NMR) 분광분석 결과를 나타낸 도면이다.
- [29] 도 7a은 PU 및 PVA/PU 블렌드 나노섬유의 접착각 사진이고,
- [30] 도 8은 PU 및 PVA/PU 블렌드 나노섬유의 시간에 따른 접착각 측정 결과를 나타낸 도면이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [31] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 실시예에 대해 상세히 설명한다. 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 본문에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 각 도면을 설명하면서 유사한 참조부호를 유사한 구성요소에 대해 사용하였다.

- [32] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시 예를 설명하기 위해 사용된 것으로서 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [33] 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 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.
- [34]
- [35] 가장 대표적인 수용성 고분자인 PVA를 포함하는 다양한 수용성 고분자 수용액과 유기 용매에 용해된 PU 용액을 동축전기방사하여 PVA/PU 블렌드 나노섬유를 제조하고, 이를 토대로 PVA/PU 블렌드 나노섬유를 열수처리하여 PVA를 제거함으로써 친수성이 향상된 PU 나노섬유를 제조할 수 있다.
- [36] 따라서, 본 발명에서는 하기 단계를 포함하는 친수성이 향상된 PU 나노섬유의 제조방법을 제공할 수 있다:
- [37] (a) PVA를 포함한 수용성 고분자를 증류수에 용해하여 PVA 전기방사 용액을 제조하는 단계;
- [38] (b) PU를 유기용매에 용해하여 PU 전기방사 용액을 제조하는 단계;
- [39] (c) 상기 수용성 고분자 전기방사 용액 및 PU 전기방사 용액을 각각의 주입기구에 넣는 단계;
- [40] (d) 상기 각각의 주입기구에 연결된 전극에 전압을 가하고 수용성 고분자 및 PU 용액을 이중동축노즐을 통해 토출하여 동축전기방사함으로써 수용성 고분자/PU 나노섬유를 제조하는 단계;
- [41] (e) 수용성 고분자/PU 나노섬유 내 수용성 고분자 성분을 물에 용해시켜 제거하는 단계; 및
- [42] (f) 수용성 고분자가 제거된 PU 나노섬유를 진공건조하는 단계.
- [43] 상기 (a) 단계에서 수용성 고분자는 PVA, PVP, PEO, PAA 및 PSA 등과 같은 합성 고분자, CMC를 포함한 셀룰로오스 유도체, SA, CS 및 그 유도체, 폴루란, 전분 등과 같은 다당류계 고분자, 젤라틴, 콜라겐 등과 같은 단백질계 고분자 또는 이들의 혼합물일 수 있다.
- [44] 상기 (b) 단계에서 유기용매는 DMF, DMAc, MEK, 및 THF 등으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 또는 그 이상 유기용매를 포함하는 혼합용매일 수 있다.

- [45] 상기 (d) 단계에서 가하는 전압은 1kV 내지 100kV일 수 있으며, 토출속도는 고분자의 종류 및 전극에 가해지는 전압의 차이에 따라 조절할 수 있다.
- [46] 상기 (e) 단계에서 열수처리에 의한 수용성 고분자의 제거는 0~100°C의 증류수에서 수행될 수 있으나, 수용성 고분자를 제거할 수 있는 온도라면 상기 범위에 제한되는 것은 아니다.
- [47] 본 발명의 실시예에서는 수용성 고분자인 PVA와 극성 유기용매에 가용인 PU를 동축전기방사하여 제조한 PVA/PU 블렌드 나노섬유를 열수처리를 통해 PVA를 제거하여 PU 나노섬유를 제조하였고, 이들의 구조, 성분 특성 및 접촉각 측정을 통한 친수성의 변화를 나타내었다.
- [48] PVA와 PU 용액을 이용하여 방사한 나노섬유와 PVA/PU 블렌드 나노섬유의 SEM 관찰 결과, 최적 전기방사조건에서 PVA와 PU 나노섬유는 섬유의 직경이 수백 nm이고 굵기가 균일하였으며 PVA/PU 블렌드 나노섬유의 경우 섬유의 직경이 증가하였다. 또한, 수용성인 PVA를 열수처리를 통해 제거한 PU 나노섬유의 접촉각이 감소하고 시간의 흐름에 따라 빠르게 물을 흡수하는 것을 확인하였다.
- [49] 이하 실시예에 의해 본 발명을 보다 상세하게 설명하나, 이는 본 발명의 내용을 구체화하기 위한 설명일 뿐 이들에 의해 본 발명의 기술적 범위가 한정되는 것은 아니다.
- [50] [실시예 1]
- [51] 전기방사에 의한 PVA 나노섬유의 제조
- [52] PVA(Mw 88,000, 99+% hydrolyzed, OCI, Korea)를 증류수에 10 %(w/v)로 80 °C에서 4시간 동안 교반하여 완전히 용해시켜 PVA 전기방사 용액을 제조한 후, 이를 전압 12kV, 거리 15cm, 토출속도 0.2ml/h의 조건에서 전기방사하여 PVA 나노섬유를 제조하였다.
- [53] [실시예 2]
- [54] 전기방사에 의한 PU 나노섬유의 제조
- [55] PU(polyester-based thermoplastic polyurethane, Lubrizol, USA)를 DMF에 13 wt%로 상온에서 4시간 교반하여 완전히 용해시켜 PU 전기방사 용액을 제조한 후, 이를 전압 12kV, 거리 15cm, 토출속도 0.3ml/h의 조건에서 전기방사하여 PU 나노섬유를 제조하였다.
- [56] [실시예 3]
- [57] 열수처리 PU 나노섬유의 제조
- [58] 상기 실시예 2에서 제조한 PU 나노섬유를 80°C 3차 증류수에 넣고 24시간 동안 천천히 교반한 후 상온에서 24시간 진공건조하여 열수처리한 PU 나노섬유를 제조하였다.
- [59] [실시예 4]
- [60] 동축전기방사에 의한 PVA/PU 블렌드 나노섬유의 제조
- [61] PVA(Mw 88,000, 99+% hydrolyzed, OCI, Korea)를 증류수에 10 %(w/v)로 80

°C에서 4시간 동안 교반하여 완전히 용해시켜 PVA 전기방사 용액을 제조하였으며, PU(polyester-based thermoplastic polyurethane, Lubrizol, USA)를 DMF에 13 wt%로 상온에서 4시간 교반하여 완전히 용해시켜 PU 전기방사 용액을 제조하였다. 두 방사용액을 전압 20kV, 거리 15cm, PVA(core)의 토출속도 0.2ml/h 및 PU(shell)의 토출속도 0.3ml/h의 조건에서 동축전기방사하여 PVA/PU 블렌드 나노섬유를 제조하였다(도 1 참조).

[62] [실시예 5]

[63] 열수처리 PVA/PU 나노섬유의 제조

[64] 상기 실시예 4에서 제조한 PVA/PU 블렌드 나노섬유를 80°C 3차 증류수에 넣고 24시간 동안 천천히 교반한 후 상온에서 24시간 진공건조하여 열수처리한 PVA/PU 나노섬유를 제조하였다.

[65]

[66] 형태학적 관찰 결과

[67] 상기 방법으로 제조한 나노섬유를 백금코팅한 후 SEM을 사용하여 외부형태학적 구조를 관찰하였다. 도 2의 (a)와 (b)는 각각 PVA 및 PU 나노섬유의 SEM 사진이고, 도 3은 PVA/PU 블렌드 나노섬유의 SEM 사진인데, PVA와 PU 나노섬유의 SEM 사진과 비교했을 때 PVA/PU 블렌드 나노섬유의 굵기가 다소 증가된 것으로 나타났다.

[68] 도 4는 PU(a) 및 PVA/PU 블렌드(b) 나노섬유를 80°C 증류수에 24시간 열수처리하고, 진공상태에서 12시간 건조한 뒤 촬영한 SEM 사진이다. 열수처리 전후 두드러진 섬유 굵기의 변화는 없지만 전체적으로 구불거리는 형태가 나타났는데, 이것은 열수처리 시 잔류용매 및 PVA 성분의 이탈과 가열에 의한 PU의 열 수축에 의한 것이라고 생각된다.

[69] 이와 같은 결과로부터 PU 및 PVA/PU 블렌드 나노섬유를 열수처리 했을 때 나노섬유의 미세구조 상의 변화가 유발됨을 짐작할 수 있으며, 그 정도는 잔류용매와 분자량이 큰 PVA의 이탈이 동시에 일어나는 PVA/PU 블렌드 나노섬유의 경우가 더 클 것으로 생각된다.

[70]

[71] IR 분광분석 결과

[72] PU 및 PVA/PU 나노섬유의 성분분석을 위해 IR 분광분석을 실시하였다. 도 5는 열수처리 전(a)·후(b) PU 나노섬유와 열수처리 전(c)·후(d) PVA/PU 블렌드 나노섬유의 IR 분광분석 결과이다. PU 나노섬유의 경우 3400~3200cm⁻¹와 1800~1630cm⁻¹에서 PU 특성 흡수피크가 나타났으며, 열수처리 유·무에 따른 피크의 변화는 나타나지 않았다. PVA/PU 블렌드 나노섬유의 경우 PVA의 영향으로 PU 특성 흡수 피크와 더불어 3650~3000cm⁻¹에서 -OH기의 강한 특성 흡수피크가 나타났으나, 열수처리 후 사라지는 것으로부터 PVA가 제거되고 PU만 남아있는 것을 확인할 수 있었다.

[73]

[74] ¹³C-solid NMR 분광분석 결과

[75] PU 및 PVA/PU 나노섬유의 성분분석을 위해 ¹³C-solid NMR 분광분석을 실시하였다. 도 6에서 PU 나노섬유 열수처리 전(a), 후(b)의 경우 24~41 ppm, 65 ppm, 120~136 ppm, 154ppm에서 PU 특성 피크를 발견할 수 있었다. PVA/PU 블렌드 나노섬유 열수처리 전(c)의 경우 45 ppm, 70 ppm 부근에서 PVA 특성 피크를 확인할 수 있었으나, 열수처리 후(d)의 경우 나타나지 않는 것으로부터 PVA가 제거되고 PU만 남아있는 것을 확인할 수 있었다.

[76]

[77] 접촉각 측정 결과

[78] PU 및 PVA/PU 나노섬유의 친수성을 평가하기 위해 접촉각 측정기를 사용하여 온도 21°C 및 습도 25%±20의 조건에서 물-나노웹 표면간의 접촉각을 측정하였다.

[79] 순수한 PVA 나노섬유의 경우 수분과 접촉 시 용해되므로 측정에서 제외하였다. 도 7(a)는 열수처리 전 PU 나노섬유인데 초기 접촉각은 133.1°이었으며, 5분이 지난 후에는 130.4°의 접촉각을 나타내었다. 열수처리 후 PU 나노섬유로써 초기 접촉각은 126°이었으며, 5분이 지난 후에는 78.2°의 접촉각을 나타내었다. 도 7(b)는 열수처리 전 PVA/PU 블렌드 나노섬유로써 초기 접촉각은 109.8°이었으며, 5분이 지난 후에는 19.8°를 나타내었다. 열수처리 후 PVA/PU 블렌드 나노섬유로써 초기 접촉각은 82.0°이었으며, 30초가 지나기 전에 물이 완전히 흡수되어 더 이상 측정이 되지 않았다.

[80] PU 나노섬유의 경우 열수처리에 의해 잔류용매의 이탈로 나노섬유 내에 미세한 공간이 생기고 이에 기인한 모세관 현상으로 물의 흡수가 증가한 것으로 생각되어 진다. PVA/PU 블렌드 나노섬유의 경우 수용성 고분자인 PVA의 존재에 기인하여 접촉각이 큰 폭으로 감소하였다. 도 8에서 보듯이, 수용성 고분자인 PVA의 용해에 의해 급격한 접촉각 감소를 보였다가 PVA가 일정량 용해된 후에는 접촉각의 감소가 둔화되는 것을 확인할 수 있다.

[81] 열수처리한 PVA/PU 블렌드 나노섬유의 경우 PVA가 제거되고 PU만 남아 있음에도 초기 접촉각이가장 낮았으며 흡수속도도 가장 빨라 30초가 지나기 전에 완전히 흡수되어 접촉각 측정이 이루어지지 않았는데, 이는 열수처리에 의한 PVA 및 잔여용매의 이탈에 기인한 미세공간 발생 및 모세관 현상이 심화되어 물의 흡수가 가장 큰 폭으로 증가했기 때문인 것으로 생각된다.

[82] 동축전기방사에 의해 소수성 고분자인 PU와 상용성이 없는 PVA와 같은 수용성 고분자를 블렌드하는 것은 친수성을 부여할 수 있는 개질 방법이지만, 수처리 및 혈장 필터나 습윤성 창상피복재 등으로 사용되었을 시 수용성 고분자 성분이 용해되어 처리액이나 혈액, 피부에 흡수되어 이로 인한 부작용을 가져올 수 있으며, 이를 방지하기 위해 별도의 가교나 결정화 등 수용성 고분자의 불용화 공정이 부수적으로 요구되어진다.

[83] 본 발명에 의하면 PU와 블렌드된 수용성 고분자를 물에 의한 용해에 의하여

배타적으로 제거하여 나노섬유 내에 물리적인 변화를 가져옴으로써 수용성 고분자가 단순히 공존하는 것보다 월등한 친수성의 향상을 가져올 수 있다.

- [84] 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 이해되어야 한다.

청구범위

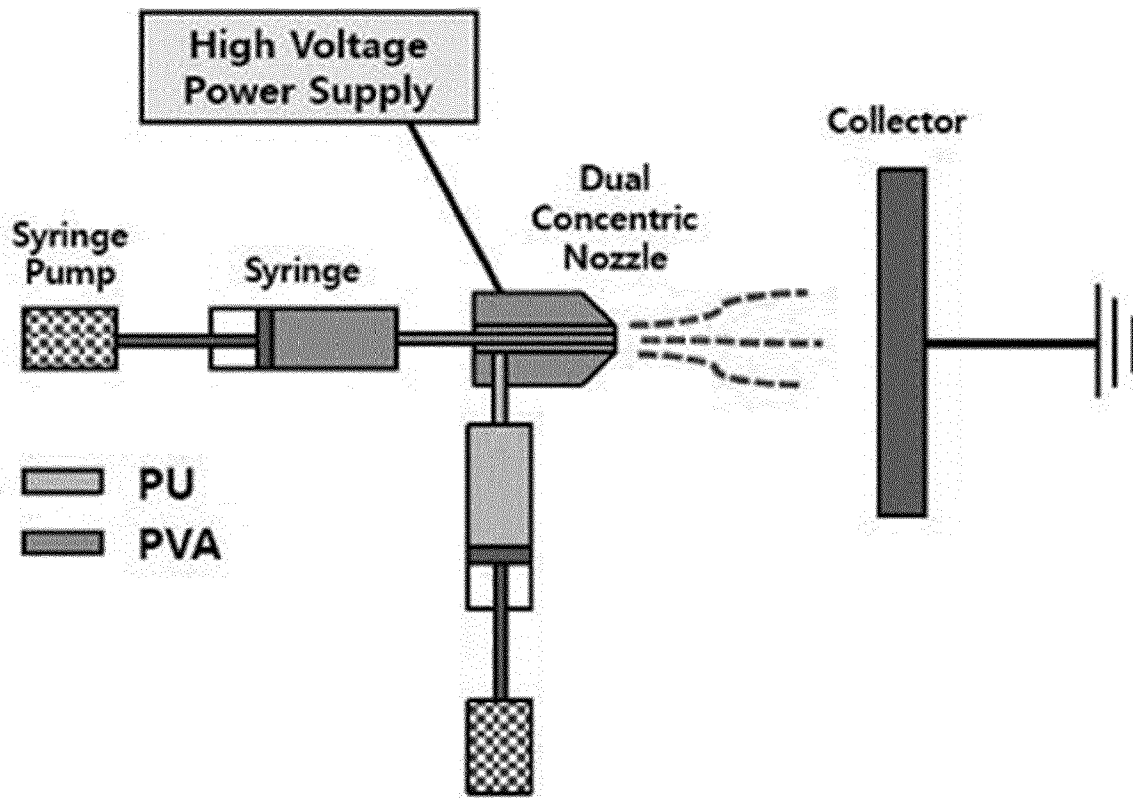
- [청구항 1] 물에 용해된 친수성 고분자 용액을 준비하고;
유기용매에 용해된 소수성 고분자 용액을 준비하며;
상기 친수성 고분자 용액 및 상기 소수성 고분자 용액을 각각
동축전기방사의 내부 노즐과 외부 노즐, 또는 외부 노즐 및 외부 노즐에
주입하여 동축전기방사하고;
상기 동축전기방사된 나노섬유를 수처리하여 친수성 고분자를 제거함을
포함하는,
친수성 고분자 나노 섬유 제조 방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 친수성 고분자 용액 및 상기 소수성 고분자 용액을 각각
동축전기방사의 내부 노즐과 외부 노즐에 주입됨을 특징으로
친수성 고분자 나노 섬유 제조 방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 소수성 고분자는 폴리우레탄임을 특징으로 하는,
친수성 고분자 나노 섬유 제조 방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 유기 용매는, DMF, DMAc, MEK, 및 THF으로 이루어지는
군으로부터 선택되는 하나 이상의 유기 용매를 포함하는,
친수성 고분자 나노 섬유 제조 방법.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 친수성 고분자는, 폴리비닐알코올(polyvinyl alcohol: PVA),
폴리비닐피롤리돈(polyvinyl pyrrolidone, PVP),
폴리에틸렌옥사이드(polyethylene oxide, PEO), 폴리아크릴산(polyacrylic
acid, PAA), 쇼듐폴리아크릴산염(poly(sodium acrylate), 카르복시메틸
셀룰로오스, 쇼듐 알지네이트(sodium alginate (SA)), 키토산, 폴루란, 전분,
젤라틴 및 콜라겐으로 이뤄진 군으로부터 선택된 하나 이상의 고분자를
포함하는,
친수성 고분자 나노 섬유 제조 방법.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 수처리는 0~100°C의 증류수에 의한 열수처리임을 특징으로 하는,
친수성 고분자 나노 섬유 제조 방법.
- [청구항 7] 폴리우레탄 나노섬유 가닥이 다공성을 가지며, 구불구불한 형상을
가지는,
친수성 폴리우레탄 나노섬유 웹.
- [청구항 8] 제7항에 있어서,
상기 폴리우레탄 나노섬유 가닥은 중공사 형을 포함하는,

친수성 폴리우레탄 나노섬유 웹.

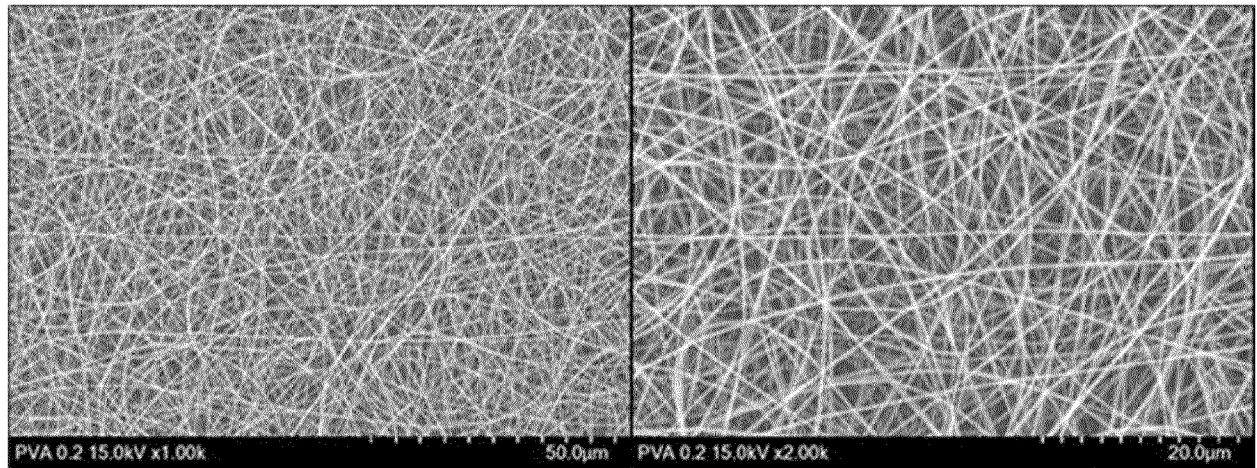
[청구항 9] 제7항 또는 제8항의 친수성 폴리우레탄 나노섬유 웹을 포함하는, 수처리 또는 혈액/혈장 필터.

[청구항 10] 제7항 또는 제8항의 친수성 폴리우레탄 나노섬유 웹을 포함하는, 습윤성 드레싱재.

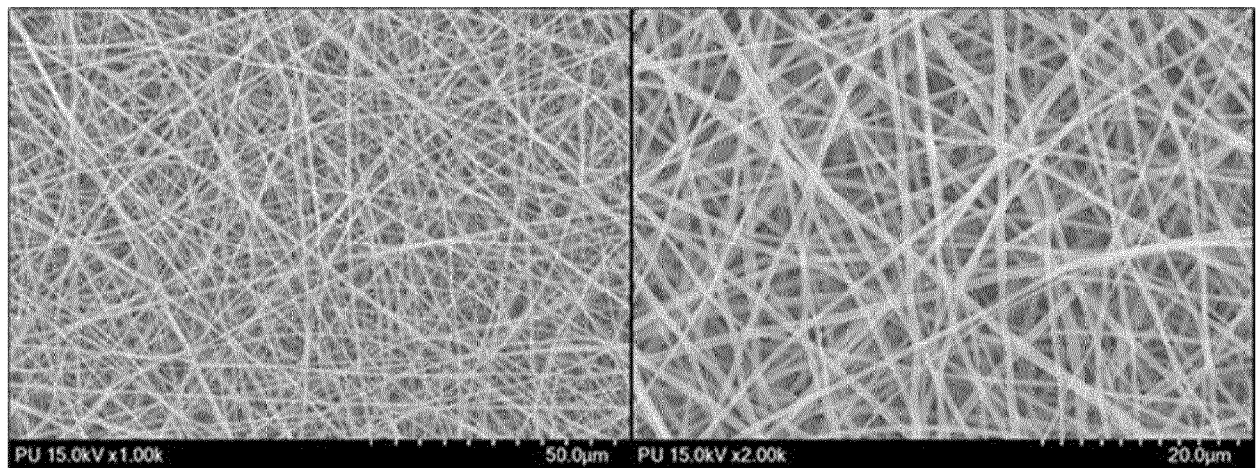
[도1]



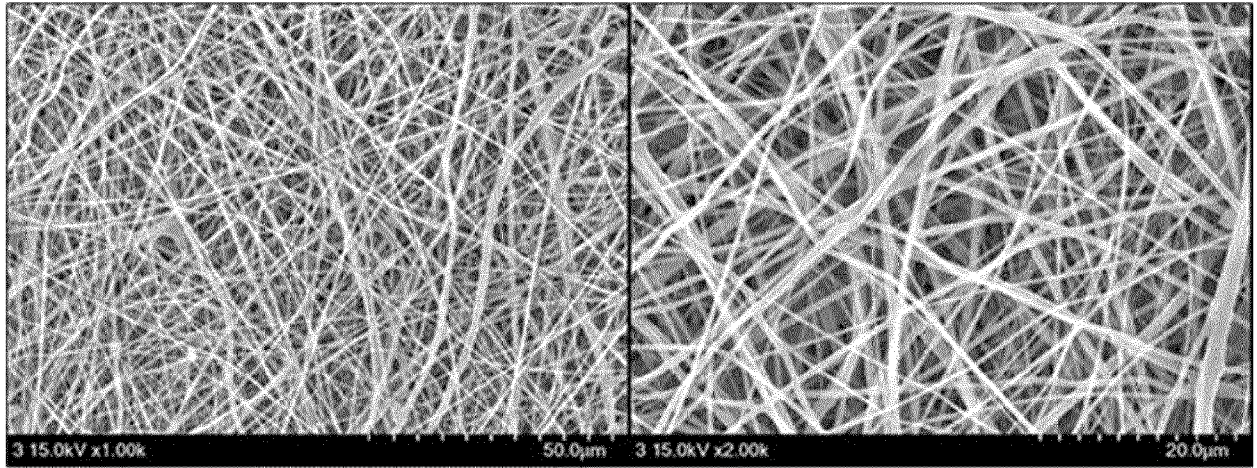
[도2a]



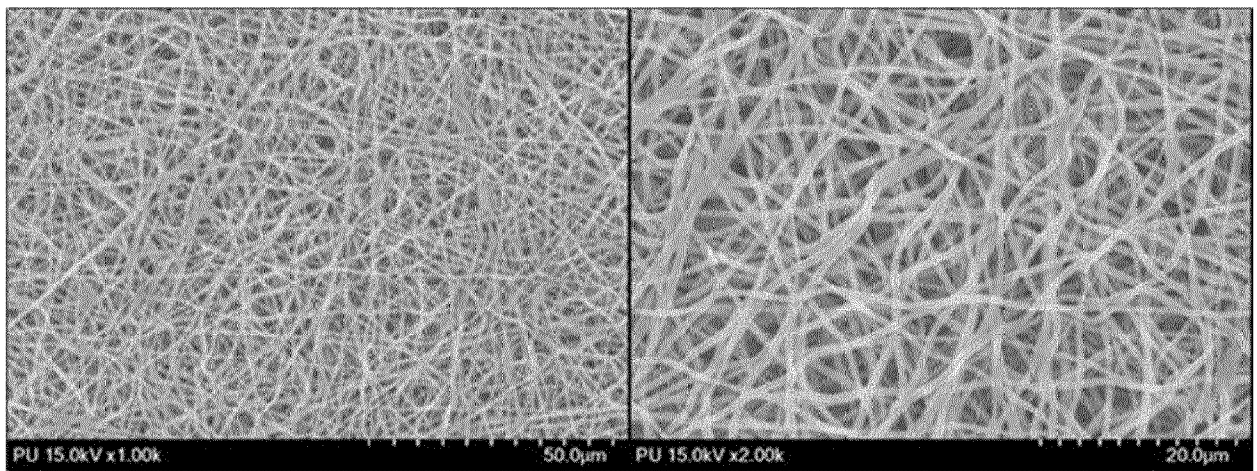
[도2b]



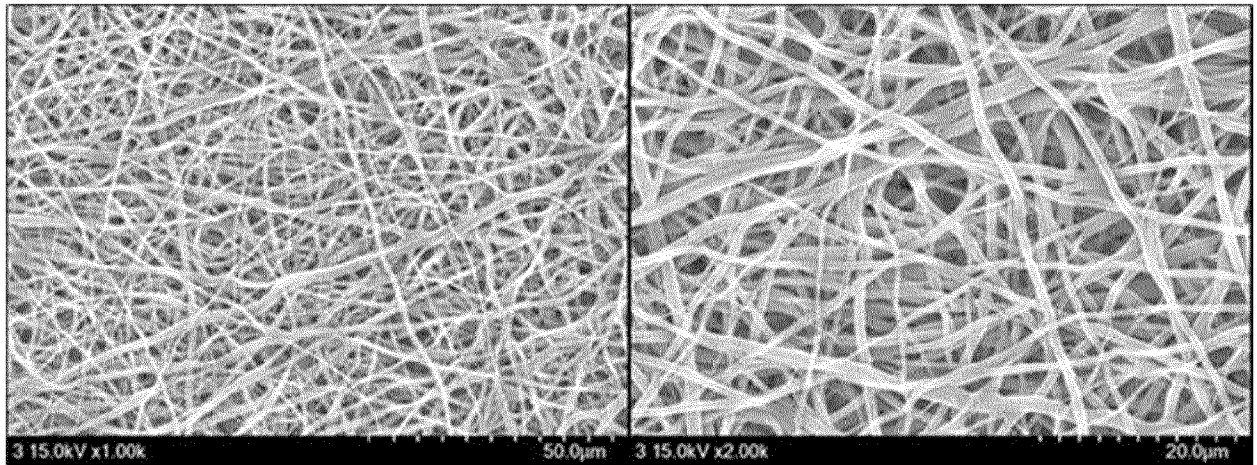
[도3]



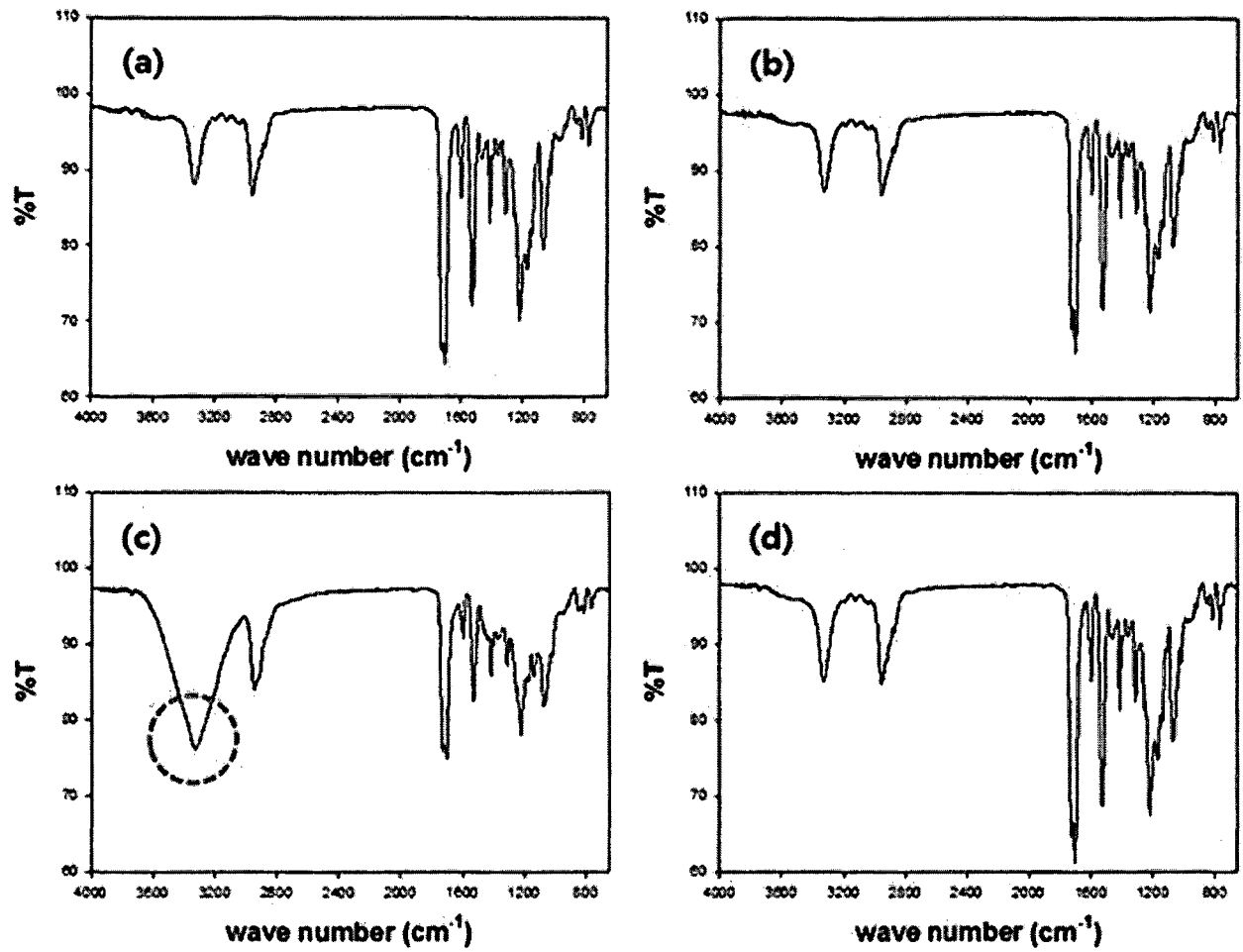
[도4a]



[도4b]

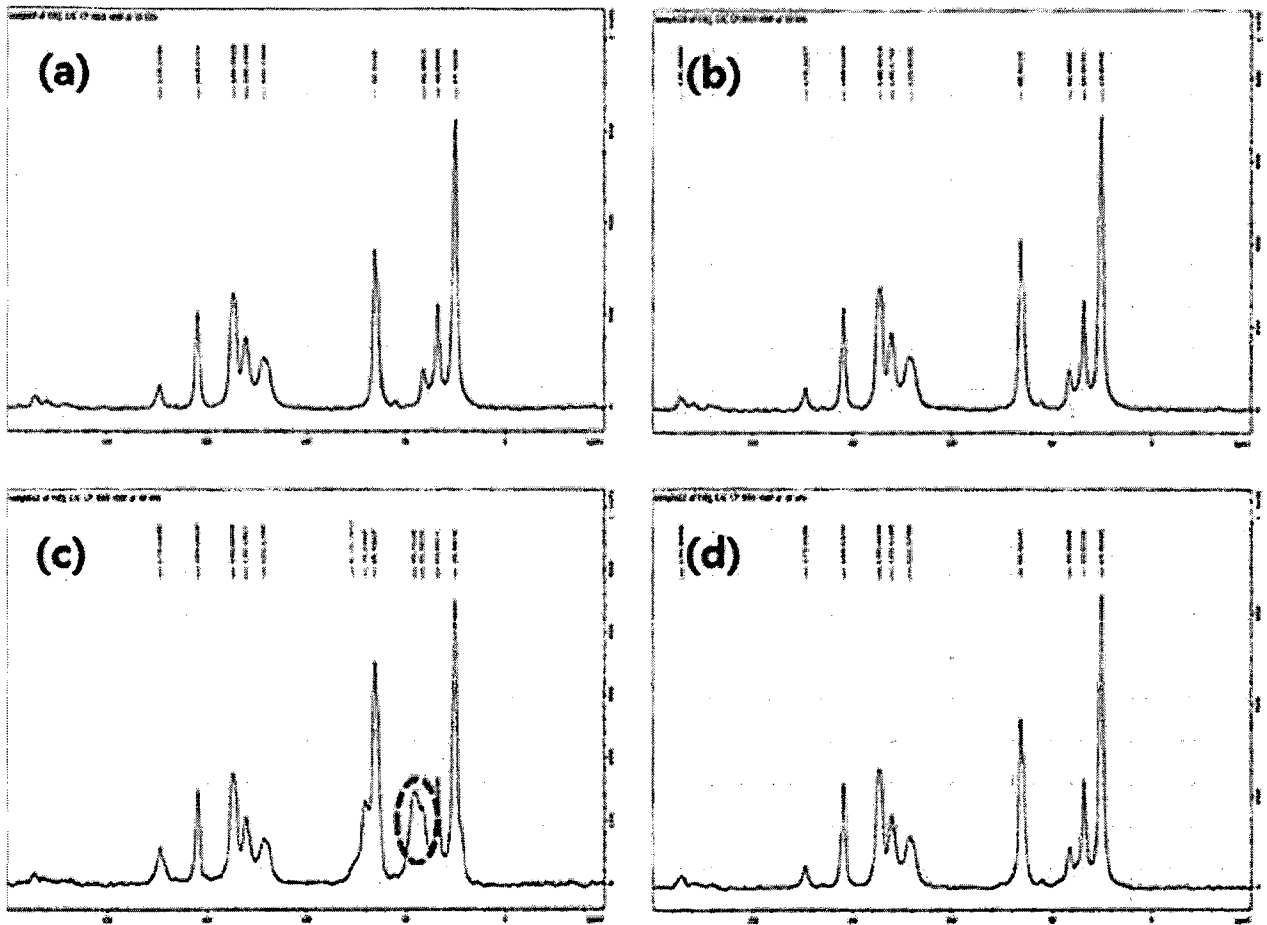


[도 5]



3/5/1

[도 6]



4/5

[도 7a]

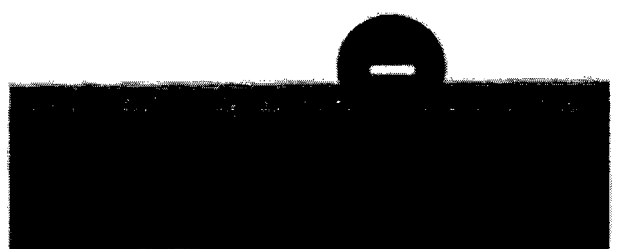
PU 열수처리 전



0분



5분



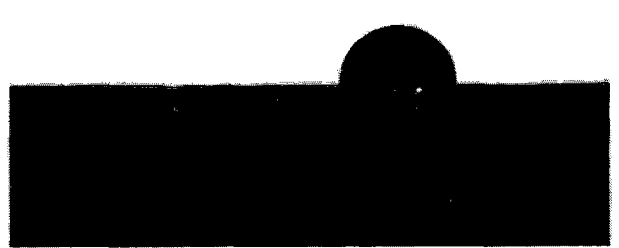
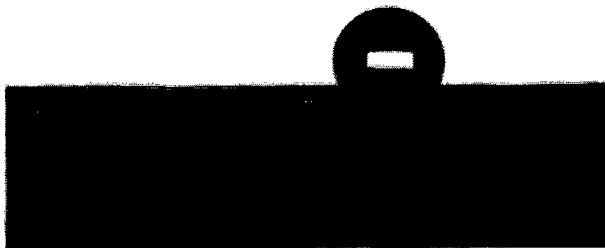
PU 열수처리 후



0분



5분



4/5/1

[도 7b]

PU/PVA 열수처리 전

0분

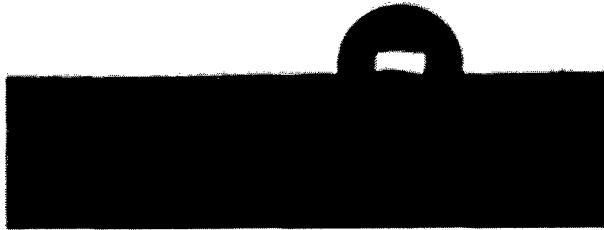
5분



PU/PVA 열수처리 후

0분

5분



[도8]

