

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0098107
(43) 공개일자 2011년09월01일

(51) Int. Cl.
B82B 1/00 (2006.01) *B82B 3/00* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-0017555
(22) 출원일자 2010년02월26일
심사청구일자 2010년02월26일

(71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전 유성구 궁동 220 충남대학교
(72) 발명자
김형일
대전광역시 유성구 어은동 한빛아파트 132동 1304호
이영석
대전광역시 유성구 전민동 464-1 엑스포아파트 503동 1101호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
박창희, 김종관, 권오식

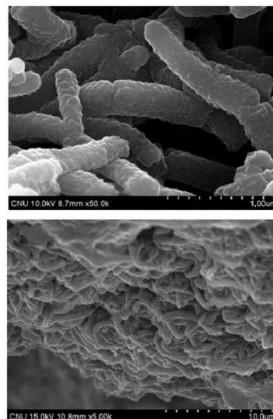
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 합산소불소화 탄소나노튜브를 포함한 PVA/PAAc 나노파이버에 전도성 고분자 코팅층을 형성한 하이브리드 나노파이버 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 합산소불소화 탄소나노튜브를 포함한 PVA/PAAc 나노파이버에 전도성 고분자 코팅층을 형성한 인공근육의 제조 및 응용에 관한 것으로, 본 발명에 따른 합산소불소화 탄소나노튜브를 포함한 PVA/PAAc 나노파이버에 전도성 고분자 코팅층을 형성한 인공근육은 기존의 전도성 고분자만을 코팅한 인공근육에 탄소나노튜브를 첨가하여 보다 전기전도성이 더 향상되고 폴리아닐린의 열적불안정성을 해소시킬 수 있으며, 폴리비닐알콜을 사용하여 인체에도 무해하므로 액츄에이터로서의 용도 뿐만 아니라 인체에 사용되는 인공근육으로서의 가치가 있다.

대표도 - 도3



(72) 발명자

김연이

경상북도 칠곡군 약목면 복성5리 822-15

윤주미

대전광역시 서구 만년동 강변아파트 101동 1004호

임지선

대전광역시 대덕구 중리동 243-49번지

오애리

경상남도 통영시 정량동 한창마운트 1301호

진동휘

경상북도 포항시 북구 학잠동 동아아파트 102동 1804호

한민희

대전광역시 동구 용운동 주공아파트 140동 303호

전소녀

대전광역시 대덕구 중리동 영진상록아파트 202동 210호

특허청구의 범위

청구항 1

함산소불소화 탄소나노튜브를 함유하는 폴리비닐알콜/폴리아크릴산 파이버의 표면을 폴리아닐린으로 코팅하여 제조되는 하이브리드 나노파이버.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 탄소나노튜브는 단일벽, 다중벽 또는 다발형 탄소나노튜브인 하이브리드 나노파이버.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 탄소나노튜브는 다중벽 탄소나노튜브인 하이브리드 나노파이버.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 함산소불소화 탄소나노튜브를 함유하는 폴리비닐알콜/폴리아크릴산 파이버는 함산소불소화 탄소나노튜브를 함유하는 폴리비닐알콜/폴리아크릴산 파이버 총 중량에 대하여, 함산소불소화 탄소나노튜브는 1 내지 10 중량부로 함유하는 하이브리드 나노파이버.

청구항 5

(a) 폴리비닐알콜, 폴리아크릴산 및 가교제를 혼합한 혼합액에 함산소불소화 탄소나노튜브를 첨가하여 하이드로겔 전구체 방사용액을 제조하는 단계;

(b) 상기 하이드로겔 전구체 방사용액을 전기방사법을 이용하여 나노파이버를 제조하는 단계;

(c) 상기 제조된 나노파이버를 열가교하는 단계;

(d) 염산용액 및 아닐린 단량체를 혼합한 수용액에 상기 (c) 단계의 열가교된 나노파이버를 투입하고, 중합개시제를 첨가하여 폴리아닐린 코팅층을 포함하는 나노파이버를 제조하는 단계;를

포함하는, 하이브리드 나노파이버의 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 (a) 단계의 탄소나노튜브는 단일벽, 다중벽 또는 다발형 탄소나노튜브인 하이브리드 나노파이버의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 탄소나노튜브는 다중벽 탄소나노튜브인 하이브리드 나노파이버의 제조방법.

청구항 8

제5항에 있어서,

상기 (a) 단계의 혼합액은, 폴리비닐알콜 100 중량부에 대하여 폴리아크릴산 10 내지 200 중량부, 및 가교제 1 내지 20 중량부로 혼합하는 하이브리드 나노파이버의 제조방법.

청구항 9

제5항에 있어서,

상기 (a) 단계의 합산소불소화 탄소나노튜브는 혼합액 100 중량부에 대하여 0.1 내지 20 중량부로 혼합하는 하이브리드 나노파이버의 제조방법.

청구항 10

제5항에 있어서,

상기 (a) 단계의 가교제는 글루타르알데히드인 하이브리드 나노파이버의 제조방법.

청구항 11

제5항에 있어서,

상기 (d) 단계의 중합개시제는 암모늄설페이트인 하이브리드 나노파이버의 제조방법.

청구항 12

제5항에 있어서,

상기 (a) 단계의 합산소불소화 탄소나노튜브는 탄소나노튜브를 삼불화질소(NF_3), 사불화탄소(CF_4), 삼불화탄소(CHF_3), 팔불화삼탄소(C_3F_8) 및 팔불화사탄소(C_4F_8)로부터 선택되는 하나 이상의 불소 가스; 및 산소 가스;의 혼합가스로 처리하여 제조되는 하이브리드 나노파이버의 제조방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 불소 가스와 산소 가스는 5~95 : 95~5 의 부피비로 혼합하는 하이브리드 나노파이버의 제조방법.

청구항 14

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항의 하이브리드 나노파이버를 포함하는 인공근육.

청구항 15

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항의 하이브리드 나노파이버를 포함하는 액추에이터.

청구항 16

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항의 하이브리드 나노파이버를 포함하는 바이오센서.

명세서

기술분야

- [0001] 본 발명은 나노파이버에 전도성 고분자 코팅층을 형성한 인공근육의 제조 및 응용에 관한 것으로, 보다 상세하게는 합산소불소화법을 이용해 탄소나노튜브를 표면처리하여 상기 표면처리한 탄소나노튜브를 포함한 PVA/PAAc 나노파이버를 제조한 뒤 전도성 고분자 코팅을 형성한 하이브리드 나노파이버를 제조하고, 이를 이용하여 전기 전도성을 향상시킨 인공근육 제공할 수 있는 기술에 관한 것이다.

배경기술

- [0002] 하이드로겔은 고분자 네트워크 구조에 존재하는 기능성그룹의 종류에 따라 다양한 기능을 보여주는데, 이러한 기능성그룹을 하이드로겔에 도입함으로써 외부의 자극에 상당히 뚜렷하고 빠르게 반응하는 자극감응형 및 지능형 고분자하이드로겔에 관한 많은 연구가 진행되어 왔다. 그 하나의 예로 전기자극에 의해 고분자내의 화학자유 에너지로 수축이완 등의 기계적인 일을 할 수 있는 고분자가 있는데 이를 전기활성 고분자(electroactive polymer, EAP)라 한다. 이러한 고분자 하이드로겔을 생체근육과 유사한 인공근육(artificial muscle), 작고 소음이 없는 구동장치나 생체에서 발생하는 여러 가지 신호들을 감지할 수 있는 바이오센서 및 액추에이터로 응용하기 위한 연구개발이 이루어지고 있다.
- [0003] 인공근육은 인공적인 합성 재료를 이용하여 인간의 근육을 모방하고 이를 이용하여 기계적 동작을 하는 소자를 통칭하여 의미한다. 인공 근육에 고분자가 사용되기 위해서는 전기장이 가해졌을 때 실질적으로 변형이 일어나는 것이 가장 중요한 핵심 요소이다. 다음 이와 같은 변형된 상태에서 다시 가역적으로 초기 상태로 완벽히 전환되는 것이 중요하다. 이와 같은 구동 방식은 근육의 원리와 유사한 것으로 전압이 가해졌을 때 길이나 부피에서 많은 변위를 나타내는 것은 우수한 고분자 인공 근육 소재라고 할 수 있다.
- [0004] 이런 고분자 하이드로겔로 많이 이용되고 있는 물질로는 대표적으로 폴리비닐알콜(poly vinyl alcohol, PVA)을 들 수 있다. 폴리비닐알콜 하이드로겔은 높은 팽윤도와 고유한 특성인 무독성, 우수한 생체적합성 그리고 우수한 기계적 특성으로 인해 학문적 및 산업적으로 큰 관심을 끌고 있다.
- [0005] 한편, 전도성 고분자는 산화/환원 과정에서 가역적인 부피 팽창 및 수축을 일으킬 수 있고, 이와 같은 성질은 전도성 고분자를 이용한 다양한 액추에이터의 제조를 가능하게 했다. 전도성 고분자 중에서도 폴리아닐린은 다른 전도성 고분자보다 합성이 쉽고 환경에 안전성이 있으며 간단히 도핑되고 낮은 작동 전압 특성을 가지고 있어 액추에이팅 물질의 개발에 바람직하다. 그러나, 전도성 고분자계 액추에이터는 기계적인 강도가 비교적 약하기 때문에, 탄소나노튜브나 다른 고분자들과 합성하는 기술에 대한 연구가 필요한 실정이다.
- [0006] 따라서, 본 발명자들은 전도성 고분자 이 외에도 탄소나노튜브를 사용하여 더욱 우수한 전기전도성 및 기계적 강도를 가지는 나노파이버를 제조하여 이를 인공근육으로 이용하고자 한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 상기 문제점을 해결하고자, 본 발명은 합산소불소화 탄소나노튜브를 포함한 PVA(polyvinylalcohol)/PAAc(polyacrylic acid) 나노파이버에 전도성 고분자 코팅층을 형성한 하이브리드 나노파이버의 개발을 위한 것으로, 폴리비닐알콜을 사용하여 생체 친화적이고, 전도성 고분자인 폴리아닐린의 낮은 기계적강도를 높이고, 전기전도성을 더 높게 향상하기 위하여 탄소나노튜브를 사용한 나노파이버와 이의 제조방법, 및 이를 이용한 인공근육, 액추에이터, 바이오센서 등의 생체적합성 소재를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0008] 상기의 목적을 달성하고자, 본 발명은 합산소불소화 탄소나노튜브를 포함한 PVA/PAAc 나노파이버에 전도성 고분자 코팅층을 형성한 하이브리드 나노파이버 및 이의 제조방법을 제공하며, 상기 하이브리드 나노파이버를 이용한 인공근육, 액추에이터, 바이오센서 등의 생체적합성 소재를 제공한다.
- [0009] 이하 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0010] 본 발명은 합산소불소화 탄소나노튜브를 포함하는 PVA/PAAc 나노파이버에 전도성 고분자 코팅층을 형성한 하이브리드 나노파이버의 제조방법에 있어서,
- [0011] (a) 폴리비닐알콜, 폴리아크릴산 및 가교제를 혼합한 혼합액에 합산소불소화 탄소나노튜브를 첨가하여 하이드로겔 전구체 방사용액을 제조하는 단계;
- [0012] (b) 상기 (a) 단계의 하이드로겔 전구체 방사용액을 전기방사법을 이용하여 나노파이버를 제조하는 단계;
- [0013] (c) 상기 (b) 단계의 나노파이버를 열가교하는 단계;
- [0014] (d) 염산용액 및 아닐린 단량체를 혼합한 수용액에 상기 (c) 단계의 나노파이버를 투입하고, 중합개시제를 첨가하여 폴리안일린 코팅층을 포함하는 나노파이버를 제조하는 단계;를
- [0015] 포함하는, 합산소불소화 탄소나노튜브를 포함한 폴리비닐알콜/폴리아크릴산 나노파이버에 전도성 고분자 코팅층을 형성한 하이브리드 나노파이버의 제조방법을 제공한다.
- [0016] 본 발명은 상기 (a) 단계의 하이드로겔 전구체 방사용액에 첨가되는 탄소나노튜브는 단일벽, 다중벽 또는 다발형 탄소나노튜브를 이용할 수 있으며, 바람직하게는 다중벽 탄소나노튜브를 이용하는 것이 보다 유리하다. 상기 탄소나노튜브는 직경 및 길이에 제한을 두지 않으며, 바람직하게는 직경 110 내지 170 nm, 길이 5 내지 9 micron의 탄소나노튜브를 이용하는 것이 적합하다.
- [0017] 본 발명의 상기 (a) 단계의 탄소나노튜브는 도 1과 같은 장치를 이용하여 합산소불소화 처리하여 탄소나노튜브 표면을 친수성으로 개질화하는 것을 특징으로 한다. 상기 탄소나노튜브의 합산소불소화(oxyfluorination)는 불소가스 및 산소 가스의 혼합가스를 이용하여 반응기 내에 불소화 총압이 0.01 내지 1.0 bar에서 1 내지 30분 동안 처리하며, 보다 바람직하게는 1 내지 10분 동안 이루어지게 반응한다.
- [0018] 상기의 범위를 벗어난 높은 산소압의 긴 반응시간은 pH 감응형 하이드로겔에 과산소화를 야기하여 C=O 결합을 생성시킴으로써, 지나친 친수성 처리로 인하여 pH 감응형 고분자의 정전기적 이온화 작용을 잃어버리게 할 수 있으며, 따라서 상기 범위의 총 반응 압력, 산소부분압 및 반응시간은 pH 감응형 하이드로겔 표면에 C=O가아닌 C=OOH 관능기를 도입시키는 반응이 중요하다.
- [0019] 상기 불소 가스는 삼불화질소(NF₃), 사불화탄소(CF₄), 삼불화탄소(CHFe₃), 팔불화삼탄소(C₃F₈) 및 팔불화사탄소(C₄F₈)에서 선택되는 하나 이상인 것이고, 상기 불소 가스 및 산소 가스의 혼합가스는 불소와 산소 가스의 혼합 비율이 5 내지 95 : 95 내지 5 부피비로 혼합하여 사용한다.
- [0020] 본 발명은 상기 합산소불소화로 탄소나노튜브 표면에 생성된 친수성 관능기로 표면이 개질되기 때문에 상기 하이드로겔 전구체 방사용액과 분산이 향상되는 효과를 얻는다.
- [0021] 본 발명에 따른 상기 (a) 단계의 합산소불소화 탄소나노튜브는 하이드로겔 전구체 방사용액 100 중량부에 대하여 0.1 내지 20 중량부, 바람직하게는 0.1 내지 10 중량부로 혼합되는 것을 특징으로 하며 전기전도성 및 기계적 강도에 따라 함량을 조절할 수 있다.
- [0022] 폴리비닐알콜은 수용성 폴리 하이드록시 폴리머로서 취급이 용이하고 화학저항과 완전한 생분해성, 좋은 물리적 성질 때문에 하이드로겔 제조에 적합하다. 또한 화학적으로 가교된 폴리비닐알콜은 좋은 투과성, 생체적합성, 생분해성 특성을 갖기 때문에 인체에 쓰이는 인공근육분야에서 주목받고 있다.
- [0023] 상기 폴리비닐알콜은 분자량이 31,000 내지 50,000인 것을 특징으로 하며, 이는 생체에 적합하고, 반응성이 좋으며 기계적 강도를 높이는데 효과적이다.
- [0024] 본 발명에 따른 상기 (a) 단계의 폴리비닐알콜, 폴리아크릴산 및 가교제를 혼합한 혼합액은 폴리비닐알콜 100 중량부에 대하여 폴리아크릴산 10 내지 200 중량부, 바람직하게는 10 내지 100 중량부, 및 가교제 1 내지 20 중량부로 혼합되어 제조된다.

- [0025] 본 발명은 폴리비닐알콜을 가교시켜주기 위한 가교제를 사용하는 것이 바람직하며, 보다 구체적으로는 폴리비닐알콜의 가교제로 글루타르알데히드(glutaric dialdehyde)를 쓰는 것을 특징으로 한다.
- [0026] 상기 (b) 단계의 나노파이버를 제조하는 단계에서, 전기방사(electrospinning)는 종래 알려진 통상의 전기방사법을 이용하여 수행될 수 있으나, 바람직한 전기방사 파라미터는 다음과 같이 설정하는 것을 특징으로 한다.
- [0027] 즉, 전기방사는 방사 전압 15 내지 30 kV, 더욱 바람직하게는 20 kV에서 방사거리 5 내지 20 cm, 더욱 바람직하게는 10 cm를 적용하여 방사용액 토출속도 0.01 내지 2.0 ml/h, 더욱 바람직하게는 0.1 ml/h로 방사하는 것을 특징으로 한다.
- [0028] 방사전압이 15 kV 보다 낮은 경우는 섬유가 충분히 세화하지 못하고, 방사전압이 30 kV보다 큰 경우는 섬유가 극세화되는 문제가 있어 상기 파라미터 수치범위에서 더욱 균일한 직경의 나노파이버가 방사될 수 있다.
- [0029] 또한, 전기방사에 사용되는 방사용액의 농도는 5 내지 30 중량부의 경우가 가장 균일하면서도 나노구조의 안정성, 내구성의 향상 및 가공성이 우수한 나노파이버를 제조할 수 있다.
- [0030] 상기 본 발명에 적용된 전기방사법은 다양한 고분자를 연속적이고 대량으로 나노파이버 생산이 가능한 방법으로, 생산된 나노파이버의 부피 대비 표면적비가 크고 공극률 또한 매우 높은 장점이 있다.
- [0031] 본 발명에 의해 제조된 나노파이버는 시트 형태로 제조되지만 가교 반응의 후처리 공정이 수반되지 않으면 수용액상에 다시 용해되며, 또한 제조된 나노파이버의 기능성 부여를 위해서 적절한 가교도가 유지되어야 하므로 물리적 가교법을 이용해 가교도를 조절해야만 한다.
- [0032] 본 발명에 따른 가교결합은 물리적 가교법으로 진공오븐에서 열처리하는 방법이 바람직하며 보다 바람직하게는 진공오븐에서 70 내지 100 °C, 18시간에서 30시간의 범위로 진행한다. 이는 나노파이버 집합체가 가교되어 매트릭스 상태의 다공성 시트 형태를 이루는 것으로, 나노구조의 안정성 및 내구성이 향상된 나노파이버를 제조할 수 있는 효과를 가지고 있다.
- [0033] 상기 나노파이버 표면에 폴리아닐린 코팅층을 형성하는 단계에서, 폴리아닐린 코팅층은 상기 나노파이버의 표면에 아닐린 단량체를 인-시츄 중합방법으로 중합하여 형성된 코팅층으로, 용도에 따라 코팅층의 두께를 조절할 수 있다.
- [0034] 본 발명에 따른 아닐린 단량체를 함유하는 중합액에 나노파이버를 담지하여 인-시츄 중합하여 폴리아닐린 코팅층을 형성하는 단계는 다음과 같이 설정하는 것을 특징으로 한다.
- [0035] 상기 중합액은 1 M의 염산에 아닐린 단량체를 용해시켜 농도가 1×10^{-6} 내지 1 mol인 용액이 바람직하다.
- [0036] 상기 중합액에 인-시츄(in-situ) 중합하여 폴리아닐린 코팅층을 형성하는 단계는 -5 내지 25°C의 온도에서 4 내지 24 시간 동안 수행되고, 더욱 바람직하게는 0°C의 온도에서 6시간 동안 수행하는 것을 특징으로 한다.
- [0037] 상기 중합액으로부터 폴리아닐린 코팅층이 형성된 나노파이버를 분리, 세척하는 단계는 증류수와 유기용매를 사용하여 세척한다. 본 발명에서 상기 증류수와 유기용매인 메탄올, 아세톤을 사용하여 나노파이버에 남아있을지 모르는 유기잔여물을 제거하는 것이 바람직하다.
- [0038] 상기 세척된 폴리아닐린 코팅층이 형성된 나노파이버를 건조하는 단계는 0 내지 50°C의 진공오븐에 18 내지 30 시간 동안 건조시켜주며, 바람직하게는 30 내지 50°C의 진공오븐에 24 시간 동안 건조시켜주는 것을 특징으로 한다.
- [0039] 상기 건조시켜주는 진공오븐의 온도가 0°C 미만일 때는 상기 제조된 폴리아닐린 코팅층이 형성된 나노파이버가 건조되지 않고 동결될 우려가 있으며, 진공오븐의 온도가 50°C를 초과할 때는 폴리아닐린이 열적안정성이 좋지 않기 때문에 폴리아닐린의 변형이 올 수 있으므로 상기 제시된 온도인 45°C에서 건조시켜주는 것이 바람직하다.
- [0040] 상기 건조시켜주는 단계를 끝으로 폴리아닐린 코팅층을 형성한 하이브리드 나노파이버를 얻을 수 있다.
- [0041] 본 발명은 상기 제조방법에 의해, 합산소불소화 탄소나노튜브를 함유하는 폴리비닐알콜/폴리아크릴산 파이버와; 상기 파이버 표면을 폴리아닐린으로 코팅한 코팅층;을 포함하는 하이브리드 나노파이버를 제공한다.
- [0042] 본 발명의 상기 합산소불소화 탄소나노튜브를 함유하는 폴리비닐알콜/폴리아크릴산 파이버는 합산소불소화 탄소나노튜브를 함유하는 폴리비닐알콜/폴리아크릴산 파이버 총 중량에 대하여, 합산소불소화 탄소나노튜브는 1 내지 10 중량부로 함유하는 하이브리드 나노파이버를 제공한다.

[0043] 본 발명의 상기 하이브리드 나노파이버의 길이와 직경은 응용 분야와 필요 조건에 따라 제어할 수 있으며, 상기 하이브리드 나노파이버의 길이와 직경은 특별히 제한하지 않으며, 상기 하이브리드 나노파이버의 길이는 5 내지 100 μ m이고, 직경이 0.2 내지 10 μ m인 하이브리드 나노파이버를 제공한다. 직경과 길이는 전기방사법에 의해 함산소불소화 탄소나노튜브를 함유하는 PVA/PAAc 나노섬유를 제조 시, 전기방사 조건에 따라 제어될 수 있다.

[0044] 본 발명의 함산소불소화 탄소나노튜브를 함유하는 PVA/PAAc 나노섬유에 전도성 고분자를 코팅한 하이브리드 나노파이버는 액추에이터, 특히 인공근육에 응용될 수 있으며, 바이오센서 등 생체적합성 재료로서 다양한 분야에 응용할 수 있다.

발명의 효과

[0045] 본 발명에 의한 함산소불소화 탄소나노튜브를 포함한 PVA/PAAc 나노섬유에 전도성 고분자 코팅층을 형성한 하이브리드 나노파이버는 인공근육 등의 생체적합성 재료로서, 탄소나노튜브의 첨가에 의하여 기존의 전도성 고분자만을 코팅한 인공근육보다 전기전도성이 더 향상되고 폴리아닐린의 열적불안정성을 해소시킬 수 있으며, 폴리비닐알콜을 사용하여 인체에도 무해하므로 액추에이터 이외에도 인공근육, 바이오센서 등으로도 광범위하게 사용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0046] 도 1은 본 발명에 따른 불소화로 표면이 개질된 탄소나노튜브를 제조하기 위한 불소처리장치를 나타낸 개략도이고,

도 2는 실시예 1 내지 3, 및 비교예 1의 탄소나노튜브의 함량에 따른 나노섬유의 형상을 SEM 분석을 통해 나타낸 결과이며,

도 3은 실시예 3의 아닐린 단량체의 중합에 의해 폴리아닐린 코팅층이 형성된 형상을 SEM 분석을 통해 나타낸 결과이며,

도 4는 탄소나노튜브의 함량에 따른 나노섬유의 전기전도성을 측정한 결과이며,

도 5는 탄소나노튜브의 함량에 따른 나노섬유의 bending angle을 측정한 결과이며,

도 6은 전압에 따른 나노섬유의 bending angle을 측정한 결과이며,

도 7은 전해질 농도에 따른 나노섬유의 bending angle을 측정한 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0047] 이하, 본 발명을 하기의 실시예에 의거하여 좀 더 상세히 설명하고자 한다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐 한정하지는 않는다.

[실시예 1]

(1) 하이드로겔 전구체 방사용액의 제조

[0050] 탄소나노튜브(multiwall carbon nanotube, aldrich chemical co., diam. = 110 - 170 nm, length = 5 - 9 micron, 90%+) 를 도 1의 불소화장비를 사용하여 함산소불소화법을 이용하여 표면처리를 하였다. 함산소불소화 반응의 불순물을 제거하기 위한 전처리 단계로 상온, 10^{-6} torr에서 30분 동안 처리하였다. 함산소불소화 처리는 함산소불소화 총압 1.0 bar로, 0.8 bar의 산소압력과 0.2 bar의 불소압력에서 5분간 실시하였다.

[0051] 중량평균분자량 31,000 내지 50,000인 폴리비닐알콜(poly vinyl alcohol, aldrich chemical co.) : 증류수의 중량비가 1 : 9 가 되도록 혼합하여 용해한 후, 90℃에서 6 시간 동안 교반하여 폴리비닐알콜수용액을 제조하였다. 상기 폴리비닐알콜수용액을 제조하는 방법과 동일한 방법으로 폴리아크릴산(polyacrylic acid, 99%, aldrich chemical co.) : 증류수의 중량비가 2 : 8 이 되도록 혼합하여 용해한 후 90℃에서 6 시간 동안 교반하여 폴리아크릴산수용액을 제조하였다. 상기에서 제조된 폴리비닐알콜수용액 20 g에 폴리아크릴산수용액 10 g를

혼합한 후 25% 농도의 글루타르알데하이드수용액(glutaric dialdehyde, aldrich chemical co.) 1.5 g을 혼합하여 하이드로겔 전구체 방사용액을 제조하였다.

[0052] 상기 하이드로겔 전구체 방사용액에 상기 함산소불소화로 표면처리된 탄소나노튜브를 하이드로겔 전구체 방사용액의 중량비 1wt%로 첨가하여 분산시켰다. 함산소불소화법에 의하여 C=O 단일결합이나 C=O 이중결합이 탄소나노튜브 표면에 도입되어 친수성 관능기가 증가함에 따라 상기 하이드로겔 전구체 방사용액과의 분산이 고르게 된 용액을 제조할 수 있었다.

[0053] (2) 나노파이버의 제조

[0054] 상기 (1)에서 제조된 하이드로겔 전구체 방사용액을 전기방사법(electrospinning method)을 이용하여 전압 20 kV, 집속기와 방사돌기 팁과의 거리(TCD) 10 cm, 실린지 펌프 유속 0.1 ml/h, 집속기 속도 110 rpm으로 조건을 맞추어 나노파이버를 제조하였다. 상기 제조된 나노파이버를 열가교시키기 위하여 진공오븐 100℃에서 24 시간 동안 열처리하여 나노파이버를 제조하였다.

[0055] (3) 폴리아닐린 코팅층의 형성

[0056] 증류수 20 g에 염산(hydrochloric acid, samchun pure chemical co.)과 아닐린 단량체(aniline, aldrich co.)의 중량비가 1 : 1로 되도록 염산과 아닐린 단량체를 각각 0.5 g를 혼합하여 중합액을 제조하고 상기 제조된 나노파이버를 담지시킨다. 나노파이버가 담지된 중합액을 교반하면서 증류수 10 g에 암모늄퍼설페이트(ammonium persulfate, aldrich co.) 0.8g을 용해시킨 중합개시제 용액을 서서히 첨가하여, 0℃에서 6 시간 동안 인-시츄 중합을 수행하여 폴리아닐린 코팅층을 형성하였다. 중합이 완료된 후, 중합액으로부터 폴리아닐린 코팅층이 형성된 나노파이버를 분리하고, 증류수, 메탄올, 아세톤을 이용하여 완전히 세척한 후, 45℃ 진공오븐에 24시간 건조하여 폴리아닐린 코팅층이 형성된 나노파이버를 제조하였다.

[0057] [실시예 2]

[0058] 상기 실시예 1의 (1)에서 탄소나노튜브 전구체 방사용액의 중량비 5wt%로 첨가하여 분산시킨 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

[0059] [실시예 3]

[0060] 상기 실시예 1의 (1)에서 탄소나노튜브 전구체 방사용액의 중량비 10wt%로 첨가하여 분산시킨 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

[0061] [비교예 1]

[0062] 상기 실시예 1의 (1)에서 탄소나노튜브를 넣지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

[0063] [평가]

[0064] (1) 표면 물폴로지 분석

[0065] 상기 실시예 1 내지 3, 및 비교예 1에서 수득한 나노파이버를 각각 주사전자현미경(SEM, scanning electron microscope)을 이용하여 관찰하였다.

[0066] 그 결과, 도 2는 실시예 1 내지 3, 및 비교예 1에서 폴리아닐린 코팅층을 형성하기 전, 나노파이버를 관찰한 것으로 탄소나노튜브의 중량비가 커질수록 작은 직경의 나노파이버가 제조되는 것을 확인할 수 있었다.

[0067] 도 3은 실시예 3으로 제조된 폴리아닐린 코팅층이 형성된 나노파이버를 주사전자현미경(SEM, scanning electron microscope)을 이용하여 관찰한 것으로, 아닐린 단량체의 중합에 의해 폴리아닐린 코팅층이 형성된 나노파이버

를 확인할 수 있었다.

[0068] (2) 전기전도도 측정

[0069] 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1에서 제조된 폴리아닐린 코팅층이 형성된 나노파이버의 전기전도도를 사점탐침법(four-point probe method)으로 측정하였다.

[0070] 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1을 통해 제조된 나노파이버를 각각 가로 7 cm, 세로 10 cm 크기의 직육면체 모양으로 잘라 사용하였다.

[0071] 그 결과, 도 4에서도 확인할 수 있듯이, 탄소나노튜브 함량이 증가할수록 나노파이버의 전기전도성 특성이 우수해짐을 알 수 있었다.

[0072] (3) Bending angle 측정

[0073] 직류전원장치에 백금 전극을 양극에 3 cm 간격이 생기게 설치한 후, 전해질 용액을 채워준 뒤 가운데 되는 지점에 상기 실시예 1 내지 3, 및 비교예 1에 의해서 제조된 폴리아닐린 코팅층이 형성된 나노파이버를 고정시킨 후 직류전원장치에 전압을 고정시켜서 탄소나노튜브 함량별로 bending angle을 측정하였다.

[0074] 그 결과, 도 5에서도 확인할 수 있듯이, 탄소나노튜브 함량이 높을수록 bending angle값이 더 커짐을 확인할 수 있었다.

[0075] 실시예 3으로부터 제조된 폴리아닐린 코팅층이 형성된 나노파이버를 이용하여 상기 위의 bending angle 측정법과 동일하나 각각 2 V, 5 V, 10 V, 20 V로 전압을 달리하여 bending angle을 측정하였다.

[0076] 그 결과, 도 6에서도 확인할 수 있듯이, 높은 전압을 취해줄수록 bending angle값이 더 커짐을 확인할 수 있었다.

[0077] 실시예 3으로부터 제조된 폴리아닐린 코팅층이 형성된 나노파이버를 이용하여 상기 위의 bending angle 측정법과 동일하나 전해질 용액의 농도를 달리하여 bending angle을 측정하였다.

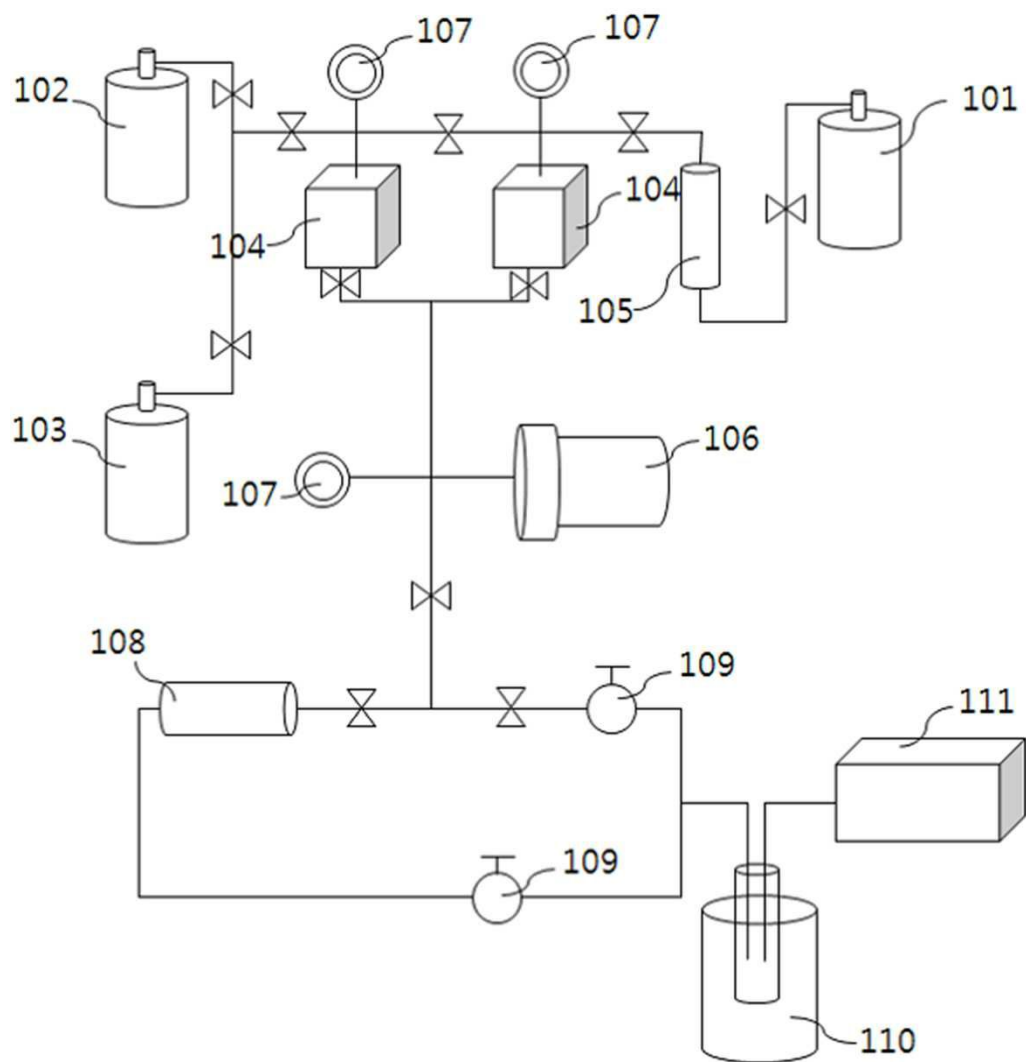
[0078] 그 결과, 도 7에서도 확인할 수 있듯이, 전해질 용액의 농도가 진해질수록 bending angle값이 더 커짐을 확인할 수 있었다.

부호의 설명

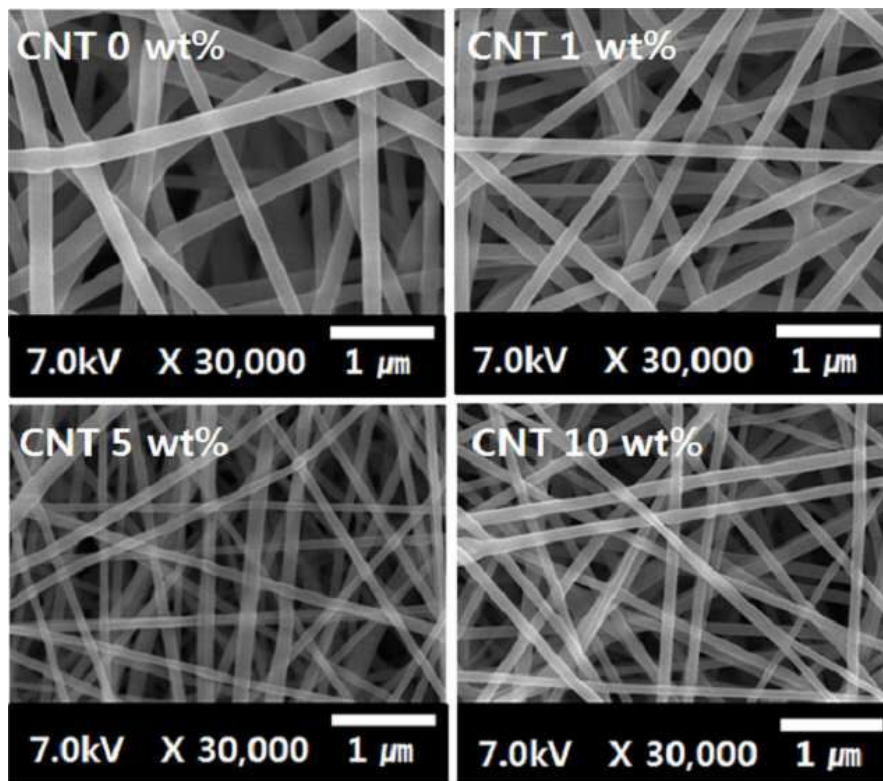
- [0079] 101: 불소가스 용기
- 102: 질소가스 용기
- 103: 산소가스 용기
- 104: 임시저장 용기
- 105: 불화나트륨 펄셋
- 106: 반응기
- 107: 압력 게이지
- 108: 삼산화이알루미늄
- 109: 유리 밸브
- 110: 액화 질소
- 111: 진공펌프

도면

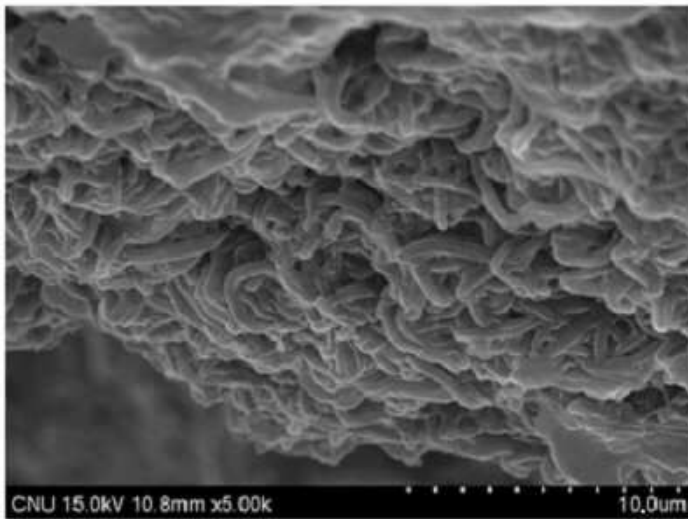
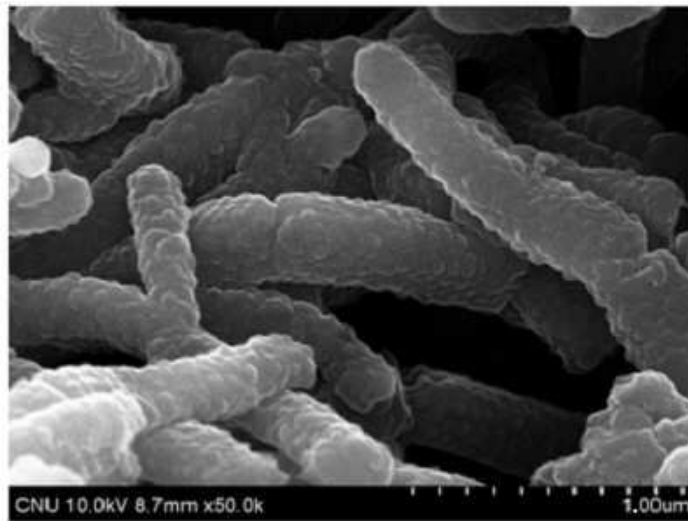
도면1



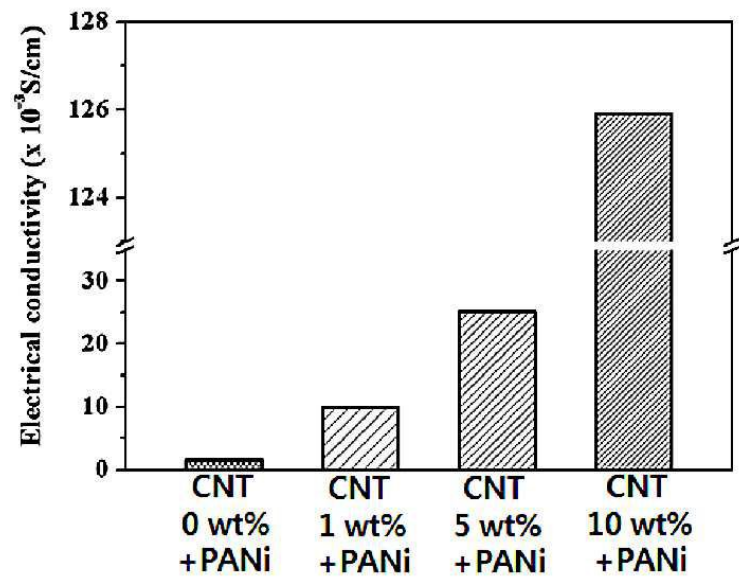
도면2



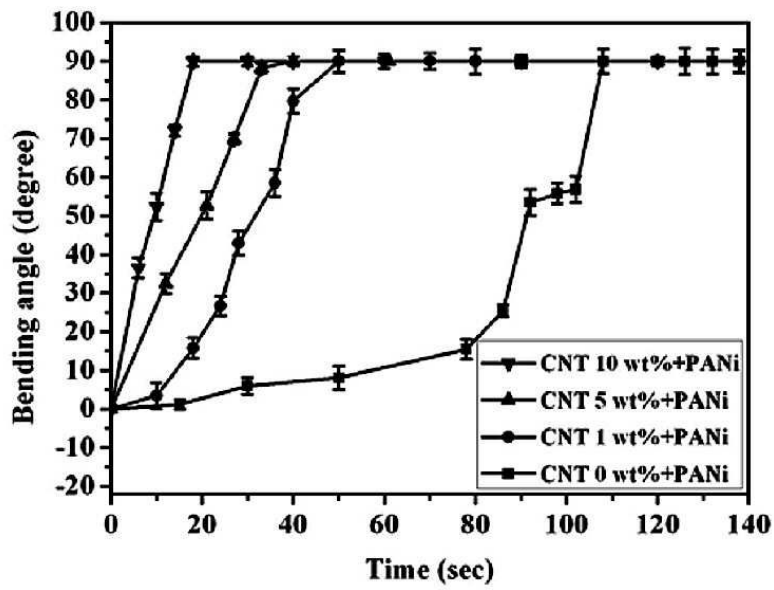
도면3



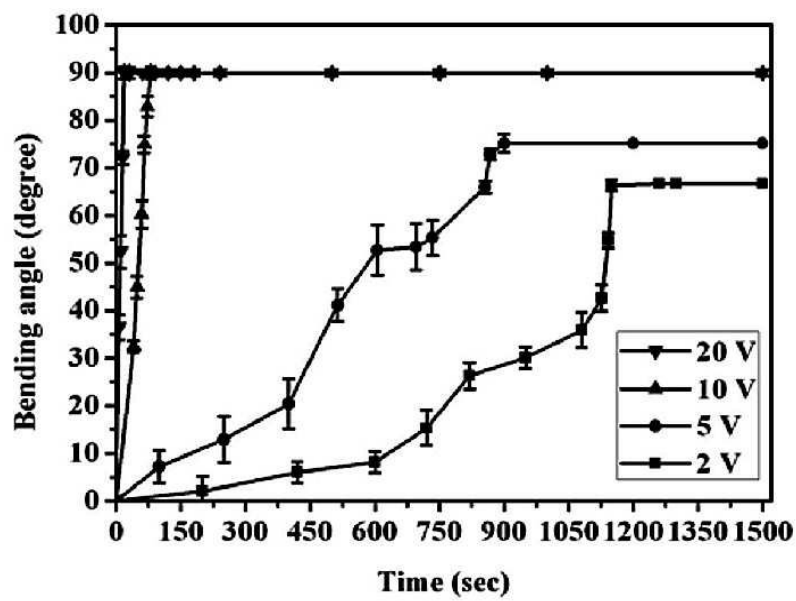
도면4



도면5



도면6



도면7

