



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년08월08일
(11) 등록번호 10-1291557
(24) 등록일자 2013년07월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

D04H 1/728 (2012.01) D01F 1/06 (2006.01)

D04H 1/42 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2012-0026230

(22) 출원일자 2012년03월14일

심사청구일자 2012년03월14일

(56) 선행기술조사문헌

KR100808651 B1

KR1020110043803 A

KR1020090106319 A

KR100436602 B1

전체 청구항 수 : 총 8 항

(73) 특허권자

충남대학교산학협력단

대전광역시 유성구 대학로 99 (공동, 충남대학교)

(72) 발명자

이택승

대전광역시 유성구 관평동 테크노밸리6단지 운암
아파트 611-2001

김종호

전라북도 부안군 상서면 목포길 39-10

(74) 대리인

박창희, 김종관, 권오식

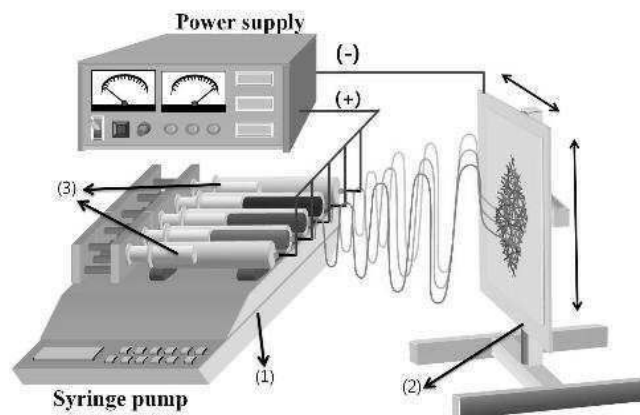
심사관 : 최중환

(54) 발명의 명칭 다중노즐 전기방사의 방법 및 이를 이용한 백색 발광 부직포의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 빛의 3원색인 적, 녹, 청색을 발광하는 형광 염료를 포함한 극세 섬유로 구성된 백색 발광 부직포의 제조에 관한 것으로, 3가지 염료를 각각 포함하는 고분자 방사용액을 3개 모두 동시에 방사하는 기술을 적용하였다. 또한 3가지 방사용액에 의해 형성되는 각각의 색을 갖는 극세 섬유가 균일하게 섞여 거시적으로 하나의 색을 갖도록 하기 위하여 평판형 컬렉터를 상하좌우 운동을 시켜주었으며, 각 방사노즐에서 발생하는 반발력을 감소시키기 위하여 방사노즐의 양 끝에 보조전극을 적용시켰다. 본 발명에 따른 백색 발광부직포는 다양한 색을 발광할 수 있으며, 플렉시블 발광소자로 이용될 수 있고, 휴대성과 용이한 가공성을 제공할 수 있다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

- a) 적색, 녹색, 청색 발광염료와 투명수지를 각각 용매에 용해하여 방사용액을 제조하는 단계;
 b) 전압이 공급된 전기 방사기를 통해 상기 a)단계에서 제조된 방사용액을 각기 다른 방사노즐에서 컬렉터에 동시에 전기 방사하는 단계;
- 를 포함하는 백색 발광부직포의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 발광염료의 발광파장 범위가 상기 적색 발광염료는 580 내지 650nm, 상기 녹색 발광염료는 480 내지 550nm, 상기 청색 발광염료는 390 내지 450nm인 백색 발광부직포의 제조방법.

청구항 3

제 2항에 있어서,

상기 발광염료의 적색 : 녹색 : 청색염료의 중량비가 0.07375 내지 0.0765 : 0.041 내지 0.04375 : 0.8825 내지 0.88525인 백색 발광부직포의 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 투명수지는 폴리메틸메타아크릴레이트, 폴리스티렌, 폴리카보네이트, 폴리에틸렌옥사이드에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합인 백색 발광부직포의 제조방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 컬렉터는 상하좌우 운동을 하는 평판형 컬렉터인 백색 발광부직포의 제조방법.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 방사노즐은 세 개 이상의 방사노즐이 일렬로 배열되어 있고, 상기 방사노즐 양 끝단에 각각 보조전극이 부착된 백색 발광부직포의 제조방법.

청구항 7

제 1항 또는 6항에 있어서,

상기 방사노즐과 보조전극의 인가전압이 9 내지 30kV인 백색 발광부직포의 제조방법.

청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 컬렉터와 방사노즐 사이의 거리가 8 내지 25cm인 백색 발광부직포의 제조방법.

명 세 서

기술분야

[0001] 본 발명은 다중 노즐 전기방사 장치를 이용하여 적, 녹, 청색의 발광염료가 첨가된 극세섬유를 동시에

방사하고, 방사된 섬유들로 이루어져 있는 백색 발광의 부직포를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 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.
- [0003] 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 발생하는 굴곡 불안전성을 거쳐서 나노섬유로 연신된다. 이러한 공정에서 전기장의 세기와 고분자 용액의 농도를 변화시킴으로써 다양한 굵기의 나노섬유를 제조하도록 조절할 수 있게 된다.
- [0004] 일반적인 전기방사법은 하나의 노즐에서 시간당 수 그램 이하의 용액을 압출하여 섬유를 제조하는 방법으로 생산속도가 매우 낮아 경제성이 적은 단점이 있다. 특히 나노 굵기의 섬유는 매우 적은 용액을 방출시켜 제조하기 때문에 이로부터 제조되는 나노섬유의 생산속도 문제가 크다. 따라서 이러한 문제점을 해결하기 위해 다중노즐을 사용하여 생산량을 증가시키려는 노력이 있게 되었다. 다중 노즐을 이용하면 생산량의 증가뿐만 아니라 다성분의 나노섬유 웹을 만들 수 있어 추가적인 물성의 향상을 노릴 수 있게 된다. 그러나 다중 노즐을 이용한 동시 방사를 시행하게 되면 각 노즐에서 발생하는 자기장에 의해 서로 방해받기 때문에 각 섬유가 한 곳으로 적층될 수 없게 되며, 균일하지 못한 적층 상태 때문에 각 위치마다 다른 구성을 이루게 된다. 따라서 다중 노즐을 이용한 동시방사에 관한 많은 연구가 이루어지고 있다. (K. H. Roh, D. C. Martin, J. Lahann, *J. Am. Chem. Soc.* 128, 6796, 2006; K. H. Roh, M. Yoshida, J. Lahann, *Langmuir* 23, 5683, 2007; M. Yoshida, K. H. Roh, J. Lahann, *J. Biomaterials* 28, 2446, 2007; 멀티노즐/보조전극-Electrohydrodynamic 공정을 통한 PCL 나노파이버 제작, *Polymer(Korea)*, Vol. 32, No. 4, pp 334-339, 2008)
- [0005] 대한민국 등록특허 10-857193에는 멀티노즐 전기방사장치에 대해 소개하고 있다. 구체적으로 용액공급부에 소정의 제어신호에 의해 전압과 방사속도를 조절하고, 방사시간, 용액의 방사거리 등을 설정하고 방사시작 명령을 수행하는 컴퓨터를 전기방사장치에 연결해 다양한 성분의 섬유를 제조하는 방법에 대해 소개하고 있다. 그러나 방사구마다 걸리는 전압에 의해 서로 자기장이 발생하여 각 섬유가 한 곳으로 적층되지 못하고 섬유의 균일성이 떨어지는 단점이 있다.
- [0006] 한편 발광섬유는 넓은 면적의 면발광 물질을 이용하여 높은 효율과 넓은광원을 만드는 기술을 바탕으로 하여, 차세대 조명으로써 주목받고 있는 기술분야 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. 또한 유기물의 분자구조상 단일 백색형광염료로서의 백색 형광이 되지 않고, 백색형광안료는 상기 제시한 문제점 뿐 아니라 솔벤트에 용해되지 않고 분산되어 있기 때문에 섬유의 방사에 문제를 갖고 있다. 따라서 완전한 백색 형광의 특성을 갖는 발광섬유의 개발이 여전히 이루어지지 않고 있다.
- [0007] 일반적으로 염료를 이용한 백색광을 제조하는 경우, 적색과 청색을 이용하여 백색광을 만들고 있으며, 이는 자

연광과는 거리가 먼 빛을 형성하여 조명으로서나 디스플레이 소재로서 적합하지 않은 소재들이다. 따라서 자연광과 가까운 빛을 만드는 조명에 적용하기 위한 면광원을 제조하기 위해서는 빛의 3원색을 모두 포함하고 있어야 한다. 하지만 상기 면광원을 제조하기 위한 발광섬유의 생산방법에 대해서는 아직 많은 연구가 이루어지지 않은 상태이다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 10-857193
(특허문헌 0002) 대한민국 등록특허 10-1032413
(특허문헌 0003) 대한민국 공개특허 10-2008-0050929

비특허문헌

- [0009] (비특허문헌 0001) 멀티노즐/보조전극-Electrohydrodynamic 공정을 통한 PCL 나노파이버 제작, Polymer(Korea), Vol. 32, No. 4, pp 334-339, 2008
(비특허문헌 0002) 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 0003) Microstructured materials bases on multicompartmental fibers, S. Bhaskar, J. Lahann, J. Am. Chem. Soc. 131, 6650-6651, 2009
(비특허문헌 0004) 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 0005) Patterning of light-emitting conjugated polymer nanofibres, F. D. Benedetto, A. Camposeo, S. Pagliara, E. Mele, L. Persano, R. Cingolani, D. Pisignano, Nature Nanotechnology, 3, 614-619 2008
(비특허문헌 0006) 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 0007) Electrospinning of polycarbonate nanofibers with solvent mixtures THE and DMF, J. Ssawon, C. Sung, J. Mater, Sci. 39 (2004) 4605-4613

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 본 발명은 상기와 같은 종래기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로 빛의 3원색인 적색, 녹색, 청색 형광을 발광하는 극세 섬유를 전기방사 장치에 의해 제조하며, 이 섬유들에 의해 백색광을 발광하는 부직포를 제조하는 방법을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.
- [0011] 구체적으로 본 발명은 적색, 녹색, 청색 발광염료와 투명수지를 각각 용매에 용해하여 방사용액을 제조하고, 전압이 공급된 전기 방사기와 컬렉터에 상기 방사용액을 다수의 방사노즐에서 각각 전기 방사하여 상하좌우 운동하는 평판형 컬렉터에 수집하여 부직포를 제조하는 방법의 제공을 그 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0012] 본 발명은 빛의 3원색인 적, 녹, 청색을 발광하는 섬유의 제조와 이 섬유들로 제조된 백색 발광부직포에 관한

것이다. 보다 상세하게는

- [0013] a) 적색, 녹색, 청색 발광염료와 투명수지를 각각 용매에 용해하여 방사용액을 제조하는 단계;
- [0014] b) 전압이 공급된 전기 방사기를 통해 상기 a)단계에서 제조된 방사용액을 각기 다른 방사노즐에서 컬렉터에 동시에 전기 방사하는 단계;
- [0015] 를 포함하는 백색 발광부직포의 제조방법에 관한 것이다.
- [0016] 또한 본 발명은 상기 컬렉터를 상하좌우 운동을 하는 평판형 컬렉터를 이용하여 백색 발광부직포를 제조하는 방법에 관한 것이다.
- [0017] 또한 본 발명에서 상기 전기방사기는 세 개 이상의 방사노즐이 일렬로 배열되어 있고, 상기 방사노즐 양 끝단에 각각 보조전극이 부착된 전기방사기를 이용한 백색 발광부직포를 제조하는 방법에 관한 것이다.
- [0018] 이하 구체적으로 본 발명에 의한 백색 발광부직포를 제조하는 방법에 대해 설명한다.
- [0019] 상기 a)단계는 부직포를 제조하기 위한 방사용액을 제조하는 단계이다. 상기 a)단계에서 사용되는 발광염료는 발광과장 범위가 상기 적색 발광염료는 580 내지 650nm 의 나일레드, 텍사스레드, 로다민 B 등 이며, 상기 녹색 발광염료는 480 내지 550nm 의 쿠마린 30, 쿠마린 6, 플루오르세인 등 이며, 상기 청색 발광염료는 390 내지 450nm인 트리페닐렌, 안트라센, 알렉사 플루오르 350 등의 발광염료라면 특별히 종류를 한정하지 않는다.
- [0020] 일례로 염료의 종류는 적색 형광은 로다민 B 0.00375g, 녹색 형광은 쿠마린 6 0.0021g, 청색 형광은 안트라센 0.045g을 투입하고, 투명수지로 PMMA 1.5g을 사용하였을 때, CIE Index가 (x,y)의 좌표 (30,32)으로 측정되었으며 아주 밝은 백색광을 발광하고 있는 것으로 나타났다.
- [0021] 상기 a)단계에서 발광염료로 사용하는 적색 : 녹색 : 청색염료의 중량비는 0.07375 내지 0.0765 : 0.041 내지 0.04375 : 0.8825 내지 0.88525의 비가 좋다. 상기 비를 벗어나는 염료를 투입하는 경우 백색광이 아닌 녹색광이나 청색광이 나올 수 있다.
- [0022] 상기 a)단계에서 사용하는 투명수지는 특별히 종류를 한정하고 있지 않으나, 결정을 갖고 있지 않고 반사과장이 300 내지 800nm의 범위를 갖는 무정형 고분자라면 어느 종류를 사용하여도 상관없다. 상기 무정형 고분자는 바람직하게는 폴리메틸메타아크릴레이트(PMMA), 폴리스티렌(PS), 폴리카보네이트(PC), 폴리에틸렌옥사이드(PEO), 폴리이소프렌(PIP), 폴리부타디엔(PB), 폴리비닐알콜(PVA), 폴리에테르설폰(PES), 폴리이미드(PI), 셀룰로오스 트리아세테이트(CA) 중 어느 하나 또는 둘 이상을 이용하여 방사용액을 제조할 수 있다. 상기 고분자 물질들 네 가지의 중량평균분자량은 PMMA는 100,000 내지 150,000이며, PS는 250,000 내지 300,000, PC는 25,000 내지 30,000, PEO는 2,500,000 내지 3,500,000, PIP는 380,000 내지 430,000, PB는 380,000 내지 420,000, PVA는 50,000 내지 100,000, PES는 40,000 내지 70,000, PI는 60,000 내지 100,000, CA는 20,000 내지 40,000이다. 만약 상기 중량평균분자량의 범위보다 낮은 경우에는 점도가 떨어져 사절이 발생하거나 섬유가 생성되지 못하며, 중량평균분자량의 범위보다 높은 경우 섬유의 직경이 너무 굵어지게 된다.
- [0023] 상기 a)단계에서 고분자를 용해하기 위해 사용되는 용매는 상기 고분자 물질들을 용해할 수 있다면 특별히 한정하고 있지 않으며, 바람직하게는 테트라하이드로퓨란(THF), 디메틸포름아미드(DMF), 메탄올이 좋다. 상기 용매를 사용하여 방사용액을 제조할 때 농도는 25 내지 30 w/v%가 좋으며, 바람직하게는 27 내지 30 w/v%가 좋다. 상기 범위보다 낮은 농도에서는 용액의 농도가 표면장력보다 상대적으로 낮아지게 되어 섬유가 형성되지 못하고 비드(bead)가 생성되며 30w/%보다 높은 농도에서는 방사용액의 용해가 이뤄지지 않아 방사가 제대로 진행되지 않는다.
- [0024] 다음 상기 b)단계에서는 전압이 공급된 전기 방사기와 컬렉터에 상기 a)단계에서 제조된 방사용액을 각기 다른 방사노즐에서 동시에 전기 방사하여 부직포를 제조하는 단계이다. 상기 컬렉터는 평판형 컬렉터를 사용하였으며 각 방사용액에 의해 제조된 섬유가 서로의 자기장에 의한 반발력으로 서로 섞이지 못하는 일을 막기 위하여 평판형 컬렉터는 상하좌우 운동을 한다. 컬렉터가 운동하지 않는 경우 각 섬유가 서로 균일하게 섞이지 못하고 경계선을 형성하며, 적층이 이루어져 백색을 발현하기 어렵다.
- [0025] 상기 b)단계에서 방사노즐과 컬렉터에 부여되는 인가전압은 9 내지 30kV이다. 인가전압이 9kV보다 낮은 경우 섬유의 직경이 균일하지 못하고 비드(bead)가 생길 수 있으며, 인가전압이 30kV보다 높은 경우 방사속도가 빨라져 섬유의 직경이 균일하지 못하고 부직포 형성이 어렵다.
- [0026] 상기 b)단계에서 컬렉터와 방사노즐 사이의 거리는 8 내지 25cm가 좋다. 컬렉터와 방사노즐 사이의 거리가 8cm

미만인 경우, 방사노즐과 컬렉터와의 거리가 너무 가까워 방사용액이 신장되지 못하여 섬유의 직경이 커지고 섬유 간에 뭉치는 현상이 나타나며, 25cm를 초과하는 경우, 전기장의 세기가 약해져서 방사용액이 방사노즐에 맺혀 컬렉터에 튀게 된다. 상기 b)단계에서 컬렉터와 방사노즐 사이의 거리, 인가전압은 상기 a)단계에서 사용되는 고분자 수지에 따라 컬렉터와 방사노즐 사이의 최적거리가 정해져 있으며, 인가전압 또한 정해져 있다. PMMA는 거리 8 내지 9cm에서 인가전압 9 내지 10kV가 좋으며, PS는 거리 22 내지 25cm에서 인가전압 27 내지 30kV가 좋다. PC는 거리 8 내지 11cm에서 인가전압 16 내지 20kV가 좋으며, PEO는 거리 8 내지 9cm에서 인가전압 13 내지 17kV가 좋다. 이는 3개의 노즐을 동시에 방사하기 때문에 약간의 변화에도 부직포 제조에 어려움을 겪을 수 있기 때문이다.

[0027] 상기 b)단계에서 고분자 수지를 동시에 방사하기 위해 방사노즐은 세 개 이상의 방사노즐이 일렬로 배열되어 있고, 각 노즐에서 발생하는 자기장의 반발력을 최소화하기 위해 상기 방사노즐 양 끝단에 각각 보조전극을 도입하였다. 보조전극이 없을 경우 가장 중심에 있는 방사노즐에서 방사되는 방사용액은 양 옆의 노즐에 의한 자기장이 서로 상쇄되어 주변 자기장의 영향을 크게 받지 않지만, 이를 중심으로 좌우에 위치하는 방사노즐에서 방사되는 방사용액은 각각 좌우 한쪽에서만 자기장의 방해가 발생하여 반발력에 의해 가운데로 모이지 못하고 양 옆으로 퍼지게 된다. 따라서 이를 상쇄시켜 모든 방사노즐에서 방사되는 방사용액이 가운데로 모이기 위해 보조전극을 도입하였다. 본 발명에 적용된 보조전극은 방사용액이 들어있지 않은 빈 주사기 전면엔 장착하여 좌우 가장자리에 위치시킨다. 방사가 되지 않도록 비어있는 주사기에 방사노즐을 장착하여 설치해 두고 전압을 인가해서 양 말단 보조전극의 전기장이 안쪽으로 힘을 가하도록 하여 3가지 색의 섬유가 반발력에 의해서 멀리 퍼져서 혼합되지 않는 것을 방지하기 위함이다. 그리고 이 가장자리의 방사노즐에 똑같은 인가전압을 주입하여 안쪽으로 자기장을 밀어주는 역할을 한다. 이렇게 하여 본 발명에서 원하는 3가지 색의 섬유가 균일하게 혼합된 부직포의 제조가 가능하다. 또한 여기에 상기 3가지 색의 섬유를 더욱 효과적으로 혼합하기 위해 방사된 섬유를 포집하는 컬렉터를 상하좌우 운동을 하는 평판형 컬렉터로 하여 백색 발광부직포를 제조할 수 있다.

[0028] 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.

발명의 효과

[0029] 본 발명의 제조방법으로 생산된 백색 발광부직포는 발광소자로서의 역할을 수행할 수 있으며, 백색만이 아닌 각각의 색을 발광하는 섬유에 있는 염료의 양을 조절하거나 염료가 혼합된 고분자의 방사량을 조절함으로써 다른 색을 발광하는 부직포를 제조할 수 있다. 특히 이상과 같이 제조된 부직포는 면광원으로 사용할 수 있으며, 광원으로서의 역할 뿐만 아니라 디자인 요소로서도 널리 사용할 수 있다.

[0030] 또한 본 발명에서 적용되는 다중 노즐을 이용한 동시 방사 경우, 기존에 적용되던 단일 노즐과 달리 여러 가지 구성 성분을 하나의 부직포에 포함시킬 수 있는 방법으로서 넓은 표면적이나 다량의 기공을 요구하는 부직포 제조 기술 중 여러 가지 기능을 하나의 부직포에 적용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0031] [도 1]은 전기방사장치로서 하기 도 1에서 (1)은 시린지 펌프, (2)는 평판형 컬렉터, (3)은 보조전극을 나타낸다.

[도 2]는 CIE Index로서 하기 도 2에서 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 Δ_λ 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 λ)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 $K = \sum S_\lambda R_\lambda \overline{y_\lambda} \Delta_\lambda$ 이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0032] 이하 하기 실시예를 통하여 본 발명을 상세하게 설명하는 바, 하기 실시예는 예시적인 목적일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

[0033] 하기 실시예를 실시하기 위해 필요한 물성을 다음과 같이 측정하였다.

[0034] (전기방사장치)

[0035] 본 발명에서 사용된 전기방사장치는 하기 표 1, 2에 정리된 장비를 사용하였다.

[표 1]

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

[0037]

[0038] [표 2]

모델명	제원
Plate Type Collector	- stroke(총 이동거리) : 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

[0039]

[0040] (CIE Index)

[0041] CIE Index는 하기 실시예 및 비교예를 통해 얻은 부직포의 형광강도를 형광분광기에 의해 측정 후, 측정된 형광 스펙트럼에서 각 파장에 따른 형광강도값을 이용하여 상기 식1, 식2, 그리고 식3에 의해서 계산된 값이다.

[0042] [실시예 1]

[0043] 20mL 바이알 3개에 중량평균분자량 120,000의 PMMA 1.5g을 각각 넣고, 각 바이알에 적색염료로 로다민 B 0.00375g, 녹색염료로 쿠마린 6 0.0021g, 청색염료로 안트라센 0.045g을 투입하였다. 여기에 DMF 2.5mL와 THF 2.5mL를 혼합하고 밀봉한 후 상온에서 8시간, 500rpm의 속도로 교반하여 PMMA 방사용액을 제조하였다.

[0044] 완전히 용해된 것을 확인한 다음 방사용액을 3개의 주사기에 각각 넣고, 컬렉터와 노즐 사이의 거리를 15cm로 맞춘 다음 보조 전극을 도입하기 위해 빈 주사기에 노즐이 끼워진 상태로 방사용액이 담긴 주사기 3개와 함께 시린지 펌프에 올려놓는다. 다음 상온에서 9kV의 인가전압을 주고 평판 컬렉터를 상하좌우 운동을 진행하면서 1시간동안 전기방사를 실시하여 얻은 부직포의 섬유 직경을 측정하여 가장 가는 섬유와 가장 굵은 섬유를 측정하였을 때, 평균 섬유직경 1.7 μ m의 백색형광 PMMA 부직포를 얻었다. 이 부직포의 CIE Index를 확인하여 하기 표 3에 기록하였다.

[0045] [실시예 2]

[0046] 20mL 바이알 3개에 중량평균분자량 280,000의 PS 0.7g을 각각 넣고, 각 바이알에 적색염료로 로다민 B 0.00175g, 녹색염료로 쿠마린 6 0.00098g, 청색염료로 안트라센 0.021g을 투입하였다. 여기에 DMF 2mL와 THF 3mL를 혼합하고 밀봉한 후 상온에서 8시간, 500rpm의 속도로 교반하여 PS 방사용액을 제조하였다.

[0047] 완전히 용해된 것을 확인한 다음 방사용액을 3개의 주사기에 각각 넣고, 컬렉터와 노즐 사이의 거리를 25cm로 맞춘 다음 보조 전극을 도입하기 위해 빈 주사기에 노즐이 끼워진 상태로 방사용액이 담긴 주사기 3개와 함께 시린지 펌프에 올려놓는다. 다음 상온에서 30kV의 인가전압을 주고 평판 컬렉터를 상하좌우 운동을 진행하면서 1시간동안 전기방사를 실시하여 얻은 부직포의 섬유 직경을 측정하여 가장 가는 섬유와 가장 굵은 섬유를 측정하였을 때, 평균 섬유직경 1.1 μ m의 백색형광 PS 부직포를 얻었다. 이 부직포의 CIE Index를 확인하여 하기 표 3에 기록하였다.

[0048] [실시예 3]

[0049] 20mL 바이알 3개에 중량평균분자량 28,000의 PC 1.25g을 각각 넣고, 각 바이알에 적색염료로 로다민 B 0.00313g, 녹색염료로 쿠마린 6 0.00175g, 청색염료로 안트라센 0.0375g을 투입하였다. 여기에 DMF 3.5mL와 메탄올 1.5mL를 혼합하고 밀봉한 후 상온에서 8시간, 500rpm의 속도로 교반하여 PC 방사용액을 제조하였다.

[0050] 완전히 용해된 것을 확인한 다음 방사용액을 3개의 주사기에 각각 넣고, 컬렉터와 노즐 사이의 거리를 10cm로 맞춘 다음 보조 전극을 도입하기 위해 빈 주사기에 노즐이 끼워진 상태로 방사용액이 담긴 주사기 3개와 함께 시린지 펌프에 올려놓는다. 다음 상온에서 18kV의 인가전압을 주고 평판 컬렉터를 상하좌우 운동을 진행하면서 1시간동안 전기방사를 실시하여 얻은 부직포의 섬유 직경을 측정하여 가장 가는 섬유와 가장 굵은 섬유를 측정하였을 때, 평균 섬유직경 150nm의 백색형광 PC 부직포를 얻었다. 이 부직포의 CIE Index를 확인하여 하기 표 3에 기록하였다.

- [0051] [실시예 4]
- [0052] 20mL 바이알 3개에 중량평균분자량 3,000,000의 PEO 0.5g을 각각 넣고, 각 바이알에 적색염료로 로다민 B 0.00125g, 녹색염료로 쿠마린 6 0.0007g, 청색염료로 안트라센 0.015g을 투입하였다. 여기에 메탄올 5mL를 혼합하고 밀봉한 후 상온에서 8시간, 500rpm의 속도로 교반하여 PEO 방사용액을 제조하였다.
- [0053] 완전히 용해된 것을 확인한 다음 방사용액을 3개의 주사기에 각각 넣고, 컬렉터와 노즐 사이의 거리를 8cm로 맞춘 다음 보조 전극을 도입하기 위해 빈 주사기에 노즐이 끼워진 상태로 방사용액이 담긴 주사기 3개와 함께 시린지 펌프에 올려놓는다. 다음 상온에서 15kV의 인가전압을 주고 평판 컬렉터를 상하좌우 운동을 진행하면서 1시간동안 전기방사를 실시하여 얻은 부직포의 섬유 직경을 측정하여 가장 가는 섬유와 가장 굵은 섬유를 측정하였을 때, 평균 섬유직경 110nm의 백색형광 PEO 부직포를 얻었다. 이 부직포의 CIE Index를 확인하여 하기 표 3에 기록하였다.
- [0054] [비교예 1]
- [0055] 20mL 바이알 3개에 중량평균분자량 120,000의 PMMA 1.5g을 각각 넣고, 각 바이알에 적색염료로 로다민 B 0.0035g, 녹색염료로 쿠마린 6 0.0015g, 청색염료로 안트라센 0.045g을 투입하였다. 여기에 DMF 2.5mL와 THF 2.5mL를 혼합하고 밀봉한 후 상온에서 8시간, 500rpm의 속도로 교반하여 PMMA 방사용액을 제조하였다.
- [0056] 완전히 용해된 것을 확인한 다음 방사용액을 3개의 주사기에 각각 넣고, 컬렉터와 노즐 사이의 거리를 15cm로 맞춘 다음 보조 전극을 도입하기 위해 빈 주사기에 노즐이 끼워진 상태로 방사용액이 담긴 주사기 3개와 함께 시린지 펌프에 올려놓는다. 다음 상온에서 9kV의 인가전압을 주고 평판 컬렉터를 상하좌우 운동을 진행하면서 1시간동안 전기방사를 실시하여 얻은 부직포의 섬유 직경을 측정하여 가장 가는 섬유와 가장 굵은 섬유를 측정하였을 때, 평균 섬유직경 1.7 μ m의 백색형광 PMMA 부직포를 얻었다. 이 부직포의 CIE Index를 확인하여 하기 표 3에 기록하였다.
- [0057] [비교예 2]
- [0058] 20mL 바이알 3개에 중량평균분자량 120,000의 PMMA 1.5g을 각각 넣고, 각 바이알에 적색염료로 로다민 B 0.0035g, 녹색염료로 쿠마린 6 0.0023g, 청색염료로 안트라센 0.045g을 투입하였다. 여기에 DMF 2.5mL와 THF 2.5mL를 혼합하고 밀봉한 후 상온에서 8시간, 500rpm의 속도로 교반하여 PMMA 방사용액을 제조하였다.
- [0059] 완전히 용해된 것을 확인한 다음 방사용액을 3개의 주사기에 각각 넣고, 컬렉터와 노즐 사이의 거리를 15cm로 맞춘 다음 보조 전극을 도입하기 위해 빈 주사기에 노즐이 끼워진 상태로 방사용액이 담긴 주사기 3개와 함께 시린지 펌프에 올려놓는다. 다음 상온에서 9kV의 인가전압을 주고 평판 컬렉터를 상하좌우 운동을 진행하면서 1시간동안 전기방사를 실시하여 얻은 부직포의 섬유 직경을 측정하여 가장 가는 섬유와 가장 굵은 섬유를 측정하였을 때, 평균 섬유직경 1.7 μ m의 백색형광 PMMA 부직포를 얻었다. 이 부직포의 CIE Index를 확인하여 하기 표 3에 기록하였다.
- [0060] [비교예 3]
- [0061] 상기 실시예 1에서 컬렉터와 방사노즐 사이의 거리를 25cm로 한 것을 제외하곤 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다. 1시간동안 전기방사를 실시하여 얻은 이 부직포는 모두 비드를 포함하는 섬유들로 이루어져 있었다. 백색형광 부직포를 얻지 못하였다.
- [0062] [비교예 4]
- [0063] 상기 실시예 1에서 용매를 클로로포름을 사용하여 농도를 20w/v%로 한 것을 제외하곤 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다. 1시간동안 전기방사를 실시하여 얻은 이 부직포는 모두 비드를 포함하는 섬유들로 이루어져 있었고, 또한 컬렉터에 노즐에 뭍혀있던 방사용액이 튀어, 깨끗한 부직포를 얻지 못하였다.
- [0064] [비교예 5]
- [0065] 상기 실시예 1에서 인가전압을 15kV로 한 것을 제외하곤 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다. 1시간동안 전기방사를 실시하여 얻은 이 부직포는 모두 비드를 포함하는 섬유들로 이루어졌으며, 짧은 섬유장을 형성해서 균일한 부직포를 형성하지 못하였다.

[0066] [표 3]

실시예 / 비교예	고분자수지 (g)	로 다 민 B(g)	쿠 마 린 6(g)	안트라 센(g)	농도 (w/v%)	CIE Index (X, Y)
실시예 1	PMMA 1.5	0.0375	0.0021	0.045	30	(0.32, 0.30)
실시예 2	PS 0.7	0.00175	0.00098	0.021	14	(0.30, 0.36)
실시예 3	PC 1.25	0.00313	0.00175	0.0375	25	(0.31, 0.39)
실시예 4	PEO 0.5	0.00125	0.0007	0.015	10	(0.27, 0.36)
비교예 1	PMMA 1.5	0.0035	0.0015	0.045	30	(0.27, 0.40)
비교예 2	PMMA 1.5	0.0035	0.0023	0.045	30	(0.31, 0.37)
비교예 3	PMMA 1.5	0.0375	0.0021	0.045	30	-
비교예 4	PMMA 1.5	0.0375	0.0021	0.045	20	-
비교예 5	PMMA 1.5	0.0375	0.0021	0.045	30	-

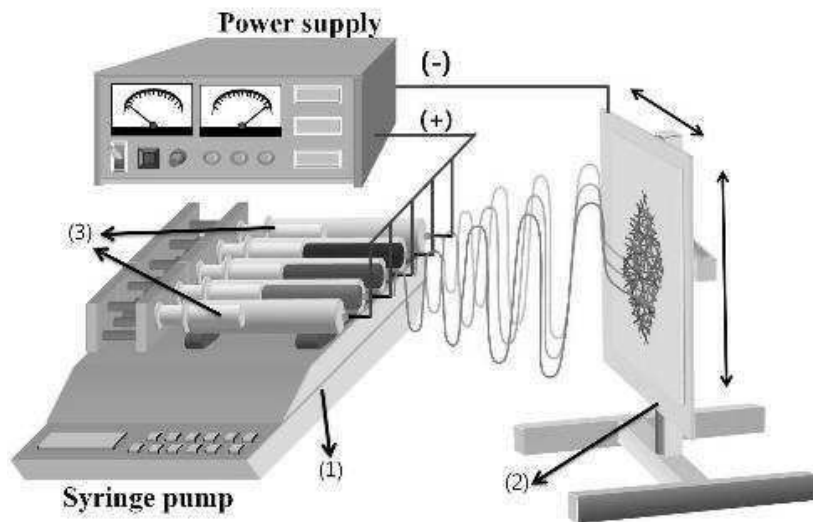
[0067]

[0068]

상기 표 3과 도 2를 비교하면 비교예 1이나 비교예 2처럼 쿠마린 6의 투입량을 늘리거나 줄이면 부직포의 발광 색이 백색에서 녹색으로 바뀐다는 것을 알 수 있다. 또한 고분자수지에 따라서 염료의 함량이 달라진다는 것을 알 수 있다. 또한 방사노즐과 컬렉터의 거리를 변화하면 비드를 포함하는 섬유가 형성되고, 인가전압의 변화를 주면 역시 비드를 포함하는 섬유를 형성하거나 방사용액의 튕 현상이 발생한다는 것을 확인할 수 있다.

도면

도면1



도면2

