



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0119592

(43) 공개일자 2021년10월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

D01D 5/00 (2006.01) B29C 64/112 (2017.01)

B29C 64/209 (2017.01) B33Y 30/00 (2015.01)

D01D 5/34 (2006.01)

(52) CPC특허분류

D01D 5/003 (2013.01)

B29C 64/112 (2017.08)

(21) 출원번호 10-2020-0033802

(22) 출원일자 2020년03월19일

심사청구일자 2020년03월19일

(71) 출원인

충남대학교산학협력단

대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)

(72) 발명자

이경진

대전광역시 유성구 어은로 57 한빛아파트 101-401

문성준

대전광역시 동구 계족로469번길 20-7 햇님빌라

401호

이재유

전라북도 익산시 배산로14길 9 현대아파트

209-705

(74) 대리인

특허법인 플러스

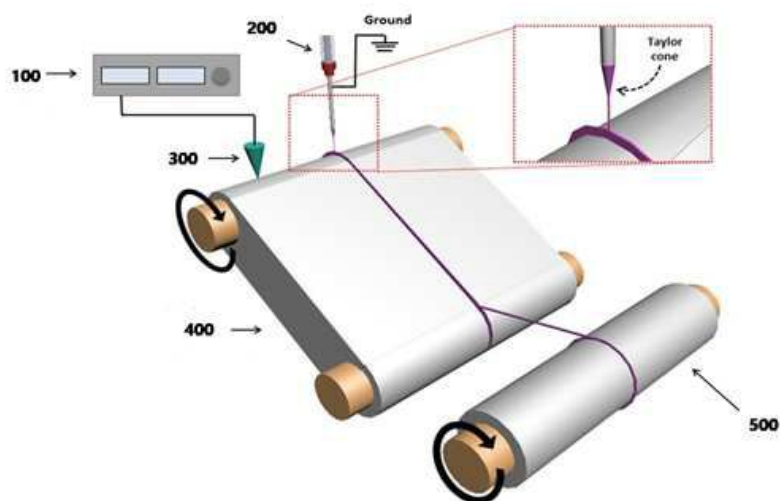
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 고분자 마이크로 섬유 번들 제조 및 이를 위한 역전압 전기수력학적 제팅 방법

(57) 요약

본 발명은 역전압 전기수력학적 제팅 (Electrohydrodynamic jetting) 방법을 이용한 기능성 고분자 마이크로 섬유 번들(fiber bundle)을 제조하는 방법에 관한 것이다. 구체적으로는, 역전압 전기수력학적 제팅 방법을 사용하여 안정적이면서 연속적으로 기능성 마이크로 섬유 번들을 제조하는 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B29C 64/209 (2017.08)

B33Y 10/00 (2013.01)

B33Y 30/00 (2013.01)

D01D 5/0069 (2013.01)

D01D 5/0076 (2013.01)

D01D 5/34 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2019-1068-01

부처명 과학기술정보통신부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 기본연구

연구과제명 프린팅 (3디 프린팅, 스크린프린팅, 잉크젯프린팅) 가능한 각종 고기능성 유기염료

가 함유된 신 축성 TPU 소재 원천기술 개발

기 여 율 1/1

과제수행기관명 충남대학교

연구기간 2019.06.01 ~ 2022.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

노즐이 접지된 상태에서, 제 1 컬렉터에 전압을 인가하여 전기수력학적 제팅 방법으로 고분자 용액을 방사하여 섬유를 제조하는 단계;

상기 섬유를 제 2 컬렉터로 이송하는 단계;

상기 섬유를 섬유번들로 제조하는 단계;

를 포함하는 역전압 전기수력학적 제팅 방법.

청구항 2

제 1항에 있어서

상기 노즐은 X축 및 Y축으로 이동이 가능하며, 노즐을 2개 이상 고정할 수 있는 멀티 어댑터에 고정된 것인 역전압 전기수력학적 제팅 방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 제 1 컬렉터는 철, 구리 및 알루미늄의 중에서 선택되는 도전성 기판을 포함하는 역전압 전기수력학적 제팅 방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 고분자 용액에 사용되는 고분자는 폴리우레탄, 셀룰로오스, 아크릴로나이트릴, 폴리비닐아세테이트, 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐알코올, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리아크릴릭엑시드, 폴리아크릴레이트, 폴리퍼퓨릴알콜, 폴리스티렌, 폴리아닐린, 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리이미드, 폴리라틱-co-글리콜릭 산, 및 폴리-3-하이드로부틸릭 산 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 포함하는 역전압 전기수력학적 제팅 방법.

청구항 5

제 4항에 있어서,

상기 폴리우레탄은 아자이드기가 도입된 열가소성 폴리우레탄 공중합체를 포함하는 것인 역전압 전기수력학적 제팅 방법.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 노즐은 2개 이상을 포함하는 것인 역전압 전기수력학적 제팅 방법.

청구항 7

제 6항에 있어서,

상기 노즐은 2상형을 포함하는 것인 역전압 전기수력학적 제팅 방법.

청구항 8

제 6항에 있어서,

상기 노즐은 코어-셸 구조를 포함하는 것인 역전압 전기수력학적 제팅 방법.

청구항 9

실린지, 상기 실린지와 연결되어 고분자 용액의 유입량을 일정한 속도로 조절하는 펌프, 상기 실린지 하단에 연결된 고분자 용액이 제팅 되는 노즐을 포함한 제팅 장치(200), 상기 제팅 장치(200)에서 제팅 되는 고분자 용액을 섬유화 시켜주면서 동시에 운송하는 제 1차 컬렉터(400), 상기 제 1차 컬렉터에서 이송된 섬유를 번들형태로 감아주는 제 2차 컬렉터(500) 및 전압인가장치(100)에서 발생되는 전하를 상기 노즐 및 제 1차 컬렉터에 연결하기 위한 연결도선(300)으로 구성된 전기수력학적 섬유번들 제조 장치.

청구항 10

X 이동축이 삽입되기 위한 X축 고정홀(20) 및 Y 이동축이 삽입되기 위한 Y축 고정홀(30)이 형성된 몸체부(10)를 포함하는 어댑터로서,

상기 몸체부(10)는,

고분자 용액 주입구(50); 및

상기 고분자 용액 주입구(50)와 연통되어 고분자를 토출하는 노즐을 포함하는 노즐 고정부(40)를 포함하는 멀티 어댑터 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 역전압 전기수력학적 제팅 (Electrohydrodynamic jetting) 방법을 이용한 기능성 고분자 마이크로 섬유 번들(fiber bundle)을 제조하는 방법에 관한 것이다. 구체적으로는, 역전압 전기수력학적 제팅 방법을 사용하여 안정적이면서 연속적으로 기능성 마이크로 섬유 번들을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 전기수력학적 제팅은 노즐에서 제팅 되는 고분자 용액에 전하를 주입하고, 상기 주입되는 전하가 임계점을 넘었을 때, 순간 방출되면서 일측으로 고분자 용액이 방사되어 미세한 마이크로 섬유를 얻어낼 수 있는 방법이다. 상기 제팅 방식의 장점은 마이크로 직경의 미세 섬유를 절사 없이 연속적으로 뽑아 낼 수 있다.

[0003] 상기 전기수력학적 제팅을 활용하여 마이크로 단위의 약물 전달체, 마이크로 실린더 및 마이크로 구 등의 단순 미세 구조물부터 반도체 등에 사용되는 패터닝 기술 및 마이크로 단위의 3D 구조물 등의 여러 방면에 활용될 수 있다.

[0004] 하지만 상기 전기수력학적 제팅의 경우에는 고분자 종류, 용매의 종류 및 혼합 용액의 비율 등 여러 가지 변수적인 변수들에 의하여 상기 제팅이 절사 및 위핑 등과 같은 현상이 발생할 수 있다. 예를 들어 폴리아크릴로나이트릴(PAN)과 같은 고분자를 용해시키기 위하여 사용되는 디메틸포름아미드(DMF)의 경우 비유전율(dielectric constant) 값이 높아 전기수력학적 제팅을 시도하기에는 제팅시 위핑(whipping)이 심하며, 절사 또한 발생할 수 있다. 이를 방지하기 위하여, 주입되는 전하를 낮출 경우에는 고분자 용액이 제대로 제팅 되지 않는 문제점이 생긴다.

[0005] 또한, 극성 관능기가 삽입된 고기능성 공중합체를 사용하여 고분자 용액을 제팅 하는 경우에는 전하가 원활하게 축적되지 못하여, 제팅시 위핑 정도가 심해 일정한 라인으로 도식화 되어야 하는 패터닝(patterning) 기술을 적용하기가 원활하지 않다.

[0006] 전기수력학적 제팅 도중 발생하는 상기 위핑 및 절사 등의 문제들을 극복하기 위하여 고분자의 종류, 용매의 종류, 고분자 용액의 농도, 전압 세기, 노즐과 도전성 기관과의 거리, 고분자 용액의 방출 속도, 습도 및 노즐의 크기와 같은 변수들에 관하여 최적화가 필요하지만, 이를 극복하기에는 어려움이 존재한다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허공보 제 10-1615576호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 일 과제는 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로, 역전압 전기수력학적 제팅 방법을 도입하여, 고분자의 종류, 용매의 종류 및 전압 세기 등의 가역적인 변수에 대한 영향을 최소화하여 마이크로 직경의 섬유를 위팽 및 절사 없이 연속적이고 안정적으로 방사할 수 있는 방법을 제공한다.

[0009] 또한, 본 발명의 목적은 2상형(Biphasic) 및 코어-셸(Core-Shell) 섬유변들을 안정적으로 제조하기 위한 방법을 제공한다.

[0010] 또한, 본 발명의 목적은 고유연성 및 고기능성 고분자를 안정적이고 연속적으로 방사할 수 있는 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명은 노즐이 접지된 상태에서, 제 1 컬렉터에 전압을 인가하여 전기수력학적 제팅 방식으로 고분자 용액을 방사하여 섬유를 제조하는 단계;

[0012] 상기 섬유를 제 2 컬렉터로 이송하는 단계;

[0013] 상기 섬유를 섬유변들로 제조하는 단계;

[0014] 를 포함하는 역전압 전기수력학적 제팅 방법을 제공한다.

[0015] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 노즐은 X축 및 Y축으로 이동이 가능하며 노즐을 2개 이상 고정할 수 있는 멀티 어댑터에 고정될 수 있다.

[0016] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 제 1 컬렉터는 철, 구리 및 알루미늄의 중에서 선택되는 도전성 기판을 포함할 수 있다.

[0017] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 고분자 용액에 사용되는 고분자는 폴리우레탄, 셀룰로오스, 아크릴로나이트릴, 폴리비닐아세테이트, 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐알코올, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리아크릴릭엑시드, 폴리아크릴레이트, 폴리퍼퓨릴알콜, 폴리스티렌, 폴리아닐린, 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리이미드, 폴라라틱-co-글리콜릭 산, 및 폴리-3-하이드로부틸릭 산 등에서 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0018] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 폴리우레탄은 아자이드기가 도입된 열가소성 폴리우레탄 공중합체를 포함할 수 있다.

[0019] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 노즐은 2개 이상을 포함할 수 있다.

[0020] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 노즐은 2상형을 포함할 수 있다.

[0021] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 노즐은 코어-셸 구조를 포함할 수 있다.

[0022] 본 발명은 실린지, 상기 실린지와 연결되어 고분자 용액의 유입량을 일정한 속도로 조절하는 펌프, 상기 실린지 하단에 연결된 고분자 용액이 제팅 되는 노즐을 포함한 제팅 장치(200), 상기 제팅 장치(200)에서 제팅 되는 고분자 용액을 섬유화시켜주면서 동시에 운송하는 제 1차 컬렉터(400), 상기 제 1차 컬렉터에서 이송된 섬유를 번들 형태로 감아주는 제 2차 컬렉터(500) 및 전압인가장치(100)에서 발생하는 전하를 상기 노즐 및 제 1차 컬렉터에 연결하기 위한 연결도선(300)으로 구성된 전기수력학적 섬유변들 제조 장치를 제공한다.

[0023] 본 발명은 X 이동축이 삽입되기 위한 X축 고정홀(20) 및 Y 이동축이 삽입되기 위한 Y축 고정홀(30)이 형성된 몸체부(10)를 포함하는 어댑터로서,

[0024] 상기 몸체부(10)는,

- [0025] 고분자 용액 주입구(50); 및
- [0026] 상기 고분자 용액 주입구(50)와 연통되어 고분자를 토출하는 노즐을 포함하는 노즐 고정부(40)를 포함하는 멀티 어댑터 장치를 제공한다.

발명의 효과

- [0027] 본 발명은 기존의 전기수력학적 제팅 방법과는 달리 역전압 전기수력학적 제팅 방법을 사용하여, 비유전율을 가지는 고분자 용액을 위핑(whipping) 및 절사 없이 안정적으로 제팅 할 수 있다.
- [0028] 또한 본 발명은 상기 역전압 전기수력학적 제팅을 이용하여 여러 고분자 종류의 섬유 번들을 효율적으로 제공할 수 있다.
- [0029] 또한 본 발명은 상기 역전압 전기수력학적 제팅을 이용하여 아자이드 관능기를 가진 폴리우레탄을 섬유를 안정적으로 방사할 수 있으며, 특히 상기 섬유 표면의 아자이드기(Azide functional group)에 클릭 반응(Click reaction)을 활용하여 여러 가지 화합물로 개질할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0030] 도 1은 본 발명에 따른 역전압 전기수력학적 섬유 번들 장치의 개략적인 모식도이다.
- 도 2는 본 발명에 따른 멀티 어댑터 장치의 개략적인 모식도이다.
- 도 3은 실시예 1에 의해 제조된 마이크로 섬유 번들 구조의 SEM 이미지이다.
- 도 4는 실시예 2에 의해 제조된 마이크로 섬유 번들 구조의 SEM 이미지이다.
- 도 5는 실시예 3에 의해 제조된 마이크로 섬유 번들 구조의 SEM 이미지이다.
- 도 6는 실시예 4에 의해 제조된 마이크로 섬유 번들 구조의 SEM 이미지이다.
- 도 7는 실시예 5에 의해 제조된 마이크로 섬유 번들 구조의 SEM 이미지이다.
- 도 8은 실시예 6에 의해 제조된 마이크로 섬유 번들 구조의 CLSM 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0031] 이하 첨부된 도면들을 포함한 구체에 또는 실시예를 통해 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 구체에 또는 실시예는 본 발명을 상세히 설명하기 위한 하나의 참조일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 여러 형태로 구현될 수 있다.
- [0032] 또한 달리 정의되지 않는 한, 모든 기술적 용어 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 당업자 중 하나에 의해 일반적으로 이해되는 의미와 동일한 의미를 갖는다. 본 발명에서 설명에 사용되는 용어는 단지 특정 구체예를 효과적으로 기술하기 위함이고 본 발명을 제한하는 것으로 의도되지 않는다.
- [0033] 또한 명세서 및 첨부된 특허 청구범위에서 사용되는 단수 형태는 문맥에서 특별한 지시가 없는 한 복수 형태도 포함하는 것으로 의도할 수 있다.
- [0034] 또한 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0035] 전기수력학적 제팅 방법은 기존의 전기방사 방식과는 대조적으로 마이크로 단위의 섬유를 제팅하기 위한 방법으로, 상기 방법을 통하여 약물 전달체, 기능성 섬유 및 고분자 3D 구조체까지 제조할 수 있다. 이러한 전기수력학적 제팅의 경우 연속적이면서 위핑이 없이 일정하게 제팅이 유지 되어야하지만, 고분자의 종류 및 상기 고분자를 용해하는 용매의 종류에 따라 변화하는 비유전율 등의 변수로 인하여 일정한 제팅이 불가능 할 수 있다. 이러한 전기수력학적 제팅의 문제점을 해결하고, 안정적으로 마이크로 고분자 섬유 번들을 제조하기 위하여 본 발명가는 새로운 전기수력학적 제팅 방식을 개발하였다.
- [0036] 본 발명은 노즐이 접지된 상태에서, 제 1 컬렉터에 전압을 인가하여 전기수력학적 제팅 방식으로 고분자 용액을 방사하여 섬유를 제조하는 단계; 상기 섬유를 제 2 컬렉터로 이송하는 단계; 및 상기 섬유를 섬유번들로 제조하는 단계; 를 포함하는 역전압 전기수력학적 제팅 방법을 제공한다.

- [0037] 상기 제팅 방식은 기존의 방식과는 이질적인 제팅 방법으로서, 노즐에 전하를 부여하고 기관에 접지하여 발생되는 전위차를 이용하여 제팅하는 기존의 전기수력학적 제팅 방식과는 다르다.
- [0038] 상기 역전압 전기수력학적 제팅 방법은 기존의 전기수력학적 제팅과는 다르게 노즐에 접지하고 기관에 전하를 투입하는 새로운 발상의 제팅 방식이다.
- [0039] 전기수력학적 제팅은 고분자 용액에 전하를 투입하여 제팅 하는 방식으로서, 비유전율이 상대적으로 높은 용매 및 고분자 용액을 사용할 시에 불안정한 제팅 상태로 인하여 위핑 및 절사가 발생하는 문제점이 발생하지만, 본 발명의 역전압 전기수력학적 제팅 방식은 노즐에 접지를 하고 기관에 전하를 부여하여 고분자 중류 및 용매의 종류에 관계없이 현저하게 안정적이고 연속적으로 제팅이 되는 현저한 효과를 확인할 수 있다.
- [0040] 상기 제팅 방식을 이용하여 본 발명은 미세 섬유 번들을 성공적으로 제조하였다. 노즐에 접지하고 상기 제 1 컬렉터에 양전하 또는 음전하를 투입하여 노즐에서 제 1 컬렉터로 미세 단일 섬유를 받는다.
- [0041] 상기 제 1컬렉터의 형태는 원통형 일 수 있으며, 컨베이어 벨트(Conveyor belt) 형태일 수도 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0042] 상기 제 1 컬렉터의 기관은 물리를 통하여 도전성 기관이 회전하고, 상기 제 1 컬렉터 도전성 기관위에 존재하는 단일 섬유를 제 2 컬렉터로 이송한다.
- [0043] 상기 제 2컬렉터의 형태는 원통형 일 수 있으며, 컨베이어 벨트(Conveyor belt) 형태일 수도 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0044] 상기 제 2 컬렉터는 양 전하 또는 음 전하가 주입되지 않으며, 제 1 컬렉터와 동일한 방향으로 회전하며 상기 제 1 컬렉터에서 이송된 상기 단일 섬유를 번들형태로 제조한다.
- [0045] 상기 섬유는 제 1 컬렉터에서 상기 제 2 컬렉터로 이송되면서 섬유 내의 용매가 휘발되어, 상기 제 2컬렉터에서 섬유 번들로 감길 때 섬유와 섬유 사이가 붙지 않는 장점이 존재한다.
- [0046] 또한 제 1 컬렉터와 제 2 컬렉터 사이의 거리를 조절하여 상기 섬유들을 연신하여 섬유의 지름을 제어 할 수 있다.
- [0047] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 노즐은 X축 및 Y축으로 이동이 가능하며 노즐을 2개 이상 고정할 수 있는 멀티 어댑터에 고정될 수 있다.
- [0048] 상기 노즐은 멀티 어댑터에 고정되어 역전압 전기수력학적 제팅을 할 수 있다. 상기 멀티 어댑터는 노즐을 2개 이상을 고정할 수 있으며, 이를 통하여 멀티 제팅이 가능하다. 또한, 상기 멀티 어댑터는 X 축, Y축 방향으로 자유롭게 이동하여 상기 역전압 전기수력학적 제팅시에 제팅 위치를 지정할 수 있다.
- [0049] 또한, 상기 장치를 통하여 섬유뿐만 아니라 패터닝 (patterning) 및 3D 구조체(3D structure) 등 과 같은 구조체 등도 제조 할 수 있다.
- [0050] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 제 1 컬렉터는 철, 구리 및 알루미늄 중에서 선택되는 도전성 기관을 포함할 수 있다.
- [0051] 제 1 컬렉터는 회전하는 원통형 또는 컨베이어 벨트 형태일 수 있으며, 상기 제 1 컬렉터의 면은 전도성 물질로 이루어질 수 있다.
- [0052] 상기 역전압 전기수력학적 제팅은 노즐에는 접지하고, 제 1 컬렉터에 전하를 부여하여 제팅 하는 방식으로 제 1 컬렉터에 전하를 부여하기 위하여 구리, 철 및 알루미늄이 사용될 수 있으나 전도성이 있는 물질이라면 크게 제한되지는 않는다.
- [0053] 또한, 본 발명에 사용되는 고분자의 종류에 대하여는 크게 제한받지 않으며, 특히 극성 또는 전도성 고분자 등 전하가 축적되기 힘든 고분자도 제팅이 가능하다.
- [0054] 상기 고분자 종류에 관하여 더욱 구체적으로는, 폴리우레탄(Polyurethane), 셀룰로오스(Cellulose), 폴리아크릴로나이트릴(PAN, Polyacrylonitrile), 폴리비닐아세테이트(PVAc, Poly(vinyl acetate)), 폴리비닐피롤리돈(PVP, Polyvinylpyrrolidone), 폴리비닐알코올(PVA, Polyvinyl alcohol), 폴리에틸렌옥사이드(PEO, Polyethylene oxide), 폴리폴리아크릴릭엑시드(PAA, Polyacrylic acid), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA, Polymethylmethacrylate), 폴리퍼퓨릴알콜(PPFA, Polyfurfuryl alcohol), 폴리스티렌(PS, Polystyrene), 폴리

아닐린(PANI, Polyaniline), 폴리비닐클로라이드(PVC, Polyvinylchloride), 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF, Poly(vinylidene fluoride)), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET, Polyethylene terephthalate), 폴리프로필렌(PP, Polypropylene) 폴리에틸렌(PE, Polyethylene), 폴리이미드(Polyimide), 폴리락틱-co-글리콜릭 산(Poly lactic-co-glycolic acid), 및 폴리-3-하이드로부틸릭 산(poly[(R)-3-hydrobutyric acid]) 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 포함될 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0055] 상기 고분자를 기존의 전기수력학적 제팅 방법을 사용하게 되면, 심한 위핑 및 절사가 이루어질 수 있으며, 연속적이면서 안정적으로 미세 섬유를 제조하기에 어려움이 있을 수 있다.
- [0056] 이에 반해 상기 역전압 전기수력학적 제팅을 이용하게 되면, 상기 고분자들을 용해시킨 고분자 용액을 제팅시에 위핑 및 절사가 없으며, 안정적이며 연속적으로 미세 섬유를 제조할 수 있다.
- [0057] 또한, 본 발명에서 사용되는 고분자 용매는 크게 제한되지 않으며, 비유전율이 높은 용매를 사용하여도 제팅이 안정적이며 연속적으로 이루어질 수 있다.
- [0058] 상기 역전압 전기수력학적 제팅은 노즐에 접지를 하고 기판에 전하를 주입함으로써 노즐에서 제팅되는 고분자 용액에 전하가 주입되지 않아 제팅시 비유전율이 높은 용매를 사용하여도 제팅이 불안하지 않으며, 기판에 전하가 주입됨으로써 상기 노즐과 상기 기판사이의 전위차로 인하여 연속적이고 안정적으로 제팅을 구사할 수 있다.
- [0059] 이는 역전압 전기수력학적 제팅을 시도함으로써 발생하는 현저한 효과이며, 이를 통해 마이크로 구(micro spear), 마이크로 실린더(micro cylinder), 마이크로 섬유 번들(micro fiber bundle), 패터닝(patterning) 및 3D 구조체(3D structure) 등을 성공적으로 제조할 수 있게 된다.
- [0060] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 폴리우레탄계 공중합체는 아자이드기(Azide group)가 도입된 열가소성 폴리우레탄(Azido-TPU)을 포함하는 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0061] 상기 아자이드기는 Azide-alkyne click reaction 등의 화학 반응을 통하여 다양한 관능기의 도입 및 화학 물질의 결합이 가능하다. 이러한 아자이드 기가 포함된 열가소성 폴리우레탄을 제조하여 여러 가지 관능기로 표면을 개질할 수 있는 고기능성 고분자를 제조할 수 있다. 상기 Azido-TPU의 경우에는 기존의 전기수력학적 제팅 하기가 쉽지 않은 단점이 존재한다.
- [0062] 반면에 본 발명의 역전압 전기수력학적 제팅 방법으로는 상기 Azido-TPU를 제팅 함에 있어서 위핑이 전혀 없으며, 절사 또한 발생하지 않아 안정적이며 연속적으로 마이크로 섬유를 구현할 수 있는 장점이 있다.
- [0063] 이는 현저한 효과로써 이를 통하여 Azide-alkyne click reaction을 통한 고기능성 마이크로 구조체를 쉽게 제조할 수 있으며, 더욱 복잡한 구조체 또한 안정적으로 제조할 수 있는 장점이 존재한다.
- [0064] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 노즐은 2 이상을 포함할 수 있다.
- [0065] 상기 역전압 전기수력학적 제팅은 노즐을 두 개 이상 구현하여 여러 가지 구조의 마이크로 섬유를 제조할 수 있다.
- [0066] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 노즐은 2 상형(Bi-phase)을 포함 할 수 있다. 상기 2상형 구조체는 구조체를 형성하는 단일 섬유 내에 서로 다른 두 가지 고분자를 포함할 수 있으며, 이를 통하여 야누스 파티클(Janus particle), 야누스 실린더(Janus cylinder) 및 야누스 패터닝(Janus patterning) 등과 같은 야누스 구조체를 제조할 수 있게 된다. 상기 야누스 구조체는 3 페이즈(Tri-phase) 또는 4 페이즈(tetra-phase) 이상 구현이 가능하며, 상기 개수는 제한되지 않는다.
- [0067] 상기 야누스 구조체를 제조하기 위해서는 전기수력학적 제팅 도중 위핑과 인가 전압에 의한 갭간의 반발력이 발생하면 안되는 특징이 있는데 본 발명의 역전압 전기수력학적 제팅을 사용하면 야누스 구조체를 안정적이면서 연속적으로 제공할 수는 특징이 있다.
- [0068] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 노즐은 코어-셸(core-shell) 인 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0069] 상기 코어-셸의 구조는 셸과 코어가 서로 다른 고분자로 구성할 수 있으며, 이를 통하여 약물전달체 및 센서 등의 복잡하면서 기능성 있는 구조체를 제조할 수 있다. 상기 코어-셸의 경우에는 전기수력학적 제팅을 사용함에 있어서, 위핑 및 절사 없는 안정성이 우선되는데, 이는 서로 다른 고분자를 사용함에 이를 용해하는 용매또한 달라질 수 있으며, 이에 따라 전기수력학적 제팅시에 심한 위핑 및 절사가 이루어 질 수 있다.
- [0070] 이에 반해 상기 역전압 전기수력학적 제팅을 사용함으로써 제팅 시에 위핑 및 절사가 이루어지지 않으며, 상당

히 안정적으로 코어-셸 구조의 구조체를 제공 할 수 있는 장점이 존재한다.

- [0071] 또한 본 발명은 고분자 용액을 수용할 수 있는 실린지, 상기 실린지와 연결되어 고분자 용액의 유입량을 일정한 속도로 조절하는 펌프, 상기 실린지 하단에 연결된 고분자 용액이 제팅 되는 노즐을 포함한 제팅 장치(200), 상기 제 1차 컬렉터(200)에서 제팅 되는 고분자 용액을 섬유화 시켜주면서 동시에 운송하는 제 1차 컬렉터(400), 상기 제 1차 컬렉터에서 이송된 섬유를 번들 형태로 감아주는 제 2차 컬렉터(500) 및 전압인가장치(100)에서 발생하는 전하를 상기 노즐 및 제 1차 컬렉터에 연결하기 위한 연결도선(300)으로 구성된 전기수력학적 섬유번들 제조 장치를 제공할 수 있다.
- [0072] 본 발명의 역전압 전기수력학적 제팅을 수행하여 섬유 번들을 제조하기 위하여 상기 전기수력학적 섬유번들 제조 장치를 제공한다.
- [0073] 구체적으로 도 1에서, 분자 용액을 수용할 수 있는 실린지, 상기 실린지와 연결되어 고분자 용액의 유입량을 일정한 속도로 조절하는 펌프, 상기 실린지 하단에 연결된 고분자 용액이 제팅 되는 노즐을 포함한 제팅 장치(200)는 통상적으로 전기수력학적 제팅에 사용되는 장치이지만, 상기 제팅 장치의 노즐에는 접지선이 연결되어 있어 상기 노즐에서 제팅 되는 고분자용액은 전하 값이 0이다.
- [0074] 상기 전압인가장치(100)에서는 상기 전압이 0.1 kV에서 30 kV가 제공될 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다. 또한 상기 제공되는 전압에 대한 전하는 양 전하 일수도 있으며, 음전하일수 있으나 전위차만 줄 수 있다면 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 전압인가장치에서 제공되는 전압은 연결도선을 통해서 제 1 컬렉터(400)으로 흐르게 되며, 상기 제 1 컬렉터(400)에 전하가 걸리게 된다. 상기 제 1 컬렉터(400)는 컨테이너 벨트 방식으로 기판이 회전하여, 상기 제팅 장치에서 제팅된 미세 섬유는 제 1 컬렉터(400)을 통해 제 2 컬렉터(500)으로 이송된다. 상기 제 1 컬렉터(400)과 제 2 컬렉터(500)은 도 1에서 보듯이 동일 방향으로 회전하며, 상황에 따라 역방향으로 회전이 가능하다. 상기 제 2 컬렉터(500)은 전하를 주입하지 않아 전하가 0이며, 상기 섬유를 받아 회전하여 상기 섬유를 번들 형태로 제공한다.
- [0075] 상기 제 1컬렉터(400)에서 이송된 섬유는 이송과정에서 건조되어 제 2 컬렉터에(500)에서 섬유 번들 형태로 제공되었을 때 고분자 섬유에 포함된 용매가 휘발함으로써 서로 엉겨 붙지 않는 장점이 존재한다.
- [0076] 본 발명은 X 이동축이 삽입되기 위한 X축 고정홀(20) 및 Y 이동축이 삽입되기 위한 Y축 고정홀(30)이 형성된 몸체부(10)를 포함하는 어댑터로서,
- [0077] 상기 몸체부(10)는,
- [0078] 고분자 용액 주입구(50); 및
- [0079] 상기 고분자 용액 주입구(50)와 연통되어 고분자를 토출하는 노즐을 포함하는 노즐 고정부(40)를 포함하는 멀티어댑터 장치를 제공한다.
- [0080] 도 2는 몸체부(10), X축 고정홀(20), Y축 고정홀(30), 노즐고정부(40) 및 고분자 용액 주입구(50)으로 구성되어 있는 멀티어댑터를 도시한 것이다.
- [0081] 상기 몸체부(10)는 상기 X축 고정홀(20) 및 상기 Y축 고정홀(30)에 일측 또는 타측의 방향으로 이동이 가능한 이동축을 삽입 및 고정할 수 있으며, 상기 이동축들이 일측 또는 타측으로 이동함에 따라, 상기 멀티 어댑터가 X, Y축으로 이동이 가능하다.
- [0082] 상기 몸체부(10)에 상기 노즐 고정부(40)가 포함되어 있어서 역전압 전기수력학적 제팅시에 노즐이 흔들리지 않아 원활하게 제팅이 되는 장점이 있다.
- [0083] 또한, 상기 노즐 고정부(40)는 2개 이상의 노즐을 고정할 수 있는 공간을 포함하여 상기 2상형 및 코어-셸 구조의 제팅이 가능하다. 상기 노즐 고정부(40)에 고정된 노즐 및 노즐들은 상기 고분자 용액 주입구(50)를 통해 고분자 용액이 원활하게 주입될 수 있다.
- [0084] 상기 멀티 어댑터를 사용하여 역전압 전기수력학적 제팅을 함으로써 마이크로 섬유 다발 뿐만 아니라 패터닝 및 3D 프린팅 등과 같은 구조체 또한 제공 할 수 있다.
- [0085] 이하 실시예 및 비교예를 바탕으로 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 실시예 및 비교예는 본 발명을 더욱 상세히 설명하기 위한 하나의 예시일 뿐, 본 발명이 하기 실시예 및 비교 예에 의해 제한되는 것은 아니다.

- [0086] [실시예 1]
- [0087] 고분자 용액을 수용할 수 있는 실린지, 상기 실린지와 연결되어 고분자 용액의 유입량을 일정한 속도로 조절하는 펌프, 상기 실린지 하단에 연결된 고분자 용액이 제팅 되는 노즐, 상기 노즐에서 제팅 되는 고분자 용액을 섬유화 시켜주면서 동시에 운송하는 제 1차 컬렉터, 상기 제 1차 컬렉터에서 이송된 섬유를 번들형태로 감아주는 제 2차 컬렉터 및 상기 노즐 및 제 1차 컬렉터에 연결되는 전압인가장치로 구성된 전기수력학적 섬유번들 제조 장치를 사용하였다. 상기 실린지는 1ml norm-ject 실린지를 사용하였고, 상기 펌프는 New-era사의 Infusion 실린지 펌프를 사용하였다. 상기 노즐은 25G needle을 사용하였으며, 상기 전압인가장치는 Conver Tech사의 SHV-50R -25kV 모델을 사용하였다. 상기 제 1 컬렉터와 제 2 컬렉터에서 사용된 기관은 알루미늄 호일을 사용하였다.
- [0088] 노즐에 접지하고 기관 역할을 하는 제 1 컬렉터에 고전압을 인가하여 전기수력학적 제팅을 하였다.
- [0089] 노즐에서 제팅 되는 고분자 용액으로는 PLGA(Poly lactic-co-glycolic acid, Mw 50,000-75,000 g/mol) 용액을 사용하였다. 상기 PLGA의 용액은 테트라하이드로퓨란(THF; tetrahydrofuran)과 디메틸포름아마이드(DMF; Dimethylformamide)를 6:4로 혼합한 용매를 사용하였으며, 농도는 70w/v%로 제조하여 사용하였다. 노즐과 제 1 컬렉터와의 사이 거리를 1.5cm로 고정하였고, 3kV의 전압을 인가하였으며, 유량은 50 μ l/h으로 수행하였다.
- [0090] 상기 전기수력학적 제팅 결과를 Tescan사의 Mira3 주사전자현미경(SEM; Scanning Electron Microscope)을 통해 관찰하였고, 그 SEM 이미지를 도 3에 기재하였다.
- [0091] 도 3으로부터 상기 전기수력학적 제팅을 통하여 섬유 번들이 제조되었으며, 그 단일 섬유의 지름이 약 20 μ m 수준으로 매우 미세한 것을 확인할 수 있다.
- [0092] [실시예 2]
- [0093] 실시예 1의 전기수력학적 섬유 번들 제조 장치를 사용하였다. 실시예 1과 동일하게 노즐을 접지하였고 기관에 전압을 인가하였다.
- [0094] 노즐에서 제팅 시키는 고분자 용액으로 열가소성 폴리우레탄(TPU, Mw 100,000 g/mol)을 포함한 용액을 사용하였다. 상기 용액은 THF와 DMF를 6:4로 혼합한 용매를 사용하였으며, 농도는 20w/v%로 제조하여 사용하였다. 3kV의 전압을 인가하였으며 유량은 70 μ l/h으로 수행하였다.
- [0095] 상기 전기수력학적 제팅 결과를 주사전자현미경을 통해 관찰하였고, 그 SEM 이미지를 도 4에 기재하였다.
- [0096] 상기 도 4로부터 상기 전기수력학적 제팅을 통하여 섬유번들을 형성 되었으며, 그 단일 섬유의 지름이 약 20 μ m 수준으로 매우 미세한 것을 확인할 수 있다.
- [0097] [실시예 3]
- [0098] 실시예 1의 전기수력학적 섬유번들 제조 장치를 사용하였다. 실시예 1과 동일하게 노즐을 접지하였고 기관에 전압을 인가하였다.
- [0099] 노즐에서 제팅 시키는 고분자 용액으로 아자이드기가 도입된 열가소성 폴리우레탄(Azido-TPU, Mw 80,000 g/mol)을 포함한 용액을 사용하였다. THF와 DMF를 6:4로 혼합한 용매를 사용하였고, Azido-TPU와 열가소성 폴리우레탄(TPU)을 1:1로 혼합하여 농도 30w/v%로 제조하여 사용하였다. 3kV의 전압을 인가하였고 유량은 70 μ l/h으로 수행하였다.
- [0100] 상기 전기수력학적 제팅 결과를 주사전자현미경을 통해 관찰하였고, 그 SEM 이미지를 도 5에 기재하였다.
- [0101] 상기 도 5로부터 상기 전기수력학적 제팅을 통하여 섬유번들을 형성 되었으며, 그 단일 섬유의 지름이 약 20 μ m 수준으로 매우 미세한 것을 확인할 수 있다.
- [0102] [실시예 4]
- [0103] 실시예 1의 전기수력학적 섬유번들 제조 장치를 사용하였다. 실시예 1과 동일하게 노즐을 접지하였고 기관에 전압을 인가하였다.
- [0104] 노즐에서 제팅 시키는 고분자 용액으로 폴리-3-하이드로부틸릭 산(poly[(R)-3-hydrobutyric acid], nature origin)을 포함한 용액을 사용하였다. 상기 용액은 TFE(와 DMF를 6:4로 혼합한 용매를 사용하였으며, 농도는 10w/v%로 제조하여 사용하였다. 2.7kV의 전압을 인가하였으며 유량은 90 μ l/h으로 수행하였다.

- [0105] 상기 전기수력학적 제팅 결과를 주사전자현미경을 통해 관찰하였고, 그 SEM 이미지를 도 6에 기재하였다.
- [0106] 상기 도 6으로부터 상기 전기수력학적 제팅을 통하여 섬유변들을 형성 되었으며, 그 단일 섬유의 지름이 약 20 μm 수준으로 매우 미세한 것을 확인할 수 있다.
- [0107] [실시에 5]
- [0108] 실시예 1의 전기수력학적 섬유변들 제조 장치를 사용하였다. 실시예 1과 동일하게 노즐을 접지하였고 기판에 전압을 인가하였다.
- [0109] 노즐에서 제팅 시키는 고분자 용액으로 폴리메틸메타아크릴레이트((poly)methyl methacrylate), Mw 120,000 g/mol)을 포함한 용액을 사용하였다. 상기 용액은 THF와 DMF를 6:4로 혼합한 용매를 사용하였으며, 농도는 40w/v%로 제조하여 사용하였다. 3kV의 전압을 인가하였으며 유량은 70 $\mu\text{l}/\text{h}$ 로 수행하였다.
- [0110] 상기 전기수력학적 제팅 결과를 주사전자현미경을 통해 관찰하였고, 그 SEM 이미지를 도 7에 기재하였다.
- [0111] 상기 도 7로부터 상기 전기수력학적 제팅을 통하여 섬유변들을 형성 되었으며, 그 단일 섬유의 지름이 약 20 μm 수준으로 매우 미세한 것을 확인할 수 있다.
- [0112] [실시에 6]
- [0113] 각 2개의 실린지 및 노즐인 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 전기수력학적 3D 패터닝 장치를 사용하였다. 실시예 1과 동일하게 노즐을 접지하였고 기판에 전압을 인가하였다. 두 개의 노즐을 나란히 결합하여 사용하였다.
- [0114] 고분자 용액으로 한쪽에는 Azido-TPU를 포함한 용액을 사용하였다. THF와 DMF를 6:4로 혼합한 용매를 사용하였고, Azido-TPU와 TPU를 1:1로 혼합하여 농도 30w/v%로 제조하여 사용하였다. 다른 한쪽에는 THF와 DMF를 6:4로 혼합한 용매를 사용한 20w/v% TPU 용액을 사용하였으며, 파란색 화학 염료 Poly[(m-phenylenevinylene)-co-(2,5-dioctoxy-p-phenylenevinylene)]를 넣어주었다.
- [0115] 전기수력학적 공분사법 방식으로 2상형 구조를 패터닝 하였다. 전압은 3kV 인가하였으며, 유량은 70 μl , 인쇄거리 2cm로 수행하였다.
- [0116] 상기 전기수력학적 제팅 결과를 LEICA DMLB 공초점 레이저 현미경 (CLSM)(Confocal Laser Scanning microscopy)를 통해 관찰하였고, 그 CLSM 이미지를 도 8에 기재하였다.
- [0117] 상기 도 8로부터 상기 전기수력학적 제팅을 통하여 섬유변들을 형성 되었으며, 그 단일 섬유의 지름이 약 20 μm 수준으로 매우 미세한 것을 확인할 수 있다.
- [0118] [비교예 1]
- [0119] 상기 실시예 2에서 제 1차 컬렉터에서 접지하고 노즐에 전압을 인가하여 전기수력학적 제팅을 시도한 것을 제외하고는 동일하게 실시하였다.
- [0120] 전기수력학적 제팅중에 위핑(whipping)이 있어 고르게 일정하게 방사되지 않아 일정한 섬유 변들을 얻을 수가 없었다.
- [0121] [비교예 2]
- [0122] 상기 실시예 3에서 제 1차 컬렉터에서 접지하고 노즐에 전압을 인가하여 전기수력학적 제팅을 시도한 것을 제외하고는 동일하게 실시하였다.
- [0123] 전기수력학적 제팅중에 심한 위핑(whipping)이 있어 일정하게 방사되지 않았으며, 특히 절사가 일어나 연속적으로 섬유를 제조할 수 없었다.
- [0124] [비교예 2]
- [0125] 상기 실시예 7에서 제 1차 컬렉터에서 접지하고 노즐에 전압을 인가하여 전기수력학적 제팅을 시도한 것을 제외하고는 동일하게 실시하였다.
- [0126] 전기수력학적 제팅중에 심한 위핑(whipping)이 있어 일정하게 방사되지 않았으며, 특히 절사가 일어나 연속적으로 섬유를 제조할 수 없었다.

[0128] 이상과 같이 본 발명에서는 특정된 사항들과 한정된 실시예 및 도면에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

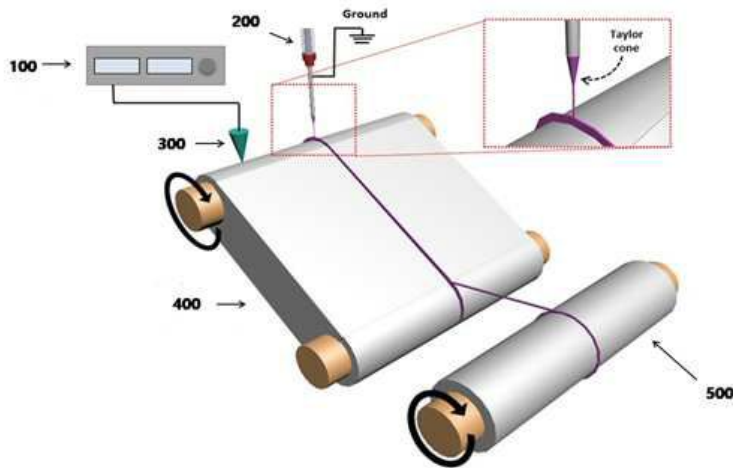
[0129] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

부호의 설명

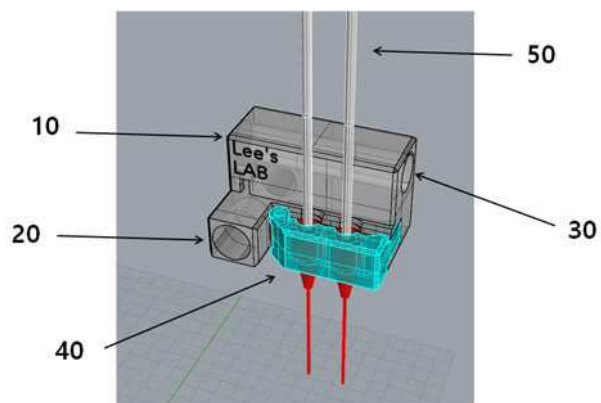
[0130] 10: 몸체부
20: X 축 고정홀
30: Y 축 고정홀
40: 노즐 고정부
50: 고분자 용액 주입구
100: 전력 공급 장치(Power supply)
200: 노즐
300: 연결도선
400: 제 1 컬렉터
500: 제 2 컬렉터

도면

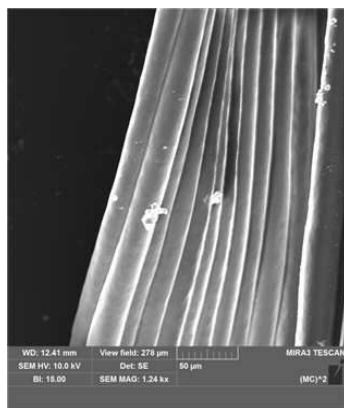
도면1



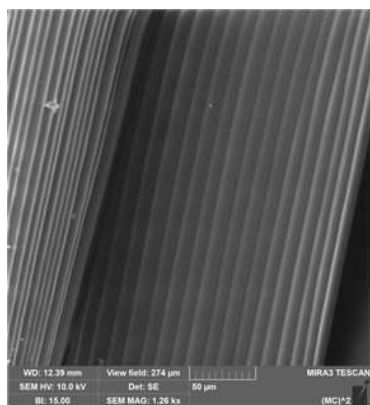
도면2



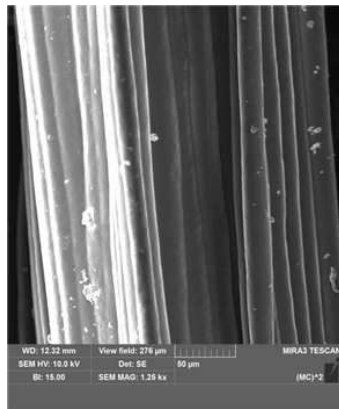
도면3



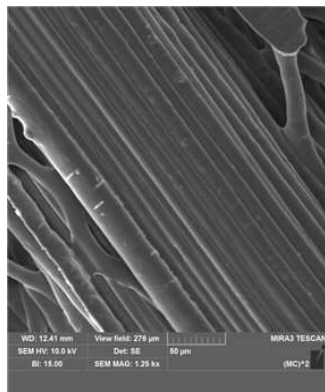
도면4



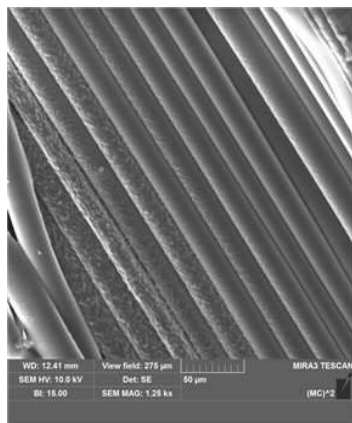
도면5



도면6



도면7



도면8

