

전기방사 방법을 사용한 기능화된 탄소나노튜브 강화 고분자 수지 나노섬유 제조에 관한 연구

윤여환*(세종대학교), 박주혁(세종대학교)

Study on the Electrospun Nanofiber Fabrication and Alignment of the Functionalized CNT Reinforced Polymer

Yuhwan. Yoon(Mech. Eng. Dept, Sejong Univ.), Joohyuk Park(Mech. Eng. Dept, Sejong Univ.)

ABSTRACT

Multi-walled carbon nanotubes were purified by using the nitric acid after the mechanical cutting, which carboxylic group might be introduced into the surface of nanotubes. To enhance the dispersion of CNTs, carboxylic groups were substituted in the reaction with octadecyl amine containing a long alkyl group. Nanofibers were manufactured by electrospinning, the solution that mixed with PMMA and ODA-functionalized CNTs in dimethyl formamide and dispersed with ultrasonication. Diameter and alignment of nanofibers with various electrospinning parameters, such as the CNT and PMMA concentration in solution, the applied voltage, and the distance to the collector were investigated. As a result, the nanofiber diameter was increased with the increment of PMMA concentration, whereas it was reduced as the applied voltage and the spinning distance was increased. The spinning area became smaller with the distance. The nanofibers were formed without the defect on surface and well aligned in a specific concentration of PMMA and nanotubes.

Key Words : electrospinning(전기방사), nanofibers(나노파이버), CNT(카본나노튜브), 고분자(polymer)

1. 서론

1. 나노섬유

최근 섬유재료와 섬유제조기술의 혁신적인 발전으로 섬유산업은 의류뿐 아니라 우주항공, 자동차, 전기·전자, 환경, 보건·의료 등과 같은 첨단산업 분야로 그 용도를 확대해 가고 있다.

특히 최근에는 나노기술(NT), 생명기술(BT), 인터넷기술(IT) 등과의 결합으로 기존의 단순 전통산업의 틀을 벗어나 지식집약적 첨단산업으로 탈바꿈하고 있다. 그중 나노기술(nanotechnology, NT)은 물질을 분자·원자 단위에서 규명하고 제어하는 기술이다. 즉 원자·분자들을 적절히 결합시킴으로써 기존물질의 변형·개조와 신물질 창출을 가능하게 하는 기술을 말하며, 주로 1~100나노미터(원자크기: 0.2나노미터) 수준의 연구를 의미한다. 나노기술은 현재 기술수준의 장벽을 넘을 수 있는 기술적 돌파구로서 연구계 및 학계에서 많은 연구를 수행하고 있다.

나노기술 중 최근 등장한 나노섬유(nano fiber)가 대표적인 예이다. 나노섬유는 섬유의 굵기가 나노미

터(nm; 10억분의 1) 단위인 섬유이다.[1] 전기방사로 제조된 나노섬유는 상업적으로 만들어지고 있는 마이크로 단위의 섬유보다 비표면적이 매우 크며, 작은 기공을 가지고 있을 뿐 아니라 강한 표면 흡착성, 물질에 대한 선택적 투과성 등을 지닌다. 모두 일반 방사기술로는 얻을 수 없는 특성이다. 부피를 줄이고, 보다 가벼우면서도 넓은 표면적을 가릴 수 있는 특성도 나노섬유의 큰 장점이다.

나노기술은 현재 기술수준의 장벽을 넘을 수 있는 기술적 돌파구로서 연구계 및 학계에서 많은 연구를 수행하고 있다. 섬유의 직경을 가늘게 하면 고분자 사슬이 이상적으로 완전히 펼쳐져 이상적인 물성치를 발현할 수 있는 초고성능 섬유를 제조하는 것이 가능할 것으로 기대되고 있다. 100nm이하의 섬유직경을 지니면서 배향된 구조를 갖는 섬유가 산업적 측면 및 과학적 측면에서 매우 큰 관심의 대상이 되고 있다.

또한 나노과학기술 분야 중에서도 특히 탄소나노튜브(Carbon Nanotube; CNT)는 다양하고 우수한 성질을 가지고 있어서 새로운 물질특성의 구현이 가능

하여 기초연구의 중요성과 산업적 응용성이 동시에 크게 각광을 받고 있다.

VFD(Vacuum Fluorescent Display), 전자방출원(Electron Emitter), FED(Field Emission Display)[8], 색광원, 리튬이온 2차전지전극, 수소저장 연료전지, 나노 와이어, 나노 캡슐, 나노 핀셋, 단전자 소자, 가스센서, AFM/STM tip, 의공학용 미세 부품, 고기능 복합체 등에서 무한한 응용 가능성을 보여주고 있다.

고분자인 PMMA(Poly Methyl MethAcrylate)는 MMA(Methyl MethAcrylate) Monomer를 주원료로 하는 열가소성수지이고 수지 중 가장 뛰어난 투파성(93%)과 함께 내후성, 내마모성, 내열성, 강성률, 내약품성 및 표면강도 또한 우수하며 재활용이 가능하다. 또한 뛰어난 착색성 및 외관용으로 널리 사용되어지고 있다.

고분자 전기방사의 특징은 첫째, 매우 광범위한 고분자소재가 적용가능하고, 초박막 및 초경량 소재를 형성한다. 둘째, 다른 방법에 비하여 나노섬유의 제조가 간단하고 매우 적은 양으로도 방사가 가능하며 방사가 불가능했던 소재도 방사할 수 있다. 셋째, 방사된 섬유는 기존 섬유에 비해 직경이 작아서 부피 대비 표면적 비가 극히 높으며, 제조된 부직포는 공극률이 매우 높고 호흡성, 방풍성을 지니게 된다. 또한 복합성분의 nanofiber yarn 제조가 가능하므로 기존 초극세사가 갖는 한계물성 극복 및 신기능성 제품의 창출이 기대된다.[2-7]

여러 우수한 특성을 갖는 CNT와 PMMA를 적절한 용매에 용해하여 전기방사하면 우수한 성질을 갖는 나노섬유 복합재료를 형성할 수 있을 것으로 사료된다.[9]

본 연구에서는 CNT와 PMMA의 나노섬유 복합체를 얻기 위해 전기방사 하였으며 섬유의 직경의 크기 및 접진기에서의 배향에 영향을 미치는 인자에 대한 연구를 위하여 농도, 방사공정의 전압 및 방사거리 등에 대한 연구를 수행하였다.

2. 실험

2.1 실험장치 및 재료

본 연구에는 비교적 저가인 다중벽탄소나노튜브(Multi Wall Carbon Nano Tube; ILJIN)와 고분자 PMMA(Poly methyl methacrylate:SIGMA ALDRICH 분자량: 350,000)를 사용 하였으며 용매로는 Dimethylformamide (DMF: Junsei)를 사용하였다.

PMMA와 DMF를 중량비로 10wt% 농도의 용매에 PMMA와 MWNT의 중량비를 0.5wt%, 1wt%, 3wt% 변화시켜 실험하였다.

전압인가를 위하여 고전압발생기(NTsee; NT-PS-

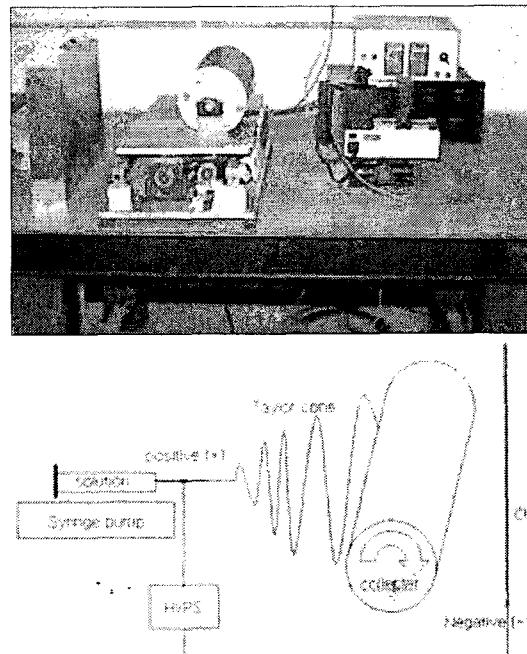


Fig.1 Schematic of the electrospinning process

35K)는 15 kV와 20kV에서 실험하였다. 실험결과는 전자현미경(SEM; HITACHI; S-4700)을 사용하여 분석하였다.

2.2 CNT

본 연구에서는 다중벽탄소나노튜브(MWNT) 2g을 Methyl Alcohol 용액 300g에 넣어 High Speed Strrier를 사용하여 19000rpm의 속도로 파쇄시키고 이 과정에서 증발된 CH₃OH(Methyl alcohol; 99.8% DUKSAN)의 양을 보충하여 Sonosmasher를 사용 Power 60%, 19800Hz에서 1시간동안 탄소나노튜브를 조사하고 전조시켰다.

기계적으로 처리된 탄소나노튜브의 표면에 카르복실기로 치환하여 분산성 향상 및 불순물제거를 하기 위하여 HNO₃(60%) 74g에 초순수 205g을 투입하여 3도말농도의 HNO₃로 제조하여 동근플라스크와 Reflux Condenser를 장착하여 120°C의 오일담체에서 48시간동안 Reflux 한 후 1μm poresize의 멤브레인 필터와 초순수를 이용하여 여과시키고 80°C의 오븐에서 여과물을 건조한 후 1000ml 초순수에 교반하여 PH Meter로 pH7이 될 때까지 세척 및 건조하였다.

MWNT-COOH의 MWNT-COCl과의 합성을 위하여 티오닐클로라이드(Thionyl chloride) 150ml에 기능화된 탄소나노튜브 2g과 DMF 1ml를 넣고 70~75°C에서 24시간동안 교반하였다. 반응 후 원심분리기(SUPRA 22K; 한일)를 사용하여 12000rpm에서 30분간 분리시키고 상층용액을 제거하고 THF 20ml를 첨

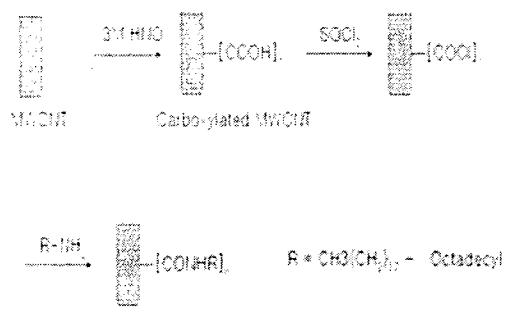


Fig.2 Process of surface modification

가하여 30분간 다시 분리시킨 후 상층액을 제거한 후 24시간동안 상온에서 진공건조 시켰다.

ODA 10g에 합성된 탄소나노튜브 2g을 넣고 95~100°C에서 96시간동안 반응시킨 후 에탄올로 세척 교반과 필터링을 2회 반복 후 건조하여 제조하였다.

2.3 전기방사

정제 및 기능화된 탄소나노튜브와 PMMA를 DMF용매에 넣고 Magnetic stirrer로 교반하여 용해시켜 방사용액을 제조하였다.

탄소나노튜브의 방사용액 내의 분산을 고려하여 초음파세정기(SEONGDONG; SD-D300H)로 10분간 조사한 후 주사기에 10mL를 주입하였다.

주사바늘(18G, I.D=0.838mm)에 양극(+)을 연결하고 방사된 섬유를 포집하기 위한 포집롤러 뒤쪽에 구리판을 데어 음극(-)을 접지하였다. 포집롤러의 속도는 500RPM으로 고정하였다. 본 연구에 사용된 전기방사의 개략도를 Figure 1에 나타내었다.

정량주사펌프(KDS-100; KDSCIENTIFIC)를 사용하여 유량을 조절하였고 노즐과 포집롤러 사이의 방사거리는 5~20cm까지 변화시켰으며, 전압은 고

전압발생장치를 사용하여 5~15kV까지 변화시켜 나노섬유를 제조하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 CNT 기능화

기계적인 컷팅을 하는 동안 많은 열이 발생하였다. 고속파쇄기 사용 후 메틸알콜의 온도는 42°C로 상승하였고, Sonosmasher 사용 후의 온도는 50°C로 상승하였다.

HNO₃처리 시 용액이 갈색으로 변화하였고 반응 후 탄소나노튜브가 침전되면서 원래의 색으로 변화하였으며 건조 후 최초 2g에서 1.94g으로 감소하였다.

전자현미경(SEM) 촬영결과 AP_grade의 탄소나노

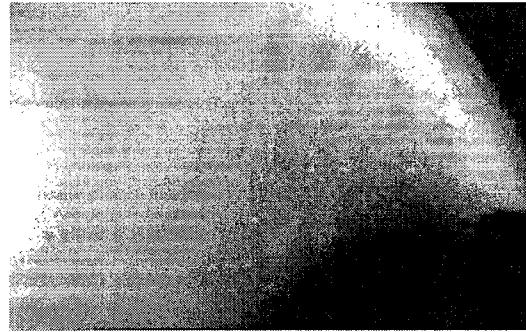


Fig. 3 The image of Taylorcone using High Speed Camera

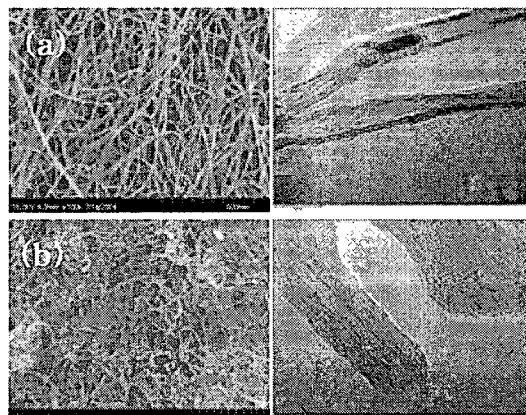


Fig. 4. SEM and TEM images of (a) as-prepared and (b) ODA functionalized MWNTs

튜브의 길이는 경우 15μm 이상이었으나 기계적인 컷팅과 HNO₃처리 이후 5μm 이하의 크기로 절단되었다.

TEM(Transmission Electron Microscope)촬영결과 순수 탄소나노튜브는 불순물을 포함하고 있으며 기계적 컷팅과 HNO₃처리로 인하여 Figure 4에서 탄소나노튜브의 벽 부분에 손상과 함께 텁의 끝부분이 절단된 모습을 볼 수 있으며 탄소나노튜브의 벽면에 ODA반응으로 코팅되어 기능화 된 것을 알 수 있다.

순수 탄소나노튜브에 여러 반응들을 통하여 긴 사슬형태를 도입하게 됨으로써 용액내의 분산성향상을 가져온 것이다.[10]

3.2 방사용액농도가 나노섬유에 미치는 영향

전기방사에서 나노섬유의 생성이 시작되는 제트개시는 정전기적인 반발력이 방사용액의 표면장력을 극복하기 때문이다. 방사용액의 농도는 고분자간 인력(attraction)과 반발력(repulsion)에 의존한다.[11]

방사용액의 절도는 전기방사에 있어서 나노섬유의 형성 및 직경에 영향을 미치는 중요한 공정인자로서 작용한다. 낮은 절도에서는 방울형태로 방사되어 지는데 이러한 특성을 이용한 전기방사법은

Electro-spray로 알려져 있다.

농도는 점성과 관련된 인자이다. 농도가 증가함에 따라 점도가 지수 함수적으로 증가하게 된다.[12-13]

본 연구에서는 방사용액의 농도가 나노섬유에 미치는 영향을 알아보기 위하여 전압을 15kV로 일정하게 유지하면서 5wt%와 10wt%를 실험 하였으며 PMMA 대비 탄소나노튜브를 1wt%와 3wt%로 나누어 실험하였다.

Fig.5는 전압과 방사거리를 각각 15kV와 15cm로 유지하고 5wt%(a)와 10wt%(b)의 방사용액으로 방사한 후 전자현미경으로 촬영한 사진이다.

(a)는 나노섬유의 생성이 낮은 농도와 표면장력으로 인하여 연속적이지 못하며 미세방울로 봉괴되어 집진판에 붙거나 나노섬유가 거의 생성되지 않아 넉넉 모양의 비드형태와 혼재하는 양상이 관찰되었다.

(b)는 농도가 증가함에 따라 방사 형태가 비드에서 섬유상으로 바뀌는 전기방사의 일반적인 형태라는 것을 알 수 있다. 일반적으로 전기방사에서 비드(bead)는 전기장 하에서 제트의 불안정성의 결과이며, 용액의 점도, 전하밀도, 표면장력이 주된 인자라고 알려져 있다. 즉 용액의 점도와 표면장력은 고분자 분자량과 적절한 용매를 선택함으로써 변화시킬 수 있기 때문에 부산물로서 간주되는 비드를 제거할 수 있다. 일반적으로 점도와 전하밀도는 높을수록 표면장력은 낮을수록 비드형성을 억제한다.[14]

또한 낮은 농도에서 형성되는 나노섬유보다는 굽은 직경의 나노섬유가 형성되는 것을 관찰할 수 있다.

3.3 방사거리가 나노섬유에 미치는 영향

Fig. 6은 방사거리가 짧은 경우의 각 부분마다의 형태를 전자현미경으로 촬영한 것이다. 사진에서 관찰되는 것처럼 1구역인 중앙부근에서는 나노섬유는 거의 관찰되지 않으며 3구역인 바깥쪽으로 갈수록 나노섬유의 수가 증가하였다.

중앙구역에서는 나노섬유가 미처 마르지 않은 방사용액에 덮여 있는 것으로 보이며 2구역과 3구역에서는 짧은 방사거리로 인하여 많은 비드가 형성되는 것을 볼 수 있었다.

중앙구역에 나노섬유가 형성되지 않은 이유는 노즐에서부터 집진판까지의 거리가 가장 짧기 때문이고 바깥쪽으로 갈수록 거리가 증가하므로 섬유형성이 가능한 거리에 가까워지기 때문에 나노섬유형성 증가한 것으로 사료된다.

Fig. 7은 전압과 고분자의 농도를 각각 15kV와 10wt%로 유지하면서 탄소나노튜브의 함유량을 고분

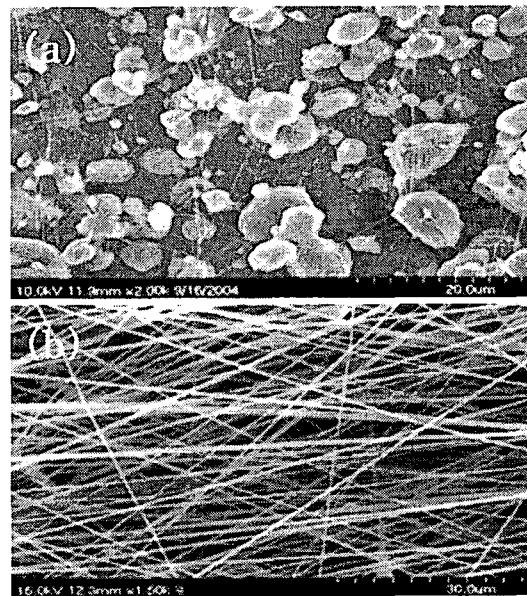


Fig.5 The morphology of spun fibers on SEM with a spinning concentration of (a) 5wt% and (b) 10wt% of PMMA in DMF

자 대비 무게비로 1wt%와 3wt%로 조절하였으며 방사거리 15cm와 20cm로 변화하여 나노섬유를 제조하였다.

탄소나노튜브 1wt%의 경우 방사거리가 15cm에서는 평균직경이 1.45μm, 최소직경이 252nm, 최대직경이 1.6μm의 나노섬유를 얻을 수 있었으며 방사거리가 20cm에서는 평균직경이 607nm, 최소직경이 158nm, 최대직경이 1.63μm의 나노섬유를 얻을 수 있었다.

탄소나노튜브 3wt%의 경우 방사거리가 15cm에서는 평균직경이 887nm, 최소직경이 218nm, 최대직경이 1.8μm의 나노섬유를 얻을 수 있었으며 방사거리가 20cm에서는 평균직경이 570nm, 최소직경이 169nm, 최대직경이 1.3μm의 나노섬유를 얻을 수 있었으며 방사거리가 증가함에 따라 섬유가 회전하는 집진판에 의해 잡아당기는 인력이 생겨 나노섬유의 직경이 감소하며 나노섬유의 밀집도가 적어지는 것으로 판단할 수 있다.

또한 같은 조건에서 방사거리가 5cm 이하의 경우 방사용액이 짧은 방사거리로 인하여 체 건조되지 못하고 수분을 함유한 형태로 응집되어 집진판의 중앙부분에 필름형태를 형성하였다.

3.4 탄소나노튜브의 함량이 나노섬유에 미치는 영향

기존의 PMMA가 가지고 있는 특성에서 개질된 나노크기의 섬유를 제조하기 위하여 우수한 성질을

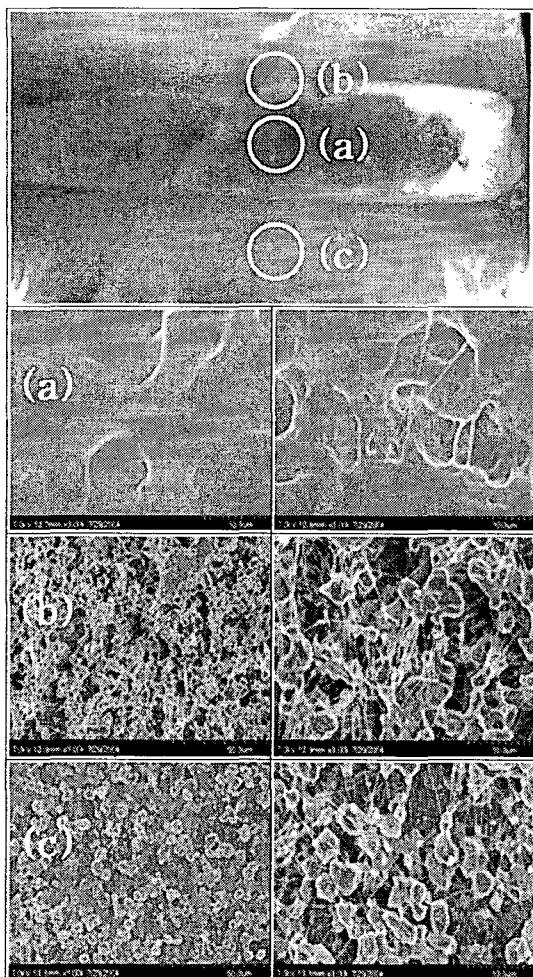


Fig. 6 The SEM images of Spun fiber at a distance of 5cm in 10wt % of PMMA solution containing ODA-functionalized MWNTs of 1 wt %; (a) center, (b) middle and (c) edge part

가진 탄소나노튜브를 함유하여 전기방사공정으로 나노섬유를 제조하였다. 전기방사시 탄소나노튜브 가지는 성질인 전기전도성을 방사용액의 전도도와 전기분극성이 변화하여 전체적인 전하밀도가 달라져 나노섬유의 형성 기동을 변화시키는 것으로 사료된다.

탄소나노튜브의 함유량이 증가하면서 Fig. 8에서와 같이 비드가 증가하고 검은 덩어리가 형성되는 것을 볼 수 있다. 또한 용액의 점도에 영향을 미치게 되고 이는 용액의 농도에 영향을 미치므로 섬유직경이 감소한 것으로 판단할 수 있다.

전압과 방사거리를 각각 15kV와 15cm로 유지하고 탄소나노튜브의 함유량을 0wt%, 1wt%, 3wt%로 변화시키면서 나노섬유를 제조하여 배향방향을 관찰하였다.

Fig. 9과 Table. 1에 방사방향을 기준으로 30°에서

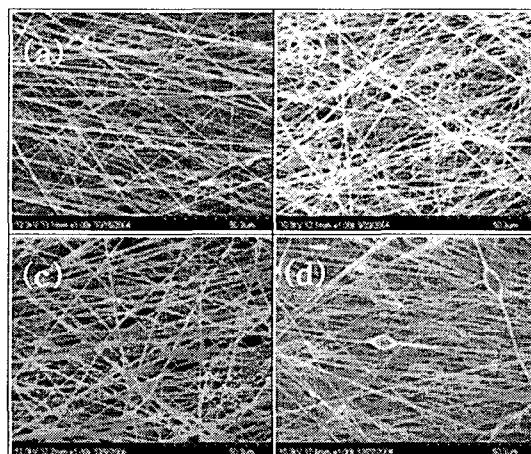


Fig. 7 The morphology of spun fibers on SEM with a concentration of ODA-functinalized MWNTs and spinning distance; (a) 1wt%, 15cm, (b) 1wt%, 20cm, (c) 3wt%, 15cm and (d) 3wt%, 20cm

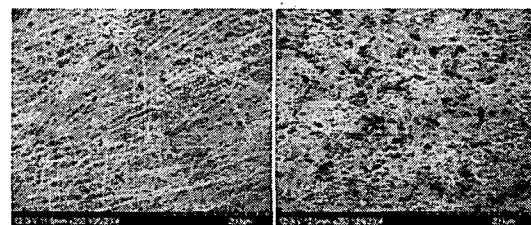


Fig. 8 SEM images of spun fibers with the increase of the content of ODA-functionalized MWNTs

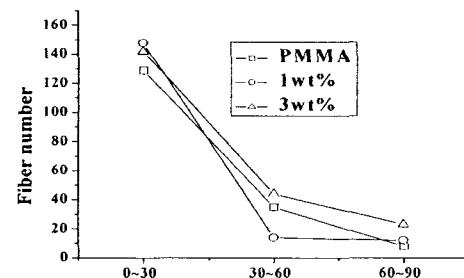


Fig. 9 The distribution of the alignment of spun fibers on collector rotating with the speed of 500 rmp

Angle	PMMA	1wt%	3wt%
30° 미만	75%	85%	68%
30° ~ 60°	20%	8%	21%
60° ~ 90°	5%	7%	11%

Table.1 The distribution of alignment degree in different concentration MWNTs

9 까지의 섬유의 수를 나타내었으며 전기방사된 나노섬유를 1000배와 1500배로 확대한 사진을 이용하여 30 미만의 섬유를 배향방향으로 결정하여 평균

값으로 나타내었다.

1wt%에서 85%로 배향률이 가장 높았으며 3wt%에서 68%로 가장 낮은 것으로 나타났다.

4. 결론

본 연구에서는 고분자 물질인 PMMA를 DMF용액에 용해하여 전기방사시 공정변수의 변화와 기능화 된 탄소나노튜브를 첨가하여 얻어지는 나노섬유의 형태 및 전기방사에 미치는 영향을 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 탄소나노튜브에 HNO₃처리 후 ODA처리를 함으로써 긴 사슬을 형성하여 용액내의 분산도가 향상되었다.

2. PMMA 고분자 용액의 농도가 5wt%에서는 방사가 연속적이지 못하며 미세방울로 봉과되어 비드와 나노섬유가 공존하는 형태를 취하였으며 10wt%에서는 연속적인 나노섬유를 얻을 수 있었다.

3. 탄소나노튜브 함유량이 1wt%인 경우 방사거리가 15cm에서 평균직경 1.45μm, 20cm에서 평균직경이 607nm인 섬유를 얻었으며 탄소나노튜브 함유량이 3wt%인 경우 방사거리가 15cm에서 평균직경 887nm, 20cm에서 평균직경이 570nm인 나노섬유를 얻을 수 있었다.

4. 방사거리가 증가함에 따라 집진판의 회전력에 의한 인력이 작용하여 나노섬유를 끌어당김으로써 섬유의 직경이 감소하는 것으로 판단할 수 있다.

5. 탄소나노튜브의 함유량이 증가함에 따라 검은 덩어리 형태의 비드가 증가하였으며 1wt%에서 배향률이 85%로 가장 높았다.

후기

본 연구는 2004년 한국과학재단 특정기초연구(제번호 R01-2003-000-10072-0)의 연구비지원에 의하여 수행되었음.

참고문현

1. Seong Mu Jo, Wha Seop Lee, and Suk Won Chun, "Nanofiber Technology and Applications", vol.6, No. 1/2, pp 61~82, 2002.
2. J. Doshi and D. H. Reneker, "Electrospinning Process and Applications of Electrospun Fibers", J. Electrostatics, 35, pp.151-160, 1995.
3. C. J. Buchko, L. C. Chen, Y. Shen, and D. C. Martin."Processing and Microstructural Characterization of Porous Biocompatible Protein Polymer Thin Films", Polymer, 40, pp.7397-7407, 1999.
4. J. M. Deitzel, N. C. B. Tan, J. D. Kleinmeyer, J. Rehrmann, D. Tevault, D. Reneker, I. Sendijarevic, and A. McHugh, "Generation of Polymer Nano fibers through Electrospinning", U.S. Army Research Laboratory Report, ARL-TR, 1989-1999.
5. D. H. Reneker and I. Chun, "Nanometer Diameter Fibers of Polymer, Produced by Electrospinning", Nanotechnology, 7, pp.216-223, 1996.
6. S. B. Warner, A. Buer, M. Grimler, G. C. Rutledge, and M. Y. shin, "A Fundamental Investigation of the Formation and Properties of Electrospun Fibers", National Textile Center Annual Report, M98-D01, pp.1-10, 1999.
7. J. S. Kim and D. H. Reneker, "Polybenzimidazole Nanofiber Produced By Electrospinning", Polymer Eng. & Sci., 39(5), pp.849-854, 1999.
8. N.S. Lee, D.S. Chung, I.T. Han, J.H. Kang, Y.S. Choi, H.Y. Kim, S.H. Park, Y.W. Jin, W.K. Yi, M.J. Yun, J.E. Jung, C.J. Lee, J.H. You, S.H. Jo, C.G. Lee, J.M. Kim, "Application of carbon nanotubes to field emission displays? Diamond and Related Materials, 10, pp.265-270, 2001.
9. Frank Ko, Yury Gogotsi, Ashraf Ali, Nevin Naguib, Haigui Ye, Guoliang, Christopher Li, and Peter Wills, "Electrospinning of continuous Carbon Nanotube-Filed Nanofiber Yarns", Adv. Mater., 15 No.14, pp.1161-1165, 2003.
10. Jian Chen, Mark A. Hamon, Hui Hu, Yongsheng Chen, Apparao M. Rao, Peter C. Eklund, Rober C. Haddon, "Solution Properties of Sige-walled Carbon Nanotubes", SCIENCE, vol 282, pp.95-98, 1998.
11. Y. Zhang, J. Qian, Z. Ke, X. Zhu, H. Bi, and K. Nie, "Viscometric Study of Poly(vinyl chloride)/Poly(vinyl acetate) Blends in Various Solvents", Eur. Polym. J., vol.38, pp.333-337, 2002.
12. J.M. Deitzel, J. Kleinmeyer, D. Harris, N.C. Beck Tan, "The effect of processing variables on morphology of electrospun nanofibers and textiles", Polymer vol.42, pp.261~272, 2001.
13. El-Refaie Kenawy, John M. Layman, Jessica R. Watkins, Gary L. Bowlin, Jamil A. Matthews, David G. Simpson, Gary E. Wenk, "Electrospinning of poly(ethylene-co-vinyl alcohol) fibers", Biomaterials, vol.24, pp.907~913, 2003.
14. J. A. Matthews, G. E. Wenk, D. G. Simpson, and G. L. Bowlin, "Electrospinning of Collagen Nanofibers", Biomacromolecules, 3(2), pp.232-238, 2002.