

속보

다중벽 탄소 나노튜브가 분산된 Poly(methyl methacrylate) 고분자 용액의 전기방사연구

김동욱 · 이대희* · 윤성식 · 이선애 · 남재도†
성균관대학교 고분자공학과, *삼성 SDI
(2005년 11월 4일 접수, 2005년 12월 30일 채택)

Characteristics of Electrospun Poly(methyl methacrylate) Nanofibers Embedding Multi-Walled Carbon Nanotubes(MWNTs)

Dong Ouk Kim, Dai-Hoi Lee*, Seong-sik Yoon, Sun-Ae Lee, and Jae Do Nam†
Department of Polymer Science and Engineering, Sungkyunkwan University, 300 Chunchun-dong, Jangan-gu, Suwon, Gyeonggi-do 440-746, Korea *Samsung SDI Corporate R&D Center, Yongin 449-577, Korea (Received November 4, 2005; accepted December 30, 2005)

초록 : 다중벽 탄소 나노튜브(multi-walled carbon nanotubes, MWNTs)를 포함하고 있는 poly(methyl methacrylate)(PMMA) 나노섬유를 전기 방사법에 의해 제작하였다. 주사 전자 현미경을 통하여 용매의 종류(dimethyl formamide, chloroform and toluene)와 탄소 나노튜브의 함량(0.5 and 3.0 wt%)에 의해 나노섬유 표면의 형상과 탄소 나노튜브와 나노섬유의 구조가 영향을 받았다. 집적판의 전극 모양을 조절함으로써 나노섬유의 정렬이 가능하였다. 고분자 사슬의 회전 반경과 탄소 나노튜브의 크기의 비교를 통하여 PMMA 나노섬유와 탄소 나노튜브의 관계를 정리하였다. 탄소 나노튜브 투입량이 증가함에 따라 고분자 비드가 증가하였다.

Abstract : An electrospinning process was used to fabricate poly(methyl methacrylate) (PMMA) nanofibers embedding multi-walled carbon nanotubes (MWNTs). SEM images showed that the nanofiber surface and structural morphology depended on solvent types (dimethyl formamide, chloroform and toluene) and carbon nanotube contents (0.5 and 3.0 wt%). Nanofiber alignments could be controlled by adjusting the electrodes configuration at collector sites. Relationship between carbon nanotube and PMMA nanofiber was studied with radius of gyration of polymer chain and carbon nanotube sizes. As the carbon nanotube content ratio increased, the number of bead increased.

Keywords : electrospinning, carbon nanotube, dispersion, alignment, radius of gyration.

서론

전기방사법(Electrospinning)은 전기 에너지를 이용하여 초극세 섬유

를 제조하는 방법으로서 최초로 19세기 말에 개발되었으며, 1930년대에 섬유 제작에 적용되었다. 전기방사법을 통해 제조된 섬유는 수십 나노에서 수 마이크로 단위의 매우 가는 직경을 가지는데, 기술 개발 초기에는 실제 용도를 찾지 못하면서 연구 및 실용화의 대상이 되지 못하였다. 그러나 최근 나노기술의 발전에 따라 나노섬유의 특성인 단위 부피/질량 당 큰 표면적, 단위 면적당 많은 섬유 수, 다른 소재와의 혼화성이 우수한 여러 가지 장점이 크게 부각되어 많은 연구가 진행되고 있다. 전기방사 공정의 원리는 높은 전압 사이에 발생하는 전기장의 힘을 이용하여 고분자 용액 말단에서 고분자 젯(jet)에 의하여 미세한 크기의 섬유가 발생하고 이 과정에서 용매가 증발함에 따라 고분자 젯이 고화되어 반대 전하를 가지는 집적판에 부직포 형태로 모아진다. 따라서 전기방사를 하기 위해서는 고분자 용액은 고전압 하에서 이동성을 가져야 하며 즉 고분자 용액의 점도가 매우 중요한 인자이다. 섬유화가 용이한 고분자 용액의 점도는 약 0.5~50 poise 정도로 알려져 있다.

탄소 나노튜브는 발견된 이래, 뛰어난 특성 및 잠재적인 활용 가능성으로 인하여 수많은 연구의 대상이 되어 왔다. 특히 기존의 구형(spherical) 전도성 입자들에 비해서 큰 값의 종횡비(aspect ratio, L/D)에 의해 낮은 투입량(low percolation)으로 높은 전기 전도도 특성을 나타낼 수 있는 것으로 예상되며, 기타 기계적인 강도 등도 매우 우수한 것으로 알려져 있다. 그러나 탄소 나노튜브의 배열 조작(alignment control) 및 유기/무기물 기지재(matrix)에서 분자간력(van der waals force)으로 인한 군집 현상(agglomeration)에 의한 분산의 어려움으로 인해 탄소 나노튜브의 상용화는 여전히 많은 연구자들에게 과제로 남아 있는 상황이다.

이로 인하여, 탄소 나노튜브의 분산 및 정렬에 대한 연구가 많이 진행되고 있는데, 균일한 분산을 얻기 위하여 작용기 부착 등에 의한 CNT 표면 개질, 수용액 상에서 계면 활성제 활용, 기계적인 혼합 및 단량체에서 분산 후 in-situ bulk 중합에 의한 복합재료 제작 등 다양한 시도가 진행되고 있으며, 특히 DMF 등 특정 용매에서의 분산성은 이미 알려진 상태다. 본 연구에서는 근래에 나노섬유 제작 방법으로 많은 연구가 진행되고 있는 전기방사법을 사용하여 탄소 나노튜브가 배합된 PMMA 나노섬유에 대해서, 탄소 나노튜브의 투입량, 용매의 종류 및 집적판(collector)의 형상 등 공정 조건에 따른 특성을 분석하였다.

실험

실험 재료. PMMA(Sigma-Aldrich, 분자량 : 350000 g/mol, 비중 : 1.15 g/cm³)는 대표적인 비결정성 고분자로서 광투과율이 매우 높으며, 실험에 사용된 용매와의 혼용성이 우수하여 기지재료로 선정되었다. 용매는 Sigma-Aldrich사의 dimethyl formamide(DMF), 클로로포름, 톨루엔 등 3 종류를 사용하였다. 탄소 나노튜브는 일진 나노텍사의 chemical vapor deposition(CVD) 제법에 의한 다중벽 구조를 가지는 제품으로 95% 순도의 1차 정제된 제품을 구매한 후 표준 정제법(standard purification)에 의해 2차 정제하였다.

탄소 나노튜브 정제 및 분산. 정제 공정은 크게 열처리 및 산처리 두 종류로 나누어지며 각각 비정형 불순물(amorphous carbons) 및 금속 성분의 촉매를 제거하기 위하여 진행된다. 열처리는 온도 390 °C, 산소는 40 sccm의 유속으로 흐르는 환경의 furnace에서 1시간 진행

†To whom correspondence should be addressed. E-mail: jdnam@skku.edu

하였고, 이를 황산과 염산을 3:1의 비율로 혼합한 강산 용액에 넣은 후 수 시간 동안 초음파 분산(sonication) 작업하였다. 초음파 분산기 (ultrasonicator)는 Sonics & Materials사 제품(최대 : 750 watt, 10~50 kHz)을 사용하였다. 산처리 후 불순물 및 탄소 나노튜브의 산성 용액을 제거하기 위하여 15000 rpm의 속도로 20분간 원심분리 후 0.2 μm 크기의 테플론(PTFE) filter를 사용하여 탈이온수로 중화시킨 후 진공 오븐에서 건조하였다.

전기방사에서 사용될 고분자 용액을 제조하기 위하여 3종류의 용매를 사용하였다. 용매 대비 PMMA의 양은 무게비로 10 wt%였다. PMMA를 충분히 용해시킨 후 정제된 탄소 나노튜브를 넣고 sonication 작업을 수 시간 진행하여 검은 잉크처럼 균일하게 분산된 분산 용액을 얻었다.

전기방사. 전기방사에 필요한 고전압 발생장비는 Han Young사의 장비 HYP-303D(최대전압 20 kV, 5 mA)를 사용하였고, 용액 공급 장치 팁(syringe tip)과 집적판(collector) 간의 전압차는 15 kV로 조절하였다. 고분자 용액을 공급하는 용액 공급 장치(syringe 펌프)는 KD Scientific사의 장비를 사용하였고, 각 용매에 따라 용액 공급 장치 팁(syringe tip)에 고분자 젯이 발생하는 최적의 공급 속도를 선정하였다. 집적판은 두 종류를 사용하였는데 한 종류는 부직포 형태로 방향성 없이 부착되도록 알루미늄 필름을 사용하였고 다른 종류는 부도체인 고분자 시트 위에 금속 전극을 병렬하게 배치한 집적판을 사용하였다. 금속 전극의 간격은 5 mm였으며, 고분자 시트의 재질은 폴리프로필렌(PP)을 사용하였다.

모폴로지 확인. 전기방사된 나노섬유의 모폴로지를 확인하기 위하여 주사 전자 현미경(SEM, Hitachi Inc.)을 사용하였다.

결과 및 토론

클로로포름 용매에 의한 전기방사. Figure 1은 클로로포름을 용매로 사용한 경우의 PMMA/MWNTs(MWNTs 투입량: 0.5 wt%) 나노섬유의 모폴로지를 나타낸 SEM 사진이다. 전체적인 모습은 부직포 형태의 일반적인 전기방사된 섬유 모습과 유사하지만(Figure 1(a),(b)) 섬유 표면을 관찰하면 많은 수의 기공이 분포하고 있음을 알 수 있다(Figure 1(c)). 기공이 발생하는 원인으로는 크게 두 가지 이유를 예상할 수 있는데, 첫번째 이유로는 클로로포름의 끓는점은 약 61.2 °C로서 본 연구에서 사용된 다른 용매인 톨루엔과 DMF의 기화점이 각각 110.8, 153 °C로서 상대적으로 클로로포름의 기화점이 낮음으로 인해 다른 두 종류 용매에 의한 나노섬유에서는 방사 시에 공정 중에

서서히 기화가 일어나 표면에 기포가 생기지 않는 반면, 클로로포름은 동일 조건에서 급격하게 기화되면서 섬유 내부에서 압력을 발생시키고 이 압력이 점차로 증가하다가 급격하게 외부로 방출되면서 섬유 표면에 미세한 구멍을 형성시키는 것으로 예상된다.¹³ 두 번째 예상되는 이유로는 클로로포름 사용 시의 전기방사에 의한 섬유 직경이 1~3 마이크로미터인데 이는 DMF 및 톨루엔 사용 시의 전기방사된 섬유의 직경이 나노미터 단위인 경우와 비교하여 용매가 기화하는 경우 압력이 섬유 밖으로 쉽게 빠져나가지 못하고 섬유 내부에서 축적됨으로써 첫 번째 경우와 동일한 원리로 급격하게 빠져나가면서 기공의 형성뿐만 아니라 섬유 파손의 원인이 되는 것으로 생각된다(Figure 1(c)). 전기방사된 PMMA 섬유의 직경은 1~3 마이크로미터이며 길이는 수십~수백 마이크로미터인 반면 탄소 나노튜브의 크기는 직경이 약 10 나노미터, 길이가 1~10 마이크로미터로서 상대적으로 작기 때문에 섬유 표면에서는 잘 관찰되지 않으나 3만배 이미지의 경우 섬유 파단면에 일부 나노튜브가 발견되는 것으로 보아, 섬유 내부에는 탄소 나노튜브가 고르게 분산되어 있는 것으로 판단된다.

톨루엔 및 DMF 용매에 의한 전기방사. Figures 2와 3은 톨루엔과 DMF를 용매로 사용한 경우의 PMMA/MWNTs (MWNTs 투입량 : 0.5 wt%) 전기방사된 나노섬유의 모폴로지를 나타낸 SEM 사진이다. 클로로포름의 경우에서와는 달리 섬유의 직경이 일반적인 전기방사 공정에서와 같이 나노미터 단위이며, 일부에서 비드(bead)가 형성되어 있음을 관찰할 수 있다(Figure 2(a)). 또한 클로로포름에서는 관찰이 어려운 탄소 나노튜브가 섬유와 같이 방사되어 PMMA 나노섬유와 같이 나타나는 것이 확인된다(Figure 2(b),(c)).

Figure 2(b),(c)에서 5만배로 관찰한 SEM 이미지의 경우 탄소 나노튜브는 PMMA 나노섬유 표면에 부착되어 있는 것을 관찰할 수 있으며, 반면 DMF를 용매로 사용한 경우는 나노섬유의 표면에 부착되어 있는 경우(Figure 3(b),(c)) 또는 관통하는 경우(Figure 3(d), (e), (f))와 같이 PMMA 나노섬유 내부에 탄소 나노튜브가 포함되어 있는(embedded) 형상을 가지는 것으로 두 용매의 차이를 확인할 수 있다.

PMMA 용액에서의 탄소 나노튜브의 분산은 용매의 종류 및 용매에 녹아있는 고분자에 의해서도 영향을 받는다. 용융상태에서 PMMA 고분자 사슬의 회전 반경은 다음 식으로 표현된다.¹¹

$$\langle S^2 \rangle = aM^b$$

여기서 $\langle S^2 \rangle$ 는 회전 반경의 평균 제곱 값이며 단위는 Å²이다. M은 PMMA의 분자량이며, 상수값 a와 b는 각각 0.0713과 1.0098

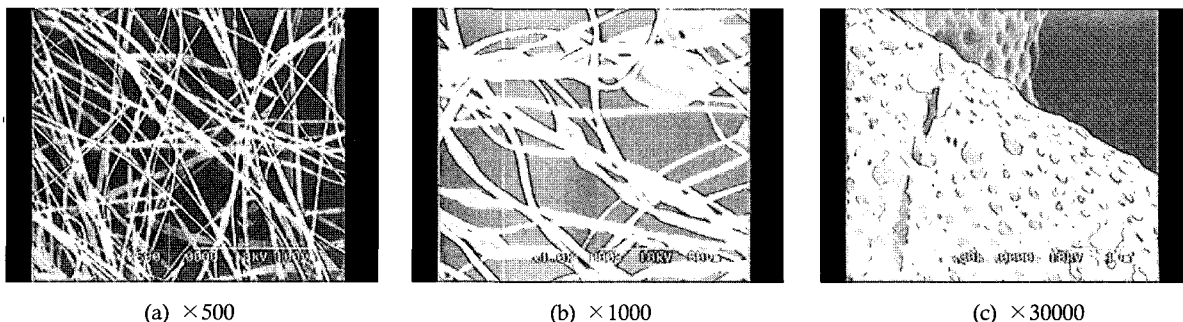


Figure 1. SEM micrographs of MWNT/PMMA(0.5 wt%/10 wt%) nanofibers electrospun from chloroform. (a)×500, (b)×1000, and (c)×30000.

이다.¹² 위 식에 의하면 무작위적인 PMMA 사슬의 평균 직경 값은 $2\langle S^2 \rangle^{1/2}$ 이며, 분자량 100000 g/mol의 경우 계산할 경우 18 nm가 되며, 본 실험에서 사용한 PMMA의 경우 분자량이 350000 g/mol 이므로 34 nm가 된다. 탄소 나노튜브의 직경이 약 10 nm임을 고려할 때 회전 반경은 약 3.4배에 해당하므로 이론적으로 탄소 나노튜브가 PMMA 사슬 내부에 위치하는 것이 가능하다. 그러나 이때 탄소 나노튜브와 고분자의 결합은 고분자 사슬과 탄소 나노튜브 표면의 화학적 친화성, 분산 용매 특성 구조 등에 영향을 받게 된다.^{9,10}

두 용매에 따라 모폴로지의 차이가 발생하는 원인은 용매인 톨루엔 및 DMF의 PMMA/MWNTs에서의 분산 효율성에 의한 차이로 판단된다. 언급한 바와 같이 DMF는 탄소 나노튜브를 분산시키는데 있어서 가장 효율적인 용매로 알려져 있으며,¹⁰ 본 연구에서도 다른 두 종류의 용매에 비하여 분산 및 안정성이 상대적으로 우수하여 분산 후 상당 시간 후에도 침전물이 발생하지 않음을 확인하였다. 타 용매에 비하여 DMF의 분산성이 우수한 이유는, 탄소 나노튜브의 분자간력(van der Waals force)에 의한 응집력보다 용매인

DMF와 탄소 나노튜브와의 interaction이 더욱 강하기 때문일 것으로 예상된다. 이는 수용액 상태에서 탄소 나노튜브를 분산시키는 경우에 있어서도, 이온계 계면활성제를 사용하여 탄소 나노튜브의 표면을 처리하는 경우 이온간 반발력으로 탄소 나노튜브의 응집력을 억제함으로써 분산시키는 경우와 같은 원리이다.⁸

탄소 나노튜브가 용매인 DMF의 역할에 의해 PMMA 고분자 사슬과 잘 혼합되어 있는 상태에서 전기방사가 이루어질 경우 탄소 나노튜브가 고분자 나노섬유에 포함(embedded)되어 있는 형태로 집적판에 형성된다. 반면 톨루엔은 DMF와 같은 분산을 이루지 못하므로 고분자 사슬과 결합력이 상대적으로 약하므로 젯 방사 시 분리되어 각각 따로 집적판에 도달하는 것으로 판단된다. 전기장 안에서 탄소 나노튜브가 고속으로 이동하는 원리는 전기장 안에서 탄소 나노튜브는 전기적으로 dipole이 형성되어 도체로서 작용하며, 분산된 상태에서 전기장 환경에 노출될 때 cathode 또는 anode 쪽으로 이동하거나 정렬하는 것으로,^{14,15} 이미 보고된 바 있다.

Figure 4는 분산 효율이 우수한 DMF 용액에 3 wt%의 탄소 나노

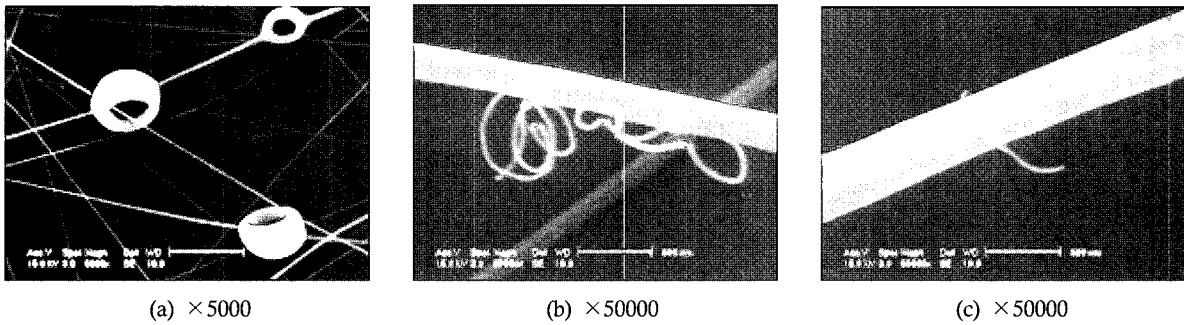


Figure 2. SEM micrographs of MWNT/PMMA(0.5 wt%/10 wt%) nanofibers electospun from toluene. (a)×5000, (b)×50000, and (c)×50000.

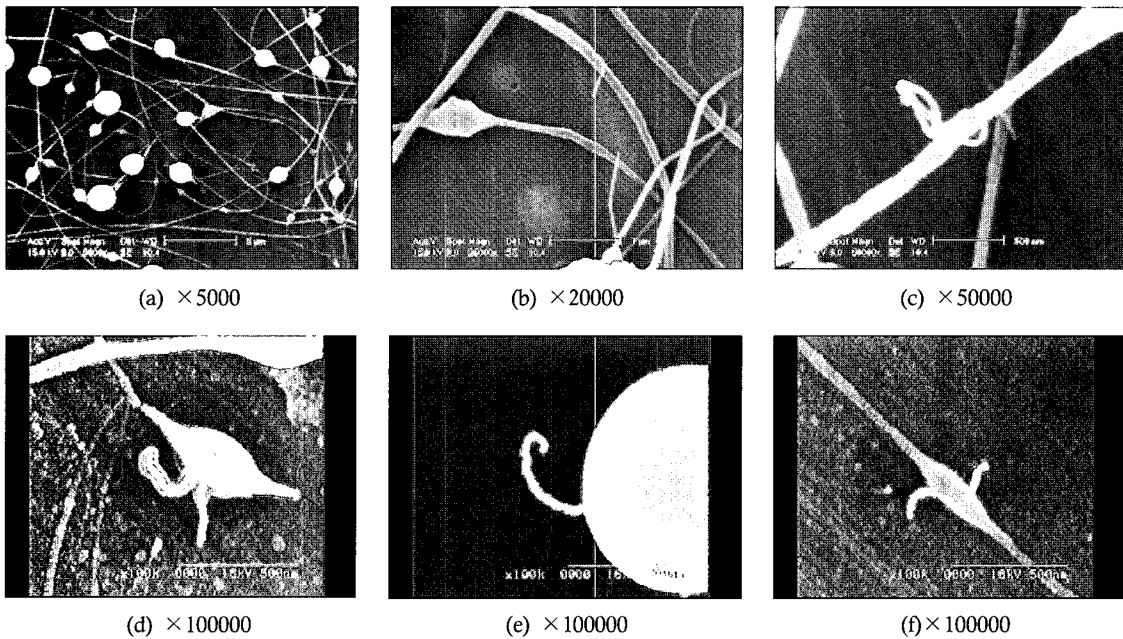


Figure 3. SEM micrographs of MWNT/PMMA(0.5 wt%/10 wt%) nanofibers electospun from DMF. (a)×5000, (b)×20000, (c)×50000, (d)×100000, (e)×100000, and (f)×100000.

튜브를 투입한 후 전기방사한 사진이다. 0.5 wt%의 나노섬유와 비교할 때, 나노섬유 대비 비드가 발생하는 비율이 많이 증가한 것을 관찰하였다. 비드가 증가한 이유는 탄소 나노튜브 투입량 증가에 따른 고분자 용액의 점도 증가에 의한 것으로 생각된다. 0.5 wt%와 마찬가지로 전기방사된 나노섬유에 탄소 나노튜브가 포함되어 있는 것이 관찰되었고 PMMA 비드의 크기가 작은 경우 탄소 나노튜브가 비드를 관통한 형태로 포함하고 있거나(Figure 4(e), (f) 참조) 상대적으로 비드가 큰 경우 비드 표면에 분포하고 있는 것(Figure 4(g)~(i) 참조)을 알 수 있다. Figure 4(g)~(i)의 경우 비드 표면에 탄소 나노튜브가 분포되어 있는 형상을 볼 때, 비드 내부에 균일하게 탄소 나노튜브가 포함되어 있는 것으로 판단된다. 이에 대한 개념도를 Figure 5에 나타내었다.

집적판의 형상에 의한 배향효과. Figure 6은 집적판의 형상에 따른 영향을 확인하기 위하여 부도체인 고분자 시트위에 도체인 전극을 5 mm 간격을 두고 길이방향으로 평행하게 배치한 후 전기방사한 후 배향성을 확인한 것이다. 탄소 나노튜브의 투입량은 0.5 wt%이었고 용매는 DMF를 사용하였다. 전기방사된 나노섬유의 배향은 육안으로는 관찰시 방향성 없는 알루미늄 필름형태의 집적판에서 제

작되는 나노섬유와 큰 차이가 나타나지 않았으나, SEM으로 확인할 때 전극 사이에서 발생하는 전기장의 영향으로 나노섬유가 좌우 방향으로 배향되어 있음을 알 수 있었다.

결론

PMMA 용액에 정제한 MWNTs를 분산시키고 이를 전기방사하여 나노섬유를 얻은 후 모폴로지를 관찰하고 분석하였다. 용매는 DMF, 클로로포름, 톨루엔 등 3종류를 사용하였다. 클로로포름의 경우는 나노튜브의 직경이 상대적으로 굵었으며, 탄소 나노튜브는 나노섬유 내부에 분산되어 외부에 드러나지 않았다. 나노섬유 표면에 많은 수의 기포가 관찰되었고, 이는 용매의 급격한 증발에 의해 발생한 것으로 예상된다. 톨루엔과 DMF의 경우는 전기방사 시 모폴로지 차이가 관찰되었다. 이는 용매의 분산 효율에 차이에 의한 것으로서, DMF의 경우, PMMA 고분자 사슬의 이온적인 회전 반경 내에 탄소 나노튜브가 위치하여 나노섬유가 방사될 때 포함되어 방사되지만 톨루엔의 경우는 각각 방사되어 집적판에 도달하므로 모폴로지 차이가 발생하는 것으로 판단된다. DMF용액 사용하여 탄소 나노튜브의 양

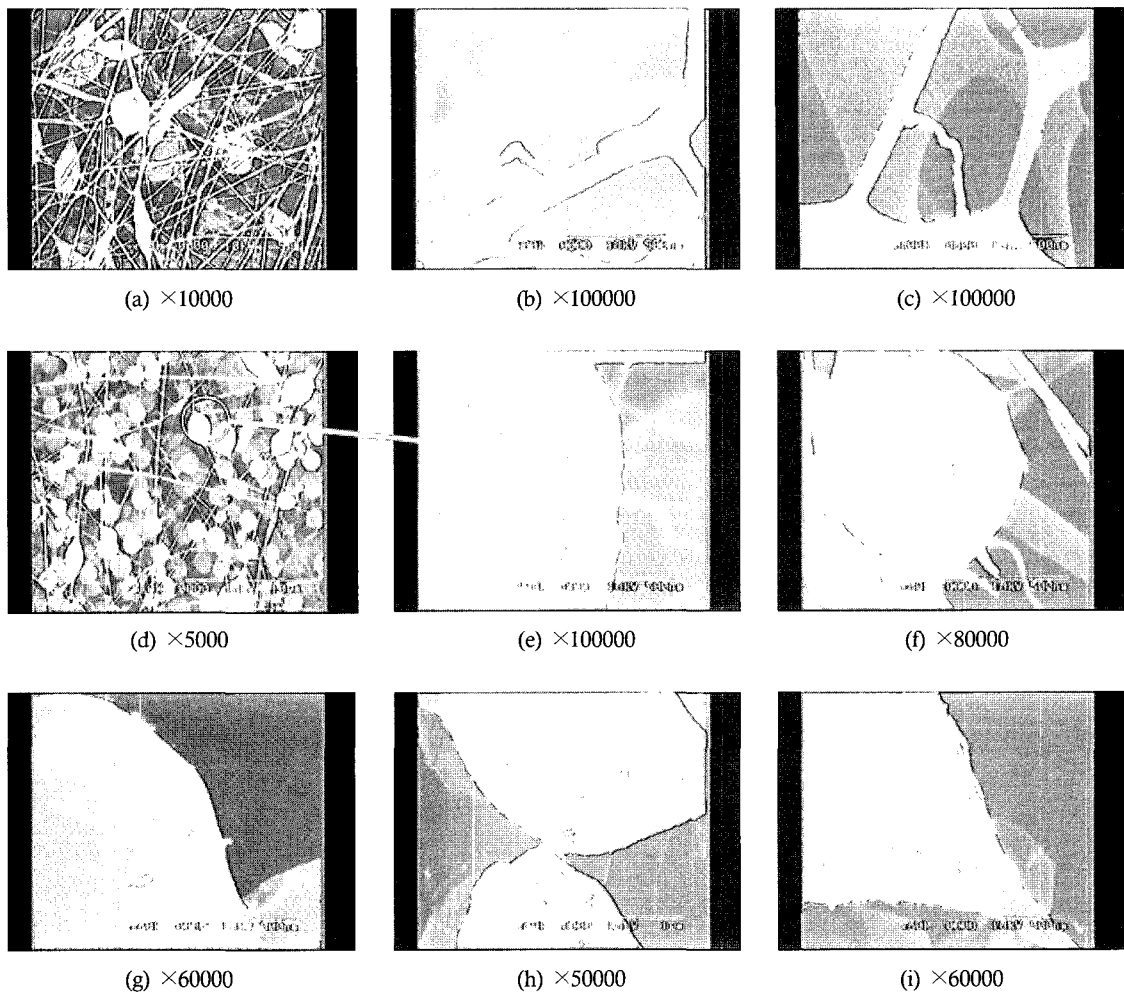


Figure 4. SEM micrographs of MWNT/PMMA(3.0 wt%/10 wt%) nanofibers electospun from DMF. (a)×10000, (b)×100000, (c)×100,000, (d)×5000, (e)×100000, (f)×80000, (g)×60000, (h)×50000, and (i)×60000.

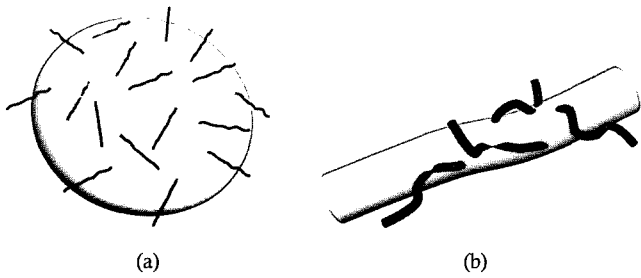


Figure 5. Schematic of PMMA bead and nanofiber containing carbon nanotubes inside.

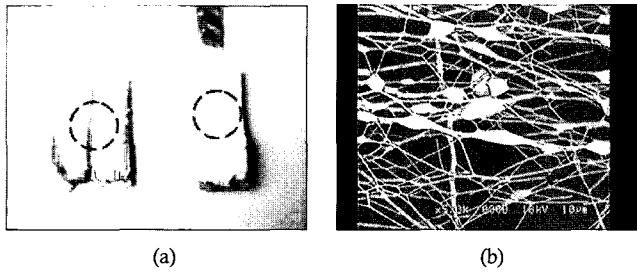


Figure 6. (a) Separated electrodes and electrospun fibers and (b) SEM micrographs of MWNT/PMMA (0.5 wt%/10 wt%) aligned nanofibers electrospun from DMF ($\times 5000$).

을 PMMA대비 3.0 wt% 투입한 경우 0.5 wt%에 비하여 비드가 증가하는 것을 관찰하였는데 이는 탄소 나노튜브에 의한 고분자 용액의 점도 증가에 의한 것으로 판단된다. 집적판의 전극 모양을 조절함으로써 전극 간 전기장의 영향에 의한 나노섬유의 배향이 가능함을 확인하였다.

감사의 글 : 본 연구는 한국학술진흥재단 중점연구소 사업(과제번호 : KRF-2004-005-D00063)에 의해 연구비 지원 받아 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. A. Formhals, US Patent 1,975,504 (1934).
2. G. E. Martin, I. D. Cockshott, and J. T. Fields, US Patent 4,044,404 (1977).
3. S. Iijima, *Nature*, **354**, 56 (1991).
4. A. G. Rinzler, J. H. Hafner, P. Nikolaev, L. Lou, S. G. Kim, D. Tomanek, P. Nordander, D. T. Cobert, and R. E. Smalley, *Science*, **269**, 1550 (1995).
5. W. A. de Heer, A. Chatelain, and D. Ugarte, *Science*, **270**, 1179 (1995).
6. P. G. Collins, A. Zettl, H. Bando, A. Thess, and R. E. Smalley, *Science*, **278**, 100 (1997).
7. S. A. Curran, P. M. Ajayan, W. J. Blau, D. L. Carroll, J. N. Coleman, A. B. Dalton, A. P. Davey, A. Drury, B. McCarthy, S. Maier, and A. Strevens, *Adv Mater.*, **10**, 1091 (1988).
8. F. Du, R. C. Scogna, W. Zhou, S. Brand, J. E. Fischer, and K. I. Winey, *Macromolecules*, **37**, 9048 (2004).
9. M. F. Islam, E. Rojas, D. M. Bergy, A. T. Johnson, and A. G. Yodh, *Nano Lett.*, **3**, 269 (2003).
10. S. J. Park, M. S. Cho, S. T. Lim, H. J. Choi, and M. S. Jhon, *Macromol. Rapid Commun.*, **24**, 1070 (2003).
11. K. D. Ausman, R. Piner, O. Lourie, R. S. Ruoff, and M. Korobov, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 8911 (2000).
12. Z. Zhou and D. Yan, *Macromol. Theory Simul.*, **6**, 597 (1997).
13. S. Megelski *et al.*, *Macromolecules*, **35**, 8456 (2002).
14. K. Yamamoto, S. Akita, and Y. Nakayama, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**, L-917 (1996).
15. M. S. Kumar *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **383**, 235 (2004).

교정

홍숙영 · 이준열[†]

pH 의존 특성을 갖는 Poly(ethylene-alt-maleic anhydride)/Poly(4-vinyl pyridine) 다층막의 염료 흡착 및 방출 거동 연구
제 29 권, 제 6 호, 2005 년 11 월, p 593.

영어 제목에 오자가 있어서 아래와 같이 고친다 :

pH-Dependent Dye Adsorption and Release Behaviors of Poly(ethylene-alt-maleic anhydride)/Poly(4-vinyl pyridine) Multi-layer Films

CORRECTIONS

Sook Young Hong and Joon Youl Lee[†]

pH-Dependent Dye Adsorption and Release Behaviors of Poly(ethylene-alt-maleic anhydride)/Poly(4-vinyl pyridine) Multi-layer Films

Volume 29, Number 6, November 2005, p 593.

A typographical error occurred in the English title. The title should be read as follows :

pH-Dependent Dye Adsorption and Release Behaviors of Poly(ethylene-alt-maleic anhydride)/Poly(4-vinyl pyridine) Multi-layer Films