(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0076393
(43) 공개일자 2019년07월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
D01F 1/10 (2006.01) *D01D 5/04* (2006.01)
D01D 5/06 (2006.01) *D01F 6/12* (2006.01)
D02J 1/22 (2006.01)
(52) CPC특허분류
D01F 1/10 (2013.01)
D01D 5/04 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0178160
(22) 출원일자 2017년12월22일
심사청구일자 2018년11월05일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
채한기
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
고현협
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 무한

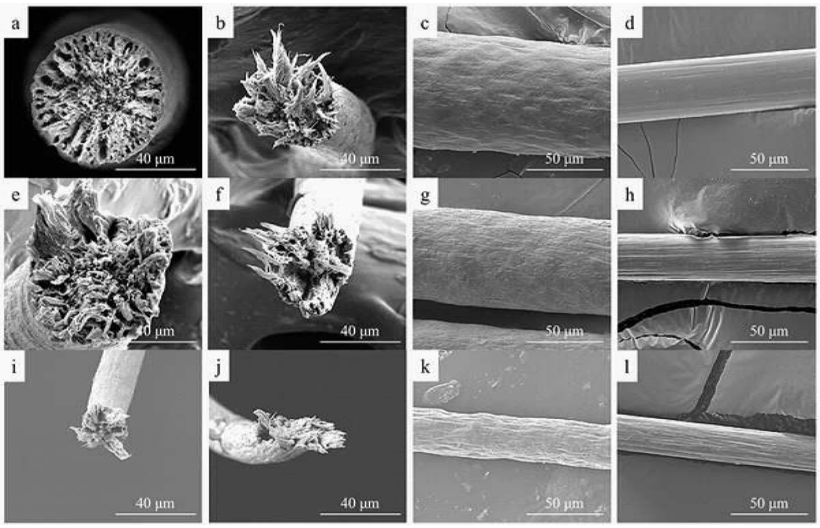
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 **그래핀 산화물을 포함하는 폴리비닐리덴 플루오라이드 나노섬유의 제조방법 및 이를 이용한 스마트 섬유의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명의 일 실시예에 따르면, (a) 폴리비닐리덴 플루오라이드(Polyvinylidene fluoride) 용액에 그래핀 산화물(Graphene oxide)을 첨가하여 혼합 용액을 제조하는 단계; (b) 상기 혼합 용액을 방사하여 섬유를 제조하는 단계; 및 (c) 상기 섬유를 연신하는 단계;를 포함하는, 폴리비닐리덴 플루오라이드 나노섬유의 제조방법이 제공된다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
D01D 5/06 (2013.01)
D01F 6/12 (2013.01)
D02J 1/22 (2013.01)
(72) 발명자
이정은
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
엄영호
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
황상하
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
신영은
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711053699
부처명 과학기술정보통신부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 개인기초연구(미래부)
연구과제명 초고인성 다기능성 고분자/탄소나노복합 섬유 개발 연구
기 여 율 1/1
주관기관 울산과학기술원
연구기간 2017.06.01 ~ 2018.03.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

(a) 폴리비닐리덴 플루오라이드(Polyvinylidene fluoride) 용액에 그래핀 산화물(Graphene oxide)을 첨가하여 혼합 용액을 제조하는 단계;

(b) 상기 혼합 용액을 방사하여 나노섬유를 제조하는 단계; 및

(c) 상기 나노섬유를 연신하는 단계;를 포함하는, 폴리비닐리덴 플루오라이드 나노섬유의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 용액의 전체 중량을 기준으로, 상기 PVDF의 함량이 30중량% 내지 35중량%인, 폴리비닐리덴 플루오라이드 나노섬유의 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 용액의 전체 중량을 기준으로, 상기 그래핀 산화물의 함량이 0.1중량% 내지 5중량%인, 폴리비닐리덴 플루오라이드 나노섬유의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 방사는 건습식 방사(dry-jet wet spinning)인, 폴리비닐리덴 플루오라이드 나노섬유의 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 방사 속도는 1m/min 내지 10m/min인, 폴리비닐리덴 플루오라이드 나노섬유의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 연신 비율은 1 내지 10인, 폴리비닐리덴 플루오라이드 나노섬유의 제조방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항의 방법에 따라 폴리비닐리덴 플루오라이드 나노섬유를 제조하는 단계; 및

상기 폴리비닐리덴 플루오라이드 나노섬유를 가공하는 단계;를 포함하는, 스마트 섬유의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 그래핀 산화물을 포함하는 폴리비닐리덴 플루오라이드 나노섬유의 제조방법 및 이를 이용한 스마트 섬유의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 섬유 소재는 우수한 작용성(functionality) 및 반복 사용에 따른 기계적 내구성 등이 우수하여 다양한 산업 분양에 적용되고 있다. 이 중 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF)는 압전 특성을 지니기 때문에, 이를 스마트 섬유나 웨어러블 기기 등에 적용하기 위한 다양한 연구가 진행되고 있다.

[0004] 이와 같은 PVDF의 압전 특성은 β-결정형의 경우에 특징적으로 나타나며, 현재까지 β-결정형 PVDF를 얻기 위한 열처리 조건, 전기장 인가 등과 같은 다양한 제어 공정에 대한 연구가 수행되고 있다.

[0005] 그러나, PVDF는 실제 적용 시 기계적 특성이 취약하고, 직물 형태의 기기에 적용하기에 적합하지 않으며, 나노크기 내에서 결정형을 제어하기 어려운 문제점이 있어, PVDF의 우수한 압전 특성에도 불구하고 이를 이용하여 나노섬유를 제조하는 공정의 개발은 일정 한계가 존재한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 전술한 종래기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 목적은 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF)의 결정형을 안정적으로 제어하면서도 기계적 성질이 우수한 폴리비닐리덴 플루오라이드 나노섬유의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0008] 그러나, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 해당 기술분야의 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명의 일 실시예에 따르면, (a) 폴리비닐리덴 플루오라이드(Polyvinylidene fluoride) 용액에 그래핀 산화물(Graphene oxide)을 첨가하여 혼합 용액을 제조하는 단계; (b) 상기 혼합 용액을 방사하여 나노섬유를 제조하는 단계; 및 (c) 상기 나노섬유를 연신하는 단계;를 포함하는, 폴리비닐리덴 플루오라이드 나노섬유의 제조방법이 제공된다.

[0011] 일 측에 따르면, 상기 용액의 전체 중량을 기준으로, 상기 PVDF의 함량이 30중량% 내지 35중량%일 수 있다.

[0012] 일 측에 따르면, 상기 용액의 전체 중량을 기준으로, 상기 그래핀 산화물의 함량이 0.1중량% 내지 5중량%일 수 있다.

[0013] 일 측에 따르면, 상기 방사는 건습식 방사(dry-jet wet spinning)일 수 있다.

[0014] 일 측에 따르면, 상기 방사 속도는 1m/min 내지 10m/min일 수 있다.

[0015] 일 측에 따르면, 상기 연신 비율은 1 내지 10일 수 있다.

[0016] 본 발명의 다른 일 실시예에 따르면, 상기 방법에 따라 폴리비닐리덴 플루오라이드 나노섬유를 제조하는 단계; 및 상기 폴리비닐리덴 플루오라이드 나노섬유를 가공하는 단계;를 포함하는, 스마트 섬유의 제조방법이 제공된다.

발명의 효과

[0018] 본 발명의 나노섬유 제조방법은 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF)에 그래핀 산화물(Graphene oxide)을 첨가하여 방사함으로써 폴리비닐리덴 플루오라이드의 결정형을 안정적으로 제어하면서도 기계적 성질을 향상시킬 수 있다.

[0019] 이러한 나노섬유는 우수한 압전 특성을 나타내기 때문에, 스마트 섬유 내지 마찰 센서 등에 적용될 수 있다.

[0020] 본 발명의 효과는 상기한 효과로 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 상세한 설명 또는 청구범위에 기재된 발명의 구성으로부터 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따라 제조된 PVDF 나노섬유의 주사전자현미경(SEM) 이미지를 나타낸 것이다.

도 2는 본 발명의 실시예 및 비교예에 따라 제조된 PVDF 나노섬유에 대한 응력변형곡선(stress strain curve)을 나타낸 것이다.

도 3은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따라 제조된 PVDF 나노섬유에 대한 인장강도 및 인장모듈러스 측정값을 나타낸 것이다.

도 4는 본 발명의 실시예 및 비교예에 따라 제조된 PVDF 나노섬유의 DSC(differential scanning calorimetry) 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 5는 본 발명의 실시예 및 비교예에 따라 제조된 PVDF 나노섬유의 WAXD(wide-angle X-ray diffraction) 및 XRD(X-ray diffraction) 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 6은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따라 제조된 PVDF 나노섬유의 β-결정형 분율(fraction)의 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 PVDF 나노섬유를 적용한 스마트 섬유의 이미지를 나타낸 것이다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 PVDF 나노섬유를 적용한 압력 센서의 성능 및 센서의 내수성을 측정한 결과를 나타낸 것이다.

도 9는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 PVDF 나노섬유를 적용한 마찰 센서의 성능을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 이하에서, 첨부된 도면을 참조하여 실시예들을 상세하게 설명한다. 각 도면에 제시된 동일한 참조 부호는 동일한 부재를 나타낸다.

[0024] 아래 설명하는 실시예들에는 다양한 변경이 가해질 수 있다. 아래 설명하는 실시예들은 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 이들에 대한 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0025] 실시예에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 실시예를 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성 요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성 요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0026] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 실시예가 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

[0027] 또한, 첨부 도면을 참조하여 설명함에 있어, 도면 부호에 관계없이 동일한 구성 요소는 동일한 참조 부호를 부

여하고 이에 대한 중복되는 설명은 생략하기로 한다. 실시예를 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 실시예의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.

[0029] 본 발명의 일 실시예에 따르면, (a) 폴리비닐리덴 플루오라이드(Polyvinylidene fluoride) 용액에 그래핀 산화물(Graphene oxide)을 첨가하여 혼합 용액을 제조하는 단계; (b) 상기 혼합 용액을 방사하여 나노섬유를 제조하는 단계; 및 (c) 상기 나노섬유를 연신하는 단계;를 포함하는, 폴리비닐리덴 플루오라이드 나노섬유의 제조방법이 제공된다.

[0030] 상기 (a) 단계에서는 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF) 용액을 방사하기에 앞서, 그래핀 산화물과 혼합을 통해 폴리비닐리덴 플루오라이드의 물성 한계를 보강할 수 있다. 예를 들어, 상기 그래핀 산화물의 첨가에 따라 기계적 물성, 구체적으로 인장강도와 인장모듈러스를 향상시킬 수 있고, 특히 그래핀 산화물의 함량을 증가시킴으로써 인성 또한 향상시킬 수 있다.

[0031] 이 때, 상기 용액의 전체 중량을 기준으로, 상기 PVDF의 함량이 30중량% 내지 35중량%, 바람직하게는 30중량% 내지 32중량%, 더 바람직하게는 31중량%일 수 있다. 또한, 상기 용액의 전체 중량을 기준으로, 상기 그래핀 산화물의 함량이 0.1중량% 내지 5중량%, 바람직하게는 1중량% 내지 2중량%일 수 있다. 상기 그래핀 산화물의 함량이 0.1중량% 미만이면 이의 첨가에 따른 물성 향상 효과가 미미할 수 있고, 5중량% 초과이면 탄성이 저하될 수 있다.

[0032] 폴리비닐리덴 플루오라이드 및 그래핀 산화물의 혼합 용액을 제조한 뒤, 상기 (b) 단계에서는 이들을 방사시킴으로써 나노섬유 형태로 제조할 수 있다. 구체적으로, 상기 방사는 건습식 방사(dry-jet wet spinning)일 수 있으며, 이를 통해 용융 방사(melt-spun) 및 전기 방사(electro-spun)에 비해 인장강도 및 인장모듈러스를 더욱 향상시킬 수 있다.

[0033] 이 때, 상기 방사 속도는 1m/min 내지 10m/min, 바람직하게는 5m/min일 수 있다. 방사 속도가 1m/min 미만이거나 10m/min 초과이면 섬유 제조 효율이 저하되거나 섬유의 재현성이 저하될 수 있다.

[0034] 상기 (b) 단계의 방사가 완료되면, 제조된 나노섬유를 응고욕 등에서 냉각시키고 권취한 뒤, 기계적 물성의 추가 향상을 위해 상기 (c) 단계의 연신 공정을 진행할 수 있다.

[0035] 이 때, 상기 연신 비율(draw ratio)은 1 내지 10, 바람직하게는 2 내지 7일 수 있다. 상기 연신 비율이 1 미만이면 섬유의 기계적 물성 향상 효과가 미약할 수 있고, 10 초과이면 섬유가 파단되어 그 형태가 유지되지 않을 수 있다.

[0036] 한편, 본 발명의 다른 일 실시예에 따르면, 상기 방법에 따라 폴리비닐리덴 플루오라이드 나노섬유를 제조하는 단계; 및 상기 폴리비닐리덴 플루오라이드 나노섬유를 가공하는 단계;를 포함하는, 스마트 섬유의 제조방법이 제공된다.

[0037] 전술한 방법을 통해 제조된 나노섬유는 기계적 물성 및 유연성이 우수하므로, 스마트 섬유나 웨어러블 기기 등에 적용될 수 있다. 구체적으로, 상기 나노섬유는 압력 센서나 마찰 센서에 적용되어 착용자의 움직임 등에 반응하도록 제조될 수 있다.

[0039] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명하기로 한다. 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 목적으로 기술된 것으로서, 본 발명의 범위가 이에 한정되는 것은 아니다.

[0041] 실시예 1

[0042] 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF) 폴리머를 디메틸포름아마이드(DMF) 용매에 31중량%의 농도가 되도록 용해시키고, 1중량%의 그래핀 산화물(Graphene oxide)을 첨가하여 용해시킨 뒤, 감압 증류(vacuum distillation)하여 잔류의 용매를 제거하였다.

[0043] 그 다음, 폴리비닐리덴 플루오라이드 및 그래핀 산화물의 혼합 용액을 직경 150㎛의 8개 홀을 갖는 방사구에 투입하여 건습식 방사(dry-jet wet spinning) 공정을 수행하였다. 이 때, 전체 반응 온도는 70℃로 유지하고, 방사 속도(jet speed)는 5m/min로 설정하였다.

[0044] 방사된 섬유를 1㎝의 에어갭(air-gap)을 통과시켜 응고욕(coagulation bath)으로 이송시키고, 10m/min의 권취속도(take-up)로 권취한 다음, 하루 동안 실온에 방치하여 잔류 용매를 제거하였다.

[0045] 마지막으로, 권취된 섬유를 90℃의 고데트 롤러(godet roller)에서 연신비율(draw ratio)을 2~7의 범위에서 조절하면서 연신함으로써 폴리비닐리덴 플루오로라이드(PVDF) 나노섬유를 제조하였다.

[0047] 실시예 2

[0048] 그래핀 산화물의 함량을 2중량%로 변경한 것을 제외하면, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리비닐리덴 플루오라이드 나노섬유를 제조하였다.

[0050] 비교예

[0051] 그래핀 산화물을 첨가하지 않은 것을 제외하면, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리비닐리덴 플루오라이드 나노섬유를 제조하였다.

[0053] 실험예 1: 주사전자현미경(SEM) 이미지 관찰

[0054] 상기 실시예 1, 2 및 제조예에 따라 제조된 나노섬유의 형태를 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 관찰하였다.

[0055] 도 1의 (a) 및 (b)는 제조예에 따른 연신비율 2의 나노섬유 이미지를 나타낸 것이고, (c) 및 (d)는 제조예에 따른 연신비율 7의 나노섬유 이미지를 나타낸 것이다. 도 1의 (e) 및 (f)는 실시예 1에 따른 연신비율 2의 나노섬유 이미지를 나타낸 것이고, (g) 및 (h)는 실시예 1에 따른 연신비율 7의 나노섬유 이미지를 나타낸 것이다. 도 1의 (i) 및 (j)는 실시예 2에 따른 연신비율 2의 나노섬유 이미지를 나타낸 것이고, (k) 및 (l)는 실시예 2에 따른 연신비율 7의 나노섬유 이미지를 나타낸 것이다.

[0056] 도 1의 각각의 이미지를 참고하면, 각 실시예 및 비교예에 따라 제조된 나노섬유는 모두 섬유의 형태를 잘 유지하고 있는 것을 확인할 수 있다.

[0058] 실험예 2: 인장 특성 측정

[0059] 상기 실시예 1, 2 및 제조예에 따라 각각 제조된 나노섬유의 직경과 함께 인장 특성을 측정하였다. 구체적으로, 파괴변형률(strain to failure), 인장강도(tensile strength), 인장 모듈러스(tensile modulus), 인성(toughness)을 측정하였고, 그 결과를 아래 표 1 및 도 2에 나타내었다.

표 1

[0061]

구분	연신 비율 (DR)	직경 (㎛)	파괴변형률 (%)	인장강도 (GPa)	인장모듈러스 (GPa)	인성 (J/g)
비교예	2	50.19±2.41	26.24±4.33	0.06±0.00	1.31±0.14	7.8±0.4
	3.5	37.58±2.05	16.92±1.85	0.13±0.02	2.39±0.17	8.8±1.5
	5	31.65±1.47	9.69±0.62	0.22±0.03	3.28±0.22	7.2±0.7
	7	26.35±0.83	7.92±0.36	0.29±0.02	3.88±0.12	7.0±0.8
실시예 1	2	44.28±1.02	37.06±5.70	0.05±0.00	1.57±0.09	10.1±0.3
	3.5	34.33±0.77	16.18±1.63	0.12±0.01	2.75±0.12	8.1±0.5
	5	28.56±0.44	13.04±0.53	0.21±0.01	3.46±0.09	10.9±0.5
	7	24.52±0.63	7.66±0.30	0.32±0.01	4.10±0.14	7.1±0.3
실시예 2	2	21.75±1.10	226.56±24.84	0.10±0.01	2.01±0.18	91.3±5.8
	3.5	19.84±0.50	112.87±10.40	0.18±0.01	2.99±0.11	86.2±5.1
	5	18.74±0.60	36.98±11.26	0.26±0.02	3.79±0.13	49.6±4.9
	7	17.89±0.24	11.62±0.64	0.39±0.01	4.63±0.21	15.3±1. 3

[0063] 상기 표 1 및 도 2를 참고하면, 비교예의 나노섬유에 비해 실시예 1 및 2의 나노섬유가 우수한 인장강도와 인장모듈러스를 나타내며, 연신비율을 높일수록 그 정도는 더욱 향상되는 것을 확인할 수 있다. 구체적으로, 실시예 2의 나노섬유에서 연신비율을 7로 한 경우의 인장강도(tensile strength)는 0.39GPa, 인장모듈러스(tensile modulus)는 4.63GPa로 측정되었으며, 이는 그래핀 산화물의 함량이 증가함에 따라 인장 특성이 향상된 것으로 분석된다.

[0064] 또한, 실시예 2의 나노섬유는 비교예 및 실시예 1의 그것에 비해 10배 가량 향상된 인성(toughness)을 나타내는 것으로 확인되었다. 이 역시 그래핀 산화물 함량 증가에 따른 결과로 분석된다.

[0065] 더욱이, 상기 실시예 2 및 비교예에 따라 제조된 나노섬유의 인장강도 및 인장모듈러스 값을 종래의 섬유들과 비교하여 도 3과 같이 나타낸 결과, 용융 방사나 전기 방사를 통해 제조된 나노섬유에 비해 건습식 방사를 통해 제조된 나노섬유의 수치가 월등히 높았으며, 그 중에서도 실시예 2의 나노섬유가 가장 우수한 수치를 나타내는 것을 확인하였다.

[0067] 실험예 3: DSC 분석

[0068] 상기 실시예 1, 2 및 비교예에 따라 제조된 나노섬유의 용융점(melting point) 및 결정화도(crystallinity)를 확인하기 위해 DSC 분석을 실시하였고, 그 결과를 도 4에 나타내었다.

[0069] 도 4를 참고하면, 모든 나노섬유에서 연신비율을 증가시킬수록 용융점과 결정화도가 증가하였으며, 결정화도의 경우 실시예 1 및 2의 나노섬유가 비교예의 나노섬유에 비해 약 10% 가량 향상된 것을 확인할 수 있다.

[0071] 실험예 4: WAXD 및 XRD 분석

[0072] 상기 실시예 1, 2 및 비교예에 따라 제조된 나노섬유의 결정 구조를 확인하기 위해, WAXD 및 XRD 분석을 실시하였고, 그 결과를 도 5에 나타내었다.

[0073] 구체적으로, 도 5의 (a) 내지 (c)는 각각 비교예, 실시예 1 및 실시예 2에 따라 제조된 연신비율 2의 나노섬유에 대한 WAXD 분석 결과이고, (d) 내지 (f)는 각각 비교예, 실시예 1 및 실시예 2에 따라 제조된 연신비율 7의 나노섬유에 대한 WAXD 분석 결과이다. 또한, 도 5의 (g) 내지 (i)는 각각 비교예, 실시예 1 및 실시예 2에 따라 제조된 연신비율 2의 나노섬유에 대한 XRD 분석 결과이다.

[0074] 도 5를 참고하면, 모든 나노섬유에서 연신비율을 높일수록 β-결정형 분율이 증가함과 동시에 α-결정형 및 γ-결정형의 분율은 감소하는 것을 확인할 수 있다.

[0076] 실험예 5: β-결정형 절대 분율 산출

[0077] 상기 실시예 1, 2 및 비교예에 따라 제조된 나노섬유의 β-결정형 절대 분율을 산출하기 위해, 상기 실험예 3의 결정화도 측정값과 상기 실험예 4의 XRD 분석 수치를 곱하여 결과값을 산출하였다.

[0078] 도 6의 (a)는 β-결정형 절대 분율을 나타낸 것이며, (b)는 α-결정형 및 γ-결정형의 절대 분율의 합을 나타낸 것이다. 도 6을 참고하면, 연신비율이 증가할수록 β-결정형 분율이 증가함과 동시에 α-결정형 및 γ-결정형의 분율은 감소하는 것을 확인할 수 있으며, 이는 상기 실험예 4와 유사한 경향을 나타내는 것을 알 수 있다.

[0080] 상기 실시예 1 및 2에 따라 제조된 나노섬유는 스마트 섬유에 적용될 수 있으며(도 7), 내수성이 우수한 압력센서에도 적용될 수 있고(도 8), 움직임이나 부위에 따라 상이한 신호를 나타내는 마찰 센서에도 적용될 수 있다(도 9).

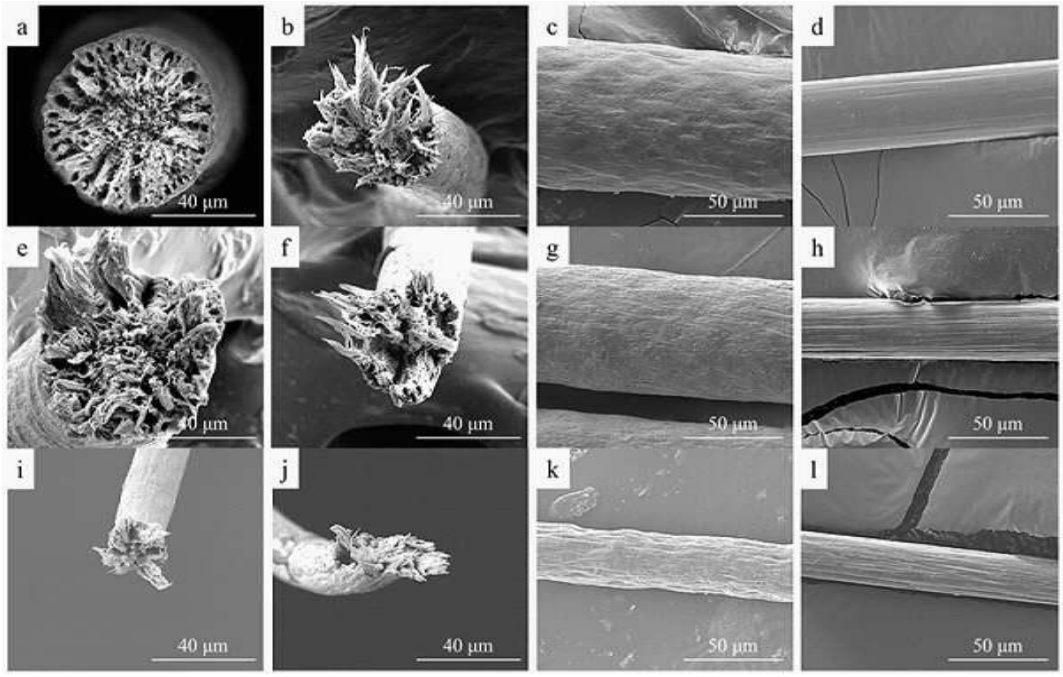
[0082] 이상과 같이 실시예들이 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가

진 자라면 상기의 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 예를 들어, 설명된 기술들이 설명된 방법과 다른 순서로 수행되거나, 및/또는 설명된 구성요소들이 설명된 방법과 다른 형태로 결합 또는 조합되거나, 다른 구성요소 또는 균등물에 의하여 대치되거나 치환되더라도 적절한 결과가 달성될 수 있다.

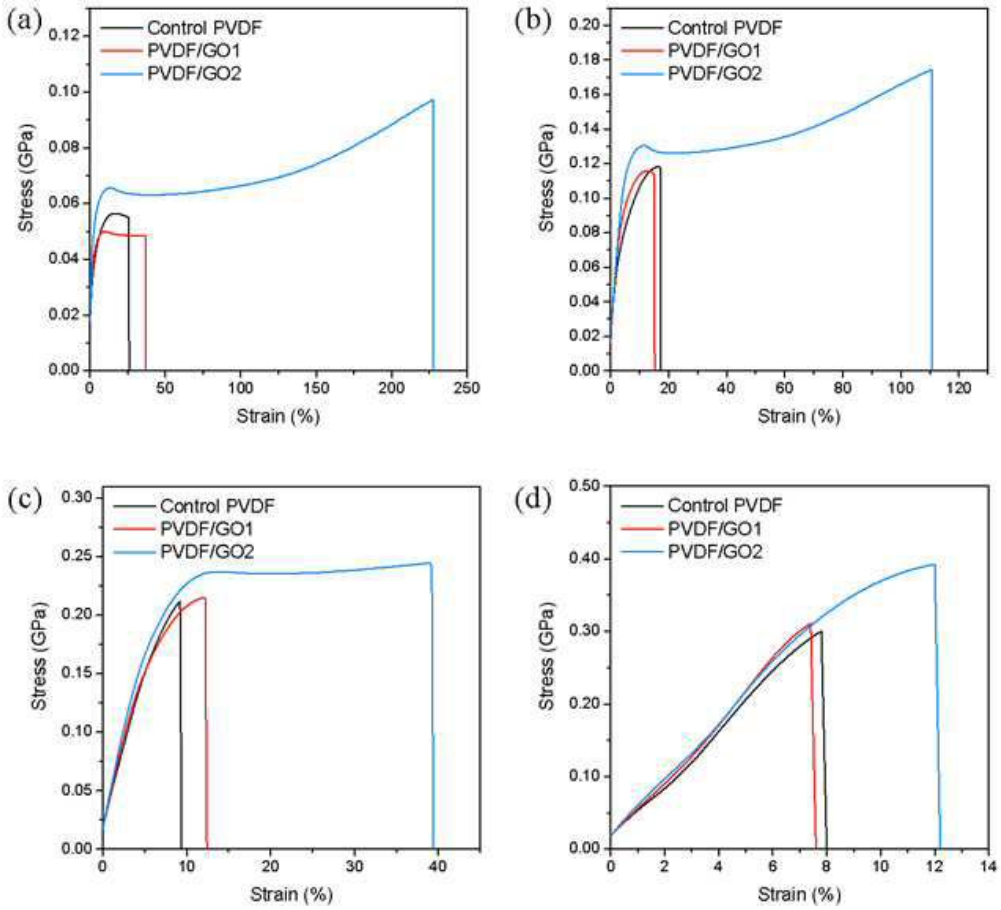
[0083] 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 청구범위와 균등한 것들도 후술하는 청구범위의 범위에 속한다.

도면

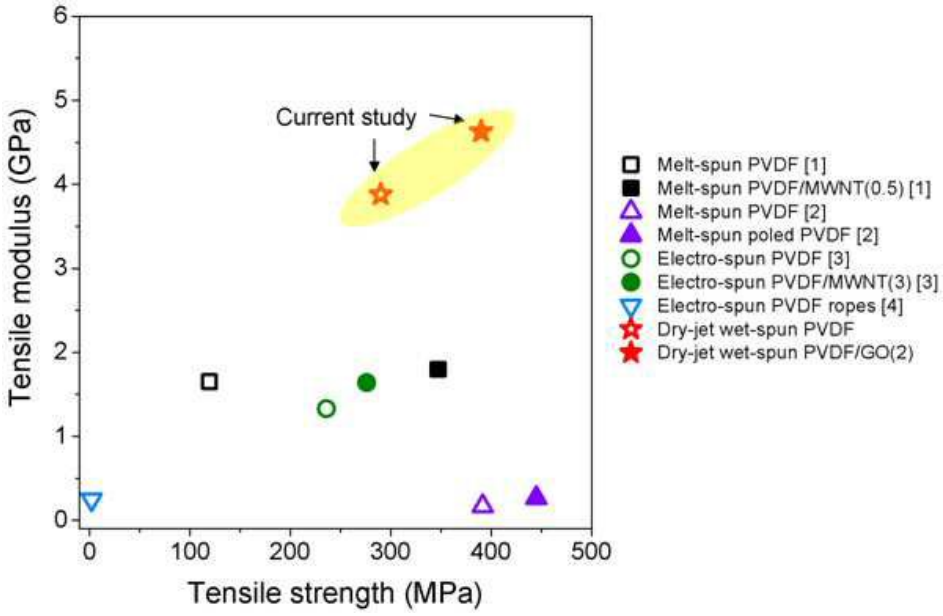
도면1



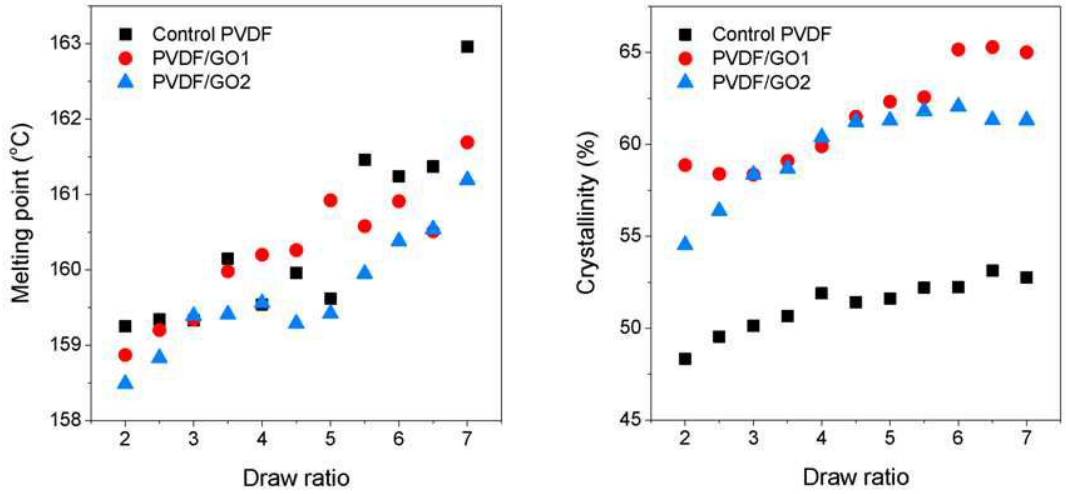
도면2


(a)
Control PVDF
PVDF/GO1
PVDF/GO2
Stress (GPa)
Strain (%)
(b)
Control PVDF
PVDF/GO1
PVDF/GO2
Stress (GPa)
Strain (%)
(c)
Control PVDF
PVDF/GO1
PVDF/GO2
Stress (GPa)
Strain (%)
(d)
Control PVDF
PVDF/GO1
PVDF/GO2
Stress (GPa)
Strain (%)

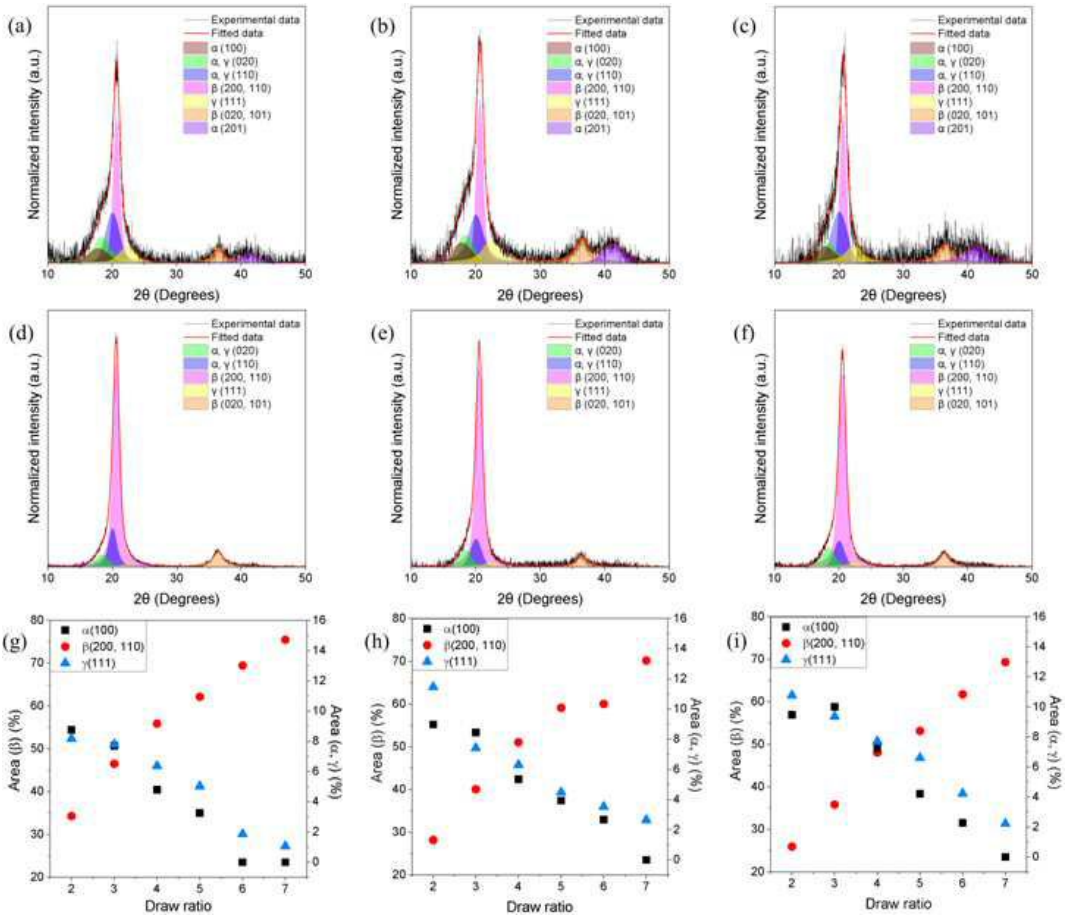
도면3


Current study
Tensile modulus (GPa)
Tensile strength (MPa)
Melt-spun PVDF [1]
Melt-spun PVDF/MWNT(0.5) [1]
Melt-spun PVDF [2]
Melt-spun poled PVDF [2]
Electro-spun PVDF [3]
Electro-spun PVDF/MWNT(3) [3]
Electro-spun PVDF ropes [4]
Dry-jet wet-spun PVDF
Dry-jet wet-spun PVDF/GO(2)

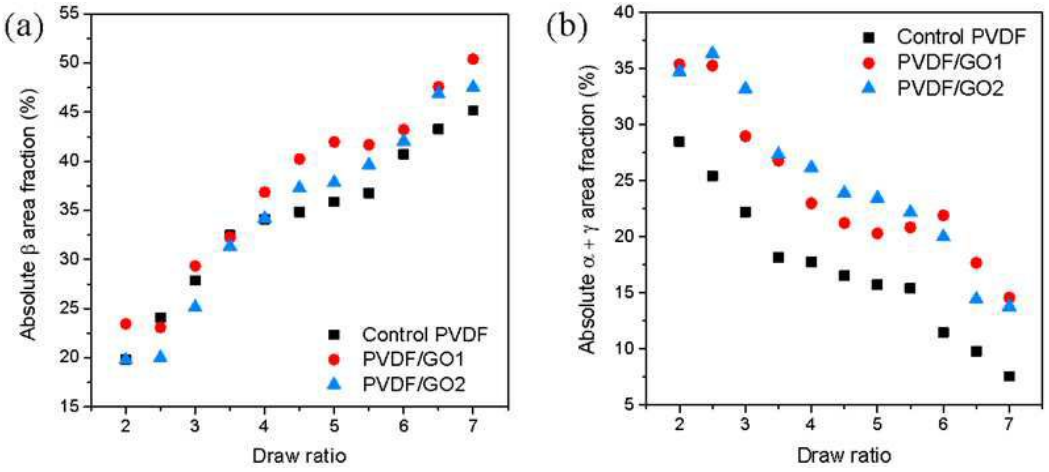
도면4


Control PVDF
PVDF/GO1
PVDF/GO2
Melting point (°C)
Draw ratio
Crystallinity (%)
Draw ratio

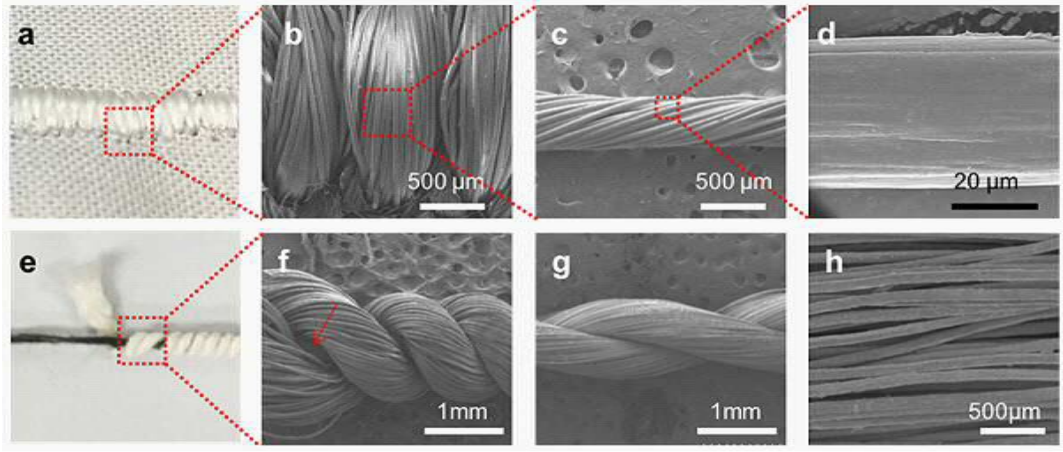
도면5


(a)
(b)
(c)
(d)
(e)
(f)
(g)
(h)
(i)
Experimental data
Fitted data
α (100)
α, γ (020)
α, γ (110)
β (200, 110)
γ (111)
β (020, 101)
α (201)
Normalized intensity (a.u.)
2θ (Degrees)
α(100)
β(200, 110)
γ(111)
Area (β) (%)
Area (α, γ) (%)
Draw ratio

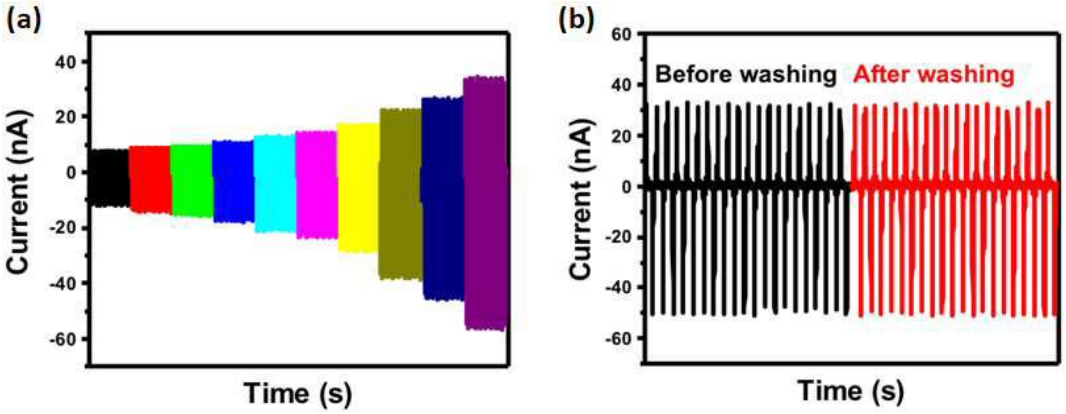
도면6


(a)
Absolute β area fraction (%)
Draw ratio
Control PVDF
PVDF/GO1
PVDF/GO2
(b)
Absolute α + γ area fraction (%)
Draw ratio
Control PVDF
PVDF/GO1
PVDF/GO2

도면7


a
b
500 μm
c
500 μm
d
20 μm
e
f
1mm
g
1mm
h
500μm

도면8


(a)
Current (nA)
Time (s)
(b)
Before washing
After washing
Current (nA)
Time (s)

도면9

