



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0018114  
(43) 공개일자 2011년02월23일

(51) Int. Cl.

*D04H 3/16* (2006.01) *D01D 5/00* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-0075743

(22) 출원일자 2009년08월17일

심사청구일자 2009년08월17일

(71) 출원인

충남대학교산학협력단

대전광역시 유성구 궁동 220번지 충남대학교

(72) 발명자

김형일

대전광역시 유성구 어은동 한빛아파트 132동 1304호

이영석

대전광역시 유성구 전민동 464-1 엑스포아파트 503동 1101호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

박창희, 김종관, 권오식

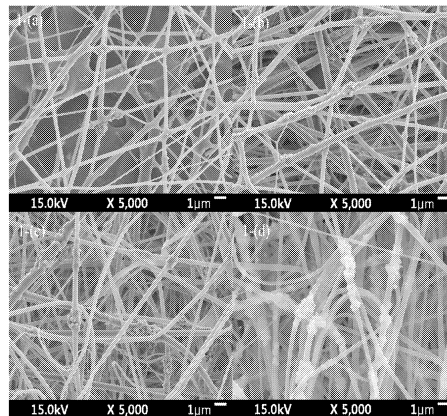
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 전기방사 방법을 이용한 pH 감응형 나노섬유 웹 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 자연 친화적인 고분자, pH 감응성 고분자 및 광촉매를 전기 방사법을 이용하여 나노 단위의 나노섬유로 구성된 pH 감응형 나노섬유 웹 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명에 따른 pH 감응형 나노섬유 웹은 나노구조의 안정성 및 내구성이 향상된 아나타제형 결정구조로서 함침성 및 광촉매의 특성을 보다 효율적으로 이용할 수 있고, 부피 대비 단면적비를 최대화하여 흡수 및 반응 효과를 극대화할 수 있어 pH 변화에 따른 반응감응에 효과적인 장점이 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

**진동휘**

경상북도 포항시 북구 학잠동 동아아파트 102동  
1804호

**윤주미**

대전광역시 서구 만년동 강변아파트 101동 1004호

**임지선**

대전광역시 대덕구 중리동 243-49번지

**오애리**

경상남도 통영시 정량동 한창마운트 1301호

**한민희**

대전광역시 동구 용운동 용운주공아파트 140동 30  
3호

**김연이**

경상북도 칠곡군 약북면 복성5리 822-15

**김재정**

충청북도 청주시 흥덕구 복대동 2606 벽산아파트  
105-503

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

- a) 폴리비닐알콜(PVA) 수용액; 폴리아크릴산(PAAc) 수용액 또는 폴리N,N-디메틸아미노프로필아크릴아마이드(PDMAPAA) 수용액; 및 글루타르알데하이드(GA) 수용액;을 혼합하여 고분자 혼합용액을 제조하는 단계;
- b) 상기 제조된 혼합용액에 산화티탄( $\text{TiO}_2$ ) 및 개시제를 첨가하여 고분자 방사용액을 제조하는 단계;
- c) 상기 제조된 방사용액을 전기 방사(electro spinning)하여 나노섬유를 제조하는 단계; 및
- d) 상기 제조된 나노섬유를 가교결합하여 나노섬유 웹을 제조하는 단계;
- 를 포함하는 전기방사 방법을 이용한 pH 감응형 나노섬유 웹의 제조방법.

### 청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 나노섬유 웹은 a) 단계의 고분자 혼합용액 100중량부에 대하여 b) 단계의 산화티탄 0.1 내지 5 중량부 및 개시제 0.1 내지 5 중량부를 첨가하여 고분자 방사용액을 제조하는 것을 특징으로 하는 pH 감응형 나노섬유 웹의 제조방법.

### 청구항 3

제 2항에 있어서,

상기 a) 단계의 고분자 혼합용액은 폴리비닐알콜(PVA) 수용액; 폴리아크릴산(PAAc) 수용액 또는 폴리N,N-디메틸아미노프로필아크릴아마이드(PDMAPAA); 및 글루타르알데하이드(GA) 수용액; 1 : 0.1 ~ 1 : 0.001 ~ 0.01의 무계비로 혼합되어 이루어지는 것을 특징으로 하는 pH 감응형 나노섬유 웹의 제조방법.

### 청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 c) 단계의 전기 방사(electro spinning)는 방사 전압 15 내지 30kV에서 방사거리 5 내지 20 cm를 적용하여 방사용액 토출속도 0.5 내지 2 ml/hour로 방사하는 것을 특징으로 하는 pH 감응형 나노섬유 웹의 제조방법.

### 청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 d) 단계의 가교결합은 진공오븐에서 70 내지 100℃, 18시간에서 30시간의 범위로 진행되는 것을 특징으로 하는 pH 감응형 나노섬유 웹의 제조방법.

### 청구항 6

제 1항 내지 제 5항에서 선택되는 어느 한 항의 제조방법에 따라 제조되는 나노섬유 웹.

### 청구항 7

제 6항에 있어서,

상기 나노섬유 웹은 pH 감응형 멤브레인으로 사용되는 것을 특징으로 하는 나노섬유 웹.

## 명 세 서

### 발명의 상세한 설명

#### 기술 분야

[0001]

본 발명은 전기방사 방법을 이용한 나노섬유 웹 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 자연 친화적인 고분자, pH 감응성 고분자 및 광촉매를 전기 방사법을 이용하여 나노 단위의 나노섬유로 구성된 pH 감응형

나노섬유 웹 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

## 배경 기술

- [0002] 광촉매는 염소나 오존 등에 의한 정화 방법으로 분해하기 어려운 유해 유기 오염물질을 완전히 분해하여 무해화가 가능한 강한 산화력을 갖고 있다. 따라서 미량이지만 환경에 큰 영향을 미치는 환경 호르몬이나 수질, 토양의 유기오염물질의 무해한 물질로의 분해, 제거에 유효하다. 또한 자동차 배기가스, 소각로, 발전소 등에서 배출되어 대기오염의 원인이 되는 질소산화물( $\text{NO}_x$ ), 황산화물( $\text{SO}_x$ ), 다이옥신(Dioxine) 등의 대기오염물질과 유해 악취가스를 분해시킨다. 그리고 자연적으로 더러운 것을 제거한다는 의미로 광촉매에 태양등의 자외선이 닿으면 친수반응으로 비나 물에 의해 자연적으로 더러움이 씻겨 버리며, 광산화반응으로 자연적으로 표면에 있는 유기물 등을 분해하게 된다. 이러한 작용으로 서서히 부착되어 오는 기름성분 등은 분해 제거되므로, 티끌이나 먼지 등의 오염이 쌓여지기 어려운 상태로 된다. 광산화분해 반응에 의한 기능의 일종으로 광촉매에 태양등의 자외선이 닿으면 표면에 강한 산화력이 생겨 표면의 박테리아, 세균을 죽이게 되는 항균 기능까지 포함하고 있다.
- [0003] 일반적으로 광촉매 섬유의 제조는 광촉매가 함유된 콜로이드 용액(졸)이 일정한 농도 이상으로 진해져서 튼튼한 그물조직이 형성되어 굳어진 겔을 제조하여 사용하여 왔다. 그러나 이러한 그물조직은 온도변화, 분자 운동 등의 원인에 의해서 쉽게 졸 상태로 돌아갈 수 있으므로, 약물을 포집한 상태로서의 안정성을 보장하기 어렵다는 문제점이 있다.
- [0004] 또한, 광촉매가 첨가된 용액을 용융 방사방법을 이용하여 섬유형태로 형성한 다음 산화성 가스 분위기에서 불용화 과정을 거친 후 불활성 분위기에서 탄소화하여 탄소섬유를 제조하거나 방사된 섬유에 광촉매를 도포하여 제조되는 방법을 사용하고 있으나, 상기 방법에 의해 제조된 광촉매 섬유는 직경이 수십  $\mu\text{m}$  내외의 것이 대부분이며, 직경이 상대적으로 크기 때문에 체적대비 비표면적이 낮으며, 낮은 굽힘 강도로 압축 가공할 경우 파쇄되는 경향이 있으며, 광촉매를 사용할 경우 광촉매특성을 나타내는 입자가 표면으로 도출되는 비율이 적어 광촉매 특성을 발휘하는 것에 제약이 따른다.
- [0005] 이에 본 발명은 자연 친화적이고 pH 민감성을 가지면서도 효과적인 광촉매기능을 수행할 수 있는 연구를 수행한 결과, 본 발명을 완성하였다.

## 발명의 내용

### 해결 하고자하는 과제

- [0006] 따라서, 본 발명의 목적은 자연 친화적인 고분자, pH 감응형 고분자 및 광촉매 등을 전기 방사법을 이용하여 나노 단위의 나노섬유로 구성된 나노섬유 웹을 제조하는 방법을 제공하고자 한다.
- [0007] 본 발명의 목적은 상기 자연 친화적인 고분자, pH 감응형 고분자 및 광촉매를 혼합·전기 방사하여 제조되는 나노섬유 웹에 기능성을 부여하는 방법을 통하여, 수용액에 불용성이고 자연친화적이면서 기계적 강도가 우수한 pH 감응형 나노섬유 웹을 제공하고자 한다.

### 과제 해결수단

- [0008] 상기의 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 폴리비닐알콜(PVA); 폴리아크릴산(PAAc) 또는 폴리N,N-디메틸아미노프로필아크릴아마이드(PDMPAA); 글루타르알데하이드(GA); 및 광촉매;의 나노섬유 집합체로 이루어진 나노섬유 웹을 제공한다.
- [0009] 본 발명의 나노섬유 웹은 나노섬유 집합체가 가교되어 매트릭스 상태의 다공성 시트 형태를 이루며, 특히 광촉매가 폴리비닐알콜의 3차원적 망상구조 속에 갇혀 있는 구조를 갖는 것을 특징으로 한다.
- [0010] 본 발명의 나노섬유 웹은 폴리아크릴산 또는 폴리N,N-디메틸아미노프로필아크릴아마이드; 및 산화티탄;을 이용하여 나노구조의 안정성 및 내구성이 향상된 아나타제형 결정구조로, 강도가 향상된 pH 감응형의 기능을 가진 나노섬유인 것을 특징으로 한다.
- [0011] 하기에서 본 발명을 설명함에 있어, 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명은 생략할 것이다.
- [0012] 그리고 후술되는 용어들은 본 발명에서의 기능을 고려하여 설정된 용어들로서 이는 생산자의 의도 또는 관례에 따라 달라질 수 있으므로 그 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다.

- [0013] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0014] a) 폴리비닐알콜(PVA) 수용액; 폴리아크릴산(PAAc) 수용액 또는 폴리N,N-디메틸아미노프로필아크릴아마이드(PDMAPAA) 수용액; 및 글루타르알데하이드(GA) 수용액;을 혼합하여 고분자 혼합용액을 제조하는 단계;
- [0015] b) 상기 제조된 혼합용액에 산화티탄( $\text{TiO}_2$ ) 및 개시제를 첨가하여 고분자 방사용액을 제조하는 단계;
- [0016] c) 상기 제조된 방사용액을 전기 방사(electro spinning)하여 나노섬유를 제조하는 단계; 및
- [0017] d) 상기 제조된 나노섬유를 가교결합하여 나노섬유 웹을 제조하는 단계;
- [0018] 를 포함하는 전기방사 방법을 이용한 pH 감응형 나노섬유 웹의 제조방법을 제공한다.
- [0019] 상기 나노섬유 웹은 a) 단계의 고분자 혼합용액 100중량부에 대하여 b) 단계의 산화티탄 0.1 내지 5 중량부 및 개시제 0.1 내지 5 중량부를 첨가하여 고분자 방사용액을 제조하는 것을 특징으로 한다.
- [0020] 상기 a) 단계의 고분자 혼합용액은 폴리비닐알콜(PVA) 수용액; 폴리아크릴산(PAAc) 수용액 또는 폴리N,N-디메틸아미노프로필아크릴아마이드(PDMAPAA); 및 글루타르알데하이드(GA) 수용액;으로 구성되며 이들의 혼합비는 무게비로 1 : 0.1 ~ 1 : 0.001 ~ 0.01인 것이 특징이다.
- [0021] 보다 구체적으로는, 폴리머 전구체로 중량평균분자량이 31,000 내지 50,000인 폴리비닐알콜(PVA)이 포함된 폴리비닐알콜(PVA) 수용액;과 pH 감응성 전구체로 pKa가 4 내지 5인 폴리아크릴산(PAAc)이 포함된 폴리아크릴산(PAAc) 수용액 또는 폴리N,N-디메틸아미노프로필아크릴아마이드(PDMAPAA) 수용액;을 중량비 1: 0.1 내지 3의 중량비로 혼합하여 사용한다.
- [0022] 상기 폴리비닐알콜은 친환경 고분자로서 물리적, 기계적 물성 및 내화학성이 우수하기 때문에 제조된 나노섬유를 이용함에 따른 2차 오염을 예방할 수 있는 장점이 있다.
- [0023] 상기 폴리머 전구체 및 pH 감응성 전구체간의 고분자 망상(semi-interpenetrating polymer networks, semi-IPN) 형태의 제조 및 가교도를 좀 더 용이하게 조절하기 위해 글루타르알데하이드(GA) 수용액을 가교제로 혼합하여 사용한다. 상기 글루타르알데하이드(GA)의 독성 물질인 잔류 알데하이드기를 진공오븐에서 열처리하는 방법으로 차단할 수 있다.
- [0024] 다음 단계로 상기 고분자 혼합용액에 첨가되는 산화티탄( $\text{TiO}_2$ ) 및 개시제는 무게비로 1 : 0.1 내지 3의 혼합되며, 보다 바람직하게는 1 : 0.5 내지 1.5인 으로 혼합되어 사용된다.
- [0025] 본 발명에 따른 산화티탄( $\text{TiO}_2$ )은 아나타제형으로 평균입경이 0.1 내지 2  $\mu\text{m}$ , 바람직하게 0.1 내지 0.5  $\mu\text{m}$ 인 것을 사용하며, 개시제는 열 개시제로서, 예를 들면, 과황산칼륨(potassium persulfate)을 넣고 혼합하여 고분자 방사용액을 제조한다.
- [0026] 본 발명의 제조방법에 있어서, 상기 c) 단계의 전기 방사(electro spinning)는 종래 알려진 통상의 전기방사법을 이용하여 수행될 수 있으나, 바람직하게는 전기 방사 파라미터는 다음과 같이 설정하는 것을 특징으로 한다,
- [0027] 즉, 전기 방사는 방사 전압 15 내지 30 kV, 더욱 바람직하게는 20 kV에서 방사거리 5 내지 20 cm, 더욱 바람직하게는 20 cm를 적용하여 방사용액 토출속도 0.5 내지 2.0 ml/hour, 더욱 바람직하게는 1.0 ml/hour로 방사하는 것을 특징으로 한다.
- [0028] 방사전압이 15 kV 보다 낮은 경우는 섬유가 충분히 세화하지 못하고, 방사전압이 30 kV 보다 큰 경우는 섬유가 극세화되는 문제가 있어 상기 파라미터 수치범위에서 더욱 균일한 직경의 나노섬유가 방사될 수 있다.
- [0029] 또한, 전기 방사에 사용되는 방사용액의 농도는 5 내지 30 중량부의 경우가 가장 균일하면서도 나노구조의 안정성, 내구성의 향상 및 가공성이 우수한 나노섬유를 제조할 수 있다.
- [0030] 상기 본 발명에 적용된 전기 방사법은 다양한 고분자를 연속적이고 대량으로 나노섬유 생산이 가능한 방법으로, 생산된 나노섬유의 부피 대비 표면적비가 크고 공극률 또한 매우 높은 장점이 있다.
- [0031] 본 발명에 의해 제조된 나노섬유 웹은 다공성 시트 형태로 제조되지만 가교반응의 후처리 공정이 수반되지 않으면 수용액상에 다시 용해되며, 또한 제조된 나노섬유 웹의 pH 감응성을 위한 기능성 부여 및 용액의 침지조건을 만족시키기 위해서도 적절한 가교도가 유지되어야 하므로 물리적 가교법을 이용해 가교도를 조절해야만 한다.
- [0032] 본 발명에 따른 가교결합은 물리적 가교법으로 진공오븐에서 열처리하는 방법이 바람직하며 보다 바람직하게는

진공오븐에서 70 내지 100℃, 18시간에서 30시간의 범위로 진행한다. 이는 나노섬유 집합체가 가교되어 매트릭스 상태의 다공성 시트 형태를 이루며, 특히 광촉매가 폴리비닐알콜의 3차원적 망상구조 속에 갇혀 있는 구조를 가지는 것으로, 나노구조의 안정성 및 내구성이 향상된 아나타제형 결정구조의 나노섬유를 제조할 수 있는 효과뿐만 아니라 제조된 나노섬유 웹의 함침성 및 광촉매의 특성을 보다 효율적으로 이용할 수 있는 효과도 있다.

[0033] 본 발명은 상기 pH 감응형 나노섬유 웹의 제조방법에 따라 제조되는 나노섬유 웹을 제공한다.

[0034] 상기 나노섬유 웹은 pH 감응형 멤브레인으로 사용되는 것을 특징으로 하며, pH가 증가 또는 감소함에 따라 본 발명에 따른 pH 감응형 멤브레인은 부피 대비 단면적비를 최대화하여 흡수 및 반응 효과를 극대화할 수 있어 pH 변화에 감응에 효과적인 장점이 있다.

[0035] 또한, 본 발명에 따른 pH 감응형 나노섬유 웹은 매트릭스 상태의 다공성 시트 형태이며, 또한 폴리비닐알콜의 3차원적 망상구조 속에 광촉매가 갇혀 있는 구조로 함침성 및 광촉매의 특성을 보다 효율적으로 이용할 수 있는 장점이 있다. 도 1을 참고한다.

[0036] 구체적인 일례로, pH 농도에 따른 본 발명의 나노섬유의 팽윤도를 관찰한 결과 pH 농도가 2 에서 10의 농도로 증가함에 따라 혹은 농도가 10에서 2의 농도로 감소됨에 따라 팽윤도가 증가하는 것을 확인하였으며 pH 변화에 감응에 효과적임을 확인할 수 있다. 도 3을 참고한다.

[0037] 또한 pH 농도에 따른 염료 분해 및 흡광도측정 결과 pH 농도가 2 보다 10으로 증가 할수록 또는 pH 농도가 10 보다 2로 감소 할수록 더 많은 염료가 빠른 시간 안에 분해되는 것을 확인할 수 있었다. 도 5 및 6을 참고한다. 이는 나노섬유 웹의 고분자 사슬간의 카르복실 그룹의 이온반발력에 의해 pH 농도가 높아질수록 고분자 사슬 간 간격이 넓어졌기 때문으로 고분자 사슬 간 간격이 넓어질수록 나노섬유 안에 들어있는 산화티탄( $\text{TiO}_2$ )에 도달하는 빛의 양이 증가되기 때문에 분해능이 더욱 증가되는 것을 확인한 것이다.

## 효 과

[0038] 본 발명에 따른 pH 감응형 나노섬유 웹은 매트릭스 상태의 다공성 시트 형태이며, 또한 폴리비닐알콜의 3차원적 망상구조 속에 광촉매가 갇혀 있는 구조로 함침성 및 광촉매의 특성을 보다 효율적으로 이용할 수 있는 장점뿐만 아니라 나노구조의 안정성 및 내구성이 향상된 아나타제형 결정구조를 가지고 있어 강도가 우수한 장점도 있다.

[0039] 본 발명에 따른 나노섬유 웹은 부피 대비 단면적비를 최대화하여 흡수 및 반응 효과를 극대화할 수 있어 pH 변화에 따른 반응감응에 효과적인 장점이 있다.

## 발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0040] 이하, 본 발명을 실시예에 의하여 구체적으로 설명하고자 한다. 이들 실시예는 단지 본 발명을 설명하기 위한 구체적인 예로써, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에 있어서, 본 발명이 이들 실시예에 제한되지 않는다는 것은 명백할 것이다.

[0041] [실시예 1] 산화티탄을 함유하는 pH 감응형 나노섬유 웹의 제조(폴리아크릴산수용액 함유)

[0042] 중량평균분자량 31,000 내지 50,000인 폴리비닐알콜(PVA, aldrich chemical co.) : 증류수의 무게비(wt%)가 2 : 8 이 되도록 혼합하여 폴리비닐알콜수용액을 제조하였다. 폴리아크릴산(polyacrylic acid, PAAc)은 증류수에 무게비(wt%) 1 : 9로 용해하여 폴리아크릴산수용액을 제조하였다. 상기에서 제조된 폴리비닐알콜수용액 20 g과 폴리아크릴산수용액 10 g을 혼합한 후 25% 농도의 글루타르알데하이드수용액(GA, aldrich chemical co.) 1 g을 혼합하여 고분자 혼합용액을 제조하였다.

[0043] 상기 고분자 혼합용액에 아나타제형 산화티탄( $\text{TiO}_2$ ) 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 g을 각각 첨가하고 개시제인 2.5% 농도의 포타슘퍼설페이트수용액(potassium persulfate, sigma chemical co.) 1.0 g을 혼합하여 고분자 방사용액을 제조하였다.

[0044] 상기 산화티탄 농도별로 첨가된 고분자 방사용액을 전기 방사(Electro spinning)하여 나노섬유를 제조하였다. 전기방사 조건은 전압 20 kV, 집속기와 방사기 방사물기 팁과의 거리(TCD) 10 cm, 실린지 펌프 유속 1.0 ml/h, 집속기 속도 110 rpm 으로 진행하였다.

[0045] 상기 제조된 나노섬유를 가교시키기 위하여 진공오븐 80℃에서 24시간동안 열처리하여 pH 감응형 나노섬유 웹을

제조하였다.

[0046] **[실시예 2] 산화티탄을 함유하는 pH 감응형 나노섬유 웹의 제조(폴리N,N-디메틸아미노프로필아크릴아마이드 수용액 함유)**

[0047] 중량평균분자량 31,000 내지 50,000인 폴리비닐알콜(PVA, aldrich chemical co.) : 증류수의 무게비(wt%)가 2 : 8 이 되도록 혼합하여 폴리비닐알콜수용액을 제조하였다. 폴리N,N-디메틸아미노프로필아크릴아마이드(N,N-Dimethylaminopropyl acrylamide, PDMAAPAA)는 증류수에 무게비(wt%) 1 : 9로 용해하여 폴리N,N-디메틸아미노프로필아크릴아마이드수용액을 제조하였다. 상기에서 제조된 폴리비닐알콜수용액 20 g과 폴리N,N-디메틸아미노프로필아크릴아마이드수용액 10 g을 혼합한 후, 25% 농도의 글루타르알데하이드수용액(GA, aldrich chemical co.) 1 g을 혼합하여 고분자 혼합용액을 제조하였다.

[0048] 상기 고분자 혼합용액에 아나타제형 산화티탄( $\text{TiO}_2$ ) 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 g을 각각 첨가하고 개시제인 2.5% 농도의 포타슘퍼설페이트수용액(potassium persulfate, sigma chemical co.) 1.0 g을 혼합하여 고분자 방사용액을 제조하였다.

[0049] 상기 산화티탄 농도별로 첨가된 고분자 방사용액을 전기 방사(Electro spinning)하여 나노섬유를 제조하였다. 전기방사 조건은 전압 20 kV, 집속기와 방사기 방사돌기 팁과의 거리(TCD) 10 cm, 실린지 펌프 유속 1.0 ml/h, 집속기 속도 110 rpm 으로 진행하였다.

[0050] 상기 제조된 나노섬유를 가교시키기 위하여 진공오븐 80℃에서 24시간동안 열처리하여 pH 감응형 나노섬유 웹을 제조하였다.

[0051] **[실험예 1] 주사전자현미경(SEM, scanning electron microscope) 관찰**

[0052] 상기 실시예 1에서 제조된 pH 감응형 나노섬유 웹을 주사전자현미경(SEM, scanning electron microscope)을 이용하여 5,000배이 비율로 확대 관찰한 결과 도 1에서 볼 수 있듯이, 나노섬유가 부직포 형태로 서로 얹혀 있는 구조를 갖고 있었으며 나노섬유 표면에 산화티탄이 함유되어 있는 것을 확인하였으며, 또한 산화티탄의 함량이 높을수록 나노섬유 표면에 섬유축 방향으로 원통형 구슬을 엮은 형태의 산화티탄 결정화되어 있는 것을 확인하였다.

[0053] **[실험예 2] XRD 결정성 분석**

[0054] 상기 실시예 1에서 제조된 pH 감응형 나노섬유 웹을 XRD로 결정성을 조사하였다.

[0055] 상기 XRD(X-ray diffraction)분석은 High Resolution X-Ray Diffractometer(X'Pert PRO Multi Purpose X-Ray Diffractometer; Cu 2KW(Max. 60kV 55mA)), 2 $\theta$  범위, 10 내지 70으로 분석하였다.

[0056] 그 결과 도 2에서 볼 수 있듯이, 본 발명에 사용한 광촉매의 특성을 갖는 아나타제형 결정구조의 산화티탄( $\text{TiO}_2$ )이 열적 변화에 의한 변형이 나타나지 않고 나노섬유에 안정화되어 있음을 확인할 수 있다.

[0057] **[실험예 3] pH 농도 및 산화티탄의 함량에 따른 팽윤도 평가**

[0058] (1) pH 농도에 따른 팽윤도 평가

[0059] 상기 실시예 1 및 2에서 제조된 나노섬유 웹의 pH 농도에 따른 팽윤도를 비교 평가하였다.

[0060] 각각 세 개의 비커에 수용액 100 ml를 담고, 각각 pH를 2, 7 및 10이 되도록 제조한 다음, 여기에 상기 실시예 1에서 제조된 전기방사 나노섬유 100 mg을 담그고 시간이 경과함에 따라 팽윤도를 관찰하였다.

[0061] 그 결과, 도 3의 A와 같이 상기 실시예 1에서 제조된 나노섬유 웹의 경우 pH가 증가함에 따라 팽윤도가 증가하였으며, 상기 실시예 2에서 제조된 나노섬유 웹의 경우 도 3의 B와 같이 pH가 감소함에 따라 팽윤도가 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

[0062] 이는 본 발명에 따른 나노섬유 웹이 pH 변화에 감응에 효과적임을 확인할 수 있는 결과인 것이다.

[0063] (2) 산화티탄의 함량에 따른 팽윤도 평가

[0064] 상기 실시예 1 및 2에서 제조된 나노섬유 웹의 산화티탄의 함량에 따른 팽윤도를 비교 평가하였다.

[0065] 상기 실시예 1에서 제조된 나노섬유 웹을 각각 실온에서 pH가 10인 수용액에 침지시키고 시간에 따른 나노섬유 웹의 팽윤도를 측정하였으며, 상기 실시예 2에서 제조된 나노섬유 웹을 각각 실온에서 pH가 2인 수용액에 침지

시키고 시간에 따른 나노섬유 웹의 팽윤도를 측정하였다.

[0066] 그 결과는 도 4에서 확인할 수 있듯이 산화티탄의 함량에 따른 팽윤도는 크게 차이를 나타내지 않는 것을 확인할 수 있으며, 이는 첨가되는 산화티탄의 함량에 대한 최적의 첨가량을 선택할 수 있어 경제적인 효과를 얻을 수 있는 것을 확인한 결과이다.

[0067] **[실험예 4] 나노섬유 웹의 pH 농도별 염료 분해능**

[0068] 각각 세 개의 비커에 수용액 100 mL를 담고, 각각 pH를 2, 7 및 10이 되도록 제조하며, 쿠마시브릴란트블루 R-250(coomassie brilliant blue R-250) 염기성 염료를 50 ppm 농도로 용해한 후, 상기 실시예 1 및 2에서 제조된 산화티탄 1 mg을 포함한 나노섬유 웹 100 mg을 침지하여 나노섬유 웹의 pH 농도별 염료 분해능을 측정하였다.

[0069] 상기 pH 농도별 염료 분해능은 초기 염료를 채취하여 각 시료 속 염료의 흡광도를 UV 측정기로 측정하고, UV reactor(램프전력 800w, 주파장 365nm)에서 시간이 경과함에 따라 각 시료 속 염료의 흡광도를 측정하여 산화티탄( $\text{TiO}_2$ )에 의한 염료 분해 정도를 관찰하였다.

[0070] 그 결과 도 5의 염료 분해 실험 관찰 및 흡광도 측정결과에서도 알 수 있듯이, 실시예 1에서 제조된 나노섬유 웹은 pH 농도가 2 보다 10으로 증가함에 따라 더 많은 염료가 빠른 시간 안에 분해되는 것을 확인할 수 있었다. 이는 나노섬유 웹의 고분자 사슬간의 카르복실 그룹의 이온반발력에 의해 pH 농도가 높아질수록 고분자 사슬 간 간격이 넓어졌기 때문으로 고분자 사슬 간 간격이 넓어질수록 나노섬유 안에 들어있는 산화티탄( $\text{TiO}_2$ )에 도달하는 빛의 양이 증가되기 때문에 분해능이 더욱 증가되는 것을 확인한 것이다. 또한 실시예 2에서 제조된 나노섬유 웹의 염료 분해 실험 관찰 및 흡광도 측정결과, 도 6과 같이 pH 농도가 10보다 2로 감소함에 따라 더 많은 염료가 빠른 시간 안에 분해되는 것을 확인할 수 있어, 본 발명에 따른 나노섬유 웹은 pH 변화에 따른 염료 분해 반응감응에 효과적임을 확인하였다.

[0071] **[실험예 5] 나노섬유 웹의 산화티탄 함량별 염료 분해능**

[0072] 각각 세 개의 비커에 수용액 100 mL를 담고, 쿠마시브릴란트블루 R-250(coomassie brilliant blue R-250) 염기성 염료를 50 ppm 농도로 용해한 후, 상기 실시예 1 및 2에서 제조된 나노섬유 웹 100 mg을 담고 나노섬유 웹의 산화티탄 함량별로 염료 분해능을 측정하였다.

[0073] 그 결과 도 7 및 도 8의 염료 분해 실험 관찰 및 흡광도 측정결과에서도 알 수 있듯이, 산화티탄의 함량(g)이 1 보다 4로 함량이 증가 할수록 더 많은 염료가 빠른 시간 안에 분해되는 것을 확인할 수 있었다.

### 도면의 간단한 설명

[0074] 도 1은 산화티탄( $\text{TiO}_2$ )의 함량에 따른 본 발명의 실시예 1의 나노섬유 웹을 주사현미경(SEM)으로 확인한 사진이고,

[0075] (1-(a): 1g, 1-(b): 2g, 1-(c): 3g, 1-(d): 4g)

[0076] 도 2는 본 발명의 실시예 1에 따른 나노섬유 웹에 함유된 산화티탄( $\text{TiO}_2$ )을 X-선회절분석기로 분석한 결과이고,

[0077] 도 3은 pH 농도에 따른 본 발명의 나노섬유 웹의 팽윤도를 확인한 결과이고,

[0078] (A: 실시예 1, B: 실시예 2)

[0079] 도 4는 산화티탄의 함량에 따른 본 발명의 나노섬유 웹의 팽윤도를 확인한 결과이고,

[0080] (A: 실시예 1, B: 실시예 2)

[0081] 도 5는 본 발명의 실시예 1에 따른 나노섬유 웹의 pH 농도별 염료 분해능을 확인한 결과이고,

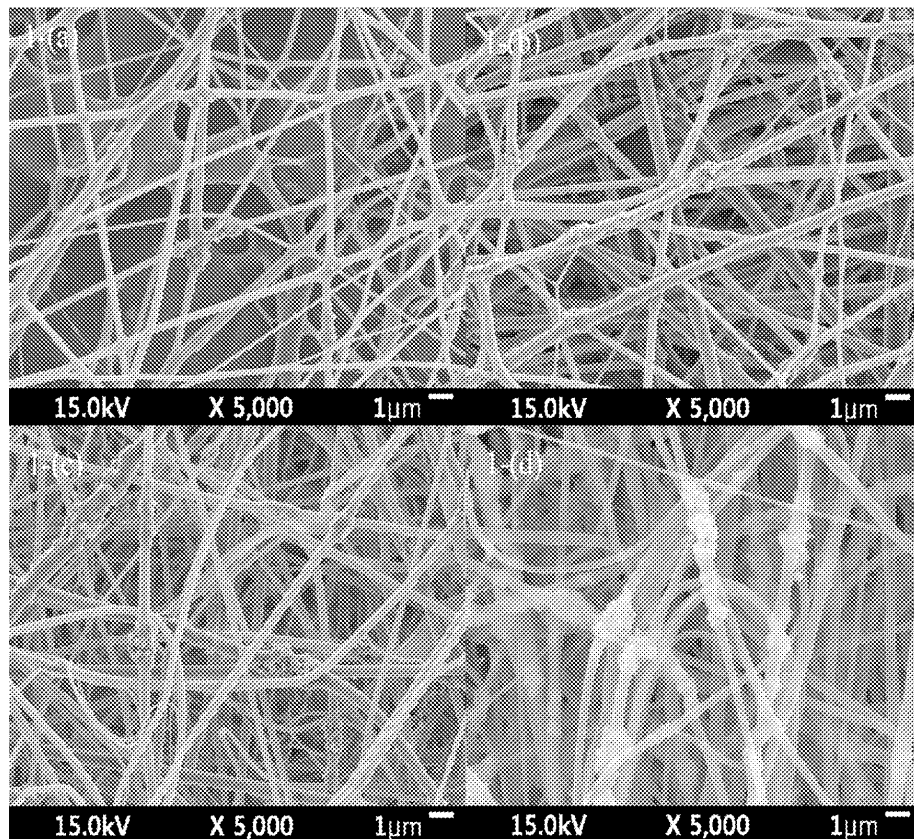
[0082] 도 6은 본 발명의 실시예 2에 따른 나노섬유 웹의 pH 농도별 염료 분해능을 확인한 결과이고,

[0083] 도 7은 본 발명의 실시예 1에 따른 나노섬유 웹의 산화티탄 함량별 염료 분해능을 확인한 결과이고,

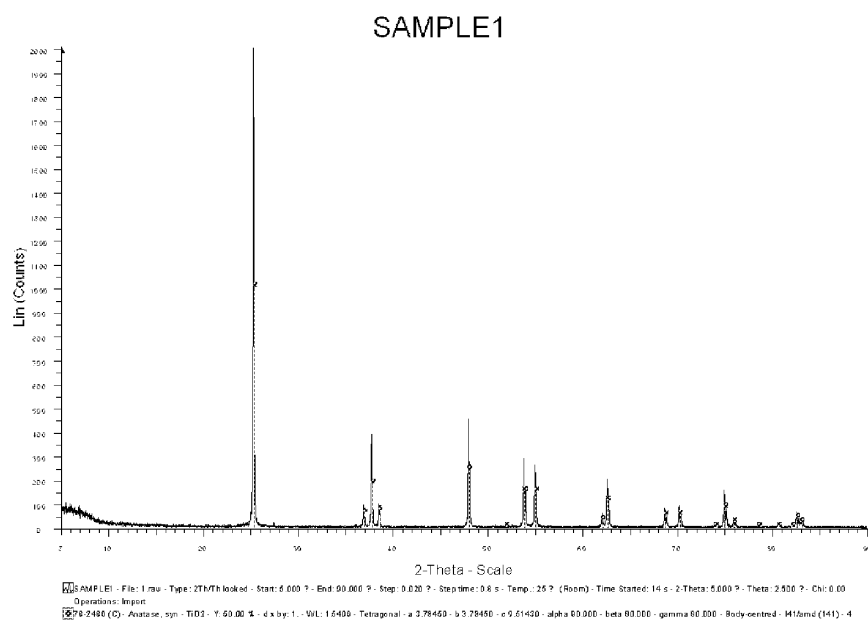
[0084] 도 8은 본 발명의 실시예 2에 따른 나노섬유 웹의 산화티탄 함량별 염료 분해능을 확인한 결과이다.

도면

도면1

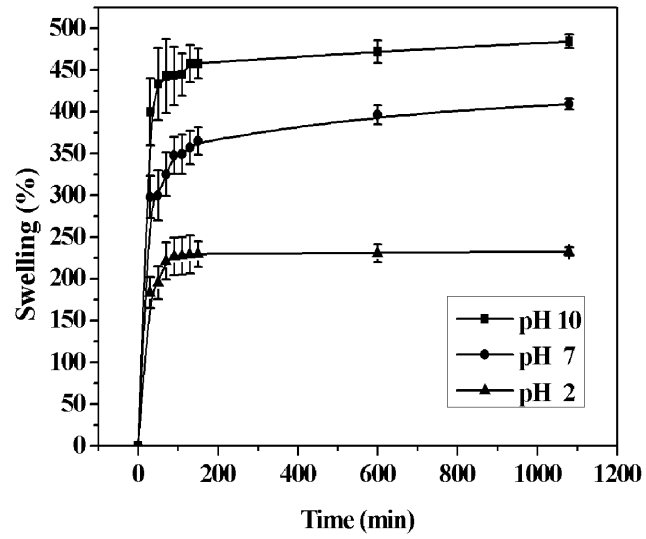


도면2

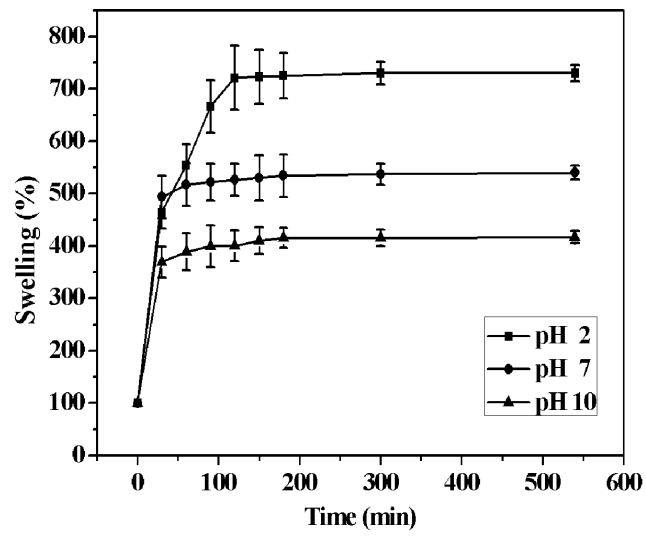


도면3

A

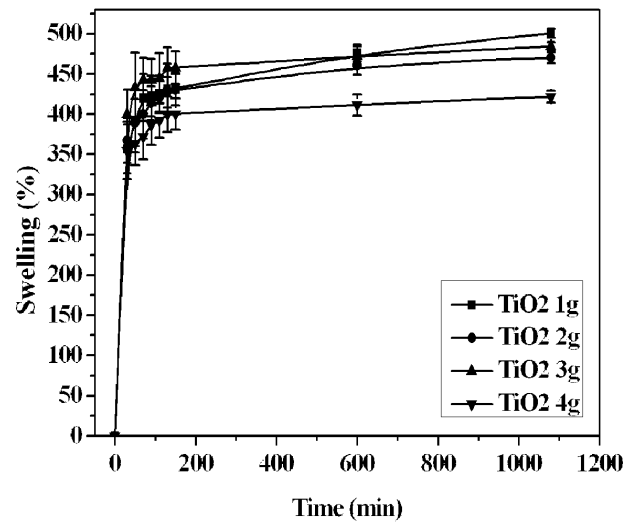


B

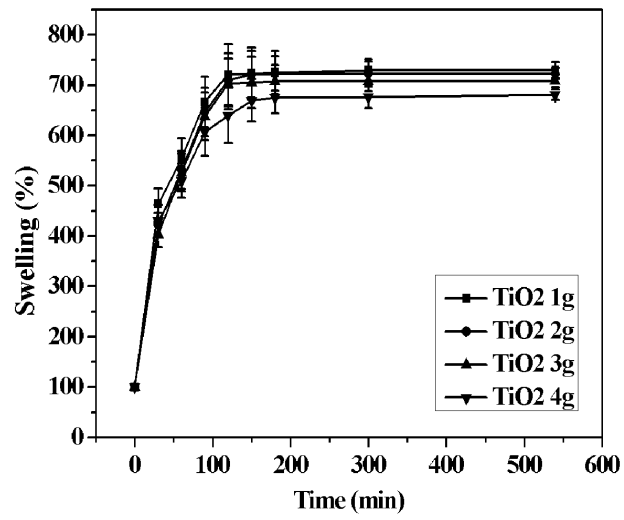


도면4

A

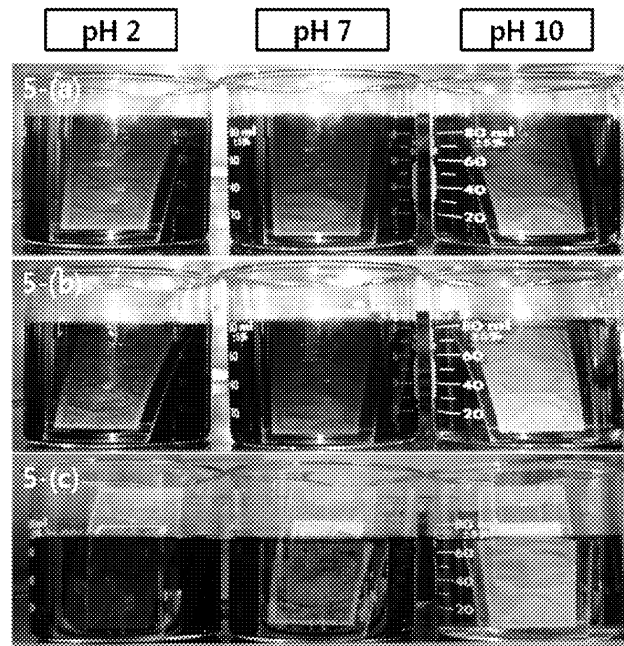


B

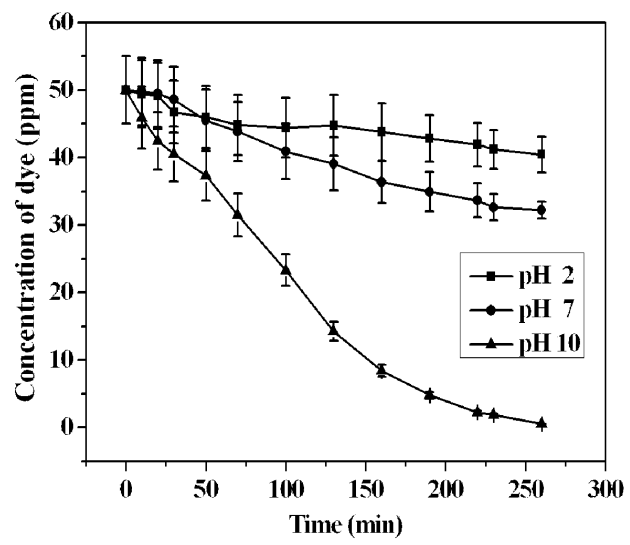


도면5

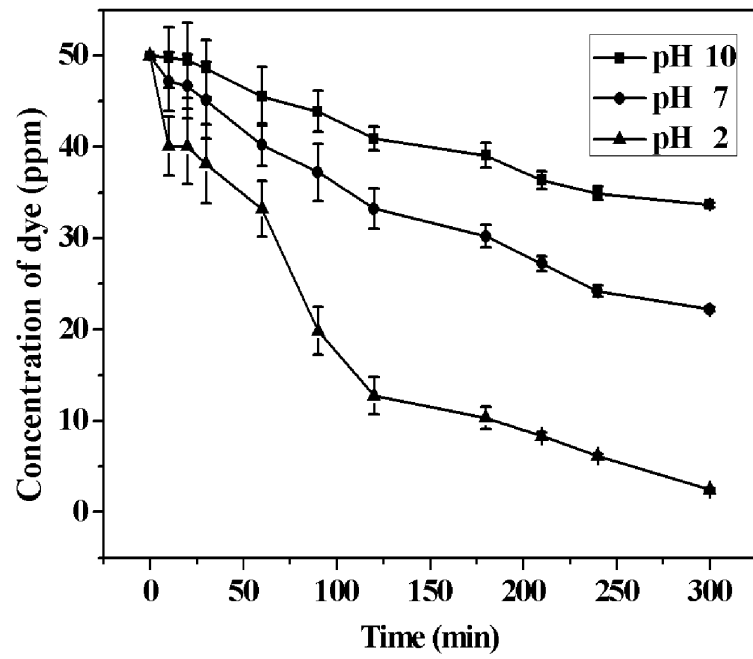
A



B

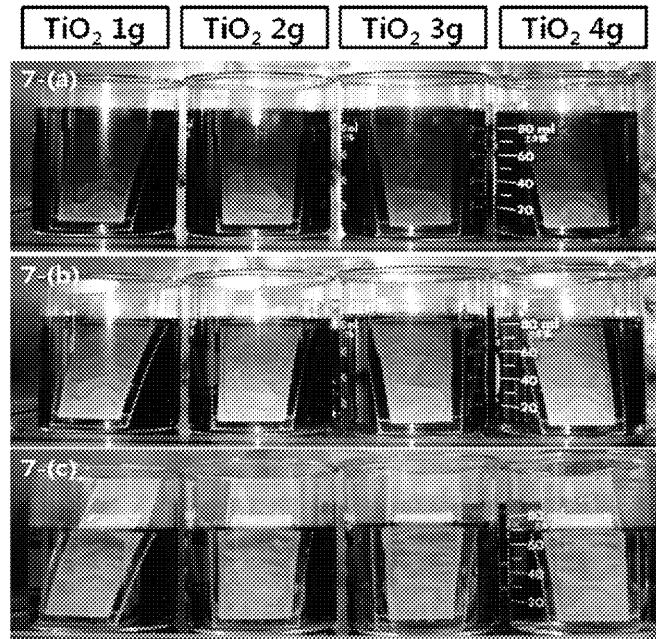


도면6

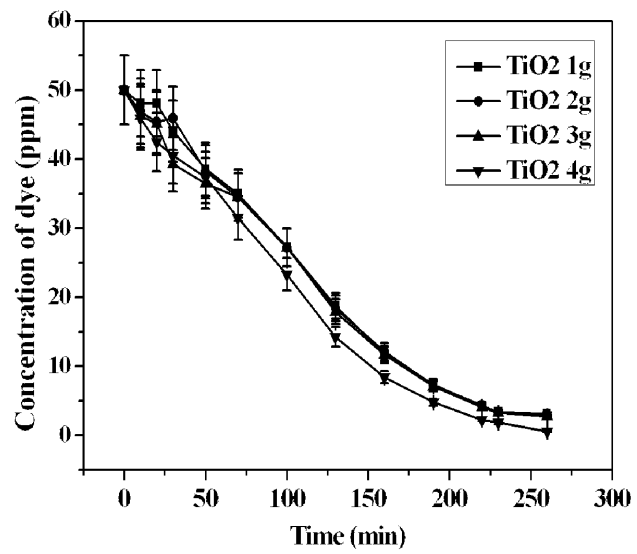


도면7

A



B



도면8

