



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년01월27일
(11) 등록번호 10-2208272
(24) 등록일자 2021년01월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
D06M 10/10 (2006.01) B01D 39/16 (2006.01)
D06M 10/00 (2006.01) D06M 10/02 (2006.01)
D06M 15/356 (2006.01) D06M 101/20 (2006.01)

(52) CPC특허분류
D06M 10/10 (2013.01)
B01D 39/1623 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0106728

(22) 출원일자 2019년08월29일

심사청구일자 2019년08월29일

(56) 선행기술조사문헌

JP10506431 A*
JP2001310949 A*
JP2002201297 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

한국교통대학교산학협력단

충청북도 충주시 대소원면 대학로 50

(72) 발명자

임정혁

충청북도 충주시 연수로1길 12, 108동 701호 (연수동, 연수아이파크)

김경민

서울특별시 서초구 반포대로 58, 103동 701호 (서초동, 서초아트자이)

이지은

충청북도 청주시 청원구 북이면 화상석성로 508-17

(74) 대리인

특허법인 남앤남

전체 청구항 수 : 총 11 항

심사관 : 박혜준

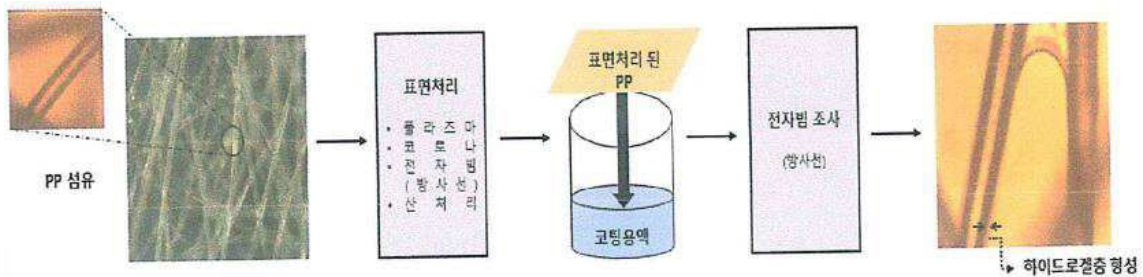
(54) 발명의 명칭 미세먼지 제거를 위한 고분자 섬유에 하이드로겔 코팅 섬유 제조방법

(57) 요약

본 발명은 미세먼지 제거를 위한 표면에 하이드로겔층을 갖는 폴리프로필렌 섬유 제조방법 및 이를 통해 제조된 섬유에 관한 것이다. 본 발명의 섬유 제조방법은 폴리프로필렌 섬유의 표면을 개질시킨 후 생체적합성 및 환경친화적인 고분자를 이용하여 농도에 따라 코팅하고 가교함으로써 폴리프로필렌 섬유의 표면 코팅 두께를 나노미터

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



(nm) 수준부터 마이크로미터(μm) 수준까지 조절할 수 있다. 뿐만 아니라, 본 발명의 섬유 제조방법은 기존의 공기청정 방식이 가지는 복잡함 및 단점을 생략 및 해결하기 위해 개질, 코팅, 방사선가공의 세 가지 공정과정을 통해 간단히 하이드로겔층을 갖는 섬유를 제작할 수 있으며 포어 사이즈를 코팅 비율로 조절할 수 있어 물리적으로 여러겹 필터를 겹쳐 포어 사이즈를 조절하지 않으므로 통기성이 원활하며 정전방식과는 다르게 수분에 강할 뿐만 아니라, 원하는 하이드로겔 필터 포어 사이즈를 예측하여 생산을 가능하게 한다. 또한, 상기 방법으로 제조된 본 발명의 섬유는 표면에 하이드로겔의 스웰링(swelling) 특성을 이용해 폴리프로필렌 섬유의 포어 사이즈 조절이 가능함으로써 미세먼지를 흡착해 낼 수 있는바, 본 발명의 섬유는 미세먼지 제거를 위한 목적으로 마스크, 공기청정 및 방충망 등의 필터 소재로서 유용하게 사용될 수 있다.

(52) CPC특허분류

- D06M 10/008* (2013.01)
- D06M 10/025* (2013.01)
- D06M 15/3562* (2013.01)
- D06M 2101/20* (2013.01)
- D06M 2400/02* (2013.01)
- D10B 2505/04* (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	NRF-2018R1D1A1B07051041
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	기본연구지원사업
연구과제명	역 딥텐나노리소그래피 방법을 이용한 기능성 탐침 제조 및 물질과의 상호작용 연구
기 여 율	1/1
과제수행기관명	한국교통대학교 산학협력단
연구기간	2018.06.01 ~ 2021.05.31
공지예외적용	: 있음

명세서

청구범위

청구항 1

표면에 하이드로겔층을 갖는 폴리프로필렌 섬유 제조방법으로서,

상기 방법은 a) 폴리프로필렌 섬유 표면을 플라즈마 처리하여 개질시키는 단계; b) 상기 개질된 섬유를 친수성 고분자 수용액으로 코팅하는 단계; 및 c) 상기 코팅된 섬유에 방사선을 조사하는 단계를 포함하고,

상기 a) 단계에서 플라즈마 처리는 30W 출력으로 100 ~ 120 초간 플라즈마를 처리하는 것을 특징으로 하는, 표면에 하이드로겔층을 갖는 폴리프로필렌 섬유 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 폴리프로필렌 섬유는 폴리프로필렌 스펀본드 부직포, 폴리프로필렌 써멀본드 부직포, 폴리프로필렌 멜트브라운 부직포, 폴리프로필렌 에어스루 부직포, 및 폴리프로필렌 스펀본드 부직포와 멜트브라운 부직포가 조합된 형태의 부직포 중에서 선택된 어느 하나의 부직포인 것을 특징으로 하는 표면에 하이드로겔층을 갖는 폴리프로필렌 섬유 제조방법.

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 b) 단계에서 친수성 고분자는 폴리(베타-히드록시에틸 메타아크릴레이트), 폴리아크릴아마이드, 폴리비닐알코올, 폴리아크릴산 또는 이의 염, 폴리비닐피롤리돈, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리에틸렌글리콜, 폴리(에틸렌-b-프로필렌 옥사이드), 폴리아이신, 젤라틴 및 셀룰로오스로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 표면에 하이드로겔층을 갖는 폴리프로필렌 섬유 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 b) 단계에서 친수성 고분자는 폴리비닐피롤리돈인 것을 특징으로 하는 표면에 하이드로겔층을 갖는 폴리프로필렌 섬유 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 폴리비닐피롤리돈은 분자량 10,000 ~ 1,300,000인 것을 특징으로 하는 표면에 하이드로겔층을 갖는 폴리프로필렌 섬유 제조방법.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 폴리비닐피롤리돈은 수용액 내 0.5 내지 3중량%로 포함하는 것을 특징으로 하는 표면에 하이드로겔층을 갖는 폴리프로필렌 섬유 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 c) 단계에서 방사선은 1kGy 내지 100kGy 선량으로 조사되는 것을 특징으로 하는 표면에 하이드로겔층을 갖는 폴리프로필렌 섬유 제조방법.

청구항 9

제1항, 제2항 및 제4항 내지 제8항 중 어느 한 항의 방법으로 제조된 표면에 하이드로겔층을 갖는 폴리프로필렌 섬유.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 섬유는 10nm 내지 10 μm 두께의 하이드로겔층을 갖는 것을 특징으로 하는 표면에 하이드로겔층을 갖는 폴리프로필렌 섬유.

청구항 11

제9항의 표면에 하이드로겔층을 갖는 폴리프로필렌 섬유를 포함하는 필터.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 필터는 마스크용 필터, 공기청정용 필터, 클린룸용 필터, 방충망용 필터, 식품포장용 필터, 중금속 제거용 필터, 화학물질 제거용 필터 및 수처리용 필터로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 필터.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 미세먼지 제거를 위한 표면에 하이드로겔층을 갖는 폴리프로필렌 섬유 제조방법 및 이를 통해 제조된 섬유에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 스모그 및 황사에 대비해서 미세먼지는 일반 미세먼지와 초미세 먼지로 나뉜다. 일반 미세먼지는 10마이크로미터 이하로 머리 굵기의 10분의 1 정도지만 초미세먼지는 지름 2.5이하 마이크로미터로 머리 굵기의 30분의 1밖에 되지 않고 발암 물질인 중금속 성분과 여러 가지 유해 물질이 섞여 있을 뿐만 아니라 육안으로 확인할 수 없다. 특히 한반도에서 측정되는 총 미세먼지 중 중국 발(發)은 47%, 국내 산업체 및 차량 매연에서 41% 미세먼지 발생 빈도가 날로 증가하며 미세먼지로 인한 각종 질환이 급증하고 있다. 특히, 초미세먼지는 각종 호흡기 질환을 일으키고 허파 등의 호흡기의 가장 깊은 곳까지 침투 혈관으로 들어가 혈액의 점성을 높여 뇌졸중 등 심혈관 질환과 각종 암을 유발한다.

[0003] 실내 공기 질과 미세먼지로 인한 각종 질환 급증 및 암 유발에 대한 관심이 높아지며, 공기 중의 미세먼지의 위해성에 관심이 고조되고 있다. 기체 성분 중에는 건강에 해로운 독성을 갖는 기체성분들(포름알데히드, 휘발성 유기 화합물 등)이 오염물질로 혼합되어 있기도 하고, 분진으로는 먼지와 세균이 부유하고 있다. 공기에 혼합되어 있는 세균 및 중금속들은 대부분 미세먼지에 붙어 있는 경우가 많다. 따라서 공기 중의 먼지를 제거하여 공기를 깨끗이 정화할 필요성이 있다. 특히 중금속이 포함된 미세먼지는 암 유발과 신생아 사망률 증가로 침묵의 살인자라 한다.

[0004] 따라서, 대기 중이나 특정한 환경하에 존재하는 미세 입자들을 제어하는 기술들은 다양한 기술 분야에서 광범위하게 응용되고 있으며, 산업적, 특히 국민건강과 의료 복지를 위한 국가 재난상의 시급한 대책으로 미세먼지 제거기 개발에 국내외적으로 중요한 위치를 차지하고 있다.

[0005] 기존의 공기청정 방식으로는 필터를 이용한 방식, 전기 집진식, 습식 등의 방식이 있다. 첫 번째로 필터를 이용한 방식은 청정기 안에 여러필터를 설치하여 먼지들을 여과하고 흡착하는 방식이며 이 방식은 여러 가지 필터를 겹쳐 사용하므로 통기성이 원활하지 않으며 미세한 먼지를 걸러주는 헤파필터만을 사용하게 될 경우에는 필터 교체를 자주 해주어야 하는 단점을 가지고 있다(섬유를 겹쳐서 포어 사이즈를 조절함). 두 번째로 전기집진식 필터는 전기를 이용한 방식으로써 청정기 내부에서 고압을 걸어주면 플라즈마 상태가 되어 분자의 원자핵과 전

자가 분리되어 방전극에서 미세먼지들이 전자를 얻고 음이온 상태가 되는데 필터링은 잘되나 세척이 불편하고 질소산화물, 오존이 발생할 수 있어 인체에 해를 끼친다는 단점을 가지고 있다. 또한, 전기집진식 필터는 수분이 많은 환경 하에서는 정전기 효과가 사라짐에 따라 이러한 소재를 마스크용 필터에 적용하는 경우 입김에 의해 효과가 떨어지는 단점을 가진다. 세 번째 습식 방식은 흡인된 공기를 물에 접촉시켜 물의 흡착력을 이용하여 불순물을 제거하는 방식이다. 하지만, 이러한 습식 방식은 다른 방식에 비해 비용이 많이 들며 물을 자주 갈아주어야 하고 물이 썩어 악취가 생길 수 있다는 단점을 가지고 있다.

[0006] 이러한 배경 하에, 본 발명자는 시중에서 편리하게 구할 수 있는 폴리프로필렌 섬유 표면 개질시킨 후 생체 적합성 및 환경친화적인 고분자를 이용하여 농도에 따라 코팅하고 가교함으로써 폴리프로필렌 섬유의 표면 코팅 두께를 나노미터(nm) 수준부터 마이크로미터(μm) 수준까지 조절할 수 있음을 확인하였다. 또한, 상기 방법을 통해 제조된 본 발명의 폴리프로필렌 섬유는 표면에 하이드로겔의 스웰링(swelling) 특성을 이용해 폴리프로필렌 섬유의 포어 사이즈(pore size) 조절이 가능함으로써 미세먼지를 흡착해 낼 수 있는바, 본 발명의 섬유가 미세먼지 제거용 필터 소재로서 유용하게 사용될 수 있음을 확인함으로써 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제10-2018-0007818호
 (특허문헌 0002) 한국공개특허 제10-2007-0009358호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 따라서 본 발명의 목적은 표면에 하이드로겔층을 갖는 폴리프로필렌 섬유 제조방법을 제공하는 것이다.
 [0009] 본 발명의 다른 목적은, 상기 방법으로 제조된 표면에 하이드로겔층을 갖는 폴리프로필렌 섬유를 제공하는 것이다.
 [0010] 본 발명의 또 다른 목적은, 상기 표면에 하이드로겔층을 갖는 폴리프로필렌 섬유를 포함하는 미세먼지 제거 또는 흡착용 필터를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기와 같은 본 발명의 목적을 달성하기 위해서,
 [0012] 본 발명은 a) 폴리프로필렌 섬유 표면을 플라즈마 처리하여 개질시키는 단계; b) 상기 개질된 섬유를 친수성 고분자 수용액으로 코팅하는 단계; 및 c) 상기 코팅된 섬유에 방사선을 조사하는 단계를 포함하는, 표면에 하이드로겔층을 갖는 폴리프로필렌 섬유 제조방법을 제공한다.
 [0013] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 폴리프로필렌 섬유는 폴리프로필렌 스펀본드 부직포, 폴리프로필렌 썬넬본드 부직포, 폴리프로필렌 멜트브라운 부직포, 폴리프로필렌 에어스루 부직포, 및 폴리프로필렌 스펀본드 부직포와 멜트브라운 부직포가 조합된 형태의 부직포 중에서 선택될 수 있다.
 [0014] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 a) 단계에서 플라즈마 처리는 30W 출력으로 60 ~ 120초간 플라즈마 처리될 수 있다.
 [0015] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 b) 단계에서 친수성 고분자는 폴리(베타-히드록시에틸 메타아크릴레이트), 폴리아크릴아마이드, 폴리비닐알코올, 폴리아크릴산 또는 이의 염, 폴리비닐피롤리돈, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리에틸렌글리콜, 폴리(에틸렌-b-프로필렌 옥사이드), 폴리라이신, 젤라틴 및 셀룰로오스로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.
 [0016] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 b) 단계에서 친수성 고분자는 폴리비닐피롤리돈일 수 있다.
 [0017] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 폴리비닐피롤리돈은 분자량 10,000 ~ 1,300,000일 수 있다.

- [0018] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 폴리비닐피롤리돈은 수용액 내 0.5 내지 3중량%로 포함될 수 있다.
- [0019] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 c) 단계에서 방사선은 1kGy 내지 100kGy 선량으로 조사될 수 있다.
- [0020] 또한, 본 발명은 상기 방법으로 제조된 표면에 하이드로겔층을 갖는 폴리프로필렌 섬유를 제공한다.
- [0021] 본 발명의 일실시예에 있어서, 섬유는 10nm 내지 10 μm 두께의 하이드로겔층을 가질 수 있다.
- [0022] 또한, 본 발명은 표면에 하이드로겔층을 갖는 폴리프로필렌 섬유를 포함하는 필터를 제공한다.
- [0023] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 필터는 마스크용 필터, 공기청정용 필터, 클린룸용 필터, 방충망용 필터, 식품포장용 필터, 중금속 제거용 필터, 화학물질 제거용 필터 및 수처리용 필터로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

발명의 효과

- [0024] 본 발명의 섬유 제조방법은 폴리프로필렌 섬유의 표면을 개질시킨 후 생체적합성 및 환경친화적인 고분자를 이용하여 농도에 따라 코팅하고 가교함으로써 폴리프로필렌 섬유의 표면 코팅 두께를 나노미터(nm) 수준부터 마이크로미터(μm) 수준까지 조절할 수 있다. 뿐만 아니라, 본 발명의 섬유 제조방법은 기존의 공기청정 방식이 가지는 복잡함 및 단점을 생략 및 해결하기 위해 개질, 코팅, 방사선가교의 세 가지 공정과정을 통해 간단히 하이드로겔층을 갖는 섬유를 제작할 수 있으며 포어 사이즈(pore size)를 코팅 비율로 조절할 수 있어 물리적으로 여러겹 필터를 겹쳐 포어 사이즈를 조절하지 않으므로 통기성이 원활하며 정전방식과는 다르게 수분에 강할 뿐 아니라, 원하는 하이드로겔 필터 포어 사이즈를 예측하여 생산을 가능하게 한다. 또한, 상기 방법으로 제조된 본 발명의 섬유는 표면에 하이드로겔의 스웰링(swelling) 특성을 이용해 폴리프로필렌 섬유의 포어 사이즈 조절이 가능함으로써 미세먼지를 흡착해 낼 수 있는바, 본 발명의 섬유는 미세먼지 제거를 위한 목적으로 마스크, 공기청정 및 방충망 등의 필터 소재로서 유용하게 사용될 수 있다. 특히, 본 발명의 섬유를 마스크에 적용하는 경우 입김에 의해 물기를 흡수하여 하이드로겔이 팽윤(swelling)됨으로써 미세먼지 필터링 기능이 더욱 증대되는 효과를 가진다.

도면의 간단한 설명

- [0025] 도 1은 본 발명의 표면에 하이드로겔층을 갖는 폴리프로필렌 섬유를 제조하는 방법을 개괄적으로 나타낸 모식도이다.
- 도 2는 본 발명의 표면에 하이드로겔층을 갖는 폴리프로필렌 섬유의 스웰링(swelling)에 따른 먼지 흡착을 보여주는 모식도이다.
- 도 3은 폴리프로필렌 섬유에 플라즈마 처리 시간(초)에 따른 친수성 변화를 나타낸 것이다.
- 도 4는 폴리프로필렌 섬유에 플라즈마 처리(10초, 50초, 100초) 후 시간경과(0시 ~ 48시)에 따른 폴리프로필렌 섬유의 친수성 변화를 나타낸 것이다.
- 도 5는 (a) bare 폴리프로필렌 섬유, (b) 플라즈마 처리된 폴리프로필렌 섬유, (c) bare 폴리프로필렌에 폴리비닐피롤리돈이 코팅된 섬유, (d) 플라즈마 처리된 폴리프로필렌에 폴리비닐피롤리돈이 코팅된 섬유의 SEM 이미지를 나타낸 것이다.
- 도 6은 플라즈마 전처리된 폴리프로필렌 섬유 시료들을 각각 폴리비닐피롤리돈 0.5, 1, 2, 3 중량% 수용액에 넣어 코팅한 섬유의 SEM 이미지를 나타낸 것이다. (a) bare, (b) 0.5 wt(%) PVP solution, (c) 1 wt(%) PVP solution, (d) 2 wt(%) PVP solution, (e) 3 wt(%) PVP solution.
- 도 7은 (a) bare 폴리프로필렌 섬유와 (b) 전자 빔 조사를 통해 코팅/가교 공정을 거친 섬유의 고배율 SEM 이미지이다.
- 도 8은 상기 도 6의 이미지에서 PVP 코팅 두께를 산출하기 위해 각각 10개의 폴리프로필렌 섬유 가닥의 직경을 측정하여 그 평균값을 나타낸 것이다.
- 도 9는 폴리비닐피롤리돈으로 코팅된 폴리프로필렌 섬유에 전자 빔을 조사한 후, 80% 상대습도(relative humidity, RH) 조건에서 시간에 따라 측정한 접촉각 관찰 결과이다. (a) 1시간 후 bare 폴리프로필렌 섬유, (b) 14시간 후 bare 폴리프로필렌 섬유, (c) 1시간 후 폴리비닐피롤리돈 하이드로겔 코팅된 폴리프로필렌 섬유, (d) 5시간 후 폴리비닐피롤리돈 하이드로겔 코팅된 폴리프로필렌 섬유, (e) 24시간 후 폴리비닐피롤리돈 하이드로겔

코팅된 폴리프로필렌 섬유.

도 10은 폴리프로필렌 표면에 형성된 폴리비닐피롤리돈 하이드로젤 코팅막의 스웰링된 모습을 관찰하기 위해 광학현미경(500 magnification, dark field)을 이용하여 섬유 이미지를 측정된 결과이다. (a) bare 폴리프로필렌 섬유, (b) 폴리비닐피롤리돈 하이드로젤이 코팅된 폴리프로필렌 섬유.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0026] 본 발명은 표면에 하이드로젤층을 갖는 폴리프로필렌 섬유 제조방법을 제공한다.
- [0027] 본 발명의 상기 섬유 제조방법은, a) 폴리프로필렌 섬유 표면을 플라즈마 처리하여 개질시키는 단계; b) 상기 개질된 섬유를 친수성 고분자 수용액으로 코팅하는 단계; 및 c) 상기 코팅된 섬유에 방사선을 조사하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0028] 본 발명의 상기 a) 단계는 폴리프로필렌 섬유의 표면을 소수성에서 친수성으로 개질시키기 위하여 플라즈마 처리하는 단계로서, 자세하게는 30W 출력으로 60초 내지 120초 동안 플라즈마를 처리할 수 있다.
- [0029] 본 발명의 상기 폴리프로필렌 섬유는 100% 폴리프로필렌을 원료로 하는 장섬유 부직포일 수 있으며, 예를 들어, 폴리프로필렌 스펀본드 부직포, 폴리프로필렌 썬본드 부직포, 폴리프로필렌 멜트브라운 부직포, 폴리프로필렌 에어스루 부직포, 및 폴리프로필렌 스펀본드 부직포와 멜트브라운 부직포가 조합된 형태의 부직포 중에서 선택된 어느 하나의 섬유일 수 있으나, 특별히 그 종류를 한정하는 것은 아니다.
- [0030] 상기 폴리프로필렌 스펀본드 부직포와 멜트브라운 부직포가 조합된 형태의 부직포는 스펀본드-멜트브라운-스펀본드(SMS), 멜트브라운-스펀본드-멜트브라운(MSM), 스펀본드-멜트브라운-스펀본드-멜트브라운(SMSM), 멜트브라운-스펀본드-멜트브라운-스펀본드(MSMS), 스펀본드-멜트브라운-멜트브라운-스펀본드(SMMS), 멜트브라운-스펀본드-스펀본드-멜트브라운(MSSM) 또는 스펀본드-스펀본드-멜트브라운-멜트브라운-스펀본드(SSMMS) 부직포와 같은 다층 부직포일 수 있으나, 특별히 그 종류를 한정하는 것은 아니다.
- [0031] 본 발명의 상기 a) 단계에서 플라즈마 처리는 30W 출력에서 60초 내지 120초 동안 진행될 수 있다. 플라즈마 처리 시간이 60초 미만인 경우 처리 후 시간이 지나면 친수성 특징이 없어질 수 있으며, 120초를 초과하는 경우 섬유가 손상될 수 있다(120초를 초과하는 경우 섬유가 타는 현상이 나타남).
- [0032] 본 발명의 하기 실시예에서는, 폴리프로필렌 섬유 표면을 플라즈마 처리하여 개질시키기 위하여 플라즈마 처리를 하였으며, 그 결과 플라즈마 처리 시간이 증가함에 따라 접촉각이 감소함으로써 섬유의 친수성이 증대되며 100초인 경우 초순수성 특성을 가지는 것을 확인하였다. 특히, 10초 및 50초 동안 처리한 경우 플라즈마 처리 후 시간(5-48h)이 지남에 따라 접촉각이 다시 빠르게 증가하는 것으로 나타났다. 반면에, 플라즈마 처리 시간이 100초를 넘어가는 경우 48시간 경과 시에도 접촉각이 70° 이내로 친수성 표면 특성을 유지되는 것으로 나타났다.
- [0033] 한편, 본 발명의 상기 a) 단계에서 플라즈마 처리가 40W 이상의 출력에서 이루어지는 경우 섬유의 손상이 발생할 수 있다.
- [0034] 본 발명의 상기 b) 단계는 상기 개질된 폴리프로필렌 섬유를 친수성 고분자 수용액으로 코팅하는 단계로서, 자세하게는 상기 a) 단계를 통해 표면이 친수성을 갖도록 개질된 폴리프로필렌 섬유를 친수성 고분자 수용액으로 코팅하는 단계이다.
- [0035] 본 발명의 상기 친수성 고분자는 폴리(베타-히드록시에틸 메타아크릴레이트)[Poly(beta-hydroxyethyl methacrylate), PHEMA]; 폴리아크릴아마이드(Polyacrylamide, PA); 폴리비닐알코올(Polyvinyl alcohol, PVA), 폴리아크릴산(Polyacrylic acid, PAA); 폴리비닐피롤리돈(Polyvinylpyrrolidone, PEG); 폴리에틸렌옥사이드(Polyethyleneoxide, PEO); 폴리에틸렌글리콜(Polyethyleneglycol, PEG); 폴리(에틸렌-b-프로필렌 옥사이드)[Poly(ethylene oxide-b-propylene oxide), PEO-PP0]; 쇼듐폴리아크릴산염(poly(sodium acrylate); 카르복시메틸 셀룰로오스; 쇼듐 알지네이트(sodium alginate, SA); 폴리라이신; 키토산; 풀루란; 전분; 젤라틴; 콜라겐; 및 셀룰로오스로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있으나, 특별히 그 종류를 한정하는 것은 아니다.
- [0036] 본 발명의 일 구체예에서, 상기 친수성 고분자는 폴리비닐피롤리돈일 수 있으며, 상기 폴리비닐피롤리돈은 분자량 10,000 ~ 1,300,000일 수 있다.

- [0037] 본 발명의 다른 구체예에서, 상기 폴리비닐피롤리돈은 수용액 내 0.5 내지 3중량%로 포함될 수 있다.
- [0038] 본 발명의 하기 실시예에서는, 표면이 친수성을 갖도록 개질된 폴리프로필렌 섬유를 다양한 농도의 폴리비닐리돈 수용액으로 코팅하였으며, 그 결과 폴리비닐리돈 수용액의 농도가 0.5 내지 3중량% 범위에서는 개별 섬유 가닥에 코팅이 되는 것으로 나타났으나, 수용액의 농도가 5중량% 이상으로 되는 경우 개별 섬유 가닥이 아닌 부직포 전체에 막이 형성되는 것으로 나타났다. 따라서, 개질된 폴리프로필렌 섬유에 적용되는 친수성 고분자 코팅액의 농도는 0.5 내지 3중량%가 바람직하다.
- [0039] 본 발명의 상기 c) 단계는 상기 코팅된 섬유에 방사선을 조사하는 단계로서, 자세하게는 상기 b) 단계를 통해 친수성 고분자 수용액으로 코팅된 섬유에 방사선을 1kGy 내지 100kGy 선량으로 조사하는 단계이다.
- [0040] 본 발명의 하이드로겔층을 갖는 폴리프로필렌 섬유의 제조를 위해 고분자 코팅된 섬유의 가교시 사용된 방사선의 조사 조건은, 의약외의 경우 15-40kGy, 화장품 및 식품의 경우 수백-10kGy 이내, 의료기기의 경우 15-25kGy 등으로 예시될 수 있으나, 특별히 이를 제한하는 것은 아니다.
- [0041] 본 발명의 상기 방사선의 종류는 감마선(γ -ray), 전자선(β -ray), 이온빔, 자외선(UV), 엑스선(x-ray), 플라즈마(plasma), 중성자 중 어느 하나일 수 있다.
- [0042] 또한, 본 발명은 상기 방법으로 제조된 표면에 하이드로겔층을 갖는 폴리프로필렌 섬유를 제공한다.
- [0043] 본 발명의 상기 섬유는 10nm 내지 10 μ m 두께의 하이드로겔층을 가질 수 있다.
- [0044] 본 발명의 표면에 하이드로겔층을 갖는 폴리프로필렌 섬유는 미세먼지를 효과적으로 흡착할 수 있는바, 상기 섬유는 미세먼지 흡착 또는 제거를 목적으로 하는 다양한 용도의 필터에 적용 가능하다. 특히, 본 발명의 섬유를 마스크에 적용하는 경우 입김에 의해 물기를 흡수하여 하이드로겔이 팽윤(swelling)됨으로써 미세먼지 필터링 기능이 더욱 증대되는 효과를 가진다.
- [0045] 또한, 본 발명은 상기 표면에 하이드로겔층을 갖는 폴리프로필렌 섬유를 포함하는 필터를 제공한다.
- [0046] 본 발명의 표면에 하이드로겔층을 갖는 폴리프로필렌 섬유는 미세먼지를 효과적으로 흡착할 수 있는바, 상기 섬유는 미세먼지 흡착 또는 제거를 목적으로 하는 다양한 용도의 필터에 적용 가능하다.
- [0047] 본 발명의 일 구체예에서, 상기 필터는 마스크용 필터, 공기청정용 필터, 클린룸용 필터, 방충망용 필터, 식품포장용 필터, 중금속 제거용 필터, 화학물질 제거용 필터 및 수처리용 필터 등 다양한 용도로 사용될 수 있다.
- [0049] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0051] <실시예>
- [0053] 1. 재료 및 방법
- [0055] 시약 및 재료
- [0056] 사용된 폴리프로필렌 섬유는 중량 15g/m², 두께 0.21 mm의 스펠본드 부직포 (spun-bonded fabric) (Item #PPN015H1, (주)한국부직포테크)를 사용하였다. 폴리프로필렌 섬유의 코팅제는 전자 빔 조사를 통하여 가교반응이 가능한 360,000 g/mol의 평균분자량을 갖는 폴리비닐피롤리돈 (polyvinylpyrrolidone, PVP) (Sigma-aldrich)을 사용하였다. PVP 용액을 제조하기 위한 용매는 3차 증류수를 사용하였다.
- [0058] 플라즈마 표면처리
- [0059] 폴리프로필렌 섬유의 소수성 표면을 친수성으로 개질하기 위하여 최대 출력 300 W, 처리 폭 100 mm \times 250 mm인 상압플라즈마 처리장치 (MYPL 100 (주)에이피피)를 사용하였다. 플라즈마 처리를 하기 전에 산소가스의 유입량은 15 L/min, 질소가스는 5 L/min로 설정한 뒤 30W의 출력량에서 폴리프로필렌 섬유 부직포를 2 cm \times 1 cm로 절단하여 각각 플라즈마 처리시간을 달리하여 실험하였다.
- [0061] PVP 코팅
- [0062] 코팅 용액은 PVP를 증류수에 각각 0.5, 1, 2, 3 wt(%) 비율로 넣어준 뒤, 90 $^{\circ}$ C에서 3시간 동안 교반하며 녹여주었다. 농도가 다른 각 폴리비닐피롤리돈(PVP) 용액에 플라즈마 처리된 폴리프로필렌 샘플을 약 5분간 딥코팅하고 꺼내어 40 $^{\circ}$ C에서 약 1시간 동안 건조해 주었다.

[0064] **전자 빔 조사**

[0065] 코팅된 PVP를 가교시키기 위해 전자 빔 가속장치(GEV Co., MB10-8/635 시스템)를 사용하였다. 이때 방사선 조사 선량은 15kGy로 고정하였다. 최초의 플라즈마 표면처리 후 PVP 코팅 및 전자 빔 조사까지의 모든 공정은 24시간 내에 완료되었다.

[0067] **표면분석**

[0068] 플라즈마 처리 전후의 시료에 대한 표면특성은 접촉각 측정기 (Phoenix 150/300, KROMTEK)를 통하여 기초분석을 수행하였다. 또한, 전자 빔 조사를 통하여 가교된 PVP 하이드로겔 코팅막을 형성한 시료의 특성 분석을 위하여, 80% 상대습도 조건에서 시간에 따른 접촉각 변화를 관찰하였다. 폴리프로필렌 섬유의 PVP 코팅에 따른 표면구조 변화는 현미경 (HRM-300 Series, 휴비츠, 한국)과 주사전자현미경 (scanning electron microscopy, SEM, JSM-6700, JEOL, Japan)을 이용하여 측정하였다. PVP 코팅에 따른 두께 변화를 관찰하기 위해, SEM 이미지의 폴리프로필렌 섬유 10개를 선택하여 두께를 측정하여 평균값을 취하였다.

[0070] **2. 결과**

[0072] **플라즈마 처리에 의한 표면개질**

[0073] 폴리프로필렌 섬유는 전형적인 소수성 표면을 가지므로 수용성 PVP 물질로 코팅하기 위해서는 표면의 전처리 공정이 필수적이다. 본 실험에서 사용한 상압 플라즈마 표면처리는 플라즈마의 출력과 반응 시간을 조절할 수 있으며, 40 W 이상의 출력에서는 시료의 손상이 관찰되었기 때문에 출력을 30 W로 고정하고 시간의 변화를 통해 표면처리 조건을 결정하였다. 플라즈마 처리를 통해 친수성이 부여된 표면은 시간이 지남에 따라 원래의 소수성 표면으로 되돌아가려는 경향이 있다. 이러한 특성은 이후에 진행될 PVP 용액 코팅이나 전자 빔 조사를 통한 하이드로겔화 공정 등에도 영향을 줄 수 있기 때문에 표면 처리 후 시간에 따른 표면 특성의 변화를 관찰하는 것이 중요하다.

[0074] 본 실험에서는 폴리프로필렌 섬유에 30W 출력에서 0 ~ 120초 동안 플라즈마 처리를 한 후, 시간경과에 따른 섬유의 접촉각을 측정함으로써 섬유 표면 특성 변화를 관찰하였다.

[0075] 그 결과 도 3에서 나타낸 바와 같이, 플라즈마로 표면을 처리하지 않은 폴리프로필렌 섬유 부직포는 전형적인 소수성 특성을 보이는 130° 정도의 접촉각을 보였으며, 플라즈마 접촉 시간이 10초와 50초로 증가함에 따라 각각 97° 와 80° 로 감소하여 친수성을 보이기 시작하고, 100초인 경우 초순수성 특성을 보이는 0° 로 낮아지는 결과를 보였다. 한편, 도 4에서 나타낸 바와 같이, 플라즈마 처리 후 각각 5시간, 24시간, 48시간 후에 재측정한 결과 모든 시료에 대하여 접촉각이 다시 빠르게 증가하는 경향이 관찰되었다.

[0076] 본 실험에서는 플라즈마 처리 시간이 100초인 경우 48 시간이 지나도 접촉각이 70° 이내로 친수성 표면 특성을 유지하고 있다고 판단하여 플라즈마 처리 조건을 30W, 100초로 고정하였다. 만약 플라즈마 처리 시간을 늘려 접촉각을 더 낮추면 PVP 코팅막의 계면접착력이 다소 증가되기는 하나, 그 효과가 미미하고, PVP 코팅막의 실제 접착 안정성은 다음 공정의 전자 빔 가교를 통하여 충분히 확보되기 때문에 플라즈마 처리 시간이 100초에서 최적의 효율을 도출할 수 있다고 판단하였다. 참고로, 플라즈마 처리 시간이 120초를 초과하는 경우 섬유가 손상되는 것으로 나타났다(섬유가 타는 현상이 나타남, 결과 미도시).

[0077] 한편, 도 5는 폴리프로필렌 섬유의 플라즈마 전처리 전후 미세 표면구조의 변화를 관찰하기 위해 측정된 SEM 결과이다. 플라즈마 처리 전/후(도 5(a)/(b))의 표면은 거의 구조적 손상이 없는 것을 알 수 있다. PVP에 대한 접촉 특성을 관찰하기 위해, 1 wt(%) PVP 수용액에 담근 뒤 꺼내어 건조시키고 측정된 플라즈마 처리 전후의 폴리프로필렌 섬유의 SEM 이미지는 도 5의 (c)와 (d)에 나타내었다. 플라즈마로 처리되지 않은 섬유에는 PVP가 거의 코팅되지 않은 것을 볼 수 있으며(도 5 (c) 참조), 플라즈마 처리된 시료에는 PVP가 일정하게 코팅되어 있는 것을 알 수 있다(도 5 (d) 참조). 균일하지 않은 아일랜드 형태의 막 형성은, SEM 측정 환경에서 PVP막의 건조과정에서 기인하는 것으로 보이며, 전자 빔을 조사하여 가교시킨 막에서는 매우 균일한 모습이 관찰된다.

[0079] **전자 빔 조사를 통한 PVP 하이드로겔 코팅 및 특성**

[0080] 30W의 출력에서 100초 동안 플라즈마 전처리된 폴리프로필렌 섬유 시료들을 각각 PVP 0.5, 1, 2, 3 wt(%) 수용액에 넣어 코팅/건조한 후, 15 kGy의 전자 빔에 노출하여 표면에 코팅된 PVP 고분자의 가교반응을 수행하였다.

[0081] 도 6은 각 시료들의 SEM 측정 결과이다. 본 실험에서 설정한 PVP 코팅액 농도 조건 (~3 wt(%)에서 모두 폴리프로필렌 개별 섬유의 코팅이 가능하다는 것을 알 수 있다. PVP 코팅액의 농도가 5 wt(%) 이상이되면 폴리프로

필렌 섬유 가닥의 표면에 코팅되기 보다는 부직포 전체에 막이 형성되는 경향이 있었다(결과 미도시). 도 7은 bare 폴리프로필렌 섬유(a)와 전자 빔 조사를 통해 코팅/가교 공정을 거친 섬유(b)의 고배율 SEM 이미지이다. 폴리프로필렌 표면에 PVP가 매우 균일하게 막을 형성한 것을 알 수 있다.

[0082] 또한, 도 6의 이미지에서 PVP 코팅 두께를 산출하기 위해 각각 10개의 폴리프로필렌 섬유 가닥의 직경을 측정하여 그 평균값을 구하였고, 그 결과를 도 8에서 그래프로 도시하였다. 도 8에서 나타낸 바와 같이, PVP 코팅액의 농도가 증가할수록 평균 직경은 bare 시료 대비 점차 증가하였는 것으로 나타났다. 코팅막의 두께로 계산하면, 각각 약 600 nm, 900 nm, 1150 nm, 그리고 1400 nm의 PVP 코팅막이 형성된 것을 알 수 있었다. 이러한 결과는 플라즈마 전처리 후 PVP 코팅액의 농도를 조절하여 폴리프로필렌 섬유 표면의 PVP 하이드로젤 코팅막 두께를 제어할 수 있음을 보여준다.

[0083] 한편, 전자 빔 조사를 통해 가교된 PVP는 하이드로젤 특성을 갖는다. PVP로 코팅된 폴리프로필렌은 친수성 표면을 가지게 되며, 높은 습도 조건에서 공기 중의 물을 흡수하게 되면 스웰링되어 PVP 코팅 두께가 증가하고 더욱 큰 친수성 특성을 보이게 된다. 도 9는 PVP로 코팅된 폴리프로필렌 섬유에 전자 빔을 조사한 후, 80% 상대습도(relative humidity, RH) 조건에서 시간에 따라 측정된 접촉각 관찰 결과이다. Bare 폴리프로필렌 섬유는 80% RH 조건에서 24시간 후에도 접촉각이 전혀 변하지 않은 반면, PVP 하이드로젤로 코팅된 폴리프로필렌 섬유는 한 시간 후에 접촉각이 39° 로 측정되었으며, 5시간 후에는 33° , 24시간 후에는 13° 로 친수 특성이 극대화된 것을 알 수 있다. 표면에 코팅된 PVP 하이드로젤 막이 주변의 물을 흡수하여 스웰링(swelling)된 결과로 판단된다.

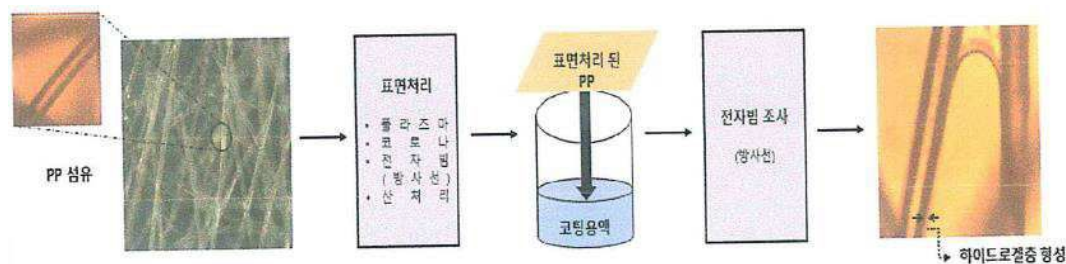
[0084] 폴리프로필렌 표면에 형성된 PVP 하이드로젤 코팅막의 스웰링된 모습을 관찰하기 위해 광학현미경(500 magnification, dark field)을 이용하여 섬유 이미지를 측정하였고 그 결과를 도 10에 나타내었다. Bare 섬유(도 10 (a) 참조)와 비교하여, PVP 하이드로젤이 코팅된 폴리프로필렌 섬유(도 10 (b) 참조)의 경우 하이드로젤 막이 관찰되는 것을 볼 수 있다(참고, 섬유 측면의 하이드로젤 부분에 광학 초점을 맞추어야 하며, 그렇지 않은 경우 희미하게 보이거나 잘 관찰되지 않음). 약 2,200 nm의 두께로 측정되었으며 SEM으로 측정했던 3 wt(%) PVP 용액으로 코팅했던 섬유 두께의 약 2배 정도이다.

[0086] 결론적으로, 소수성 폴리프로필렌 섬유를 친수성 PVP 하이드로젤 고분자로 코팅하는 과정을 고찰하였다. PVP 코팅액의 점착 특성을 향상시키기 위해 폴리프로필렌 섬유의 표면을 30 W에서 100초 동안 플라즈마 처리한 후 PVP를 균일하게 코팅할 수 있었다. PVP로 코팅된 폴리프로필렌 섬유는 15 kGy의 선량으로 전자 빔을 조사하여 PVP를 가교시킬 수 있었으며 PVP 하이드로젤막이 형성된 것을 PVP 코팅액의 스웰링 특성을 관찰하여 확인할 수 있었다. 또한, PVP 코팅액의 농도를 조절하여 폴리프로필렌 표면의 코팅 두께를 나노미터 수준부터 마이크로미터 수준까지 조절할 수 있음을 알 수 있었다. PVP는 전형적인 생체적합 생분해성 고분자로, 본 실험 결과는 의료, 미용, 필터 등의 다양한 산업 및 환경 분야에 활용될 수 있다.

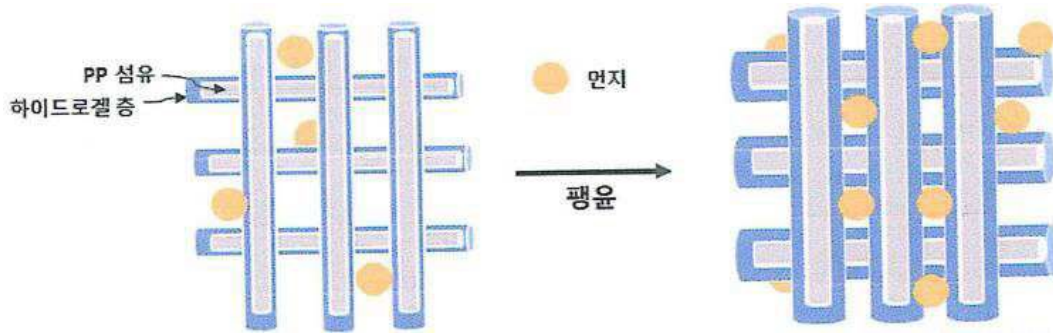
[0088] 이제까지 본 발명에 대하여 그 바람직한 실시예들을 중심으로 살펴보았다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 변형된 형태로 구현될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 개시된 실시예들은 한정적인 관점이 아니라 설명적인 관점에서 고려되어야 한다. 본 발명의 범위는 전술한 설명이 아니라 특허청구범위에 나타나 있으며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 차이점은 본 발명에 포함된 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

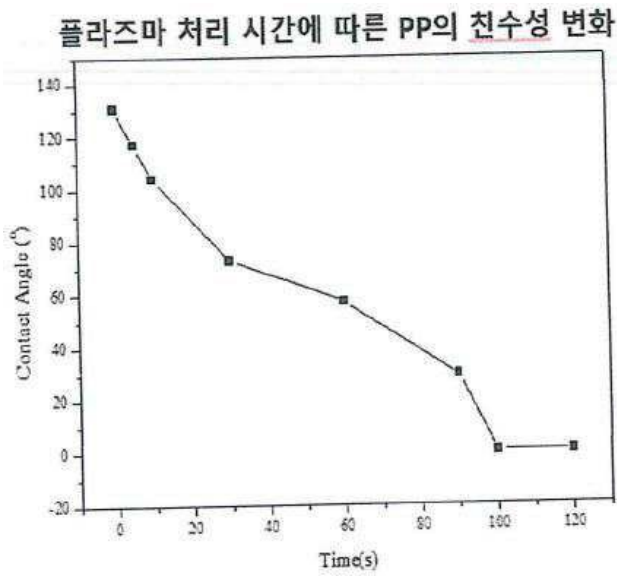
도면1



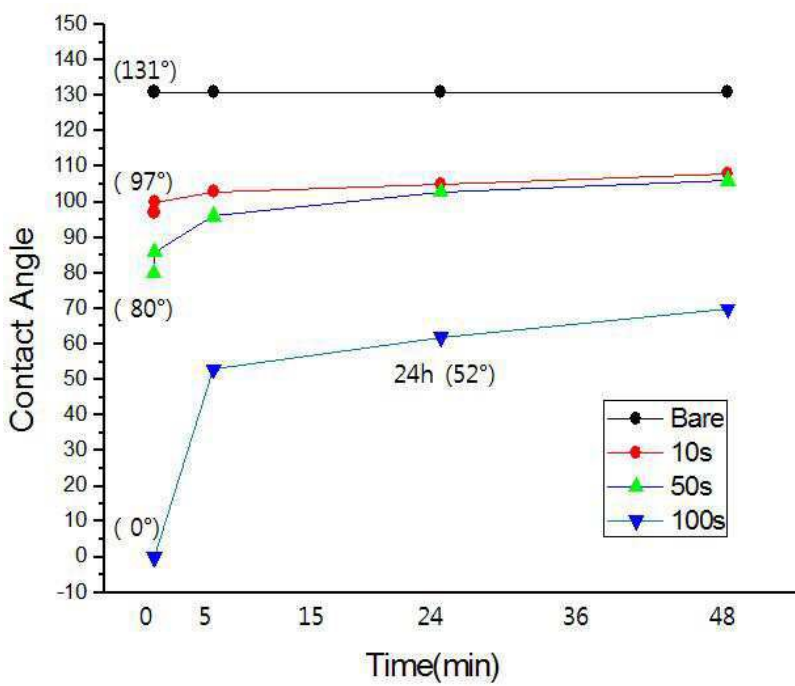
도면2



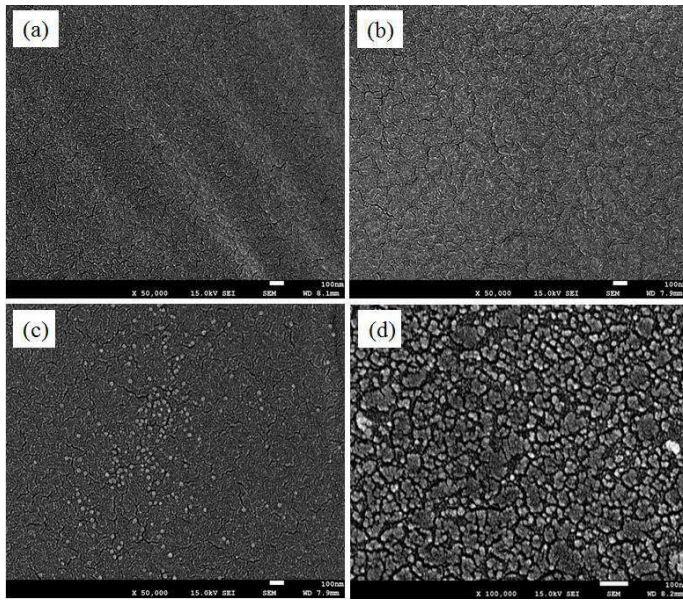
도면3



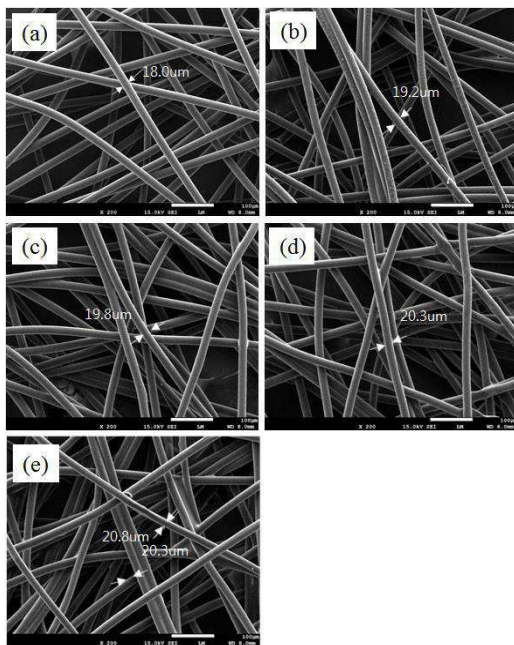
도면4



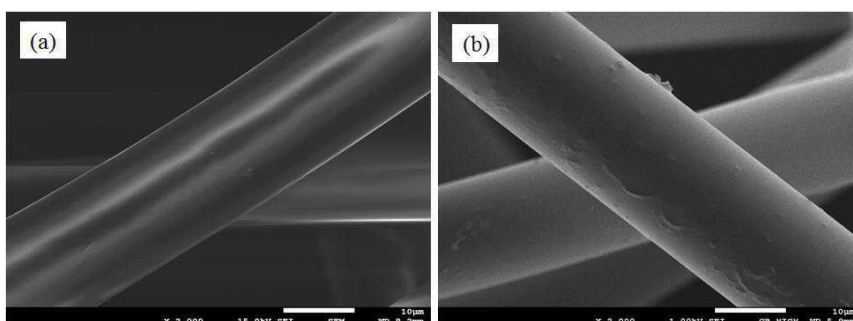
도면5



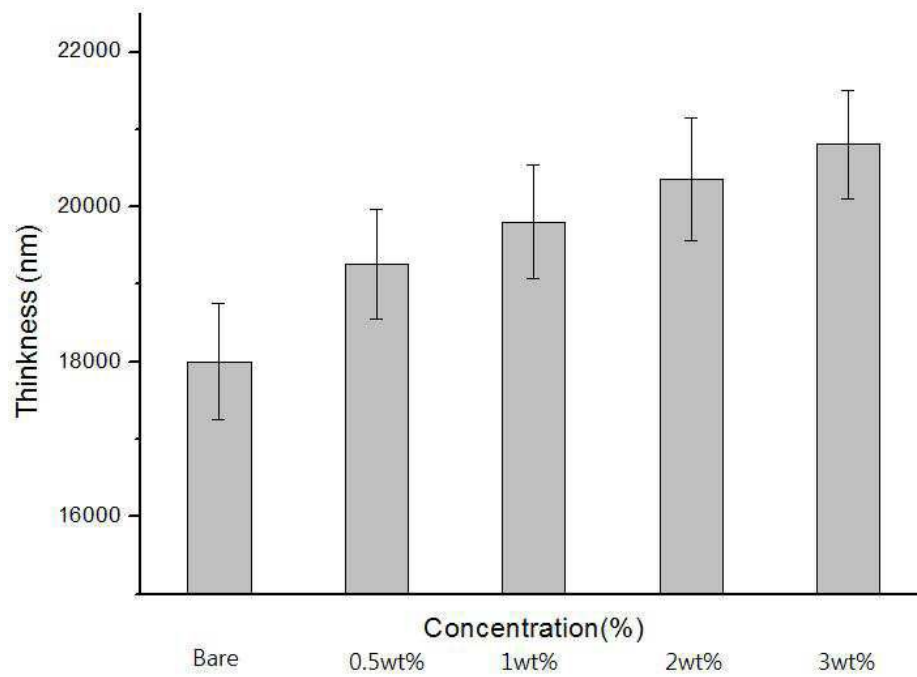
도면6



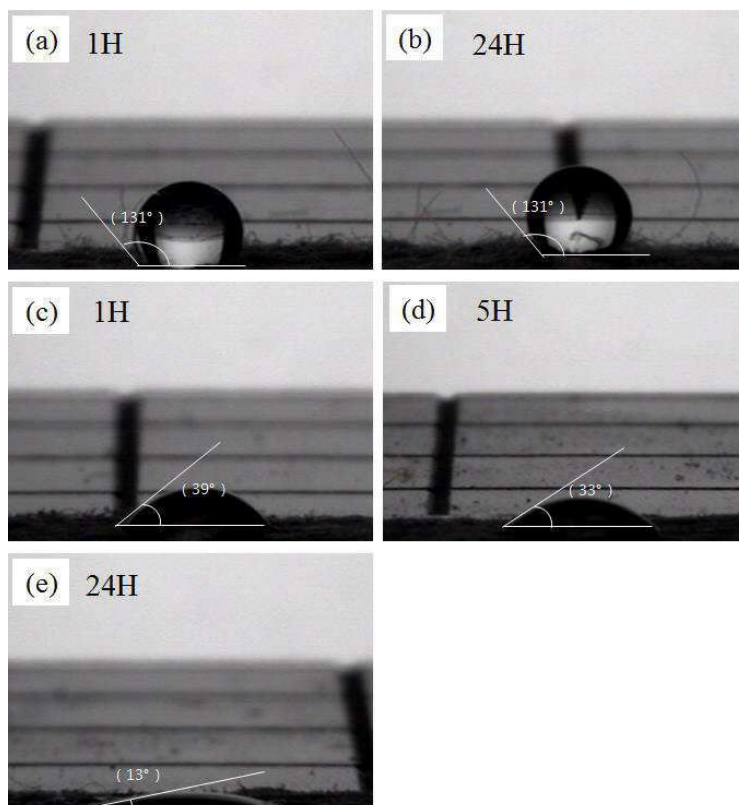
도면7



도면8



도면9



도면10

