(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0107865
(43) 공개일자 2014년09월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C04B 38/00 (2006.01) *B28B 3/20* (2006.01)
B28B 1/16 (2006.01) *B28B 1/50* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0021986
(22) 출원일자 2013년02월28일
심사청구일자 2013년02월28일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
고영학
서울 성북구 길음로13길 39, 222동 1603호 (길음동, 길음뉴타운)
문영욱
경기 안성시 공도읍 산책길 8-7,
(74) 대리인
특허법인다나

전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 **일방향성 매크로 채널을 가지는 다공성 지지체의 제조 방법 및 이에 의해 제조된 일방향성 매크로 채널을 가지는 다공성 지지체**

(57) 요 약

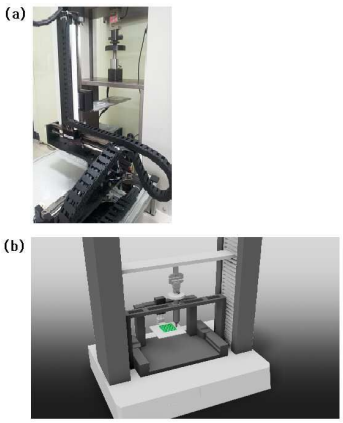
본 발명은 다공체를 이루는 전구물질, 분산제 및 동결매체를 함유하는 슬러리를 중앙에 캠핀 봉이 형성된 원통형 주형에 붇고, 동결매체의 어는점 이하에서 동결 성형 후, 압출하는 단계;

상기 압출된 하나 이상의 성형체를 적층한 후, 가압하는 단계; 및

상기 가압된 성형체의 적층물을 동결 건조하여 동결매체를 제거하는 단계를 포함하는 일방향성 매크로 채널을 가지는 다공성 지지체의 제조 방법에 관한 것이다.

본 발명에 따른 제조 방법에 의해 제조된 일방향성 매크로 채널을 가지는 다공성 지지체는 내부 연결 기공이 뛰어나고, 이중 기공구조를 가지며, 동결매체의 재용융 현상을 이용하여 기공크기의 제어가 가능하다. 또한, 3D 로봇을 이용하여 간접적으로 몰드를 사용하여 복잡한 구조를 만드는 기존의 방법 대신 직접적으로 복잡한 구조를 제조할 수 있다.

대 표 도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2012003128
부처명	보건과학대학학사지원부
연구사업명	(이공)일반연구자-기본(추가지원)
연구과제명	지속적 성장인자 방출이 가능한 고기능성 3차원 생체세라믹 스캐폴드 개발
기 여 율	1/1
주관기관	고려대학교 산학협력단
연구기간	2012.05.01 ~ 2013.04.30

특허청구의 범위

청구항 1

다공체를 이루는 전구물질, 분산제 및 동결매체를 함유하는 슬러리를 중앙에 캠핀 봉이 형성된 원통형 주형에 붓고, 동결매체의 어는점 이하에서 동결 성형 후, 압출하는 단계;

상기 단계에서 압출된 하나 이상의 성형체를 적층한 후, 가압하는 단계; 및

상기 단계에서 가압된 성형체의 적층물을 동결 건조하여 동결매체를 제거하는 단계를 포함하는 일방향성 매크로 채널을 가지는 다공성 지지체의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

다공체를 이루는 전구물질은 세라믹 분말인 일방향성 매크로 채널을 가지는 다공성 지지체의 제조 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

분산제는 올리고머 폴리에스터인 다공성 튜브형 지지체의 제조 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

동결매체는 캠핀, 캠포 또는 나프탈렌인 일방향성 매크로 채널을 가지는 다공성 지지체의 제조 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

슬러리는 고분자 바인더를 추가로 포함하는 일방향성 매크로 채널을 가지는 다공성 지지체의 제조 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

동결 성형은 -20 내지 40℃에서 수행하는 일방향성 매크로 채널을 가지는 다공성 지지체의 제조 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

압출된 성형체의 적층은 3D 로봇을 통해 수행하는 일방향성 매크로 채널을 가지는 다공성 지지체의 제조 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

압출된 성형체의 적층은 하나 이상의 성형체의 중앙에 형성된 캠빈 봉들이 일방향을 향하도록 적층하는 일방향성 매크로 채널을 가지는 다공성 지지체의 제조 방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

가압된 성형체의 적층물을 동결 건조하기 전에 20 내지 50℃에서 1 내지 15 시간 동안 전처리 하는 단계를 추가로 포함하는 일방향성 매크로 채널을 가지는 다공성 지지체의 제조 방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

가압된 성형체의 적층물의 동결 건조는 -196 내지 -10℃ 및 0.1 내지 20 mTorr에서 수행하는 일방향성 매크로 채널을 가지는 다공성 지지체의 제조 방법.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

동결 건조 후에 1300 내지 1600℃에서 1 내지 5 시간 동안 소결하는 단계를 추가로 포함하는 일방향성 매크로 채널을 가지는 다공성 지지체의 제조 방법.

청구항 12

제 1 항 내지 제 11항 중에서 선택된 어느 한 항에 따른 방법으로 제조되며, 평균 직경이 300 내지 1000 ㎛인 하나 이상의 채널이 일방향으로 정렬된 구조를 가지는 일방향성 매크로 채널을 가지는 다공성 지지체.

청구항 13

제 12 항에 따른 일방향성 매크로 채널을 가지는 다공성 지지체를 포함하는 다공성 필터 또는 골 충진재.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 일방향성 매크로 채널을 가지는 다공성 지지체의 제조 방법 및 이에 의해 제조된 일방향성 매크로 채널을 가지는 다공성 지지체에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 다공성 튜브 및 구멍이 있는 섬유는 연료전지, 압전소자, 생물반응기, 고온용 액체/기체 필터 및 인공뼈 등으로 널리 쓰이는 중요한 분야 중 하나이다. 상대적으로 치밀한 세라믹 벽을 가지는 이러한 물질의 제조는 압출법, 딥 코팅, 주입성형 그리고 전기영동증차법 등의 일반적인 방법이 사용되었다. 따라서, 최근 들어 액체 및 가스의 교환이 원활한 다공성 벽을 가지는 물질을 만드는 새로운 방법에 관한 연구에 많은 관심이 집중되고 있다.

[0003] 이러한 다공성 세라믹 벽을 가지는 물질의 제조 방법으로, 녹는 물질을 포함한 세라믹 페이스트 압출법(extrusion of a ceramic paste containing fugitives), 유기물로 기공구조를 가지게 하는 원심 주조법

(centrifugal molding using organic pore-forming agents), 상변환 소성법(phase inversion/sintering process) 및 동결 성형(freeze casting) 등이 사용되고 있으나, 근본적으로 이러한 물질의 기능은 그 물질의 다공성 구조, 즉 다공성, 기공 크기, 기공간의 연결도, 기공의 모양 등에 많은 영향을 받기 때문에 기공구조를 손쉽게 조절하는 새로운 기술의 요구가 촉진되고 있다.

[0004] 현재, 다공성 세라믹 벽을 지니는 다공성 튜브형 지지체를 만드는 가장 효과적인 방법은 세라믹 페이스트 압출법으로, 상기 방법에서는 페이스트 안에 흑연, 폴리머 등 포어 포밍 에이전트를 첨가하여 압출하는 과정으로 지지체를 제작한다[비특허문헌 1,2]. 상기 방법은 특수 제작된 장비(튜브형 압출 다이 등)를 별도로 제작하는 번거로움과 별도 제작에 따른 비경제적인 면이 있으며, 중앙이 비어있는 구조로 압출이 되기 때문에 압출되는 동안 지지체가 휘어지는 등의 변형 및 파괴의 위험이 있다. 또한, 중앙에 흑연, 폴리머 등을 채워 넣는 경우에도 번아웃 과정에서 전체 구조가 무너질 수 있는 위험을 가지고 있다.

[0005] 또한, 복잡한 형상의 다공성 지지체(예를 들어, 일방향성 매크로 채널을 가지는 다공성 지지체)를 제작하기 위하여 간접법을 이용한 주조기술을 사용한다. 그러나, 상기 간접법을 이용하면, 몰드를 따로 제작하는 번거로움과 그 몰드를 제거하는데 세라믹이 변형 및 파괴되는 위험에 노출될 우려가 있다. 이러한 방법의 가장 큰 문제점의 하나는 손쉽게 구조를 바꾸지 못하는 점에 있다.

[0006] 따라서, 이러한 단점을 극복하기 위한 복잡한 형상의 다공성 지지체를 제조할 수 있는 신기술 개발이 필요한 실정이다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0007] (비특허문헌 0001) 1. C. Kaya, S. Blackburn/ Journal of the European Ceramic Society 24(2004) 3663-3670

(비특허문헌 0002) 2. T. Isobe et al. / Journal of the European Ceramic Society 26(2006) 957-960

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 이에, 본 발명자들은 공압출법과 3D 로봇을 접목하여 압출법의 장점을 가지고, 복합한 구조를 로봇을 통해 직접적으로 제조하여, 복잡한 기공구조를 가지는 다공성 지지체를 제조하는 기술을 개발함으로써 본 발명을 완성하게 되었다.

[0009] 따라서, 본 발명은 다공체를 이루는 전구물질(예를 들어, 세라믹 분말)을 함유하는 슬러리를 압출하여, 로봇을 통해 사용자가 원하는 구조를 자유롭게 제조할 수 있는 방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

[0010] 또한, 본 발명은 상기 방법에 의해 제조된 일방향성 매크로 채널을 가지는 다공성 지지체를 제공하는데 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기 과제를 해결하기 위한 수단으로, 본 발명은

[0012] 다공체를 이루는 전구물질, 분산제 및 동결매체를 함유하는 슬러리를 중앙에 캠핀 봉이 형성된 원통형 주형에 붓고, 동결매체의 어는점 이하에서 동결 성형 후, 압출하는 단계;

[0013] 상기 단계에서 압출된 하나 이상의 성형체를 적층한 후, 가압하는 단계; 및

[0014] 상기 단계에서 가압된 성형체의 적층물을 동결 건조하여 동결매체를 제거하는 단계를 포함하는 일방향성 매크로 채널을 가지는 다공성 지지체의 제조 방법을 제공한다.

[0015] 또한, 상기 과제를 해결하기 위한 다른 수단으로, 본 발명은 복잡한 구조를 사용자 임의로 제어 가능한 일방향성 매크로 채널을 가지는 다공성 지지체를 제공한다.

[0016] 또한, 상기 과제를 해결하기 위한 다른 수단으로, 본 발명은 상기 일방향성 매크로 채널을 가지는 다공성 지지체를 포함하는 다공성 필터 또는 골대체제를 제공한다.

발명의 효과

[0017] 본 발명은 공압출법과 3D 로봇을 사용하여 기공구조의 제어와 복잡한 구조의 다공성 지지체를 사용자 임의로 제조할 수 있다.

[0018] 또한, 본 발명에 따른 제조 방법에 의해 제조된 일방향성 매크로 채널을 가지는 다공성 지지체는 내부 연결 기공이 뛰어나고, 이중 기공구조를 가지며, 동결매체의 재용융 현상을 이용하여 기공크기의 제어가 가능하다.

[0019] 또한, 3D 로봇을 이용하여 간접적으로 몰드를 사용하여 복잡한 구조를 만드는 기존의 방법대신 직접적으로 복잡한 구조를 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0020] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 매크로 채널을 가지는 다공성 지지체의 제조 방법에 사용되는 공압출 시스템과 3D 로봇을 나타내는 사진(a) 및 모식도(b)이다.

도 2는 본 발명의 일례에 의해 제조된 매크로 채널을 가지는 다공성 지지체의 실제 사진 및 현미경 사진이다.

도 3 및 도 4는 실시예 1 내지 3에 의해 제조된 매크로 채널을 가지는 다공성 지지체의 단면 구조(도 3) 또는 내면 구조(도 4)를 보여주는 주사 현미경(Scanning electron microscopy, SEM) 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 본 발명은 다공체를 이루는 전구물질, 분산제 및 동결매체를 함유하는 슬러리를 중앙에 캠핀 봉이 형성된 원통형 주형에 붓고, 동결매체의 어는점 이하에서 동결 성형 후, 압출하는 단계;

[0022] 상기 단계에서 압출된 하나 이상의 성형체를 적층한 후, 가압하는 단계; 및

[0023] 상기 단계에서 가압된 성형체의 적층물을 동결 건조하여 동결매체를 제거하는 단계를 포함하는 일방향성 매크로 채널을 가지는 다공성 지지체의 제조 방법에 관한 것이다.

[0024] 상기 매크로 채널을 가지는 다공성 지지체의 제조방법을 구체적으로 설명하면 하기와 같다.

[0025] 먼저, 제 1 단계는, 다공체를 이루는 전구물질, 분산제 및 동결매체를 함유하는 슬러리를 중앙에 캠핀 봉이 형성된 원통형 주형에 붓고, 동결매체의 어는점 이하에서 동결 성형 후, 압출하는 단계로서, 이때, 슬러리는 동결매체에 다공체를 이루는 전구물질을 분산시켜서 제조할 수 있다.

[0026] 슬러리에 포함되는 다공체를 이루는 전구물질은 다공체를 제조할 수 있는 물질이라면 특별히 제한되지 않으며, 구체적으로는 세라믹 분말 등을 사용할 수 있다.

[0027] 상기 세라믹 분말의 종류는 특별히 제한되지 않으며, 수산화인회석(Hydroxy Apatite; HA), 불소 함유 수산화인회석(Fluoridated Hydroxy Apatite, FHA), 삼인산칼슘(tricalciumphosphate, TCP) 등의 인산 칼슘계 화합물(Calcium Phosphates), BCP(biphasic calcium phosphate), 알루미나(alumina), 지르코니아(zirconina), 실리카(silica) 및 바이오글래스로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 사용할 수 있다.

[0028] 상기 세라믹 분말의 입자 평균 크기는 특별히 제한되지 않으며, 0.3 내지 45 ㎛, 구체적으로 0.5 내지 40 ㎛, 보다 구체적으로 1 내지 30 ㎛일 수 있다. 상기 범위에서 동결매체에의 분산이 용이하다.

[0029] 슬러리에 포함되는 동결매체는 본 발명에서 동결성형을 위한 동결매체 역할 뿐만 아니라 바인더의 역할도 함께 수행 할 수 있다. 이러한, 동결매체의 종류는 특별히 제한되지 않으며, 캠핀(camphene), 캠포(campho) 또는 나

프탈렌(naphthalene) 등을 사용할 수 있으며, 구체적으로 캠핀을 사용할 수 있다.

[0030] 상기 동결매체의 함량은 특별히 제한되지 않으며, 다공체를 이루는 전구물질 100 중량부에 대하여 80 내지 500 중량부, 구체적으로 100 내지 400 중량부, 보다 구체적으로 120 내지 300 중량부로 포함될 수 있다. 상기 동결매체의 함량 범위에서 압출 성형에 적합한 점도를 가지는 슬러리를 제조할 수 있으며, 상기 함량이 80 중량부 미만이면, 다공성 지지체의 강도가 너무 약해 쉽게 부서질 우려가 있고, 500 중량부를 초과하면, 압출 성형에 적합한 점도를 갖는 슬러리의 제조에 어려움이 있다.

[0031] 본 발명에 따른 슬러리는 상기 동결매체와 다공체를 이루는 전구물질을 균일하게 혼합시키기 위하여 분산제를 포함한다. 상기 분산제의 종류는 균일한 슬러리가 형성될 수 있는 한 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어, 올리고머 폴리에스터(oligomeric polyester)를 사용할 수 있다.

[0032] 상기 분산제의 함량은 특별히 제한되지 않으며, 다공체를 이루는 전구물질 100 중량부에 대하여 0.5 내지 20 중량부, 구체적으로 1 내지 15 중량부, 보다 구체적으로 1.5 내지 12 중량부로 포함될 수 있다. 상기 분산제의 함량 범위에서 균일한 슬러리를 제조할 수 있으며, 함량이 0.5 중량부 미만이면, 전구물질 입자들이 서로 응집하여 균일한 조성을 갖는 슬러리를 제조하기 어렵고, 20 중량부를 초과하면, 강도가 저하될 우려가 있다.

[0033] 본 발명에서 슬러리는 액상으로 제조되므로, 다공체를 이루는 전구물질의 분산은 동결매체의 녹는점 이상의 온도에서 수행된다. 여기서 상기 전구물질을 분산 및 균일하게 혼합하는 방법은 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어, 온도 조절이 용이한 핫플레이트를 사용하여 혼합하는 방법, 혼합물의 내부에 볼 밀링 장치가 설계된 오븐을 이용하여 혼합하는 방법을 사용할 수 있다. 본 발명에서는 양산(mass production)을 위해 후자의 방법이 사용될 수 있다.

[0034] 본 발명에 따른 슬러리에서 동결매체는 바인더의 역할을 수행하지만, 후술하는 과정에서 동결매체, 예를 들어, 캠핀이 제거되므로, 상기 동결매체가 제거된 후에 다공체를 이루는 전구물질이 형상 유지를 더 잘할 수 있도록 상기 슬러리는 고분자 바인더를 추가로 포함할 수 있다. 상기 고분자 바인더의 종류는 기공구조의 형상을 잘 재현할 수 있다면 특별히 제한되지 않으며, 구체적으로, 폴리비닐알콜, 폴리에틸렌글리콜, 폴리비닐 부티랄, 젤라틴 및 키토산 등 물에 녹는 수용성 고분자 및 폴리에틸렌옥사이드로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 사용할 수 있다.

[0035] 상기 고분자 바인더의 함량은 특별히 제한되지 않으며, 다공체를 이루는 전구물질 100 중량부에 대하여 0.5 내지 20 중량부, 구체적으로 1 내지 15 중량부, 보다 구체적으로 1.5 내지 12 중량부로 포함될 수 있다. 상기 고분자 바인더의 함량이 0.5 중량부 미만이면, 압출된 성형체의 강도가 떨어지는 문제가 있고, 20 중량부를 초과하면, 소결 시 균열이 발생할 우려가 있다

[0036] 본 발명에 따른 슬러리는 액체 상태의 균질한 슬러리로 존재하는데, 이는 압출 성형을 위한 슬러리를 제조하기 위한 바람직한 점도를 갖는 슬러리로서, 상기 슬러리의 점도는 60℃에서 0.1 내지 10 Pa·s, 구체적으로 0.5 내지 8 Pa·s, 보다 구체적으로 1 내지 5 Pa·s일 수 있다.

[0037] 본 발명에서는 상기 제조된 슬러리를 중앙에 캠핀 봉이 형성된 원통형의 주형에 붓고, 동결매체의 어는점 이하에서 동결 성형 후, 압출 하여 기공을 정렬한다.

[0038] 캠핀 봉은 튜브형의 지지체, 구체적으로 후술할 동결매체의 제거시 내부에 채널이 형성되는 지지체를 제조하기 위해 사용되는 것으로, 상기 캠핀은 공압출을 위한 바인더(캠핀 봉)로 사용되는 동시에 서로 다른 기공구조를 가지게 하는 매체(동결매체)로 사용되기 때문에, 다른 튜브형 지지체를 만드는 기술과 비교했을 때 특수 제작된 장비를 요구하지 않으며, 또한 바인더를 날리는 열처리가 필요 없어 변형과 파괴에 위험이 없다.

[0039] 즉, 상기 단계에서는 튜브 형태의 다공성 지지체, 구체적으로 내부에 채널이 형성되는 다공성 지지체를 제작하기 위해 순수한 캠핀을 중앙에 봉으로 사용하며, 외벽은 다공체를 이루는 전구물질 및 동결매체(캠핀 등을 사용할 수 있음)의 슬러리로 이루어져, 압출 후 캠핀을 제거했을 시, 중앙엔 캠핀 봉에 의한 채널이 형성되고, 외벽엔 다공성 기공이 형성된 다공성 지지체가 형성된다.

[0040] 이러한 캠핀 봉의 평균 직경(지름)은 특별히 제한되지 않으며, 후술할 압출 후의 캠핀 봉의 평균 직경(지름)이 500 내지 1000 ㎛, 구체적으로 600 내지 900 ㎛, 보다 구체적으로 700 내지 800 ㎛일 수 있다. 상기 범위 내에서 물성이 우수한 다공성 지지체를 제조할 수 있다.

[0041] 본 발명에서 동결성형은 동결매체의 녹는점 이하, 즉 -20 내지 40℃, 구체적으로 -10 내지 20℃, 보다 구체적으로 0 내지 10℃에서 수행할 수 있으며, 압출 전 슬러리를 -20 내지 40℃로 유지하여 슬러리가 안정된 상태를 유

지하도록 할 수 있다. 또한, 압출 시 압출 속도는 0.5 내지 10 ㎜/min, 구체적으로 0.8 내지 8 ㎜/min, 보다 구체적으로 1 내지 5 ㎜/min의 범위 내로 제어하여 압출된 성형체가 안정된 상태로 제조하도록 할 수 있다.

[0042] 제 2 단계는 압출된 하나 이상의 성형체를 적층한 후, 가압하는 단계로, 상기 압출된 성형체의 적층은 3D 로봇을 통해 수행할 수 있다.

[0043] 구체적으로, 전 단계에서 압출된 성형체는 3D 로봇을 사용하여 사용자가 원하는 구조로 프로그램하여, 적층할 수 있다. 이에 의해, 복잡한 구조의 성형체 적층물을 용이하게 제조할 수 있다.

[0044] 성형체의 적층 시 로봇의 속도는 압출 속도에 따라 제어될 수 있다. 특히, 본 발명에서 적층은 성형체의 중앙에 형성된 캠빈 봉들이 평행한 구조를 형성하도록 적층될 수 있다. 즉, 적층된 성형체의 캠빈 봉들은 일방향으로 정렬된 구조를 가지며, 상기 캠빈 봉을 제거했을 시 일방향으로 정렬된 채널을 형성하게 된다. 또한, 성형체의 적층 시, 몰드를 사용하여 적층물 구조의 변형을 최소화할 수 있다.

[0045] 이러한 3D 로봇의 사진 및 모식도가 도 1에 개시되어 있다. 상기 도 1에 나타난 바와 같이, 3D 로봇은 성형체를 압출하는 공압출 시스템(공압출기)와 연결 설치되어, 공압출 시스템에서 압출된 성형체를 일방향으로 정렬 및 적층할 수 있다. 구체적으로 압출된 성형체를 수회 지그재그로 정렬할 수 있으며, 또한, 수회 적층할 수 있다.

[0046] 상기 성형체를 적층한 후, 적층물을 가압하는 과정을 수행하는데, 이 때, 가압은 적층물의 구조가 완전히 변형되지 않는 범위에서 이루어질 수 있다. 상기 가압을 통해 성형체, 즉 성형의 외벽을 이루는 다공체를 이루는 전구물질 간의 접착력을 향상시킬 수 있다.

[0047] 제 3 단계는 가압된 성형체의 적층물을 동결 건조하여 동결매체를 제거하는 단계이다. 상기 단계에 의해 일방향성 매크로 채널을 가지는 다공성 지지체가 제조된다.

[0048] 본 발명에서는 적층물을 동결건조하기 전에 전처리하는 과정을 추가로 수행할 수 있다. 상기 전처리는 동결매체의 녹는점 아래에서 수행되는데, 상기 전처리를 통해 동결매체가 성장하여 기공구조는 유지하면서 기공 크기가 확대되며, 동결매체와 직접 닿는 부분과 닿지 않는 부분의 기공구조의 차이를 유도할 수 있다.

[0049] 구체적으로, 상기 전처리는 슬러리의 고화온도(녹는점) 근처인 20 내지 50℃, 구체적으로 25 내지 45℃에서 1 내지 15 시간, 구체적으로 2 내지 10 시간 동안 수행될 수 있다. 상기 전처리 온도가 20℃ 미만이면, 캠핀의 수지상 성장을 유도할 수 없으므로 기공 구조의 변화가 없으며, 50℃를 초과하면, 캠핀이 녹아버리기 때문에 다공성의 형태를 유지할 수 없는 문제가 발생한다. 이와 같이 전처리를 통해 기공크기를 제어할 수 있으며, 다공체를 이루는 전구물질 입자들을 보다 더 잘 뭉치게 하는 효과에 의해 강도가 증진된다.

[0050] 본 발명에서 동결건조는 -196 내지 -10℃, 구체적으로 -180 내지 -20℃의 온도 및 0.1 내지 20 mTorr, 구체적으로 1 내지 10 mTorr에서 수행될 수 있다. 상기 온도 및 압력에서 성형체의 적층물의 손상 없이 동결매체가 용이하게 제거될 수 있다.

[0051] 상기 동결건조에 의해 성형체 내부에 형성된 캠핀 봉 및 성형체 벽을 이루는 동결매체가 제거되어 적층물 내부에는 일방향성 매크로 채널들이 형성되며, 벽에는 다공성 기공이 형성된 이중 기공 구조를 가지는 일방향성 매크로 채널을 가지는 다공성 지지체가 제조된다.

[0052] 추가적으로, 본 발명에서는 상기 동결 매체를 제거한 후, 소결 과정을 실시함으로써 다공성 지지체 벽이 더욱 치밀화될 수 있다.

[0053] 상기 소결은 1300 내지 1600 ℃에서 1 내지 5 시간 동안 수행할 수 있다. 상기 소결 온도가 너무 낮거나 시간이 너무 짧은 경우에는, 기계적 강도가 낮아지고 고분자 바인더와 분산제가 잘 제거되지 않을 우려가 있으며, 소결 온도가 너무 높거나 시간이 너무 길면, 화학적 조성이 달라질 우려가 있다.

[0054] 본 발명은, 또한 상기 방법으로 제조된 일방향성 매크로 채널을 가지는 다공성 지지체에 관한 것이다.

[0055] 특히, 상기 다공성 튜브형 지지체는 평균 직경(지름)이 300 내지 1000 ㎛, 구체적으로 400 내지 900 ㎛, 보다 구체적으로 500 내지 800 ㎛인 채널이 일방향으로 정렬된 구조를 가지고, 지지체 벽은 다공성인 이중 기공구조

를 가지므로 골 대체재 등으로 활용될 수 있다.

[0056] 또한, 본 발명의 일방향성 매크로 채널을 가지는 다공성 지지체에서 지지체 벽에 형성된 기공의 크기(평균 입경)는 특별히 제한되지 않으며, 10 내지 300 ㎛, 구체적으로 30 내지 200 ㎛일 수 있다.

[0057] 상기 일방향성 매크로 채널을 가지는 다공성 지지체는 하기 일반식 1을 만족할 수 있다:

[0058] [일반식 1]

[0059] $5 \leq X \leq 50$

[0060] 상기 X는 만능재료시험기(OTU-05D)의 크로스헤드 스피드를 1 mm/min으로 하여 측정된 압축강도(MPa)를 나타낸다.

[0061] 본 발명은, 또한 상기 전술한 일방향성 매크로 채널을 가지는 다공성 지지체를 포함하는 제품에 관한 것이다.

[0062] 본 발명에 따른 일방향성 매크로 채널을 가지는 다공성 지지체는 이중 기공 구조 및 우수한 물성을 가지므로, 다공성 필터 또는 골 충진재 뿐만 아니라, 압전소자, 생물반응기 또는 연료전지 분야에서도 용이하게 사용될 수 있다.

[0063] 본 발명은 캠핀과 다공성을 이루는 물질을 기반으로 공압출하고, 3D 로봇을 이용하여 직접적으로 복잡한 형상의 구조물을 제조할 수 있는 다공성 지지체의 새로운 제조 방법으로, 이러한 방법으로 제조된 일방향성 매크로 채널을 가지는 다공성 지지체는 정렬된 기공구조(채널 구조)를 가지므로 기존 소재에 비해 월등히 우수한 기계적 물성(강도)을 가질 수 있다. 또한, 공압출법은 압출이 가지는 장점을 그대로 가지기 때문에 일방향성 매크로 채널을 가지는 다공성 지지체를 만드는데 있어서 길이의 한계를 받지 않으며, 대량 생산이 가능하다.

[0064] 이하, 본 발명에 따르는 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명하나, 본 발명의 범위가 하기 제시된 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.

[0065] 실시예 1: 다공성 세라믹 지지체 제조

[0066] 유통되고 있는 알루미나 분말[고순도 입자크기 0.3 ㎛, Kojundo Chem-ical Co., Ltd, Japan) 8 g과 캠핀[$C_{10}H_{16}$, Alfa Aesar/Avocado Organics, Ward Hill, MA, USA] 10 g을 다공체를 이루는 전구물질과 동결매체로 각각 사용하였다. 분산제로 올리고머 폴리에스터(Hypermer KD-4, UniQema, Everburg, Belgium) 0.25 g을 사용하여 60 ℃에서 24 시간 동안 볼밀하여 슬러리를 제조하였다. 이때, 슬러리의 점도는 60 ℃에서 약 1 Pa·s였다.

[0067] 공압출을 위한 초기 구조를 만들기 위해 10 mm 지름(평균 직경)을 가진 고체 캠핀을 중앙에 코어로 쓰일 캠핀 봉으로 준비하였다. 슬러리를 20 mm 지름을 가진 다이(중앙에 캠핀 봉을 위치시킨 후)에 부어 넣고 상온에서 30 분 정도 완전히 고형화되기를 기다렸다.

[0068] 3℃에서 동결하고(동결 성형), 압출 크기가 지름 1 mm인 구멍을 통해 만능재료시험기(OTU-05D, Oriental TM Corp., Korea)를 이용하여 상온에서 1 mm/min로 공압출하였다.

[0069] 압출된 성형체는 3D 로봇을 사용하여 성형체를 적층하였으며, 지름이 1 mm로 압출되는 성형체를 가로방향으로 10 mm가 되도록 지그재그로 받았으며, 높이방향으로 5 mm가 되도록 적층 횟수를 5회 하였다. 그 후, 적층된 적층물을 1 MPa의 압력 범위에서 가압하였다.

[0070] 적층된 적층물은 캠핀 수지상의 지속적인 성장을 위해 43℃에서 6 시간 동안 전처리하였다. 그런 다음, 동결 건조(-54 ℃, 10 mTorr 이하의 진공)하여 캠핀을 제거하고 알루미나 벽을 치밀화하기 위하여 1500 ℃에서 3시간 동안 소결하여 일방향성 매크로 채널이 형성된 다공성 지지체를 제조하였다.

[0071] 실시예 2

[0072] 알루미나 분말을 12 g 및 분산제를 0.5 g 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 일방향성 매크로 채널이 형성된 다공성 지지체를 제조하였다.

[0073] 실시예 3

[0074] 알루미나 분말을 16 g 및 분산제를 0.75 g 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 일방향성 매크로 채널이 형성된 다공성 지지체를 제조하였다.

[0075] **실험예: 물성 증진 확인**

[0076] 1) 실험과정

[0077] 실시예 1 내지 3에서 제작된 일방향성 매크로 채널이 형성된 다공성 지지체에 대하여 정렬된 기공구조를 확인하기 위하여 전계 방사 주사전자현미경(FE-SEM; JSM-6701F; JEOL Techniques, Tokyo, Japan)으로 관찰하였다.

[0078] 일방향성 매크로 채널이 형성된 다공성 지지체의 전체 기공율(porosity)은 그 단면적과 무게로 계산되었다. 기공의 크기는 에폭시를 채운 샘플의 전계 방사 주사전자현미경의 사진을 통해 계산되었다. 정렬된 기공구조를 가지는 채널의 구조상 짜임새를 평가하기 위하여 압축강도를 측정하였다. 상기 압축강도의 측정은 만능재료시험기(OTU-05D, Oriental TM Corp., Korea)의 크로스헤드 스피드를 1 mm/min하여 측정하였다.

[0079] 2) 실험 결과

[0080] 도 2는 본 발명의 실시예에 의해 제조된 일방향성 매크로 채널을 가지는 다공성 지지체 샘플의 실제 사진을 보여준다. 제조된 알방향성 매크로 채널을 가지는 다공성 지지체의 가로와 세로는 각각 10 mm이며, 높이는 40 mm의 크기를 가진다.

[0081] 본 발명에서 도 3 및 4는 실시예 1 내지 3에 의해 제조된 알방향성 매크로 채널을 가지는 다공성 지지체의 단면 구조 및 내면 구조를 보여준다.

[0082] 구체적으로 도 3 및 4에서 (A) 및 (D)는 실시예 1, (B) 및 (E)는 실시예 2, (C) 및 (F)는 실시예 3에 의한 다공성 지지체의 단면 구조 및 내면 구조를 보여준다.

[0083] 다공성 지지체 벽의 정렬된 기공구조는 도 3 및 4에 잘 나타난다. 벌집구조 같은 기공구조와 정렬된 기공구조는 각각 도 3에 나타나며, 정렬된 방향에서의 기공구조 도 4에 나타난다. 이것은 공압출로 인하여 잘 늘어진 캠핀 수지상의 복제로 인한 정렬된 기공구조를 가지는 지지체의 성공적인 제조를 보여준다. 또한 도 4에서는 기존의 기공구조와 다르게 캠핀이 직접적으로 맞닿은 부분의 기공구조가 기존의 기공구조의 크기보다 훨씬 커졌으며, 이는 골 충진재로 사용되었을 경우 뼈의 성장을 보다 수월하게 할 수 있다.

[0084] 하기 표 1는 실시예 1 내지 3에 의해 제조된 다공성 지지체의 기공율 및 압축 강도를 나타내는 표이다.

[0085] 실시예에 의해 제조되는 다공성 지지체의 기공율은 약 60% 이상으로 높은 기공율을 가지는 것으로 측정되었다. 또한, 압축강도는 약 10 MPa 이상으로 높은 강도를 가지는 것으로 나타났다.

표 1

[0086]

	Porosity [%]	Strength [MPa] (normal)
실시예 1	83 ± 0.6	12.2 ± 3.3
실시예 2	76 ± 0.9	12.9 ± 1.9
실시예 3	67 ± 4.5	16.5 ± 2.5

[0087] 본 발명에 따른 제조 방법의 가장 중요한 이점 중에 하나는 다공성 지지체가 하나 이상의 일방향성 매크로 채널을 가지고, 다공성 지지체의 기공은 지지체 벽 내에 정렬된 기공구조를 가질 수 있는 것이며(특히 이러한 기공구조는 기공 간의 연결도가 우수), 이는 기존의 기공형성인자를 사용하는 압출방법을 통해서는 얻을 수 없는 것

이다. 근본적으로 캠핀 수지상은 지지체 벽 안에서 기공 간의 3차원 네트워크를 형성하며, 공압출 후에도 정렬된 기공의 연결도에 기여한다. 상기 방법의 또 하나의 주목할 점은 다양한 물질(세라믹, 금속 등)의 사용 가능성이며, 다양한 분야(필터, 골 대체재, 골 충진재, 연료전지, 가스/액체 분리제 등)에 적용이 가능하다는 것이다.

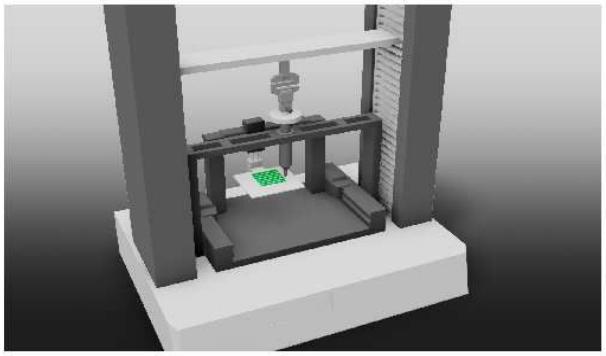
도면

도면1

(a)



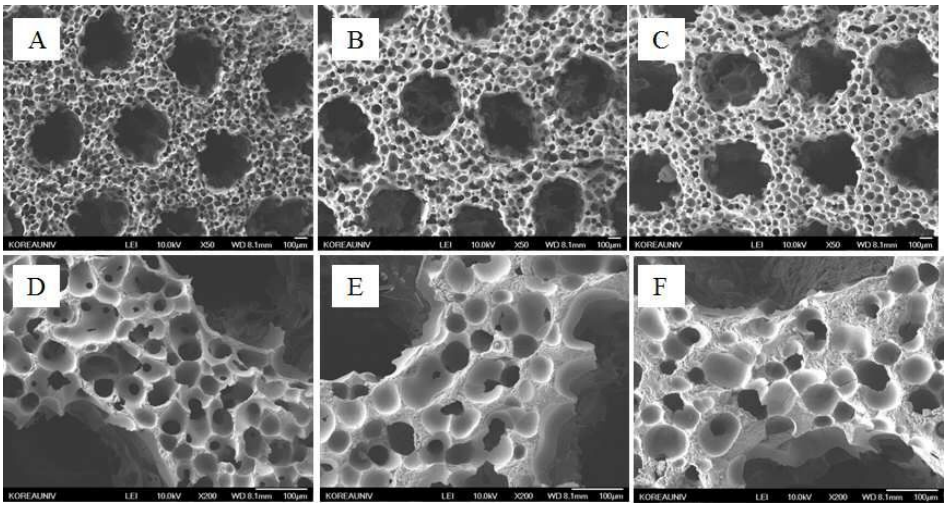
(b)



도면2



도면3



도면4

