(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년02월06일
(11) 등록번호 10-1489727
(24) 등록일자 2015년01월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
D06M 13/152 (2006.01) *D06M 11/83* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0140710
(22) 출원일자 2013년11월19일
심사청구일자 2013년11월19일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020090085801 A
KR1020050048197 A
KR1020120132591 A

(73) 특허권자
한국기계연구원
대전광역시 유성구 가정북로 156 (장동)
(72) 발명자
정병문
서울 강서구 허준로 47, 210동 606호 (가양동, 가양2단지아파트)
이진우
경남 창원시 성산구 가음정로43번길 22, A동 102호 (가음동, 효성기계아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이원희

전체 청구항 수 : 총 18 항 심사관 : 이근완

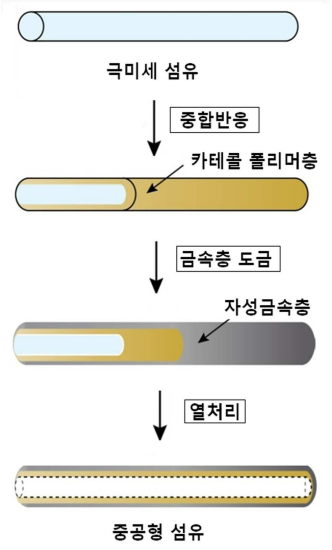
(54) 발명의 명칭 **카테콜 폴리머를 이용한 자성 섬유의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 카테콜 폴리머를 이용한 자성 섬유의 제조방법에 관한 것으로서,극미세 섬유 표면에 카테콜 폴리머층을 코팅한 후, 코팅된 카테콜 폴리머층 표면에 자성 금속을 적층시키는 단계를 포함하는 자성 섬유의 제조방법을 제공한다.

본 발명에 따른 자성 섬유의 제조방법은 카테콜 폴리머를 이용하여 자성 금속층을 극미세 섬유에 균일하게 코팅할 수 있으므로, 종래의 팔라듐 또는 백금으로 촉매화 또는 니켈로 1차 도금한 후 자성 금속을 코팅하는 방법에 비해, 제조과정이 용이하여 제조비용을 절감할 수 있으므로 대량생산이 가능한 자성 섬유를 제조할 수 있다.

대 표 도 - 도2



(72) 발명자

이상복

경남 김해시 팔판로 93, 407동 305호 (관동동, 팔판마을4단지푸르지오아파트)

이상관

경남 창원시 의창구 용지로 229, 13동 506호 (용호동, 롯데아파트)

특허청구의 범위

청구항 1

카테콜 모노머가 포함된 완충용액에 극미세 섬유를 담지한 후 중합반응시켜 극미세 섬유 표면에 카테콜 폴리머를 코팅시키는 단계(단계 1); 및

상기 단계 1의 코팅된 카테콜 폴리머층의 표면에 자성 금속을 적층시키는 단계(단계 2);를 포함하는 카테콜 폴리머를 이용한 자성 섬유의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 단계 1의 극미세 섬유는 직경이 0.5 내지 5 ㎛ 미만인 극미세 섬유를 사용하는 것을 특징으로 하는 카테콜 폴리머를 이용한 자성 섬유의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 단계 1의 카테콜 모노머는 카테콜기를 갖는 도파민, 노르에피네프린(norepinephrine) 및 L-다이하이드록시페닐알라닌으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 사용하는 것을 특징으로 하는 카테콜 폴리머를 이용한 자성 섬유의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 단계 1의 카테콜 모노머의 농도는 0.1 내지 10 g/L이 되도록 사용하는 것을 특징으로 하는 카테콜 폴리머를 이용한 자성 섬유의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 단계 1의 완충 용액은 pH는 7 이상의 중성 또는 염기성인 것을 특징으로 하는 카테콜 폴리머를 이용한 자성 섬유의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 단계 1의 극미세 섬유를 카테콜 모노머가 포함된 완충 용액에 담지시켜 코팅시키는 시간은 1분 내지 30 시간인 것을 특징으로 하는 카테콜 폴리머를 이용한 자성 섬유의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 단계 2의 자성 금속은 철, 코발트 또는 니켈 금속의 질산염, 황산염, 염화염, 아세트산염, 알콕시화물 또

는 이들의 혼합물형태로 사용하는 것을 특징으로 하는 카테콜 폴리머를 이용한 자성 섬유의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 단계 2의 자성 금속의 적층은 무전해 도금법을 사용하는 것을 특징으로 하는 카테콜 폴리머를 이용한 자성 섬유의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 단계 2의 적층된 자성 금속층은 철, 니켈 및 코발트로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 단일 또는 합금층인 것을 특징으로 하는 카테콜 폴리머를 이용한 자성 섬유의 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 단계 2의 자성 금속층의 두께는 0.1 내지 10 ㎛로 적층하는 것을 특징으로 하는 카테콜 폴리머를 이용한 자성 섬유의 제조방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 단계 1 이후에, 코팅된 카테콜 폴리머층의 표면을 촉매 처리하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 카테콜 폴리머를 이용한 자성 섬유의 제조방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 촉매 처리는 카테콜 폴리머가 표면에 코팅된 극미세 섬유를 증류수에 넣고 분산시킨 후, 주석, 팔라듐, 플래티늄 및 이의 금속염으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 입자 및 염산(HCl)을 첨가하고 반응시켜 필터로 극미세 섬유를 회수하는 단계를 포함하는 방법인 것을 특징으로 하는 카테콜 폴리머를 이용한 자성 섬유의 제조방법.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 단계 2 이후에 자성 섬유의 각형비를 조절하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 카테콜 폴리머를 이용한 자성 섬유의 제조방법.

청구항 14

카테콜 모노머가 포함된 완충용액에 극미세 섬유를 담지한 후 중합반응시켜 극미세 섬유 표면에 카테콜 폴리머를 코팅시키는 단계(단계 1);

상기 단계 1의 코팅된 카테콜 폴리머층의 표면에 자성 금속을 적층시키는 단계(단계 2); 및

상기 단계 2의 자성 금속이 적층된 섬유를 열처리하는 단계(단계 3);를 포함하는 카테콜 폴리머를 이용한 자성 중공형 섬유의 제조방법.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 단계 3의 열처리는 극미세 섬유가 열분해 되는 온도보다 높고, 자성 금속층의 용융 온도보다 낮은 온도에서 수행하는 것을 특징으로 하는 카테콜 폴리머를 이용한 자성 중공형 섬유의 제조방법.

청구항 16

제14항에 있어서,

상기 단계 1 이후에, 코팅된 카테콜 폴리머층의 표면을 촉매 처리하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 카테콜 폴리머를 이용한 자성 중공형 섬유의 제조방법.

청구항 17

제16항에 있어서,

상기 촉매 처리는 카테콜 폴리머가 표면에 코팅된 극미세 섬유를 증류수에 넣고 분산시킨 후, 주석, 팔라듐, 플래티늄 및 이의 금속염으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 입자 및 염산(HCl)을 첨가하고 반응시켜 필터로 극미세 섬유를 회수하는 단계를 포함하는 방법인 것을 특징으로 하는 카테콜 폴리머를 이용한 자성 중공형 섬유의 제조방법.

청구항 18

제14항에 있어서,

상기 단계 3 이후에 자성 섬유의 각형비를 조절하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 카테콜 폴리머를 이용한 자성 중공형 섬유의 제조방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 카테콜 폴리머를 이용한 자성 섬유의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 전자파란 전장과 자장의 주기적인 변화가 하나로 되면서 파동으로 전파되는 것으로, 디지털 기술과 반도체 기술 등이 급속하게 발달함에 따라 전자 제품 및 컴퓨터 관련 기기 등이 일상생활과 밀접한 관계를 유지하고 있다.

[0003] 최근에는 전자기기와 차세대 정보통신기기의 발전에 따라 회로의 동작 주파수가 GHz의 고주파 대역으로 증가하고 기기가 다기능 소형화되는 추세이며, 이러한 기기들의 전자파 방출로 인해 인체 유해 전자파 및 전자파 공해의 문제가 심각하게 대두되고 있다. 과거에는 전자파 차폐로 상기 문제들을 해결해 왔으나, 기기 내부로 반사된 전자파의 간섭 및 노이즈 발생으로 인해 기기의 오작동 및 신호품질의 저하가 야기되며, 이러한 문제를 해결하기 위해서는 전자파를 흡수하는 개념의 기술 개발이 반드시 필요하고 최근 많은 연구가 활기를 띠고 있다.

[0004] 우수한 전자파 흡수능을 위해서는 고투자율의 자성재료가 주로 이용되고 있는데, 대부분의 자성소재는 고주파수에 따라 공진현상이 일어나기 때문에 GHz 대역에서는 투자율을 거의 상실하게 되며 그 밀도로 인해 흡수 소재의 중량이 매우 높아지게 된다. 이에 따라 얇고 가벼운 전자파 흡수 소재 개발에 열을 올리고 있다.

[0005] 또한, 자성스핀은 방향성을 갖기 때문에 소자나 회로의 복잡한 방향성에 따른 전자파 에너지 흡수를 위한 미세조절이 매우 어렵다. 이를 극복하기 위해서는 입자 형상적인 측면에서 섬유 형상이 요구되며, 중량 감소적인 측면에서는 극미세의 중공형 자성 입자가 필수적이다.

[0006] 특허문헌 1에서는 중공 탄소 섬유 또는 중공 탄소 입자에 금속을 증착시켰다. 그러나 증착된 금속의 두께가 얇고 내부에는 탄소 기질(Substrate)이 남아 있어 중량 감소가 되지 않아 무거운 문제점이 있다.

[0007] 또한, 특허문헌 2에서는 탄소 나노 튜브와 같은 극미세 입자에 무전해 도금을 실시하여 금속을 코팅하는 기술이 게재되어 있다. 그러나, 금속 코팅 두께가 수 ㎚로 매우 낮아서 흡수 소재로 제조하였을 때 높은 투자율을 얻기 어려우며 탄소 기질이 그대로 남아 있어서 입자 자체의 중량 감소 효과가 없다는 단점이 있다.

[0008] 나아가, 특허문헌 3에서는 전자파 차단용 다공질 또는 중공섬유 및 그 제조방법이 게재되어 있으며, 다공질 섬유 또는 중공 섬유에 도전성 입자가 혼합된 수지를 코팅된다. 그러나, 코팅층에 포함된 금속 분말의 중량 분율이 40~90%이며 코팅 두께가 10㎛ 이상이기 때문에 중량이 매우 높아서 가벼운 흡수 소재를 제조하기 어렵다. 또한 기질 섬유와 금속 분말을 함유하고 있는 코팅층의 수지가 그대로 남아 있기 때문에 고투자율을 구현하는데 문제점이 있다.

[0009] 또한, 특허문헌 4에서는 직경이 0.5~2.5 ㎛인 폴리머섬유 외부에 80~ 1500 ㎚ 두께의 자성금속층을 형성하고, 이를 열처리하여 폴리머섬유만 선택적으로 제거함으로써 형성된 전자파 흡수용 중공형 금속섬유 및 이의 제조방법을 개시하고 있다. 이에 따르면, 소재가 경량화되며 전자파 흡수효율의 향상이 가능하다.

[0010] 나아가, 특허문헌 5에서는 금속염과 폴리머의 혼합 용액을 형성하는 단계와, 전기방사법으로 상기 혼합 용액을 방사하여 상기 컬렉터에 금속염과 폴리머 성분으로 이루어진 섬유를 채집하는 단계와, 채집된 상기 섬유를 열처리하여 폴리머 성분이 제거되고 금속이 산화된 금속산화물 섬유를 형성하는 단계 및 상기 금속산화물 섬유를 환원 가스 분위기에서 열처리하여 금속섬유를 형성하는 단계를 포함하는 금속섬유의 제조방법 및 이에 의해 제조된 금속섬유를 개시하고 있다. 이에 따르면, 1차원의 섬유상을 이루면서 각형비가 커서 필터 멤브레인, 광화학 센서 소재, 전자파 흡수재 등으로 사용이 가능한 금속 섬유를 간단한 공정으로 대량 생산할 수 있다.

[0011] 또한, 특허문헌 6에서는 탄소 섬유 등에 무전해 도금을 통해 금속을 코팅한 후 산소 분위기에서 탄소 섬유를 탄화시켜 중공형 섬유를 제조하는 기술이 게재되어 있다. 상기 인용 특허에서는 탄소 섬유의 직경이 10 ㎛ 이상이기 때문에 극미세 금속 섬유를 제조할 수 없다. 뿐만 아니라, 중공형을 위해 탄소 섬유를 1000℃ 이상의 온도에서 오랜 시간동안 열처리를 해야 하기 때문에 많은 비용이 소요되며 높은 온도에서 열 처리를 수행하면 코팅되어 있는 금속이 용융되어 섬유 형상을 유지하기 어렵다는 단점이 있다.

[0012] 이에 본 발명자들은 극미세 섬유 표면에 카테콜 폴리머층을 코팅한 후, 코팅된 카테콜 폴리머층 표면에 자성 금속을 적층시키는 단계를 포함하는 자성 섬유의 제조방법이 자성 금속층을 극미세 섬유에 균일하게 코팅할 수 있으므로, 도 1의 모식도와 같이 종래의 팔라듐 또는 백금으로 촉매화 또는 니켈로 1차 도금한 후 자성 금속을 코팅하는 방법에 비해, 제조과정이 용이하여 제조비용을 절감할 수 있으므로 대량생산이 가능한 자성 섬유를 제조할 수 있음을 알아내어 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0013] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제2003-0012776호

(특허문헌 0002) 대한민국 공개특허 제2007-0041024호

(특허문헌 0003) 대한민국 공개특허 제2005-0048197호

(특허문헌 0004) 일본 공개특허 평11-193473

(특허문헌 0005) 대한민국 공개특허 제2008-0011631호

(특허문헌 0006) 대한민국 공개특허 제2007-0117536호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0014] 본 발명의 목적은 카테콜 폴리머를 이용한 자성 섬유의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0015] 본 발명의 다른 목적은 카테콜 폴리머를 이용한 자성 중공형 섬유의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0016] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은

[0017] 카테콜 모노머가 포함된 완충용액에 극미세 섬유를 담지한 후 중합반응시켜 극미세 섬유 표면에 카테콜 폴리머를 코팅시키는 단계(단계 1); 및

[0018] 상기 단계 1의 코팅된 카테콜 폴리머층의 표면에 자성 금속을 적층시키는 단계(단계 2);를 포함하는 카테콜 폴리머를 이용한 자성 섬유의 제조방법을 제공한다.

[0019] 또한, 본 발명은 상기 제조방법의 단계 2 이후에, 상기 단계 3의 자성 금속이 적층된 섬유를 열처리하는 단계를 더 포함하는 카테콜 폴리머를 이용한 자성 중공형 섬유의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0020] 본 발명에 따른 자성 섬유의 제조방법은 카테콜 폴리머를 이용하여 자성 금속층을 극미세 섬유에 균일하게 코팅할 수 있으므로, 종래의 팔라듐 또는 백금으로 촉매화 또는 니켈로 1차 도금한 후 자성 금속을 코팅하는 방법에 비해, 제조과정이 용이하여 제조비용을 절감할 수 있으므로 대량생산이 가능한 자성 섬유를 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 종래 자성 섬유의 제조방법에 대한 모식도이다.

도 2는 본 발명에 따른 자성 섬유의 제조방법에 대한 모식도이다.

도 3은 도파민의 농도를 각각 0.05 g/L, 2 g/L 및 4 g/L으로 하여 폴리도파민을 코팅시킨 극미세 섬유 및 이를 열처리하여 폴리도파민층의 내부의 극미세 섬유가 제거된 중공형 섬유의 SEM 이미지이다.

도 4의 a)는 비교예 1의 폴리도파민을 30초 코팅시킨 극미세 섬유의 SEM 이미지이고, b)는 상기 비교예 1의 폴

리도파민층 표면에 철-코발트 금속층이 적층된 극세 섬유의 이미지이고, c)는 본 발명의 실시예 2의 폴리도파민을 1시간 코팅시킨 극미세 섬유의 SEM 이미지이고, d)는 상기 실시예 2의 폴리도파민층 표면에 철-코발트 금속층이 적층된 극세 섬유의 이미지이다.

도 5는 실시예 1 내지 3에서 제조된 자성 섬유의 SEM 이미지이다.

도 6은 실시예 4 내지 6에서 제조된 자성 중공형 섬유의 SEM 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0023] 본 발명은

[0024] 카테콜 모노머가 포함된 완충용액에 극미세 섬유를 담지한 후 중합반응시켜 극미세 섬유 표면에 카테콜 폴리머를 코팅시키는 단계(단계 1); 및

[0025] 상기 단계 1의 코팅된 카테콜 폴리머층의 표면에 자성 금속을 적층시키는 단계(단계 2);를 포함하는 카테콜 폴리머를 이용한 자성 섬유의 제조방법을 제공한다.

[0026] 이하, 상기 자성 섬유의 제조방법을 각 단계별로 상세히 설명한다.

[0027] 먼저, 본 발명에 따른 자성 섬유의 제조방법에 있어서, 단계 1은 카테콜 모노머가 포함된 완충용액에 극미세 섬유를 담지한 후 중합반응시켜 극미세 섬유 표면에 카테콜 폴리머를 코팅시키는 단계이다.

[0028] 구체적으로, 상기 단계 1은 카테콜 모노머가 포함된 완충용액을 사용하여 인-시투(in-situ)로 카테콜 폴리머를 합성함과 동시에 극미세 섬유 표면에 코팅시키는 단계로서, 카테콜 폴리머의 코팅단계를 수행한 후 진행되는 단계 2의 자성 금속의 적층을 보다 용이하게 할 수 있도록 하기 위한 단계이다.

[0029] 종래 자성 섬유를 제조하기 위하여, 고분자 섬유에 자성 금속을 직접 무전해 도금하는 것이 불가능하여 고분자 섬유를 팔라듐 또는 백금으로 촉매화 또는 니켈로 1차 도금한 후 자성 금속을 적층하는 복잡한 방법을 사용하였으나, 상기 단계 1을 통하여, 용이하게 자성 금속의 적층을 수행할 수 있다.

[0030] 상기 단계 1에 있어서, 극미세 섬유는 카테콜 폴리머가 코팅될 수 있는 극미세 섬유라면 제한없이 사용할 수 있으나, 천연섬유 또는 폴리에스터 섬유, 폴리아미드 섬유, 폴리아크릴 섬유, 폴리올레핀 섬유, 폴리이미드 섬유, 폴리아릴에테르케톤 섬유와 같은 합성 섬유 등을 사용하는 것이 바람직하고, 폴리에스터 섬유를 사용하는 것이 보다 바람직하다.

[0031] 또한, 상기 극미세 섬유는 직경이 0.5 내지 5 ㎛ 인 극미세 섬유를 사용하는 것이 바람직하다. 상기 극미세 섬유의 직경이 0.5 ㎛ 미만이면, 극미세 섬유를 손상없이 취급하기 어려워지는 문제점이 있고, 5 ㎛ 초과이면, FMR 주파수를 GHz 대역의 고주파로 올리는 고주파 전자기 특성의 저하, 자성 섬유를 이용하여 전자파 흡수체 제조시 극미세 섬유의 부피 분율이 커지기 때문에 극박화 및 미세패턴 형성이 어려워지는 문제점이 있다.

[0032] 나아가, 상기 극미세 섬유는 카테콜 폴리머의 코팅의 반응성을 향상시키기 위하여 증류수, 계면활성제 용액, 산성 수용액, 염기성 수용액 등을 사용하여 극미세 섬유의 표면의 불순물을 세척하는 과정을 더 포함하여 수행할 수 있다.

[0033] 상기 단계 1에 있어서, 카테콜 모노머는 카테콜기를 갖는 도파민, 노르에피네프린(norepinephrine), L-다이하이드록시페닐알라닌 등을 단독 또는 혼합하여 사용할 수 있다.

[0034] 또한, 상기 카테콜 모노머의 농도는 0.1 내지 10 g/L의 범위로 사용하는 것이 바람직하고, 2 내지 6 g/L의 범위

로 사용하는 것이 더욱 바람직하다. 상기 카테콜 모노머의 농도가 0.1 g/L 미만이면 극미세 섬유의 표면에 코팅되는 카테콜 폴리머의 양이 적어 불균일하게 코팅되어, 카테콜 폴리머의 표면에 적층되는 자성 금속층이 불균일하게 되고, 극미세 섬유에 코팅된 카테콜 폴리머층이 너무 얇게 형성되어 자성 섬유의 형태를 유지하기 어려운 문제점이 있다. 또한, 10 g/L 초과이면, 카테콜 폴리머의 코팅층이 두껍게 형성되어, 카테콜 폴리머에 의한 자성 섬유의 무게가 증가되거나 카테콜 폴리머가 별도의 입자 형태로 중합되는 문제점이 있다.

[0035] 상기 단계 1에 있어서, 완충용액은 트리스 완충용액(tris), 인산 완충용액(PBS), 탭스 완충용액(TABS), 바이신 완충용액(Bicine), 트리신 완충용액(tricine), 탭소 완충용액(TAPSO) 등을 사용할 수 있고, 트리스 완충 용액을 사용하는 것이 바람직하다.

[0036] 또한, 상기 카테콜 모노머를 포함하는 완충 용액의 pH는 7 이상의 중성 또는 염기성의 완충 용액인 것이 바람직하다. 상기 카테콜 모노머를 포함하는 완충 용액의 pH가 7 미만으로 산성일 경우, 카테콜 모노머가 중합되지 않아 카테콜 폴리머를 생성할 수 없는 문제점이 발생한다.

[0037] 상기 단계 1에 있어서, 극미세 섬유를 카테콜 모노머를 포함하는 완충 용액에 담지한 후 중합반응시켜 카테콜 폴리머를 코팅시키는 시간은 1분 내지 30 시간 인 것이 바람직하다. 카테콜 폴리머를 코팅시키는 시간이 1분 미만이면, 극미세 섬유 표면에 카테콜 폴리머가 불균일하게 코팅되어, 이후의 제조단계, 즉, 자성 금속을 카테콜 폴리머 표면에 적층하는 제조단계에서 자성 금속층 또한 불균일하게 적층되는 문제점이 있고, 카테콜 폴리머를 코팅시키는 시간이 30 시간 초과이면, 극미세 섬유 표면에 코팅되는 카테콜 폴리머층이 극미세 섬유에 비해 너무 두껍게 형성되므로 자성 섬유의 무게가 증가하는 문제점이 발생한다.

[0038] 다음으로, 본 발명에 따른 자성 섬유의 제조방법에 있어서, 단계 2는 상기 단계 1의 코팅된 카테콜 폴리머층의 표면에 자성 금속을 적층시키는 단계이다.

[0039] 구체적으로, 상기 단계 2는 극미세 섬유를 자성 섬유의 특성이 형성되도록 하기 위하여, 상기 단계 1에서 코팅된 카테콜 폴리머층의 표면에 자성 금속을 적층시키는 단계이다.

[0040] 상기 단계 2의 자성 금속은 극미세 섬유를 자성 섬유의 특성이 형성되도록 할 수 있는 금속이라면 제한없이 사용할 수 있으나, 철, 코발트, 니켈 등의 금속의 질산염, 황산염, 염화염, 아세트산염, 알콕시화물 또는 이들의 혼합물 형태로 사용하는 것이 바람직하다.

[0041] 또한, 상기 단계 2의 자성 금속의 적층은 상기 자성 금속을 적층할 수 있는 방법이라면 제한없이 사용할 수 있으나 무전해 도금법을 통해 수행하는 것이 바람직하다.

[0042] 나아가, 상기 단계 2의 적층된 자성 금속층은 철, 니켈, 코발트 등의 자성금속의 단일층, 합금층 등이 바람직하고, 철 또는 코발트의 일층 또는 철-코발트의 혼합층, 철-니켈의 혼합층 등이 보다 바람직하나, 극미세 섬유를 자성 섬유의 특성이 형성되도록 할 수 있는 자성 금속층이라면 이에 제한하지 않는다.

[0043] 또한, 상기 단계 2의 자성 금속층의 두께는 0.1 내지 10 ㎛ 로 적층하는 것이 바람직하다. 상기 자성 금속층의 두께가 0.1 ㎛ 미만이면 경량화에 장점이 있으나, 극미세 섬유 부피 대비 자성 금속의 부피 분율이 떨어져 자성 특성이 낮아지고, 강도가 약해서 섬유 형상의 유지가 어려운 문제점이 있고, 10 ㎛ 초과이면 자성 섬유의 경량화 효과가 떨어지는 문제점이 있다.

[0044] 본 발명에 따른 자성 섬유의 제조방법은 자성 금속 적층의 반응성을 높이기 위하여 상기 단계 1을 수행한 후, 상기 단계 1의 극미세 섬유에 코팅된 카테콜 폴리머층의 표면을 촉매 처리하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0045] 구체적으로, 상기 촉매 처리는 카테콜 폴리머가 표면에 코팅된 극미세 섬유를 증류수에 넣고 분산시킨 후, 주석, 팔라듐, 플래티늄 및 이의 금속염 등의 입자 및 염산(HCl)을 첨가하고 반응시켜 필터로 극미세 섬유를 회수하는 방법일 수 있다.

[0046] 본 발명에 따른 자성 섬유의 제조방법은 상기 단계 2를 수행한 후, 자성 섬유의 각형비를 조절하는 단계를 더

포함할 수 있다.

[0047] 구체적으로, 자성 섬유의 길이를 조절함으로써 각형비를 조절할 수 있어, 유전적 또는 자기적 쌍극자의 형성이 가능하여 유전율, 투자율 등과 같은 전자기 특성을 향상시킬 수 있고, 각형비가 클 경우, 형상이방성 효과에 따라 FMR(강자성공명) 주파수를 보다 고주파영역으로 높일 수 있다. 또한, 다양한 크기의 각형비의 섬유를 혼합하여 사용할 경우에는 각 섬유 길이에 해당하는 FMR 주파수가 다양하여 넓은 영역에서 이루어짐으로 광대역 흡수능을 가지는 자성 섬유의 제조가 가능할 수 있다.

[0048] 또한, 본 발명은 카테콜 모노머가 포함된 완충용액에 극미세 섬유를 담지한 후 중합반응시켜 극미세 섬유 표면에 카테콜 폴리머를 코팅시키는 단계(단계 1);

[0049] 상기 단계 1의 코팅된 카테콜 폴리머층의 표면에 자성 금속을 적층시키는 단계(단계 2); 및

[0050] 상기 단계 2의 자성 금속이 적층된 섬유를 열처리하는 단계(단계 3);를 포함하는 카테콜 폴리머를 이용한 자성 중공형 섬유의 제조방법을 제공한다.

[0051] 이하, 상기 자성 중공형 섬유의 제조방법을 상세히 설명한다.

[0052] 먼저, 본 발명에 따른 자성 중공형 섬유의 제조방법에 있어서, 상기 단계 1 및 2는 상술한 자성 섬유의 제조방법과 동일 또는 유사하다.

[0053] 다음으로, 본 발명에 따른 자성 중공형 섬유의 제조방법에 있어서, 상기 단계 3은 상기 단계 2의 자성 금속이 적층된 섬유를 열처리하는 단계이다.

[0054] 구체적으로, 상기 열처리는 자성 중공형 섬유의 용도에 따라 구조, 자성 특성 등을 조절하기 위하여, 상기 단계 2에서 적층된 자성 금속층 내부의 카테콜 폴리머층 또는 극미세 섬유의 일부 또는 전부를 제거하기 위해 수행하는 단계이다.

[0055] 또한, 상기 열처리는, 극미세 섬유가 열분해 되는 온도보다 높고, 자성 금속층의 용융 온도보다 낮은 온도에서 수행하는 것이 바람직하고, 250℃ 이상의 온도에서 수행하는 것이 더욱 바람직하다. 상기 열처리 온도가 250℃ 미만이면 자성 금속층 내부의 카테콜 폴리머층 또는 극미세 섬유의 일부 또는 전부가 제거되지 않는 문제점이 있고, 자성 금속층의 용융 온도보다 높은 온도에서 수행하면 중공형 섬유의 자성 금속층이 용융되어 형태가 변하거나 자성 특성을 갖지 못하는 문제점이 있다.

[0056] 본 발명에 따른 자성 중공형 섬유의 제조방법은 자성 금속 적층의 반응성을 높이기 위하여 상기 단계 1을 수행한 후, 상기 단계 1의 극미세 섬유에 코팅된 카테콜 폴리머층의 표면을 촉매 처리하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0057] 구체적으로는, 상기 자성 섬유의 제조방법에서 상술한 촉매 처리 방법과 같다.

[0058] 본 발명에 따른 자성 중공형 섬유의 제조방법은 상기 단계 3 이후에 자성 중공형 섬유의 각형비를 조절하는 단계를 더 포함할 수 있다. 구체적으로는, 상기 자성 섬유의 제조방법에서 상술한 각형비 조절 방법과 같다.

[0059] 상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 자성 섬유의 제조방법은 카테콜 폴리머를 이용하여 자성 금속층을 극미세 섬유에 균일하게 코팅할 수 있으므로, 종래의 팔라듐 또는 백금으로 촉매화 또는 니켈로 1차 도금한 후 자성 금속을 코팅하는 방법에 비해, 제조과정이 용이하여 제조비용을 절감할 수 있으므로 대량생산이 가능한 자성 섬유를 제조할 수 있다.

[0060] 이하, 본 발명을 실시예를 통해 더욱 상세히 설명한다. 그러나, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것 일뿐, 이에 의하여 본 발명의 내용이 제한되는 것은 아니다.

[0061] **<실시예 1> 자성 섬유의 제조 1**

[0062] 수산화나트륨(20 g) 수용액(500 mL)에 해도사(2g)을 넣고, 80℃의 온도로 40분 동안 교반한 후 필터하여 감량된 극미세 섬유를 회수하였다. 상기 극미세 섬유를 도파민하이드로클로라이드(0.05 g)를 수소이온농도(pH) 8.5인 트리스 완충 용액(1 L)에 첨가한 용액에 담지한 후, 상온 1시간의 교반 후 폴리도파민이 코팅된 극미세 섬유를 필터를 통하여 회수하였다(단계 1);

[0063] 상기 극미세 섬유에 코팅된 폴리도파민층 표면에 다음과 같은 방법으로 촉매화 처리하였다(단계 2);

[0064] 상기 폴리도파민이 코팅된 극미세 섬유를 증류수(600 mL)에 넣어 5분간 초음파 처리하여 분산시키고, 염화주석($SnCl_2$, 9.6g) 및 염산(12 mL)을 첨가하여 10분간 반응시킨 후 필터를 통하여 극미세 섬유를 회수하였다(단계 a); 및

[0065] 삭제

[0066] 상기 단계 2에서 촉매화 처리된 극세사를 증류수(200 mL)에 넣고 5분간 초음파 처리하여 분산시킨 후, 황산코발트7수화물($CoSO_47H_2O$, 20 g), 황산철7수화물($FeSO_47H_2O$, 20 g), 롯셀염($C_4H_4KNaO_6$, 230 g), 수산화나트륨(NaOH, 40 g) 및 칼륨보로하이드라이드(KBH_4,20 g)을 차례대로 증류수(1800 mL)에 혼합하여 45℃까지 승온한 용액에 넣고 1시간 30분 동안 45℃에서 반응시켜 카테콜 폴리머층 표면에 철-코발트 자성 금속층을 적층시켜 필터를 통하여 자성 섬유를 회수하였다(단계 3).

[0067] **<실시예 2> 자성 섬유의 제조 2**

[0068] 상기 실시예 1의 단계 1에서 도파민하이드로클로라이드를 2 g 사용한 것을 제외하고는 동일하게 제조하였다.

[0069]

[0070] **<실시예 3> 자성 섬유의 제조 3**

[0071] 상기 실시예 1의 단계 1에서 도파민하이드로클로라이드를 4 g 사용한 것을 제외하고는 동일하게 제조하였다.

[0072]

[0073] **<비교예 1> 자성 섬유의 제조 4**

[0074] 상기 실시예 1의 단계 1에서 30초 교반하여 폴리도파민을 코팅한 것을 제외하고는 동일하게 제조하였다.

[0075] **<실시예 4> 자성 중공형 섬유의 제조 1**

[0076] 상기 실시예 1의 자성 섬유의 제조과정의 단계 3 이후에 700℃에서 1시간 동안 열처리하여 자성 금속이 적층된 카테콜 폴리머층 내부의 극미세 섬유를 제거하여 자성 중공형 섬유를 제조하였다.

[0077] **<실시예 5> 자성 중공형 섬유의 제조 2**

[0078] 상기 실시예 2의 자성 섬유의 제조과정의 단계 3 이후에 700℃에서 1시간 동안 열처리하여 자성 금속이 적층된 카테콜 폴리머층 내부의 극미세 섬유를 제거하여 자성 중공형 섬유를 제조하였다.

[0079] **<실시예 6> 자성 중공형 섬유의 제조 3**

[0080] 상기 실시예 3의 자성 섬유의 제조과정의 단계 3 이후에 700℃에서 1시간 동안 열처리하여 자성 금속이 적층된

카테콜 폴리머층 내부의 극미세 섬유를 제거하여 자성 중공형 섬유를 제조하였다.

[0081] 상기 실시예 1-6의 제조방법의 차이를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0082]

	도파민 농도(g/L)	폴리도파민층 코팅시간(h)	열처리
실시예 1	0.05	1	-
실시예 2	2	1	-
실시예 3	4	1	-
비교예 1	2	30초	-
실시예 4	0.05	1	수행
실시예 5	2	1	수행
실시예 6	4	1	수행

[0083] **<실험예 1> 카테콜 모노머(도파민)의 농도에 따른 카테콜 폴리머(폴리도파민) 코팅층의 평가**

[0084] 본 발명의 자성 섬유의 제조방법에 있어서, 극미세 섬유의 표면에 카테콜 폴리머층을 코팅시킬 수 있는 최적화된 카테콜 모노머의 농도를 알아보기 위하여 다음과 같은 방법으로 실험하였다.

[0085] 구체적으로, 도파민의 농도를 각각 0.05 g/L, 2 g/L 및 4 g/L로 하기 위하여 도파민하이드로클로라이드를 수소이온농도(pH) 8.5인 트리스 완충 용액(1 L)에 첨가하고, 상온 1시간의 교반 후 폴리도파민이 코팅된 극미세 섬유를 필터를 통하여 회수하여 주사전자 현미경(SEM, JSM-5800, JEOL, Japan)으로 촬영하여 도 3에 나타내었다.

[0086] 또한, 상기 폴리도파민이 코팅된 극미세 섬유를 700℃에서 1시간 동안 열처리하여, 폴리도파민층의 내부의 극미세 섬유가 제거된 중공형 섬유를 SEM으로 촬영하여 도 3에 나타내었다.

[0087] 도 3은 도파민의 농도를 각각 0.05 g/L, 2 g/L 및 4 g/L으로 하여 폴리도파민을 코팅시킨 극미세 섬유 및 이를 열처리하여 폴리도파민층의 내부의 극미세 섬유가 제거된 중공형 섬유의 SEM 이미지이다.

[0088] 도 3에 나타난 바와 같이, 도파민의 농도를 0.05 g/L로 하여 폴리도파민을 코팅시킨 극미세 섬유를 열처리 한 경우(a), 도파민의 양이 적어 중합된 폴리도파민의 양이 적고, 이로 인해 극미세 섬유에 코팅된 폴리도파민층이 너무 얇게 형성되어 열처리를 한 경우, 중공형 섬유의 형태를 유지하기 어렵다는 것을 알 수 있다. 또한, 도파민의 농도를 2 g/L 및 4 g/L로 하여 폴리도파민을 코팅시킨 극미세 섬유를 열처리 한 경우(b 및 c), 도파민의 양이 적당하여 극미세 섬유에 코팅된 폴리도파민층이 균일하게 형성되고, 중공형 섬유의 형태를 유지할 수 있다는 것을 알 수 있다.

[0089] **<실험예 2> 카테콜 폴리머의 코팅 시간에 따른 카테콜 폴리머층의 평가**

[0090] 본 발명의 자성 섬유의 제조방법에 있어서, 극미세 섬유의 표면에 카테콜 폴리머층을 코팅시킬 수 있는 최적화된 코팅 시간을 알아보기 위하여, 폴리도파민을 1시간 코팅시킨 상기 실시예 2에서 제조한 자성 섬유와 폴리도파민을 30초 코팅시킨 비교예 1에서 제조한 자성 섬유를 주사전자 현미경(SEM, JSM-5800, JEOL, Japan)으로 촬영하여 도 4에 나타내었다.

[0091] 도 4의 a)는 상기 비교예 1의 폴리도파민을 30초 코팅시킨 극미세 섬유의 SEM 이미지이고, b)는 상기 비교예 1의 폴리도파민층 표면에 철-코발트 금속층이 적층된 극세 섬유의 이미지이고, c)는 상기 실시예 2의 폴리도파민을 1시간 코팅시킨 극미세 섬유의 SEM 이미지이고, d)는 상기 실시예 2의 폴리도파민층 표면에 철-코발트 금속층이 적층된 극세 섬유의 이미지이다.

[0092] 도 4에 나타난 바와 같이, 폴리도파민을 30초 코팅시킨 비교예 1은 폴리도파민을 코팅시키는 시간이 짧아 극미세 섬유 표면에 폴리도파민이 불균일하게 코팅되어, 이후 폴리도파민층 표면에 적층하는 제조단계에서 자성 금속층 또한 불균일하게 적층된다는 것을 알 수 있고, 폴리도파민을 1시간 코팅시킨 실시예 2는 폴리도파민을 코팅시키는 시간이 적당하여 폴리도파민이 균일하게 코팅되고, 이후 폴리도파민층 표면에 적층되는 자성 금속층 또는 균일하게 적층된다는 것을 알 수 있다.

[0093] **<실험예 3> 본 발명의 제조방법으로 제조된 자성 섬유의 관찰**

[0094] 상기 실시예 1 내지 3에서 제조된 자성 섬유 및 실시예 4 내지 6에서 제조된 자성 중공형 섬유를 주사전자 현미경(SEM, JSM-5800, JEOL, Japan)으로 촬영하여 도 5 및 도 6에 나타내었다.

[0095] 도 5는 실시예 1 내지 3에서 제조된 자성 섬유의 SEM 이미지이다.

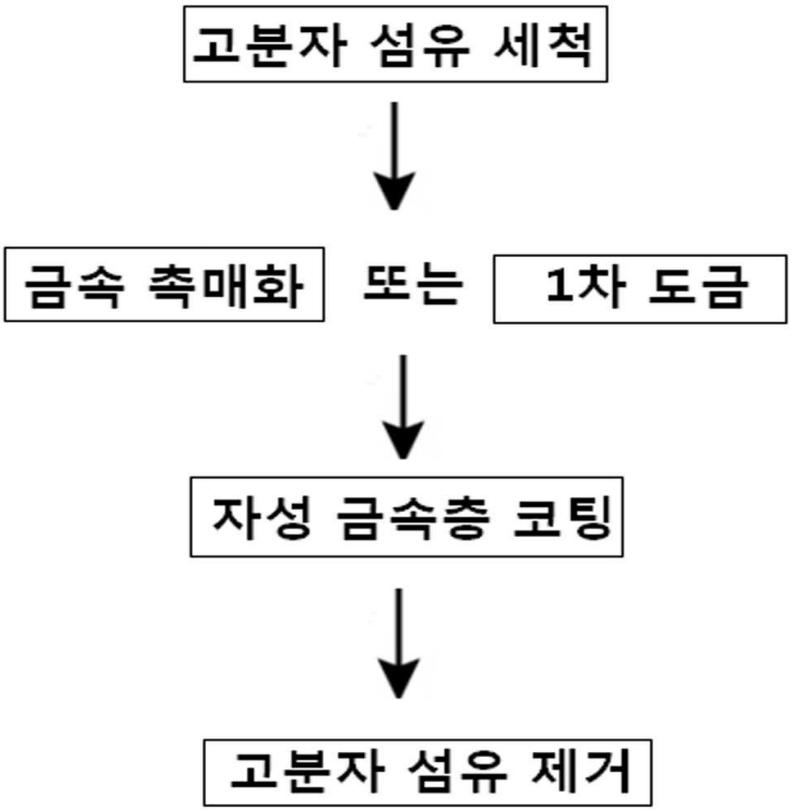
[0096] 도 6은 실시예 4 내지 6에서 제조된 자성 중공형 섬유의 SEM 이미지이다.

[0097] 도 5에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 자성 섬유의 제조방법으로 제조된 실시예 1 내지 3의 자성 섬유를 살펴보면, 도파민의 농도를 0.05 g/L를 사용한 실시예 1은 도파민의 농도가 극미세 섬유에 비해 낮아 폴리도파민층이 얇게 코팅되었으나(실험예 1참조), 실시예 2 및 3과 유사한 정도로 자성 금속층이 균일하게 코팅되었다는 것을 확인할 수 있다. 또한, 도 6에 나타난 바와 같이, 열처리를 수행하여 제조된 실시예 4 내지 6의 자성 중공형 섬유를 살펴보면, 중공형의 형태를 유지하면서 균일하게 자성 금속층이 형성되어 있다는 것을 알 수 있다.

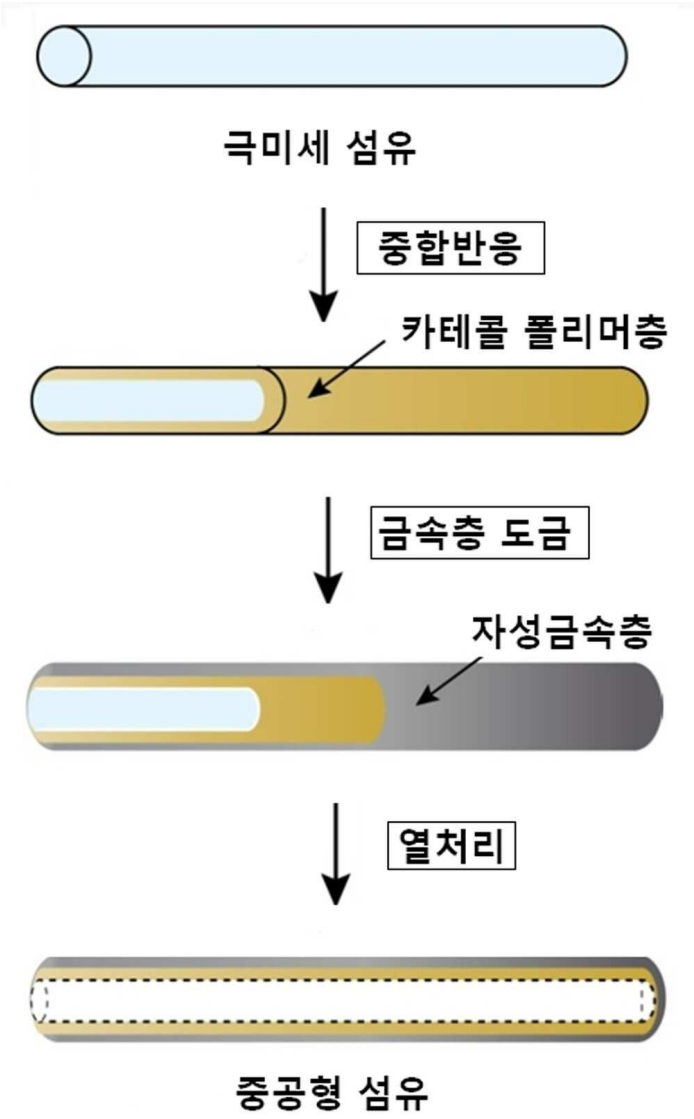
[0098] 따라서, 본 발명에 따른 자성 섬유의 제조방법은 카테콜 폴리머를 이용하여 자성 금속층을 극미세 섬유에 균일하게 코팅할 수 있으므로, 종래의 팔라듐 또는 백금으로 촉매화 또는 니켈로 1차 도금한 후 자성 금속을 코팅하는 방법에 비해, 제조과정이 용이하여 제조비용을 절감할 수 있으므로 대량생산이 가능한 자성 섬유를 제조할 수 있다.

도면

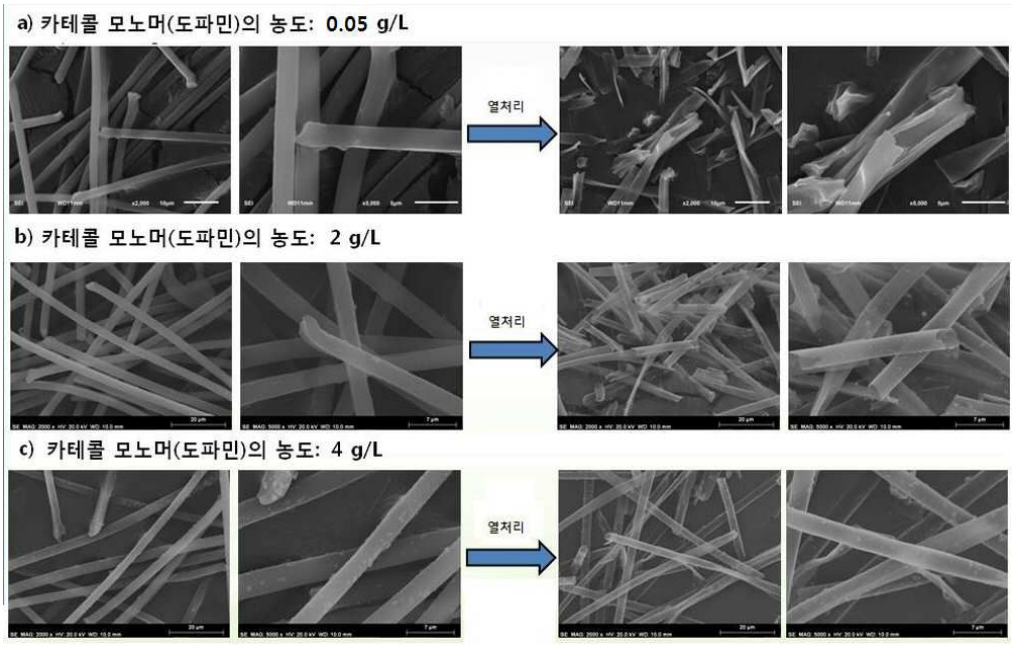
도면1



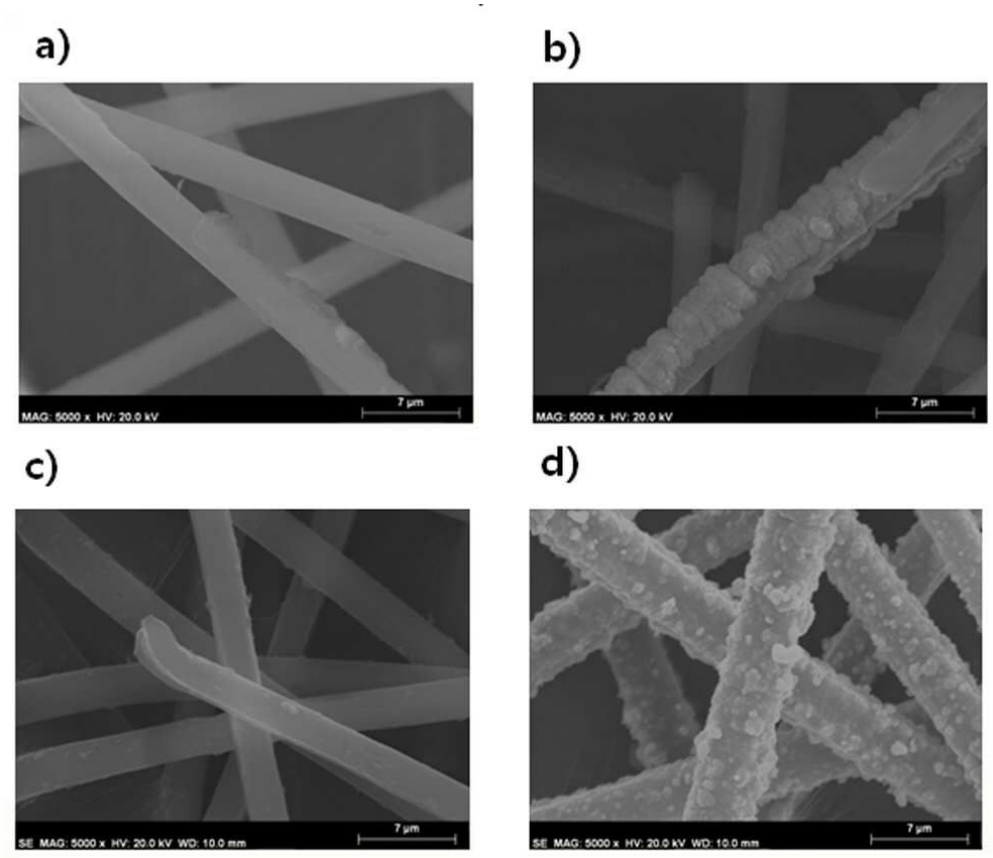
도면2



도면3

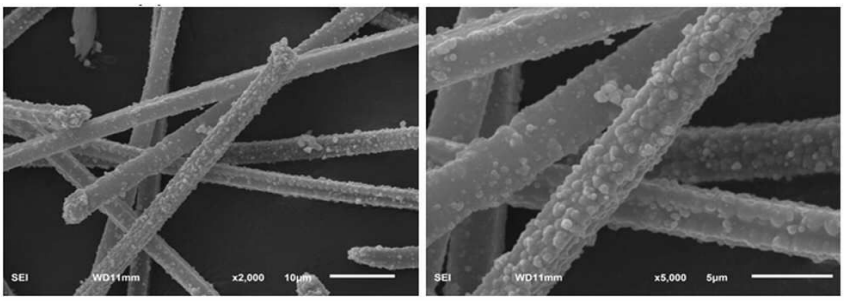

a) 카테콜 모노머(도파민)의 농도: 0.05 g/L
열처리
b) 카테콜 모노머(도파민)의 농도: 2 g/L
열처리
c) 카테콜 모노머(도파민)의 농도: 4 g/L
열처리

도면4

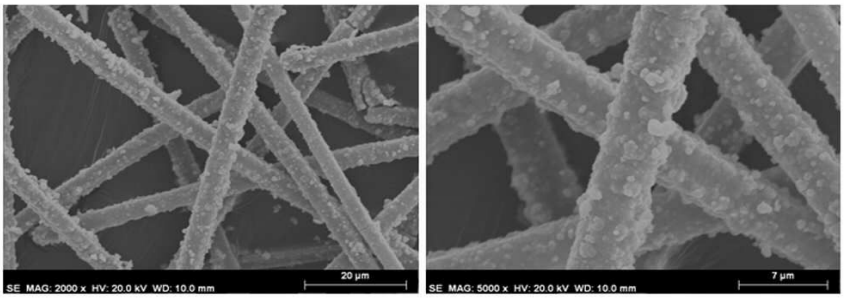

a)
MAG: 5000 x HV: 20.0 kV
7 μm
b)
MAG: 5000 x HV: 20.0 kV
7 μm
c)
SE MAG: 5000 x HV: 20.0 kV WD: 10.0 mm
7 μm
d)
SE MAG: 5000 x HV: 20.0 kV WD: 10.0 mm
7 μm

도면5

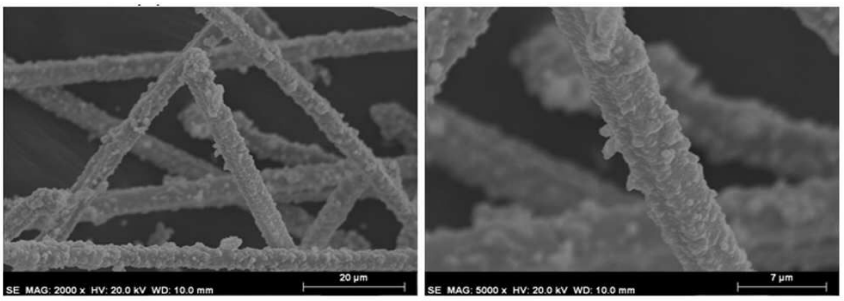
실시예 1



실시예 2

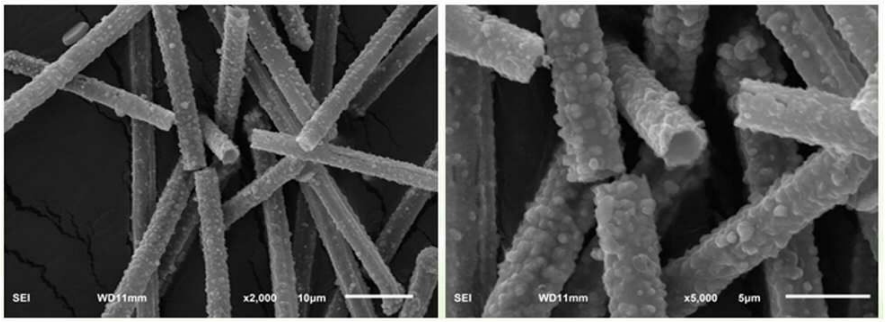


실시예 3

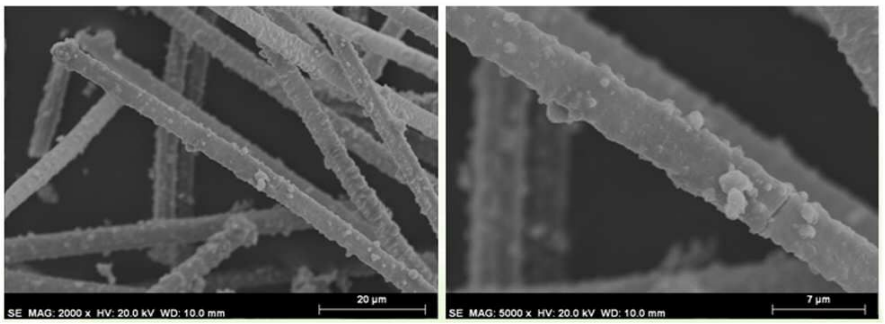


도면6

실시예 4



실시예 5



실시예 6

