

전기방사법을 이용한 고분자 나노섬유의 합성과 다중벽 탄소나노튜브의 혼합을 통한 물리적 강도 향상

이미현^a · 송우석^a · 김유석^a · 장성원^a · 최원철^b · 박종윤^{a*}

^a성균관대학교 BK21 물리연구단, 에너지과학과, 수원 440-746

^b한국과학기술연구원(KIST) 전자재료센터, 서울 136-791

(2011년 11월 15일 받음, 2012년 1월 4일 수정, 2012년 1월 11일 확정)

본 연구에서는 전기방사법(electrospinning method)을 이용하여 다중벽 탄소나노튜브(multi-walled carbon nanotubes, MWCNTs)가 첨가된 polyacrylonitrile (PAN)과 poly (methyl methacrylate) (PMMA) 고분자 복합 나노섬유를 합성하였다. 합성 과정에서 고분자 물질의 농도와 인가전압의 변화가 나노섬유의 합성에 미치는 영향을 조사하여 최적화된 고분자 나노섬유 합성 조건을 확립하였다. 또한, MWCNTs의 첨가량의 변화에 따른 복합 나노섬유의 구조적 특징을 주사전자현미경(scanning electron microscopy)과 투과전자현미경(transmission electron microscopy)을 통해 분석하였으며, 기계적 강도를 조사하였다. 5 wt%의 MWCNTs가 첨가된 경우, 인장강도(tensile strength)와 영률(Young's modulus)이 PAN 복합 나노섬유는 500%, 27% 향상되었으며, PMMA 복합 나노섬유는 250%, 1,017% 향상된 것을 확인할 수 있었다.

주제어 : 나노섬유, 탄소나노튜브, 전기방사

I. 서 론

나노 섬유는 지름이 수십에서 수백 나노미터에 불과한 초극세 실로 인조 피부나 의료용 봉대, 생화학 무기 방어용 의복, 배터리 전해질 등 다양한 분야에서 활용가능한 물질이다 [1-4]. 이러한 나노 섬유는 포함된 고분자의 종류에 따라 다양한 특성을 지니게 되며, 일반적으로 전기방사(electrospinning)법을 이용하여 합성되고 있다. 전기방사법은 일정한 고분자 용액에 고전압의 전기장을 인가하면, 물질 내부에서 전기적인 반발력이 생겨 분자들이 뭉치고 나노미터 크기의 실 형태로 분사된다. 이때, 인가된 전기장의 세기가 강할수록 가는 직경의 나노섬유가 분사된다고 보고되고 있다 [5-8]. 이는 대규모의 나노 섬유를 제조할 수 있다는 장점을 지니며, 또한 실험장치가 비교적 간단하고, 생산 비용이 저렴하며 사용되는 고분자의 종류의 변화에 따라 나노 섬유의 구조 및 물성을 제어할 수 있다는 장점이 있다. 하지만 이러한 전기방사법을 이용하여 제조된 나노 섬유는 고분자 자체의 분자방향의 정렬을 통한 강도향상을 얻는데 어려움이 있기 때문에 기계적 특성이 다른 방법으로 제조된 섬유에 비해서 좋지 않다는 단점을 지

니고 있다.

탄소나노튜브(carbon nanotube)는 우수한 전기적, 물리적, 기계적 특성으로 인해 다양한 분야에서 활용을 위한 연구가 활발히 진행되고 있는 물질이다 [9-17]. 최근 탄화규소(silicon carbide) 섬유에 탄소나노튜브를 직접 성장시켜 섬유의 기계적 강도를 향상시키는 결과가 보고되었다 [18]. 이와 같이 탄소나노튜브의 우수한 기계적인 강도를 이용한 섬유제조 및 보강제로의 응용이 다양하게 연구되고 있다 [19-23].

본 연구에서는 polyacrylonitrile (PAN)과, poly (methyl methacrylate) (PMMA) 고분자 나노 섬유의 기계적 강도를 향상시키기 위해 다중벽 탄소나노튜브(multi-walled carbon nanotube, MWCNT)를 첨가하여 전기방사법을 통해 복합 나노 섬유를 제조하였다. 고분자 나노섬유 합성 과정에서 물질의 농도와 인가전압의 변화가 나노섬유의 합성에 미치는 영향을 조사하여 최적화된 고분자 나노섬유 합성 조건을 확립하였으며, 탄소나노튜브의 첨가량의 변화에 따른 복합 나노섬유의 구조적 특징과 기계적 강도를 조사하였다.

* [전자우편] cypark@skku.edu

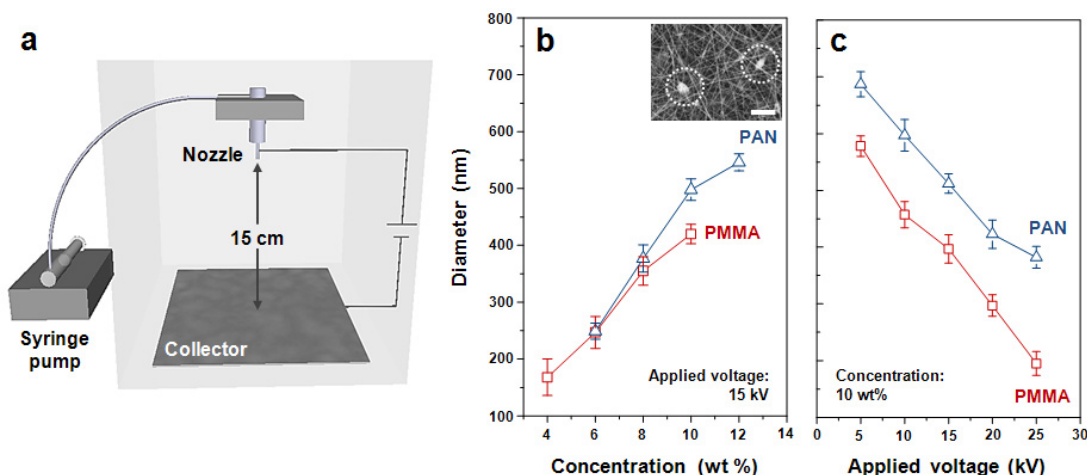


Figure 1. (a) The schematic illustration of electrospinning process. Plots of variation in diameter of electrospun PAN (blue, triangle) and PMMA (red, square) nanofibers as a function of (b) concentration of the polymer materials and (c) applied voltage. Inset in (b) showing FE-SEM images of 6 wt% PAN nanofiber fabricated by electrospinning process (scale bar: 10 μ m).

II. 실험방법

고분자 나노섬유의 합성은 다음과 같은 방법으로 진행되었다. 우선 PAN (Aldrich) 또는 PMMA (Aldrich)를 각각 4-12 wt%의 농도로 dimethylformamide (DMF, Aldrich) 용매 20 ml에 첨가한 후, 70도에서 6시간 동안 자력교반법 (magnetic stirring)을 이용하여 혼합하여 고분자 용액을 제작하였다. 준비된 고분자 용액 2 ml를 주사기에 넣고 주사기 펌프(syringe pump)를 이용하여 0.3 ml/h의 속도로 방사 노즐에 주입하였다. 이 때 방사 노즐의 직경은 100 μ m이며 노즐과 수집판(collector) 사이에 인가되는 전압은 5~25 kV이며 거리는 15 cm이다. 한편, 탄소나노튜브/고분자 복합 나노섬유의 경우는 앞서 제작된 10 wt%의 PAN 또는 PMMA 용액에 MWCNTs (Hanhwa Nanotech Co. Ltd., Korea, 95 % purity)를 1~5 wt% 첨가한 후, 초음파 처리 (ultrasonication)를 5시간 동안 진행하여 MWCNT/고분자 복합 용액을 제작한 후, 위와 동일한 방법으로 15~25 kV의 전압을 인가하여 제작하였다. 이렇게 제작된 고분자 나노섬유 및 복합 나노섬유의 표면 형상과 미세구조를 주사전자현미경(SEM, JSM6700F, JEOL)과 투과전자현미경(TEM, JEM2100F, JEOL)을 통해 관측하였으며, 기계적 강도 측정은 thermo-mechanical analyzer (TMA, Seiko Exstar 6000, SEICO)를 이용하여 분석하였다.

III. 실험결과 및 고찰

전기방사법은 고분자 용액이 노즐의 입구에서 표면 장력의 영향을 받으며 고분자 방울(droplet)을 형성하다가, 인가전압이 증가함에 따라 표면장력을 뛰어넘는 전기장에 의해서 고체의 섬유형태로 분출되는 원리이다. 전기방사의 간략한 모식도를 Fig. 1(a)에 나타내었다. 이러한 전기방사 과정에서 고분자 용액의 농도와 점도(viscosity), 유체의 시간당 주입량, 인가전압, 방사거리, 온도, 습도 등의 변수에 의해 나노섬유의 구조적 특성이 결정된다. 본 연구에서는 탄소나노튜브와 고분자 복합 나노섬유를 합성하기 전, PAN과 PMMA 나노섬유의 합성 최적화 조건의 확립을 위해 다음과 같은 실험을 수행하였다. Fig. 1(b)와 1(c)는 고분자 용액의 농도와 전기방사 과정에서 인가되는 전압에 따른 나노섬유의 직경의 변화를 나타낸다. 이 결과를 통해, PAN과 PMMA의 농도가 증가함에 따라 합성된 나노섬유의 직경이 증가하는 양상을 확인할 수 있다. 이는 고분자 용액의 농도가 증가할수록 점도가 함께 증가하기 때문이라 예상되는데, 용액의 점도 (η)와 나노섬유의 직경 (d)와의 관계는 다음의 식으로 정의된다 [24].

$$d \approx \eta^{0.5}$$

또한 인가전압의 증가에 따라 합성된 나노 섬유의 직경이 감소하는 양상을 보이는데 이는 전압이 증가할수록 방사되는 섬유의 속도가 증가하기 때문에 직경이 감소하는

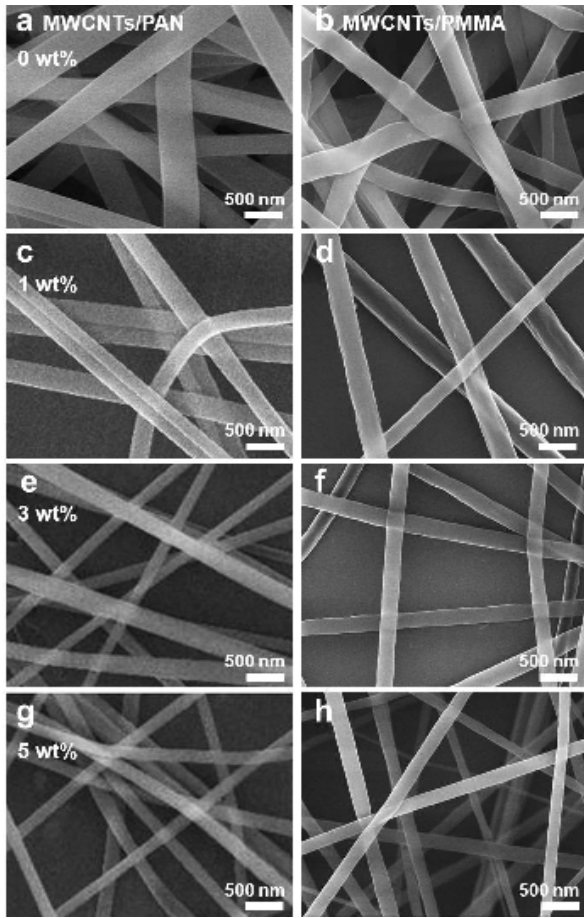


Figure 2. FE-SEM images of electrospun (a, c, e, g) PAN and (b, d, f, h) PMMA nanofibers incorporated with MWCNTs with a concentration of 0 wt% (pristine nanofibers), 1 wt%, 3 wt%, 5 wt%.

것이라 생각할 수 있다. Fig. 1(b)의 내부에 FE-SEM 사진은 6 wt%의 PAN을 이용하여 합성된 나노섬유를 보여준다. 나노 섬유뿐만 아니라 비드(bead)가 함께 존재하는 것을 관측할 수 있는데, 이러한 비드는 부적절한 전압 인가 또는 용액의 낮은 점성에 기인하여 나타나게 되는 구조라고 보고되며 [25], 이는 나노 섬유로 구성된 2차원 구조의 매트(mat)에 기계적, 전기적 특성을 악화시키는 불순물로 작용하게 될 것이라 예상된다. 본 연구에서는 비드가 가장 적게 형성되며 작은 직경, 고른 직경 분포를 지니며 밀도가 높게 형성되는 조건인 PAN 10 wt%, PMMA 10 wt%, 인가 전압이 15 kV인 경우를 최적조건으로 확립하였다.

Fig. 2는 전기방사법을 이용하여 합성된 MWCNTs 고분자 복합 나노섬유의 주사전자현미경 사진이다. PAN과

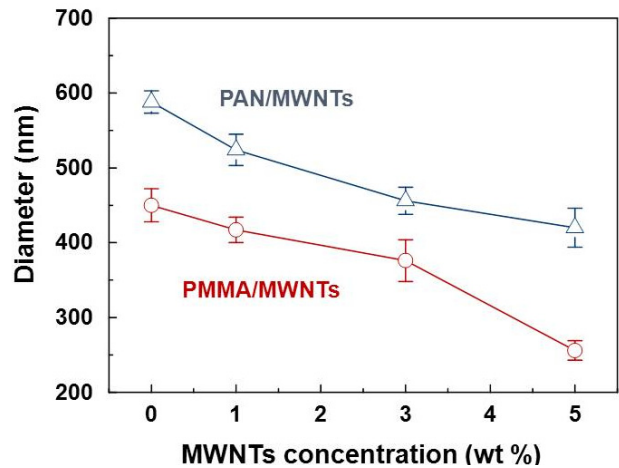


Figure 3. Plots of diameter of electrospun PAN (blue, triangle), PMMA (red, circle) nanofibers incorporated with MWCNTs as a function of MWCNTs concentration.

PMMA 용액에 각각 1 wt%, 3 wt%, 5 wt%의 MWCNTs를 혼합하여 제작하였다. 앞서 확립된 조건을 바탕으로 PAN과 PMMA 용액의 농도는 각각 10 wt%, 전기방사 시 인가 전압은 15 kV로 고정하여 실험을 진행하였다. 그림에서와 같이 MWCNTs 농도 변화와 무관하게 비드가 관측되지 않으며, 직경 분포가 매우 균일한 복합 나노섬유가 2차원의 부직포 형태로 형성된 것을 확인할 수 있다. 흥미롭게도 첨가된 MWCNTs의 농도가 증가할수록 생성되는 복합 나노섬유의 직경이 감소하는 양상을 확인할 수 있는데, MWCNTs의 농도가 0 wt%, 1 wt%, 3 wt%, 5 wt%로 증가할수록 PAN/MWCNTs 복합 나노섬유의 평균 직경은 588 nm, 524 nm, 456 nm, 420 nm로 감소하는 것을 확인할 수 있으며, PMMA/MWCNTs 복합 나노섬유의 경우에는 450 nm, 417 nm, 376 nm, 256 nm로 감소하는 결과를 확인하였다. 이러한 농도 변화에 따른 직경의 관계를 Fig. 3에 나타내었다. 이러한 결과는 MWCNTs의 우수한 전기전도도로 인해 전기방사 과정에서 전압이 인가되었을 때, MWCNTs가 포함되지 않은 용액에 비해 혼합용액의 방사 속도가 더욱 빨라졌기 때문에 작은 직경의 나노섬유가 제작된 것이라 유추할 수 있다.

Fig. 4는 MWCNTs가 1 wt% 포함된 (a) PAN, (b) PMMA 복합 나노섬유의 투과전자 현미경 사진이다. 관측된 MWCNTs/PAN과 MWCNTs/PMMA 복합 나노섬유의 직경은 각각 500 nm, 200 nm인 것을 알 수 있으며, PAN

과 PMMA 나노섬유 내부에 MWCNTs가 존재하는 것을 명확히 확인할 수 있다. Fig. 4(c)의 고배율 투과전자현미경 사진을 통해 비정질의 PMMA 나노섬유 중심 부분에 포함

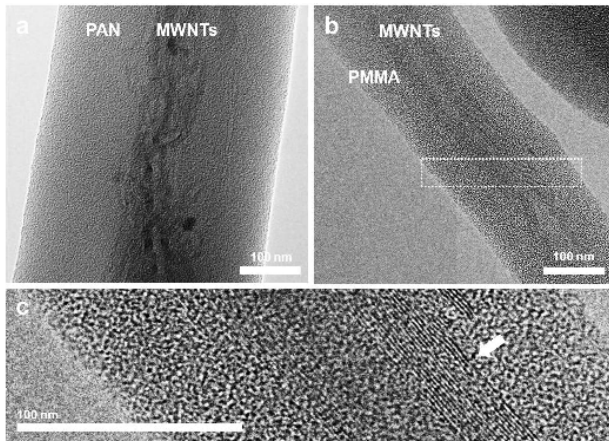


Figure 4. Typical TEM images of electrospun (a) PAN and (b) PMMA nanofibers incorporated with 1 wt% MWCNT. (c) Magnified TEM images corresponding to box in (b). The arrow clearly indicates the presence of MWCNT.

된 MWCNTs의 벽(wall)구조를 관측할 수 있다(화살표). 이러한 고분자 나노섬유에 MWCNTs를 포함시킬 때 가장 중요한 과정은 MWCNTs의 분산(dispersion)이다. 일반적으로 MWCNTs는 튜브간의 반데르 발스(Van der Waals) 상호작용으로 인해 뭉친 형태(bundle)로 존재하게 되며, 이를 분산시키는 기술이 각각의 튜브를 고분자 나노섬유의 중심에 위치시킬 수 있는 가장 중요한 실험조건이다. 이는 고분자 복합 나노섬유의 기계적, 전기적 특성을 큰 영향을 미치게 될 것이라 예상된다.

Fig. 5는 MWCNTs의 첨가량의 변화에 따른 PAN 과 PMMA 복합 나노섬유의 stress-strain curve를 보여준다. 우선 MWCNTs가 첨가되지 않은 경우에 PMMA 나노섬유가 PAN 섬유에 비해 우수한 강도특성을 보이는 것을 확인할 수 있다. 첨가량을 변화시킨 결과, 복합 나노섬유의 늘어나는 정도를 나타내는 strain은 첨가된 탄소나노튜브의 양이 증가함에 따라 점차적으로 감소하는 경향을 보이고 있으며, 인장강도(tensile strength)는 첨가되는 탄소나노튜브의 양이 증가함에 따라 증가하는 경향을 보여 주고 있

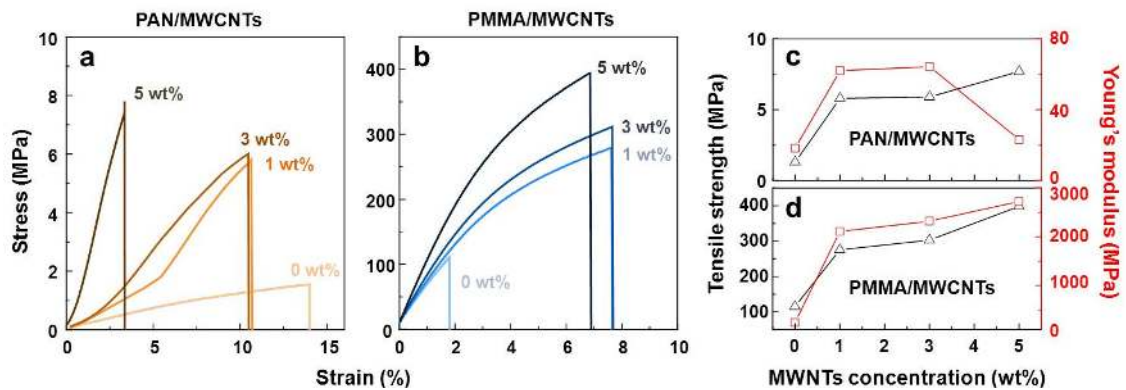


Figure 5. Stress-strain curves for (a) PAN/MWCNTs (0, 1, 3, 5 wt%) nanofibers, (b) PMMA/MWCNTs (0, 1, 3, 5 wt%) nanofibers, and plots of tensile strength and Young's modulus for (c) PAN/MWCNTs and (d) PMMA/MWCNTs nanofibers as a function of MWCNTs concentration.

Table 1. Summary of values of strain, tensile strength, and Young's modulus of PAN/MWCNTs, PMMA/MWCNTs nanofibers with various MWCNTs concentration.

MWNTs (Wt%)	Strain (%)		Tensile strength (MPa)		Young's modulus (MPa)	
	PAN	PMMA	PAN	PMMA	PAN	PMMA
0 Wt%	14	2.12	1.3	115	18.2	243.8
1 Wt%	10.7	7.65	5.8	275.4	62.06	2,106.8
3 Wt%	10.9	7.67	5.9	302.5	64.31	2,320.1
5 Wt%	3	6.84	7.7	398.4	23.1	2,725.1

다. 영률(Young's modulus)의 경우, PAN/MWCNTs는 3 wt%의 MWCNTs가 첨가되었을 때, PMMA/MWCNT는 5 wt% 일 때 가장 큰 값을 보이는 것을 확인할 수 있었다. Table 1,은 PAN/MWCNTs와 PMMA/MWNCNTs의 복합 나노섬유의 기계적 강도특성 결과를 표로 나타낸 것이다. 결론적으로, (a) PAN/MWCNTs와 (b) PMMA/MWCNTs 복합 나노섬유는 5 wt%의 MWCNTs가 첨가된 경우가 전반적으로 가장 우수한 강도특성을 보였는데, 인장강도와 영률이 PAN/MWCNTs 복합 나노섬유는 500%, 27% 향상되었으며, PMMA/MWCNTs 복합 나노섬유는 250%, 1,017% 향상된 것을 확인할 수 있었다. 이는 MWCNTs의 wt%가 증가할수록 MWCNTs가 고분자들 사이의 교차결합(cross-link) 현상을 증대시켜 강도가 향상된 것이라 예상된다. 이러한 결과는 앞선 TEM 관측결과에서 섬유의 축과 탄소나노튜브의 정렬방향이 일치하는 것으로 유추가 가능하다. 하지만 5 wt% 이상 첨가되었을 경우에는 복합나노섬유의 합성이 원활하지 않은 것을 확인할 수 있었다.

IV. 결 론

본 연구에서는 PMMA와 PAN 고분자 나노섬유에 MWCNTs를 첨가함에 따라 전기방사법을 통해 복합나노섬유를 제작하였고, 구조적 특성과 기계적 강도 향상을 조사하였다. 첫 번째로 합성 과정에서 고분자 물질의 농도와 인가전압의 변화가 나노섬유의 합성에 미치는 영향을 조사하여 최적화된 고분자 나노섬유 합성 조건을 확립하였다. 둘째로 MWCNTs와 고분자 복합 나노섬유의 구조적 특성을 확인한 결과, 직경의 분포가 매우 균일한 복합 나노섬유가 2차원의 부직포 형태로 형성된 것을 확인할 수 있었으며, 고분자 내부에 MWCNTs가 섬유의 방향과 일치하여 정렬되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 마지막으로 첨가량의 변화에 따른 복합 나노섬유의 구조적 특성을 확인한 결과 MWCNTs가 5 wt%의 MWCNTs가 첨가된 경우, 인장강도와 영률이 PAN 복합 나노섬유는 500%, 27% 향상되었으며, PMMA 복합 나노섬유는 250%, 1,017% 향상된 것을 확인할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 한국연구재단을 통해 교육과학기술부의 세계 수준의 연구중심대학육성사업(WCU)으로부터 지원받아 수행되었음(R31-2008-000-10029-0).

참고문헌

- [1] Y. Dzenis, *Science*, **304**, 1917 (2004).
- [2] S. G. Kumbar, R. James, S. P. Nukavarapu, and C. T. Laurencin, *Biomed. Mater.* **3**, 034002 (2008).
- [3] G. E. Wnek, M. E. Carr, D. G. Simpson, and G. L. Bowlin, *Nano Lett.* **3**, 213 (2003).
- [4] S. W. Choi, S. M. Jo, W. S. Lee, and Y. -R. Kim, *Adv. Mater.* **15**, 2027 (2003).
- [5] Y. M. Shin, M. M. Hohman, M. P. Brenner, and G. C. Rutledge, *Polymer*, **42**, 9955 (2001).
- [6] R. Jalili, M. Morshed, and S. A. H. Ravandi, *J. Appl. Polym. Sci.* **101**, 4350 (2006).
- [7] W. E. Teo, and S. Ramakrishna, *Nanotechnology*, **17**, 89 (2006).
- [8] S. Y. Gu, J. Ren, and G. J. Vancso, *Eur. Polym. J.* **41**, 2559 (2005).
- [9] A. Javey, J. Guo, Q. Wang, M. Lundstrom, and Hongjie Dai, *Nature*, **424**, 654 (2003).
- [10] A. Modi, N. Koratkar, E. Lass, B. Wei, and P. M. Ajayan, *Nature*, **424**, 171 (2003).
- [11] W. B. Choi, D. S. Chung, J. H. Kang, H. Y. Kim, and Y. W. Jin, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 3129 (1999).
- [12] S. M. Lee, and Y. H. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 2877 (2000).
- [13] K. Koziol, J. Vilatela, A. Moisala, M. Motta, P. Cunniff, M. Sennett, and A. Windle, *Science*, **318**, 1892 (2007).
- [14] M. Motta, Y. -L. Li, I. Kinloch, and A. Windle, *Nano Lett.* **5**, 1529 (2005).
- [15] W. Song, C. Jeon, Y. S. Kim, Y. T. Kwon, D. S. Jung, S. W. Jang, W. C. Choi, J. S. Park, R. Saito, and C. -Y. Park, *ACS Nano*. **4**, 1012 (2010).

- [16] W. Song, D. S. Jung, W. Jung, Y. T. Kwon, Y. S. Kim, S. W. Jang, S. Shrestha, C. Jeon, W. C. Choi, and C. -Y. Park, *J. Korean Phys. Soc.* **55**, 2451 (2009).
- [17] W. Song, D. S. Jung, Y. T. Kwon, N. T. Anh, W. C. Choi, and C. -Y. Park, *J. Korean Phys. Soc.* **57**, 84 (2010).
- [18] V. P. Veedu, A. Cao, X. Li, K. Ma, C. Soldano, S. Kar, P. M. Ajayan, and M. N. Ghasemi, *Nat. Mater.* **5**, 457 (2006).
- [19] R. Sen, B. Zhao, D. Perea, M. E. Itkis, H. Hu, J. Love, E. Bekyarova, and R. C. Haddon, *Nano Lett.* **4**, 459 (2004).
- [20] J. N. Coleman, U. Khan, W. J. Blau, and Y. K. Gunko, *Carbon*. **44**, 1624 (2006).
- [21] F. H. Gojny, M. H. G. Wichmann, U. Kopke, B. Fiedler, and K. Schulte, *Compos. Sci. Technol.* **64**, 2363 (2004).
- [22] T. V. Sreekumar, T. Liu, B. G. Min, H. Guo, S. Kumar, R. H. Hauge, and R. E. Smalley, *Adv. Mater.* **16**, 58 (2004).
- [23] M. -K. Yeh, N. -H. Tai, and J. -H. Liu, *Carbon* **44**, 1 (2006).
- [24] C. J. Buchko, L. C. Chen, Y. Shen, and D. C. Martin, *Polymer* **40**, 7397 (1999).
- [25] H. Fong, I. Chun, and D. H. Reneker, *Polymer* **40**, 4585 (1999).

Reinforcing Polymer Nanofibers Through Incorporation of Multi-walled Carbon Nanotubes

Mi Hyun Lee^a, Wooseok Song^a, Yooseok Kim^a, Sung Won Jang^a,
Won Chel Choi^b, and Chong-Yun Park^{a*}

^a*BK21 Physics Research Division and Department of Energy Science, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746*

^b*Electronic Materials Research Center, Korea Institute of Science and Technology (KIST), Seoul, 136-791*

(Received November 15, 2011, Revised January 4, 2012, Accepted January 11, 2012)

Multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) incorporated polyacrylonitrile (PAN) and poly (methyl methacrylate) (PMMA) nanofibers were synthesized using electrospinning method. Effects of polymer concentration and applied voltage on the synthesis of PAN and PMMA nanofibers were systematically investigated. The structural characterization of PAN/MWCNTs and PMMA/MWCNTs composited nanofibers synthesized as a function of the MWCNTs concentration was performed by scanning electron microscopy and transmission electron microscopy. 5 wt% MWCNTs incorporated PAN and PMMA electrospun nanofiber exhibit best strength and stiffness.

Keywords : Nanofiber, Carbon nanotube, Electrospinning

* [E-mail] cypark@skku.edu