(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0059443
(43) 공개일자 2015년06월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
D04H 1/728 (2012.01) *D04H 1/4318* (2012.01)
D04H 1/4382 (2012.01)
(21) 출원번호 10-2013-0143044
(22) 출원일자 2013년11월22일
심사청구일자 2013년11월22일

(71) 출원인
경희대학교 산학협력단
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)
(72) 발명자
김갑진
경기 수원시 장안구 만석로 29, 713동 302호 (천천동, 현대성우우방아파트)
샤밈아라페르빈
경기 수원시 영통구 청명남로12번길 5-20, B03호 (영통동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이종우

전체 청구항 수 : 총 12 항

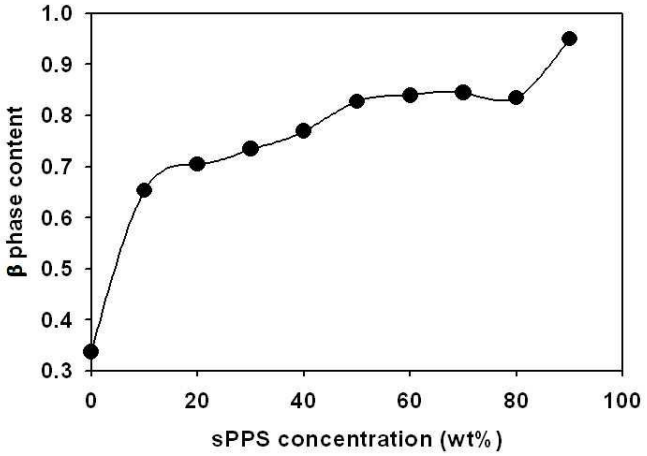
(54) 발명의 명칭 **폴리비닐리덴 플루오라이드 및 부분술폰화 폴리아릴렌계 고분자의 혼합용액을 전기방사하여 제조되는 압전센서 및 나노발전 기능을 갖는 새로운 나노섬유 웹**

(57) 요 약

본 발명은 PVDF와 부분 술폰화 PPS의 혼합용액을 전기방사하여 제조되는 압전센서 및 나노발전 기능을 갖는 새로운 나노섬유 웹에 관한 것으로, 구체적으로 폴리비닐리덴 플루오라이드[Poly(vinylidene difluoride)] 및 부분 술폰화된 폴리페닐렌술파이드[Poly(phenylene sulfide)]를 용매에 용해하고 이를 전기방사하여 압전성을 갖는 나노섬유 웹을 제조하는 방법에 관한 것이다.

본 발명에 따르면, 고비용의 재료를 사용하며 연신 및 고전압 처리가 별도로 필요한 기존 고분자 압전재료의 제조방법과는 달리 저비용의 재료를 사용하면서도 용매를 사용한 전기방사 만으로 우수한 압전성을 갖는 나노섬유 웹 형태의 압전재료를 제조할 수 있다. 또한, 본 발명에 따라 제조된 압전재료는 전기신호가 직류로 출력되기 때문에 제너레이터나 압전센서로 사용할 경우 별도의 정류장치를 필요로하지 않는다는 장점도 있다.

대 표 도 - 도4



(72) 발명자
이소영
경남 김해시 대동면 대동로 487,

아룬아난드프라부
경기 용인시 기흥구 덕영대로 1732, 제2기숙사 B동 855호 (서천동, 경희대학교)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 10033449
부처명 산업통상자원부((구)지식경제부)
연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원(KEIT)
연구사업명 산업원천기술개발
연구과제명 건강 매니지먼트 기능의 고감도 웰니스 섬유 시스템 개발
기 여 율 2/5
주관기관 경희대학교 산학협력단
연구기간 2009.06.01 ~ 2014.12.31이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 NRF-2008-0057632
부처명 미래창조과학부((구)교육과학기술부)
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 선도연구센터(ACE)육성산업/공학분야(ERC)
연구과제명 압력감응 촉감감지 텍스타일
기 여 율 2/5
주관기관 경희대학교 산학협력단
연구기간 2005.06.10 ~ 2014.02.28이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 132S-4-3-0612
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 한국과학기술단체총연합회
연구사업명 해외고급과학자 Brain Pool 사업
연구과제명 신장탄성율 20g/De 이하의 신축성 PLA 섬유 제조기술 개발
기 여 율 1/5
주관기관 경희대학교 산학협력단
연구기간 2013.09.15 ~ 2014.09.14

명 세 서

청구범위

청구항 1

폴리비닐리덴 플루오라이드[Poly(vinylidene difluoride)] 및 부분술폰화 폴리아릴렌계 고분자를 용매에 용해하여 전기방사 용액을 제조하는 단계; 및

상기 전기방사 용액을 전기방사하여 나노섬유 웹을 제조하는 단계;를 포함하는 압전성 나노섬유 웹 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 폴리아릴렌계 고분자는 폴리파라페닐렌술파이드[Poly(*p*-phenylene sulfide), PPS], 폴리아릴렌술파이드[Poly(arylene sulfide), PAS], 폴리아릴렌술폭사이드[Poly(arylene sulfoxide), PAS], 폴리아릴렌술폰[Poly(arylene sulfone)], 폴리아릴렌옥사이드[Poly(arylene oxide), PAO], 폴리파라페닐렌옥사이드[Poly(*p*-phenylene oxide)], 폴리-2,6-디메틸-1,4-페닐렌옥사이드[Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide), PPO], 폴리에테르술폰[Polyether sulfone, PES], 폴리아릴렌케톤[Poly(arylene ketone), PAK], 폴리아릴렌에테르케톤[Poly(arylene ether ketone), PEK], 폴리아릴렌에테르에테르케톤[Poly(arylene ether ether ketone), PEEK] 및 폴리페닐렌테레프탈아미드(Poly(phenylene terephthalamide)] 중에서 선택된 것임을 특징으로 하는 압전성 나노섬유 웹 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 용매는 N-메틸피롤리돈(N-methylpyrrolidone), 디메틸포름아마이드(dimethylformamide, DMF), 디메틸아세트아마이드(dimethylacetamide, DMAC) 및 디메틸설폭사이드(dimethyl sulfoxide, DMSO) 중에서 선택된 것임을 특징으로 하는 압전성 나노섬유 웹 제조방법.

청구항 4

제 3항에 있어서,

상기 전기방사 용액을 제조하는 단계는

상기 용매에 폴리비닐리덴 플루오라이드 및 부분술폰화 폴리아릴렌계 고분자를 용해하여 고분자 용액을 제조하고,

상기 용매에 비해 끓는 점이 낮은 보조용매를 첨가하여 전기방사 용액을 제조하는 것을 특징으로 하는 압전성 나노섬유 웹 제조방법.

청구항 5

제 4항에 있어서,

상기 보조용매는 메틸에틸케톤(methylethylketone) 또는 아세톤(acetone)인 것을 특징으로 하는 압전성 나노섬유 웹 제조방법.

청구항 6

제 4항에 있어서,

상기 고분자 용액 및 상기 보조용매의 부피비가 5 : 1 내지 20 : 1인 것을 특징으로 하는 압전성 나노섬유 웹 제조방법.

청구항 7

제 1항에 있어서,

폴리비닐리덴 플루오라이드 및 부분술폰화 폴리아릴렌계 고분자의 중량비가 2 : 1 내지 10 : 1인 것을 특징으로 하는 압전성 나노섬유 웹 제조방법.

청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 부분술폰화 폴리아릴렌계 고분자는

하나의 술폰산기를 갖는 방향족 탄화수소가 총 방향족 탄화수소의 10 내지 30%를 차지하도록 부분술폰화된 것임을 특징으로 하는 압전성 나노섬유 웹 제조방법.

청구항 9

제 1항에 있어서,

상기 부분술폰화 폴리아릴렌계 고분자는

폴리아릴렌계 고분자와 클로로술폰산(chlorosulfonic acid)을 반응시켜 제조하는 것을 특징으로 하는 압전성 나노섬유 웹 제조방법.

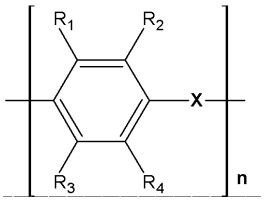
청구항 10

제 9항에 있어서,

상기 폴리아릴렌계 고분자는 다음 화학식 1으로 표시되며,

상기 반응은 폴리아릴렌계 고분자 단량체와 클로로술폰산의 몰비가 1 : 0.75 내지 1 : 7이 되도록 폴리아릴렌계 고분자와 클로로술폰산을 혼합하고 메틸렌클로라이드(methylene chloride)를 반응희석제로 첨가하여 상온에서 2 내지 48시간 이루어지는 것을 특징으로 하는 압전성 나노섬유 웹 제조방법.

[화학식 1]



이때, 상기 X는 S, O, 술폭사이드(sulfoxide), 술폰(sulfone), 케톤(ketone) 또는 아마이드(amide)이며, R_1 내지 R_4는 각각 독립적으로 H 또는 CH_3이고, n은 정수이다.

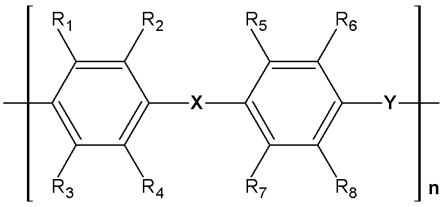
청구항 11

제 9항에 있어서,

상기 폴리아릴렌계 고분자는 다음 화학식 2로 표시되며,

상기 반응은 폴리아릴렌계 고분자 단량체와 클로로술폰산의 몰비가 1 : 0.75 내지 1 : 14가 되도록 폴리아릴렌계 고분자와 클로로술폰산을 혼합하고 메틸렌클로라이드를 반응희석제로 첨가하여 상온에서 2 내지 48시간 이루어지는 것을 특징으로 하는 압전성 나노섬유 웹 제조방법.

[화학식 2]



이때, 상기 X 및 Y는 각각 독립적으로 S, O, 술폭사이드(sulfoxide), 술폰(sulfone), 케톤(ketone) 또는 아마이드(amide)로 X 및 Y는 서로 다르며, R_1 내지 R_8은 각각 독립적으로 H 또는 CH_3이고, n은 정수이다.

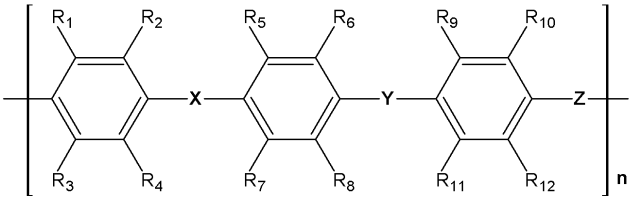
청구항 12

제 9항에 있어서,

상기 폴리아릴렌계 고분자는 다음 화학식 3으로 표시되며,

상기 반응은 폴리아릴렌계 고분자 단량체와 클로로술폰산의 몰비가 1 : 0.75 내지 1 : 21이 되도록 폴리아릴렌계 고분자와 클로로술폰산을 혼합하고 메틸렌클로라이드를 반응희석제로 첨가하여 상온에서 2 내지 48시간 이루어지는 것을 특징으로 하는 압전성 나노섬유 웹 제조방법.

[화학식 3]



이때, 상기 X, Y 및 Z는 각각 독립적으로 S, O, 술폭사이드(sulfoxide), 술폰(sulfone), 케톤(ketone) 또는 아마이드(amide)로 X, Y 및 Z 중 어느 하나가 나머지 둘과 다르거나 X, Y 및 Z 모두 서로 다르며, R_1 내지 R_{12}는 각각 독립적으로 H 또는 CH_3이고, n은 정수이다.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 폴리비닐리덴 플루오라이드 및 부분술폰화 폴리아릴렌계 고분자의 혼합용액을 전기방사하여 제조되는 압전센서 및 나노발전 기능을 갖는 새로운 나노섬유 웹에 관한 것으로, 구체적으로 PVDF 및 부분술폰화 폴리아릴렌계 고분자를 용매에 용해하고 이를 전기방사하여 압전성을 갖는 나노섬유 웹을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 압전현상을 이용한 재료로는 토파즈(Topaz), 오쏘인산갈륨(gallium orthophosphate, $GaPO_4$), 석영(quartz), 티탄산바륨(barium titanate, $BaTiO_3$), 티탄산납(lead titanate, $PbTiO_3$), 티탄산지르콘산납(lead zirconate titanate, PZT) 등의 인공적인 무기 다결정 세라믹 압전재료와 폴리비닐리덴 플루오라이드[Poly(vinylidene difluoride), PVDF], 폴리비닐 클로라이드[Poly(vinyl chloride)], 폴리비닐 플루오라이드[Poly(vinyl fluoride)] 등의 고분자 압전재료가 알려져 있다.

[0003] 현재 압전성 물질로 많이 쓰이는 것은 PZT를 비롯한 무기계 다결정 세라믹이다. 이들은 압전상수가 유기계 고분자 재료보다 훨씬 크기 때문에 같은 응력(stress)이나 변형(strain)에 따른 전기적 신호가 크다. 하지만 PZT 물

질의 경우, 인체에 유해한 납 성분이 포함된다는 결점이 있으며 유연하고 부드러운 감성적 제품에 사용되기에는 그 강도가 너무 크다. 또한 외부전장에 의한 변형이 너무 작아 큰 변형을 요구하는 액츄에이터로 사용하기 위해서는 많은 적층을 하여야 하는 문제가 있으며, 제조조건이 고온이라는 단점과 분극 형태를 가지기 위해 걸어주는 전압 또한 크다는 단점을 가지고 있다.

[0004] 반면, 압전성 고분자는 세라믹 압전재료가 파괴되는 구간에서도 견딜 수 있는 절연 강도를 가지며 가볍고 인체에 무해하다는 장점이 있어, 의료기기, 스마트의류 등 다양한 분야에서 주목받고 있다.

[0005] 압전성 고분자 중에서도 가장 대표적인 것으로 PVDF가 있다. PVDF는 비교적 간단한 단량체 구조인 $-CH_2-CF_2-$를 반복 단위로 하는 선상 고분자로서 분자 쇄 내에 존재하는 강한 C-F 쌍극자에 의하여 고분자 재료 중 가장 큰 유전율을 나타내며 유기고분자로 이루어져 부식에 강하다.

[0006] 이 PVDF는 제조방법에 따라 α, β, γ, δ 등 크게 4가지의 결정구조를 나타낼 수 있다. α-결정은 분자쇄가 trans-gauche-trans-gauche'로 되어있으므로 분자쇄 자체의 분극도는 매우 작다. 또한 결정격자 내에서 이들 분자쇄가 서로 마주보게 분자쇄가 배열되어 있어 α-결정의 총 분극도는 0이 되어 강유전성을 가질 수 없다. 반면에 β-결정은 분자쇄가 모두 트랜스(all-trans)형태로 되어 있어 분자쇄 자체의 분극도가 가장 큰 동시에 결정격자 내에서도 모든 분자쇄가 동일한 방향으로 배열되어 있어 최대의 분극도를 보인다. γ-결정은 trans-trans-trans-gauche-trans-trans-trans-gauche'로 되어있기 때문에 분극도를 가지지만 β-결정의 분극도 보다는 상당히 작다. δ-결정은 α-결정을 외부전장을 가하여 분극시킴으로써 얻을 수 있지만 분극된 α-결정의 분자쇄 사슬 형태(chain conformation)인 trans-gauche-trans-gauche'는 더 이상 변형되기가 어렵기 때문에 총 분극도는 γ-결정의 경우와 마찬가지로 매우 작다. 그러므로 압전이나 초전재료로 사용되는 PVDF 소재에 가능한 많은 β-결정을 갖게 하려는 연구가 많이 시도되고 있다.

[0007] 이와 관련하여 본 발명자는 PVDF를 유기용제에 용해시키고 금속할로겐화합물을 첨가하여 높은 함량의 β-결정을 갖는 PVDF 소재를 제조하는 방법(대한민국 등록특허 제10-0925775호)을 개발한 바 있다.

[0008] 하지만, 이러한 방법에 따르면 반응과정에서 염 부산물이 생성되기 때문에, 이를 제거하는 과정이 필요하며, 이 과정이 번거롭다는 문제가 있다. 또한, 고분자로 PVDF를 단독으로 사용할 경우, β-결정의 생성비율에 한계가 있기 때문에 β-결정의 생성비율을 높이기 위해서는 트리플루오로에틸렌(TrFE) 등과의 공중합체(PVDF-TrFE)를 사용해야 하는데, 이 TrFE가 매우 고가이므로 제조원가가 높아진다는 문제도 있다.

[0009] 이에 본 발명자는 상기와 같은 문제점을 해결할 수 있으면서 보다 성능이 우수한 PVDF 계열의 압전재료를 개발하고자 다양한 연구를 시도한 결과, PVDF와 부분술폰화 폴리아릴렌계 고분자를 극성유기용매에 용해하고 이를 전기방사하여 나노섬유 웹 형태의 소재로 제조하는 경우, 높은 비율의 β 결정형을 갖으며, 교류의 전기신호로 출력되기 때문에 실제로 적용하기 위해서는 별도의 직류 전환과정이 필요한 기존 PVDF 압전재료와는 달리 바로 직류로 출력되는 장점을 갖는 우수한 성능의 압전재료를 얻을 수 있음을 확인하고 본 발명을 완성하게 되었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-0925775호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명의 주된 목적은 보다 우수한 성능의 압전재료를 보다 쉽고 적은 비용으로 제조할 수 있는 방법을 제공하는데 있다.

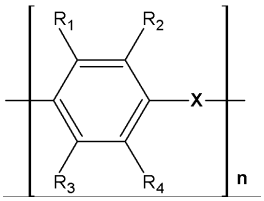
과제의 해결 수단

[0012] 본 발명의 한 양태에 따르면, 본 발명은 폴리비닐리덴 플루오라이드[Poly(vinylidene difluoride), PVDF] 및 부분술폰화 폴리아릴렌계 고분자를 용매에 용해하여 전기방사 용액을 제조하는 단계; 및 상기 전기방사 용액을 전기방사하여 나노섬유를 제조하는 단계;를 포함하는 압전성 나노섬유 웹 제조방법을 제공한다.

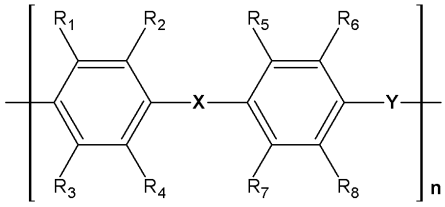
[0013] 폴리아릴렌계 고분자는 일반적으로 내화학성, 내열성, 기계적 물성이 우수하지만, 유기용매에 용해하려면 매우 높은 온도를 사용해야 하기 때문에 용액공정을 적용하는 것이 어렵다는 문제가 있다. 본 발명에서는 이러한 폴리아릴렌계 고분자를 화학적 개질을 통해 부분술폰화하여 유기용매에 대한 용해성을 높임으로써 용액공정을 적용할 수 있도록 하였다.

[0014] 본 발명에서 폴리아릴렌계 고분자로 다음 화학식 1 내지 3의 고분자 화합물을 사용할 수 있다.

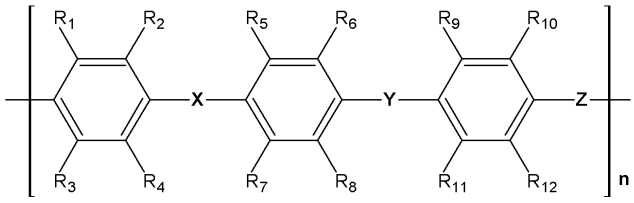
[0015] [화학식 1]

[0016] 

[0017] [화학식 2]

[0018] 

[0019] [화학식 3]

[0020] 

[0021] 이때, 상기 화학식 1 내지 3에서 X, Y 및 Z는 각각 독립적으로 S, O, 술폭사이드(sulfoxide), 술폰(sulfone), 케톤(ketone) 또는 아마이드(amide)일 수 있으며, 화학식 2에서 X와 Y는 서로 다르고, 화학식 3에서 X, Y, Z 중 어느 하나가 나머지 둘과 다르거나 X, Y, Z 모두 서로 다르며, R_1 내지 R_{12}는 각각 독립적으로 H 또는 CH_3 일 수 있고, n은 정수이다.

[0022] 본 발명에서 사용할 수 있는 폴리아릴렌계 고분자로는 폴리아릴렌술파이드[Poly(arylene sulfide), PAS], 폴리파라페닐렌술파이드[Poly(*p*-phenylene sulfide), PPS], 폴리아릴렌술폭사이드[Poly(arylene sulfoxide), PAS], 폴리아릴렌술폰[Poly(arylene sulfone)], 폴리아릴렌옥사이드[Poly(arylene oxide), PAO], 폴리파라페닐렌옥사이드[Poly(*p*-phenylene oxide)], 폴리-2,6-디메틸-1,4-페닐렌옥사이드[Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide), PPO], 폴리에테르술폰[Polyether sulfone, PES], 폴리아릴렌케톤[Poly(arylene ketone), PAK], 폴리아릴렌에테르케톤[Poly(arylene ether ketone), PEK], 폴리아릴렌에테르에테르케톤[Poly(arylene ether ether

ketone), PEEK], 폴리페닐렌테레프탈아미드(Poly(phenylene terephthalamide)] 등이 있다. 각 고분자의 분자량은 크게 중요한 것은 아니나, 1,000 내지 100,000 정도의 범위에서 사용할 수 있을 것으로 판단된다.

[0023] 본 발명에서 상기 부분술폰화 폴리아릴렌계 고분자는 폴리아릴렌계 고분자의 단량체 중 일부가 술폰화된 것을 의미한다. 예를 들어, 상기 화학식 1의 폴리아릴렌계 고분자에서 단량체의 일부가 R_1 내지 R_4 중 하나 이상이 술폰화된 것; 화학식 2의 폴리아릴렌계 고분자에서 단량체의 일부가 R_1 내지 R_8 중 하나 이상이 술폰화된 것; 또는 화학식 3의 폴리아릴렌계 고분자에서 단량체의 일부가 R_1 내지 R_{12} 중 하나 이상이 술폰화된 것;일 수 있다.

[0024] 본 발명에서는 친전자 치환반응을 통하여 하나의 술폰산기가 술폰화된 방향족 탄화수소의 비율이 총 방향족 탄화수소의 10 내지 30%를 차지하도록 부분술폰화된 폴리아릴렌계 고분자를 사용하는 것이 바람직하다. 폴리아릴렌계 고분자를 술폰화할 때 하나의 방향족 탄화수소에서 수소 하나의 술폰화가 먼저 이루어지는 경향이 있으므로, 술폰화 반응의 조절을 통해 상기 술폰화 정도를 조절할 수 있다.

[0025] 부분술폰화 폴리아릴렌계 고분자는 폴리아릴렌계 고분자를 황산, 발연황산, 삼산화황 또는 클로로술폰산 등의 시약과 반응시켜 제조할 수 있으며, 반응 시 고분자와 상기 시약의 비율, 반응시간 등으로 술폰화 정도를 조절할 수 있다. 예를 들어, 클로로술폰산을 사용하는 경우 메틸렌클로라이드(methylene chloride, CH_2Cl_2)를 반응희석제로 사용하고 폴리아릴렌계 고분자와 클로로술폰산을 반응시켜 부분술폰화 폴리아릴렌계 고분자를 제조할 수 있다. 이때 폴리아릴렌계 고분자가 화학식 1으로 표시되는 경우 폴리아릴렌계 고분자 단량체와 클로로술폰산의 몰비가 1 : 0.75 내지 1 : 7이 되도록 혼합하고, 화학식 2로 표시되는 경우 상기 몰비가 1 : 0.75 내지 1 : 14가 되도록 혼합하며, 화학식 3으로 표시되는 경우 상기 몰비가 1 : 0.75 내지 1 : 21이 되도록 혼합하는 것이 바람직하다. 이에 따르면 본 발명의 압전성 나노섬유 웹을 제조하기에 적합한 정도의 부분술폰화(방향족 탄화수소 하나에 하나의 술폰산기를 갖고, 이러한 방향족 탄화수소가 총 방향족 탄화수소의 10 내지 30%를 차지하는 정도의 부분술폰화)가 이루어질 수 있다. 보다 구체적으로 PPS의 경우 PPS 단량체에 대한 클로로술폰산의 몰비가 1 : 3 내지 1 : 7이 되도록 하고, PPS, 클로로술폰산 및 메틸렌클로라이드의 혼합물을 상온에서 5 내지 20시간 교반하면 본 발명의 나노섬유 웹의 제조에 사용되는 전기방사용액을 제조하기에 적합한 정도의 부분술폰화가 이루어진다. 보다 바람직하게는 PPS 단량체에 대한 클로로술폰산의 몰비를 1 : 4 내지 1 : 6 정도로 하고 9 ~ 11시간 교반하는 것이 좋다. 이 경우, 방향족 탄화수소 하나에 하나의 술폰산기를 갖고, 이러한 방향족 탄화수소가 총 방향족 탄화수소의 약 18%를 차지하는 정도의 부분술폰화가 이루어진다. 반응희석제로 사용하는 메틸렌클로라이드는 경우에 따라 적당량 첨가하여 사용할 수 있으나, PPS 1g 당 2 ~ 10㎖ 정도를 첨가하는 것이 적당하다. 반응희석제를 너무 적게 사용하면 PPS가 충분히 적셔질 수 없어 불균일한 술폰화가 이루어질 수 있고, 반대로 너무 많이 사용하면 균일한 술폰화가 이루어질 수는 있으나 반응시간이 너무 길어질 수 있다. PPS의 술폰화 반응을 멈추고 부분술폰화된 PPS(이하 'sPPS'로 약기)를 수득하기 위해, 반응용액을 물, 저급 알코올 또는 이들의 혼합용액과 혼합함으로써 침전되도록 하는 방법을 사용할 수 있다. 이때 작업의 용이성 및 비용의 측면을 고려하여 물을 사용하는 것이 가장 좋으며, 반응용액 중에 남아있는 클로로술폰산으로 인해 발열반응이 일어날 수 있으므로, 되도록 차가운 상태에서 혼합하는 것이 바람직하다. 예를 들어 얼음물을 사용하면 이러한 문제를 해결할 수 있다. PPS 이외에 다른 폴리아릴렌계 고분자를 사용하는 경우에도 상기와 같은 방법으로 술폰화 정도를 조절할 수 있다.

[0026] 본 발명의 고분자 용액을 제조하기 위해서는 부분술폰화한 폴리아릴렌계 고분자와 PVDF가 모두 용해될 수 있는 용매를 사용해야 한다. 이러한 용매로는 N-메틸피롤리돈(N-methylpyrrolidone, NMP), 디메틸포름아마이드(dimethylformamide, DMF), 디메틸아세트아마이드(dimethylacetamide, DMAC) 및 디메틸설폭사이드(dimethyl sulfoxide, DMSO)가 있어, 이들을 본 발명의 용매로 사용할 수 있다. 본래 폴리아릴렌계 고분자는 이들 용매에 용해하지 않는데, 본 발명에서는 부분술폰화를 통해 60℃ 이하의 낮은 온도에서도 용해가 가능하도록 하였다.

[0027] 또한 전기방사과정에서 용매가 잘 증발될 수 있도록 메틸에틸케톤(methylethylketone)이나 아세톤(acetone)을 보조용매로 추가하여 혼합하는 것이 바람직하다. 이 경우, 고분자 용액과 보조용매의 비율은 부피를 기준으로 5 : 1 내지 20 : 1, 바람직하게는 8 : 1 내지 10 : 1로 하는 것이 좋다.

[0028] PVDF와 부분술폰화 폴리아릴렌계 고분자의 비율은 2 : 1 내지 10 : 1 중량비로 하는 것이 바람직하며, 부분술폰화 폴리아릴렌계 고분자의 용해도를 고려하여 전기방사 용액 중 각 농도를 정할 수 있다. 예를 들어, 본 발명에 따라 제조한 sPPS(방향족 탄화수소 하나에 하나의 술폰산기를 갖고, 이러한 방향족 탄화수소가 총 방향족 탄화수소의 약 18%를 차지하는 정도의 부분술폰화가 이루어진 것)를 사용할 경우, NMP 100㎖ 당 최대 약 5g 정도까지 용해가 가능하므로, N-메틸피롤리돈 100㎖ 당 3 내지 25g PVDF, 1 내지 5g sPPS의 비율로 첨가하여 전기방사

용액을 제조할 수 있다.

발명의 효과

[0029] 본 발명에 따르면, 고비용의 재료를 사용하며 연신 및 고전압 처리가 별도로 필요한 기존 고분자 압전재료의 제조방법과는 달리 저비용의 재료를 사용하면서도 용매를 사용한 전기방사 만으로 우수한 압전성을 갖는 나노섬유 웹 형태의 압전재료를 제조할 수 있다. 또한, 본 발명에 따라 제조된 압전재료는 전기신호가 직류로 출력되기 때문에 제너레이터나 압전센서로 사용할 경우 별도의 정류장치를 필요로하지 않는다는 장점도 있다.

[0030] PVDF 소재는 자외선에 취약하기 때문에 직사광선에 노출되기 쉬운 제품, 특히 우주에서 사용되는 소재로는 부적합하다. 반면, 본 발명에 따른 압전재료는 PVDF와 함께 부분술폰화 폴리아릴렌계 고분자가 포함되는데, 폴리아릴렌계 고분자는 자외선 흡수력을 갖는 것으로 알려져 있기 때문에, 이러한 특성으로 인해 PVDF가 자외선에 의해 변질되는 것을 방지하는 효과가 있을 것으로 판단된다. 따라서 자외선에 노출되기 쉬운 의류나 우주 관련 소재로 사용하면 매우 효과적일 것으로 기대된다.

도면의 간단한 설명

[0031] 도 1은 PPS와 클로로술폰산의 몰비가 1 : 5인 경우, 술폰화 반응시간에 따른 부분술폰화된 PPS (이하 'sPPS'로 약기)의 FT-IR 흡수스펙트럼을 나타낸 그래프이다.

도 2는 PPS와 클로로술폰산의 몰비가 1 : 5 와 1 : 10인 경우, 술폰화 반응시간에 따른 sPPS의 술폰화도를 나타낸 그래프이다.

도 3은 용액주조 PVDF 필름과 용액주조 PVDF/sPPS 필름(1:1)의 FT-IR 분석 결과를 나타내는 그래프이다.

도 4는 PVDF와 sPPS의 비율에 따른 PVDF/sPPS 필름의 FT-IR 분석 결과를 바탕으로 각 비율에 따른 β 결정의 함량($A_{1275cm^{-1}}/A_{883cm^{-1}}$)을 나타낸 그래프이다.

도 5는 PVDF(12g)/sPPS(술폰화도 = 0.1772, 3g)를 NMP에 용해시켜 100㎖로 한 용액에서 9㎖를 취한 후에 아세톤을 휘발성 용매로 1㎖를 혼합하여 전기방사한 나노섬유 웹의 FE-SEM 사진이다.

도 6은 PVDF(12g)/sPPS(술폰화도 = 0.1772, 3g)을 NMP에 용해시켜 100㎖로 한 용액에서 9㎖를 취한 후에 MEK를 휘발성 용매로 1㎖를 혼합하여 전기방사한 나노섬유 웹의 FE-SEM 사진이다.

도 7은 PVDF 나노섬유 웹(NMP 9㎖에 휘발성 용매로 MEK 1㎖를 혼합사용)과 도 5와 도 6에서 사용하였던 PVDF/sPPS 나노섬유 웹(아세톤 또는 MEK를 휘발성 용매를 NMP에 혼합사용한 경우)의 FT-IR 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

도 8은 본 발명의 나노섬유 웹을 사용하여 제작한 압전센서를 도식화한 것이다.

도 9는 압전센서의 압전신호를 분석하기 위한 회로의 모식도이다.

도 10은 PVDF 나노섬유 웹(NMP 9㎖에 휘발성 용매로 MEK 1㎖를 혼합사용)을 사용하여 제작한 압전센서의 압전신호를 나타낸 그래프이다.

도 11은 도 5에서 사용한 PVDF/sPPS 나노섬유 웹(NMP에 MEK를 휘발성 용매로 혼합사용한 경우)으로 제작한 압전센서의 압전신호를 나타낸 그래프이다.

도 12는 도 6에서 사용한 PVDF/sPPS 나노섬유 웹(NMP에 아세톤을 휘발성 용매로 혼합사용한 경우)을 사용하여 제작한 압전센서의 압전신호를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0032] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하기로 한다. 이들 실시예는 단지 본 발명을 예시하기 위한 것이므로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지는 않는다.

[0033] 본 실시예에서는 폴리아릴렌계 고분자로 폴리파라페닐렌술파이드[Poly(*p*-phenylene sulfide), PPS]를 사용하였다. Ticona사의 Fortron PPS 및 Arkema사의 PVDF(Kynar®761)를 사용하였으며, 부분술폰화 PPS(sPPS)와 PVDF의 공용매로는 국내 Samchun사의 NMP(1-Methyl-2-pyrrolidone)를 사용하였다. 전기방사 시 용매가 잘 증발될 수 있도록 섞어주는 휘발성 용매로는 국내 Samchun사의 아세톤, 국내 Duksan pharmaceutical사의 MEK(Methyl ethyl ketone)를 사용하였다.

[0034] <u>PPS 부분 술폰화</u>

[0035] PPS와 클로로술폰산($ClSO_3H$)을 1 : 5 몰비(PPS의 단량체 기준)로 하여 상온에서 시간별로 부분술폰화하였다. 이때 반응희석제인 메틸렌클로라이드(CH_2Cl_2)는 PPS가 충분히 적셔질 수 있는 양[PPS 중량(g)의 5배(㎖)]을 사용하였다.

[0036] 시간별로 부분술폰화한 시료의 FT-IR 흡수스펙트럼을 분석한 결과 도 1에서와 같이 sPPS 내에 존재하는 $-SO_3^-$의 ν_s(S=O), ν_{as}(S=O), ν(S-O)의 특성피크가 1175 cm^{-1}, 1055 cm^{-1}, 608 cm^{-1}에 각각 나타나고, 흡수강도는 술폰화 시간의 증가에 따라 증가하는 것으로 나타났다. 이는 PPS의 술폰화가 성공리에 진행되었음을 알 수 있다.

[0037] 부분술폰화한 PPS(sPPS)내에 존재하는 술폰산기의 농도를 측정하면 술폰화 정도를 평가할 수 있다. 이를 위해 약 150mg 정도의 sPPS 시료를 정확히 취하여(W mg) 100㎖ 용적의 플라스크에 담은 후 DMSO를 가하여 시료를 용해시키고 DMSO를 더 가하여 전체 용액의 부피가 100㎖가 되게 한 DMSO 용액을 제조하였다. 이후 여기서 용액 25㎖를 취하여 약 0.01 규정농도의 NaOH 표준용액(N eq/ℓ)으로 지시약 페놀프탈레인을 사용하여 역적정할 때 소비된 NaOH양 (V ㎖)을 측정한 후 다음 계산식을 이용하여 술폰화도(degree of sulfonation, DS)를 구하였다.

[0038] [계산식]

$$DS = \frac{432 \times \frac{NV}{W}}{1 - 320 \times \frac{NV}{W}}$$

[0039]

[0040] PPS와 클로로술폰산의 몰비를 1 : 5와 1 : 10으로 하고 반응시간은 1시간부터 48시간으로 하여 술폰화한 sPPS의 술폰화도를 표 1에 나타내었다. DS = 0.0818이란 PPS의 반복단위 약 12개당 하나의 술폰기가 생성된 것이며 DS = 0.6697은 PPS의 반복단위 약 3개당 2개의 술폰기가 생성되는 것으로 볼 수 있다. sPPS의 반응시간에 따른 술폰화도를 플롯한 것은 도 2와 같다. 술폰화도는 시간에 비례하여 증가하는 경향을 띄고, PPS에 대한 클로로술폰산의 몰비가 증가함에 따라 동일한 반응시간에 훨씬 큰 값의 술폰화도를 갖는 것으로 나타났다. 이 결과는 도 1의 FT-IR 흡수 스펙트럼에서 반응시간에 따라 술폰화 특성 피크의 강도가 증가하는 것과 일치하므로 PPS가 클로로술폰산과의 반응에서 성공적으로 술폰화가 이루어 졌음을 확인할 수 있다. 표 1에서 술폰화정도에 따른 sPPS의 고유점도의 변화를 보면 반응시간이 증가할수록 고유점도는 감소하는 것으로 보아 술폰화과정에서 PPS의 주쇄의 절단이 부반응으로 일어나고 있음을 알 수 있다. 그리고 동일한 술폰화시간에서는 PPS와 클로로술폰산의 몰비가 클수록 고유점도의 감소는 큰 것으로 나타났다.

표 1

[0041]

PPS/$ClSO_3H$ (mole/mole)	반응시간(h)	DS(술폰화도)	[η] 고유점도(dL/gm)
1/5	1	0.0818	0.228
1/5	3	0.1129	0.219
1/5	5	0.1256	0.191
1/5	10	0.1772	0.181
1/5	15	0.2278	0.179
1/5	24	0.2607	0.163
1/5	48	0.3209	0.148
1/10	1	0.1881	0.181
1/10	3	0.3258	0.172

1/10	5	0.4096	0.169
1/10	10	0.4561	0.147
1/10	15	0.5823	0.121
1/10	24	0.6697	0.119
1/10	48	0.7201	0.112

[0042] sPPS에 의한 PVDF의 결정형 생성 분석

[0043] NMP 100㎖에 PVDF 2.5g과 sPPS(술폰화도 = 0.1772) 2.5g을 첨가하고 24시간 교반하여 PVDF와 sPPS의 무게비율이 1 : 1인 고분자 용액을 만든 다음, 이 고분자 용액을 80℃로 조정된 hot plate상에 놓여있는 유리판 위에 얇게 캐스팅하여 필름을 제조한 후 100℃의 진공오븐 내에서 2일간 건조하여 용매를 완전히 제거하고 물속에 침지하여 용액주조된 필름을 수득 후 다시 100℃의 진공오븐 내에서 2시간 건조하여 물을 제거하였다.

[0044] Bruker 66V FT-IR Spectrometer를 이용하여 제조한 필름의 푸리에 전환 적외선(Fourier transform infrared, FT-IR) 분광 분석을 실시하였다. 대조군으로는 PVDF 만을 5g 첨가하여 상기방법과 동일하게 제조한 필름을 사용하였다. 이의 결과는 도 3과 같다.

[0045] PVDF 필름에 비해 PVDF/sPPS 필름의 β 결정 생성율이 훨씬 높은 것으로 나타났다.

[0046] sPPS의 농도에 따른 PVDF의 결정형 생성 분석

[0047] NMP 100㎖에 PVDF와 sPPS(술폰화도 = 0.1772)의 첨가량 합이 5g이 되도록 하고, PVDF와 sPPS의 비율을 달리하여 필름을 제조한 다음, 제조한 각 필름의 FT-IR 분석을 실시하였다.

[0048] 이의 결과 도 4에서와 같이, sPPS의 비율이 증가함에 따라 β 결정 생성율이 증가하는 것으로 나타났다. sPPS를 10%만 첨가(PVDF : sPPS = 9 : 1)하여도 β 결정 생성율이 급격히 상승하였으며, 그 이후에는 증가 정도가 상대적으로 크지 않는 것으로 나타났다. 이러한 결과를 토대로 PVDF와 sPPS의 비율을 2 : 1 내지 10 : 1로 하면, PVDF의 β 결정 생성을 높일 수 있어 압전효율이 우수한 재료를 제조할 수 있을 것으로 판단된다.

[0049] 전기방사용액 제조

[0050] 100㎖ 메스 플라스크에 sPPS(술폰화도 = 0.1772) 3g과 PVDF 12g를 NMP에 첨가하여 용액의 부피를 100㎖로 한 후에 24시간 교반하여 15wt%(w/v) 고분자 용액을 만든 다음, 이 고분자 용액과 휘발성 용매인 MEK 또는 아세톤을 각각 부피비 9:1로 혼합하여 전기방사용액을 제조하였다.

[0051] 대조군으로 사용하기 위해 15wt% PVDF의 NMP 용액을 상기와 같은 방법으로 제조하였다.

[0052] 대조군 1 - 15%(w/v) PVDF-NMP 용액 : 메틸에틸케톤(MEK) = 9 : 1

[0053] 대조군 2 - 15%(w/v) PVDF-NMP 용액 : 아세톤 = 9 : 1

[0054] 실험군 1 - 15%(w/v)(12g PVDF + 3g sPPS)-NMP 용액 : 메틸에틸케톤(MEK) = 9 : 1

[0055] 실험군 2 - 15%(w/v)(12g PVDF + 3g sPPS)-NMP 용액 : 아세톤 = 9 : 1

[0056] 전기방사

[0057] 고전압 파워 서플라이(High voltage power supply), 시린지 펌프, 원통형 드럼 콜렉터(cylindrical drum collector)로 구성된 전기방사 장치를 사용하였다.

[0058] 시린지에 전기방사용액을 넣은 후, 용액을 1.0㎖/hr의 속도로 토출시키면서, 바늘(23G)에 11.6kV의 고전압을 가해주었다. 이때, 콜렉터와 바늘 사이의 거리는 8cm로 고정하였고, 콜렉터에는 Ni-Cu가 도금된 폴리에스터(polyester) 직물(DE2-280C, EMS Inc., Korea)을 부착하였으며, 콜렉터의 회전 속도는 80rpm으로 하였다.

[0059] 제조된 나노섬유 웹의 두께는 약 43㎛이다.

[0060] 나노섬유 웹 분석

[0061] 제조된 나노섬유 웹을 주사전자현미경(Scanning electron microscopy, SEM)으로 관찰하였다. 20kV에서 작동되는 Stereoscan 440 모델을 사용하였다. 이의 결과, 도 5 및 6에서와 같이 섬유의 직경이 평균 100 ~ 300nm 정도인 나노섬유 웹이 만들어진 것을 확인할 수 있었다. 외관상으로는 아세톤을 사용한 것 보다 메틸에틸케톤을 사용한 것이 더 선명하고 균일한 나노섬유가 생성되는 것으로 나타났다.

[0062] Bruker 66V FT-IR Spectrometer를 이용하여 나노섬유 웹의 푸리에 전환 적외선(Fourier transform infrared, FT-IR) 분광 분석을 실시하였다. 이의 결과는 도 7과 같다. Wavenumber 615cm^{-1}의 피크는 PVDF의 α 결정이 존재함에 따라 나타나는 피크이고, wavenumber 840cm^{-1}의 피크는 β 결정과 γ 결정의 피크, wavenumber 883cm^{-1}의 피크는 α 결정, β 결정 및 γ 결정의 피크, wavenumber 1240cm^{-1}의 피크는 γ 결정과 다른 비결정물질의 피크, wavenumber 1280cm^{-1}의 피크는 β 결정의 피크를 나타낸다.

[0063] 분석 결과, wavenumber 1280cm^{-1}에서 나타나는 β 결정의 피크 세기는 PVDF 나노섬유에 비해 sPPS/PVDF 나노섬유에서 휘발성 용매의 종류에 관계없이 모두 높게 나타났다. 반면 wavenumber 615cm^{-1}에서 나타나는 α 결정의 피크는 PVDF 나노섬유에서는 나타나지만, sPPS/PVDF 나노섬유에서는 거의 나타나지 않았다. 압전특성과 관련이 있는 PVDF의 β 결정 생성이 sPPS의 도입으로 인해 증가하였다는 것을 알 수 있다. 따라서 sPPS/PVDF 나노섬유를 압전센서로 제작하면 더 큰 V_{pp}를 나타내는 압전특성을 가질 것이라 예상하였다.

[0064] 압전센서 제조

[0065] 제조된 나노섬유 웹의 압전신호를 측정하기 위해, 도 8에서와 같이 압력센서를 제조하였다. Ni-Cu가 도금된 접착성 폴리에스터 섬유는 전도성이 있어 전극(DE2-280C, J. S. Korea, Inc.)으로 사용할 수 있다. 따라서 이 섬유를 나노섬유 웹의 양면에 부착하고, 이것을 단면 접착 투명 테이프로 감싸 샌드위치 구조의 압전센서를 제작하였다.

[0066] 대조군으로는 PVDF만을 이용하여 동일한 조건으로 제조한 나노섬유 웹을 사용하였다.

[0067] 압전성 측정

[0068] 도 9와 같은 회로를 이용하여 제작한 압전센서의 압전성을 측정하였다.

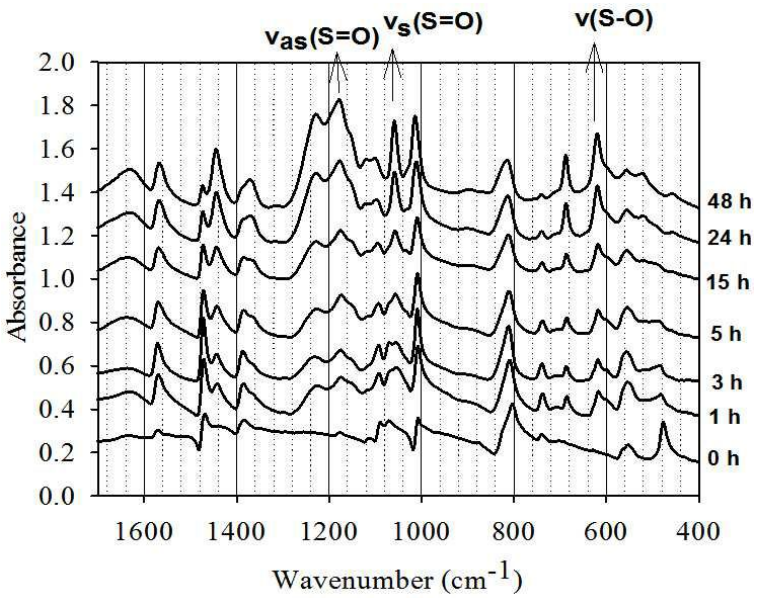
[0069] 피에조 필름 실험 증폭장치(Piezo Film Lab Amplifier, Measurement Specialties, Ins)를 이용하여 압전센서에 압력(0.5Hz의 주기)을 가해 생성되는 출력 전기신호를 측정하였으며, 이때 피에조 필름 실험 증폭장치의 입력 임피던스(input impedance)는 1GΩ을 사용하였다.

[0070] 이의 결과, 도 10 ~ 12에서와 같이 압전센서로부터 전류가 생성되었다. PVDF 압전센서의 경우, 압력을 가할 때에는 양(+)의 신호가 나타나고 압력을 제거할 때에는 음(-)의 신호가 나타난 반면, sPPS/PVDF 압전센서의 경우에는 특이하게도 양의 신호만이 나타났다. 이러한 특성은 기존 압전성 고분자에서는 보고된 적이 없었다.

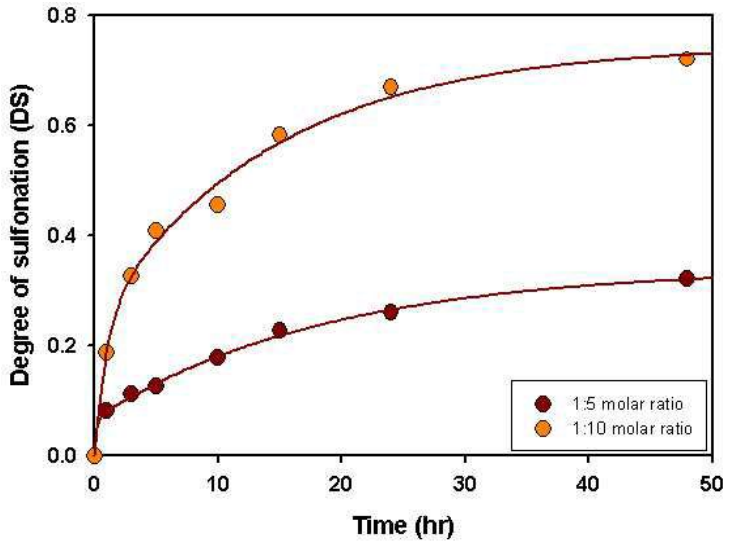
[0071] 일반적으로 압전재료를 이용하여 나노발전기나 압력센서를 사용할 경우, 양(+)과 음(-)의 신호가 함께 나타나기 때문에, 별도의 장치를 이용하여 정류화하는 과정이 필요하였으나, 본 발명의 나노섬유 웹을 압전센서로 제작할 경우 이러한 별도의 정류과정이 필요없다는 장점이 있다.

도면

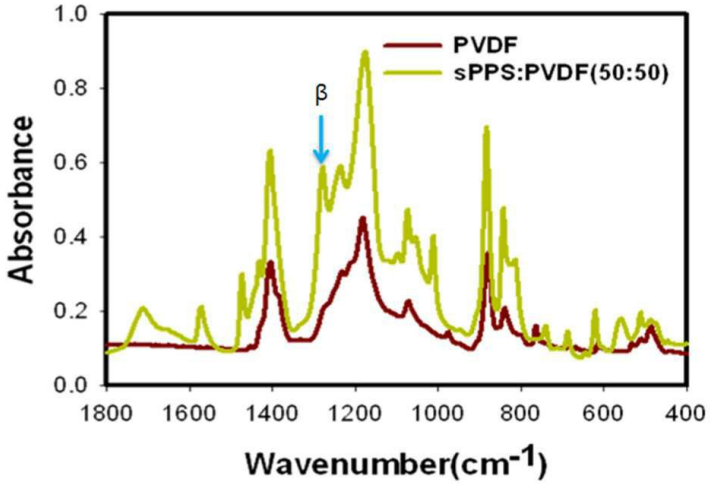
도면1


vas(S=O)
vs(S=O)
v(S-O)
Absorbance
Wavenumber (cm-1)
48 h
24 h
15 h
5 h
3 h
1 h
0 h

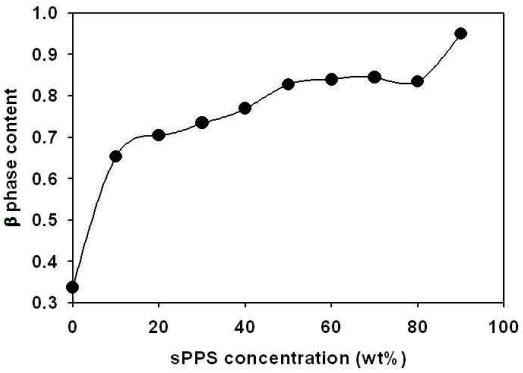
도면2


Degree of sulfonation (DS)
Time (hr)
1:5 molar ratio
1:10 molar ratio

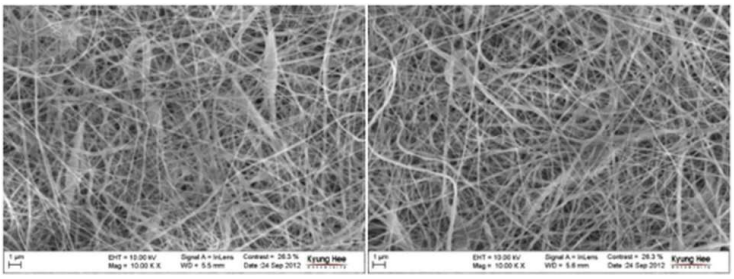
도면3


PVDF
sPPS:PVDF(50:50)
β
Absorbance
Wavenumber(cm-1)
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
400

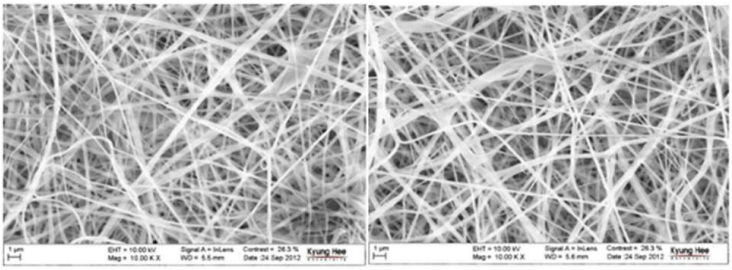
도면4


β phase content
sPPS concentration (wt%)
1.0
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0
20
40
60
80
100

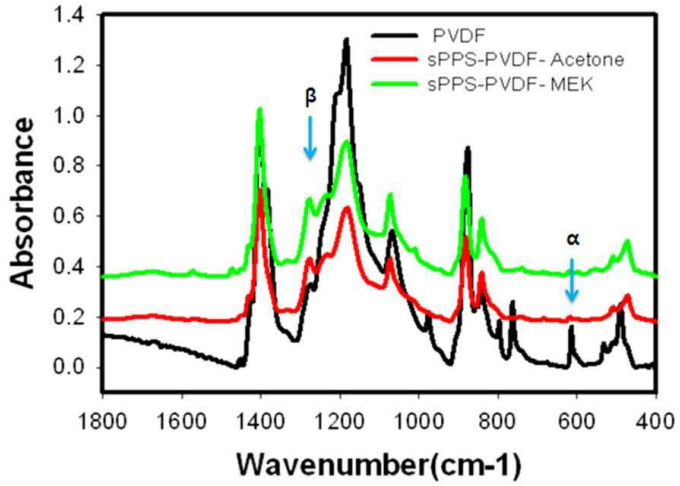
도면5



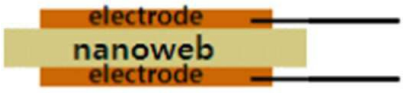
도면6



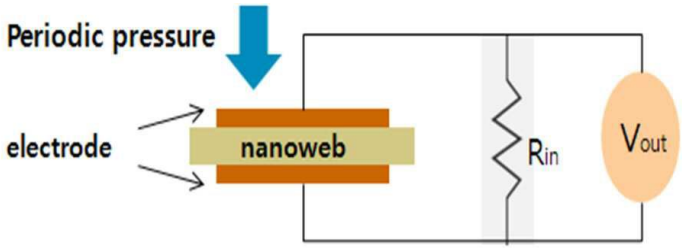
도면7



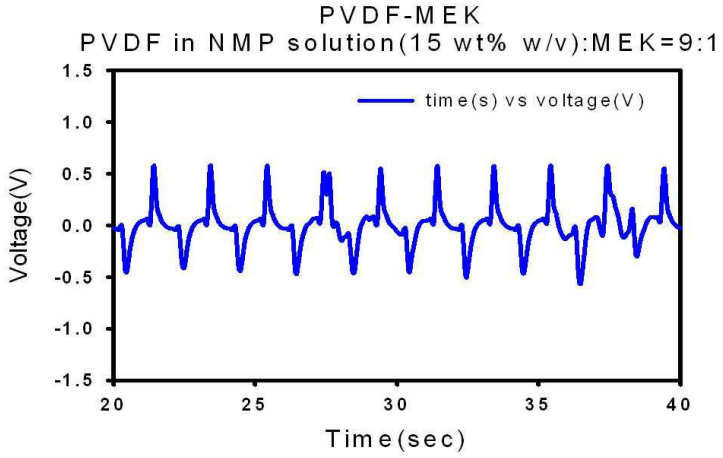
도면8



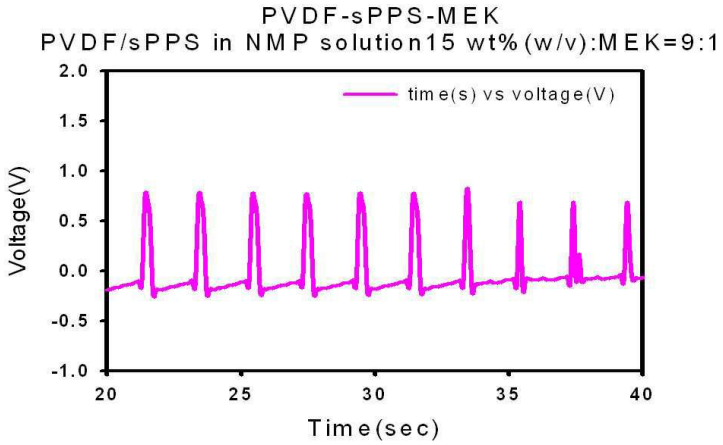
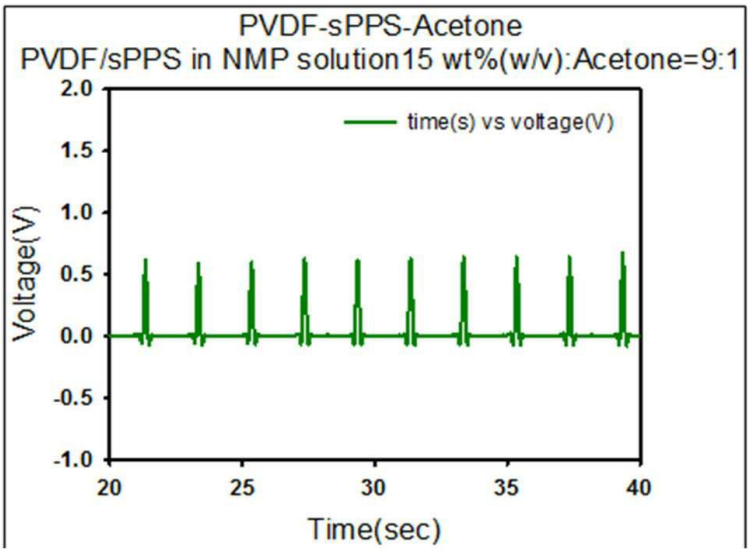
도면9



도면10



도면11



도면12