

마그네타이트 복합섬유의 제조 및 자성특성

국운수, 박병기, 정용식, 류원석*, 좌용호**

전북대학교 공과대학 섬유소재시스템공학과(공업기술연구센터),

*영남대학교 섬유패션학부, **한양대학교 재료화학공학부

Preparation and Magnetic Properties of Magnetite Composite Fibers

Yun-Su Kuk, Pyong-Ki Pak, Yong Sik Chung, Won-Seok Lyoo*, Yong-Ho Choo**

Department of Textile Engineering, Chonbuk National University, Chonju, Korea(RICT)

*School of Textiles, Yeungnam University, Kyongsan, Korea

**Division of Materials and Chemical Engineering, Hanyang University, Ansan, Korea

1. 서론

최근 나노기술의 발달을 통하여 다양한 기능과 특성을 갖는 나노단위의 크기를 갖는 많은 나노무기입자들이 개발되어 왔다. 마그네타이트(magnetite: Fe_3O_4)는 기록재료를 중심으로 개발이 이루어졌으나, 최근에는 고밀도 자성 저장 장비를 위해 균일한 나노 자성입자를 제조하려는 연구가 진행되고 있다. 또한 자성체 나노입자는 바이오 기술과 접목되어 진단시약, 약물전달, 발열을 통한 암치료 등 생물학적, 의학적, 약리학적으로 매우 중요한 역할을 하고 있다. 초상자성(superparamagnetic) 나노입자는 표면처리를 통하여 신체에 적합한 상태로 만들고 혈관에 주입함으로써 MRI의 contrast를 획기적으로 개선시킬 수 있는 조영제로서의 가능성이 모색되고 있고, 또한 외부 자장에 유도되는 성질을 이용하여 drug delivery, drug targeting, hypertermia 등 다양한 분야에서 응용 가능성이 검토되고 있다.

폴리비닐알코올(PVA)은 물을 매체로한 습식방사 방법으로 섬유로 제조가 용이하고 분자간 수소결합으로 매우 우수한 물리·화학적 특성을 나타낸다. PVA로 제조한 막이나 섬유는 우수한 물성을 갖는 수용성 고분자로서 마그네타이트 복합섬유의 제조에 응용가능성이 높을 것으로 판단된다. 따라서 본 연구에서는 *in-situ* precipitation wet spinning 방법을 통하여 마그네타이트/PVA 복합섬유를 제조하고 초상자성을 유지하는 범위에서 높은 포화자속밀도, 고분자 매트릭스 내의 분산성을 동시에 충족할 수 있는 자성재료로서의 가능성을 검토하고자 한다.

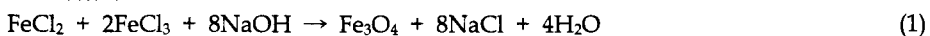
2. 실험

2.1. 시료 및 시약

PVA(중합도 약 2000, 겹화도 99% 이상)와 $FeCl_2 \cdot 4H_2O$, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, NaOH, Na_2SO_4 1급 시약을 정제 없이 사용하였다.

2.2. 마그네타이트 복합섬유의 제조

섬유 내부에서 마그네타이트가 형성될 수 있도록 마그네타이트 합성에 필요한 이온(Fe^{2+} ; $FeCl_2 \cdot 4H_2O$, Fe^{3+} ; $FeCl_3 \cdot 6H_2O$)을 PVA 방사도프에 첨가하였다. 용고육은 Na_2SO_4 와 NaOH가 각각 300g/L, 100g/L로 조성된 수용액을 사용하였다. 마그네타이트는 Fe^{2+} 와 Fe^{3+} 이온이 이론적 당량비인 1:2로 합성되기 때문에 방사도프에 첨가된 철이온의 함량은 최종 합성될 마그네타이트의 중량과 PVA 중량을 고려하여 조절하였다(1%, 5%, 10%, 20%, 40%). 마그네타이트의 산화반응의 예는 식 (1)과 같다. 철이온과 PVA가 함유된 방사도프는 일정 공기압으로 용고육조에 정량 토출하였고, 용고된 섬유는 세척 후 건조하였다.



3. 결과 및 고찰

PVA섬유는 Na_2SO_4 의 용고욕에서 탈수작용에 의해 고화되고, 동시에 용고욕에 첨가된 NaOH에 철 이온은 산화되는 메커니즘으로 마그네타이트 복합섬유를 제조했다. 제조된 복합섬유 모두 안정한 구조를 갖고 있으며, 섬유내부에 고농도의 마그네타이트 함유가 가능하였다. Figure 1에서는 마그네타이트 복합섬유의 함량별 XRD 회절 패턴을 나타낸 것이다. 복합섬유는 Fe^{2+} 와 Fe^{3+} 이온들의 함량이 증가할수록 (220), (311), (400), (511), (440)영역에서 전형적인 마그네타이트 회절 피크를 볼 수 있다. PVA 패턴은 20° 주위에서 관찰된다. 무기물의 함량이 증가할수록 각각의 무기물 고유의 피크가 점점 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 섬유의 고화와 동시에 무기물의 침전 및 합성이 섬유 매트릭스 내부에서 이루어지는 것을 확인할 수 있었고, 동시에 무기물 형성에 따른 PVA 분자쇄의 결정형성이 방해받는 것을 알 수 있다. Figure 2는 제조된 섬유의 마그네타이트 입자의 분산 상태를 관찰하기 위하여 복합섬유의 단면을 약 500배로 확대하여 관찰하였다. 제조된 복합섬유는 함량의 증가로 인하여 스킨/코어구조가 나타나며 단면이 고른 특징을 나타내고 있다. 또한 마그네타이트 함량의 증가로 인해 분산 상태를 확인할 수 있다. Figure 3은 마그네타이트 복합섬유의 자기적 특성을 나타낸 것으로 40kOe 조건하에 (a)는 포화자화 값이 5.53 emu/g, (b)는 포화자화 값이 8.05 emu/g, (c)는 포화자화 값이 22.36 emu/g로 측정되었다. 결과적으로 유기 고분자 매트릭스 내에 마그네타이트 함량 비율의 증가에 따라 포화자화 값은 증가한다. 이는 마그네타이트 나노입자가 분산되어서 자기 밀도 증가에 따른 것으로 생각 된다. 또한 마그네타이트 복합섬유는 자기장을 인가했을 때는 자화값을 가지지만 자기장을 제거하면 자화값은 고유 보자력이 거의 없는 초상자성(super paramagnetic) 거동을 하며 $\pm 40\text{kOe}$ 미만의 자기장에서 포화자화에 도달하였다.

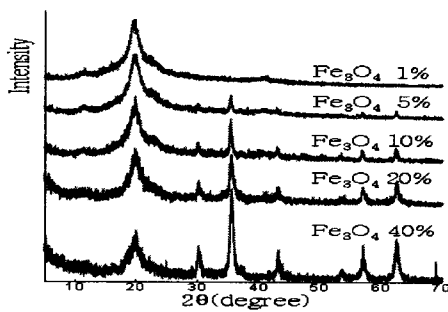


Figure 1. XRD diffraction analysis of magnetite composite fibers.

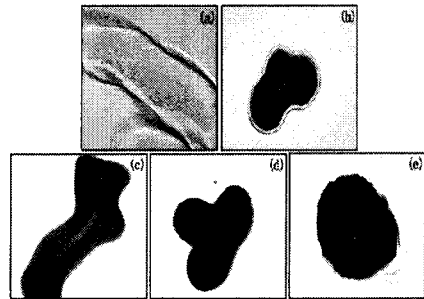


Figure 2. Cross section image of magnetite composite fiber: Fe_3O_4 ; (a)1%, (b)5%, (c)10%, (d)20%, (e)40%.

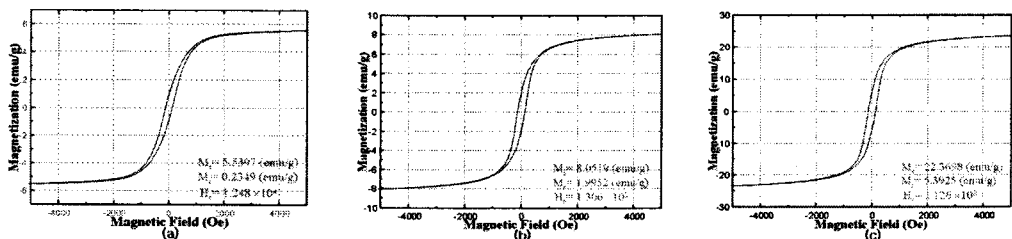


Figure 3. VSM curves of magnetite composite fibers: Fe_3O_4 ; (a)10%, (b)20%, (c)40%.

4. 참고문헌

H. Lin, Y. Watanabe, M. Kimura, K. Hanabusa, H. Shirai, "Preparation of Magnetic Poly(vinyl alcohol)(PVA) Materials by *In Situ* Synthesis of Magnetite in a PVA Matrix", J Appl Polym Sci, 2003, 87, 1239 - 1247.