

PAN Nanofiber-PANI 복합체의 제조와 전기 전도성

박준철, 이승구*, 강태진
서울대학교 재료공학부, *충남대학교 섬유공학과

Fabrication and Electrical Conductivity of PAN Nanofiber-PANI Composite

Joon Chul Park, Seung Goo Lee* and Tae Jin Kang
School of Material Science and Engineering, Seoul National University
*Department of Textile engineering, Chungnam National University

1. 서론

전도성 고분자(conductive polymer)는 범용 고분자에 비해 우수한 전기적 특성을 지니는 반면, 가공이 난이하다는 단점을 가진다. 이러한 전도성 고분자의 최대 단점인 가공성의 개선을 위한 방법으로는 새로운 전도성 고분자를 합성해 내거나 화학적 개질인 공중합(copolymerizaon)이 가능하고, 물리적인 접근법으로 블렌드와 복합재료화가 가능하다. 일반적으로 널리 쓰이는 것은 블렌드와 복합재료화를 통한 물리적 접근법인데 이는 기존의 물성을 그대로 가지면서도 제조가 비교적 용이하기 때문이다. 최근 전도성 고분자의 용도로 가스센서 기능이 요구되기도 하는데, 이러한 응용에서는 표면적이 넓은 경우 센서의 감응이 빠른 장점을 갖는다.

본 연구에서는 전도성 고분자의 하나인 polyaniline(PANI)의 센서 소재로의 응용성을 확대하기 위해 범용 수지의 하나인 polyacrylonitrile(PAN)을 전기방사(electrospinning) 공정을 통해 나노섬유(nanofiber)를 얻은 후 PANI와 복합체를 형성하는 것을 목표로 하였다. 전기방사된 나노섬유는 기존의 섬유에 비해 매우 가는 직경을 가지며 질량 비 표면적이 큰 특징을 가지므로 PANI를 PAN 나노섬유 표면에 코팅함으로써 나노섬유의 넓은 표면적을 이용하고자 하였다. PANI는 우수한 전기전도성과 함께 환경에 대한 안정성 및 합성이 용이한 장점을 가지고 있고, 지지체로 쓰인 PAN은 전기방사가 가능한 고분자의 하나로 고분자의 주쇄에 -CN 기를 가짐으로써 PANI와의 결합력이 우수한 특징을 가진다. 본 연구에서는 전기방사된 PAN 나노섬유의 표면에 PANI를 in-situ 중합을 통하여 표면 코팅하여 복합화 하였다. 전기방사를 통해 얻은 나노섬유를 지지체로 전도성 고분자를 표면에 중합하여 복합체를 얻은 후 전도도 등의 특성을 고찰하였다.

2. 실험

2.1. 실험재료

방사를 위해 PAN(한일합섬)와 용매는 DMSO를 사용하였다. 중합을 위해서 정제된 aniline을 사용하였고 용매로 0.35M HCl을, 산화제로는 ammonium persulfate를 사용하였다.

2.2. 전기방사

PAN을 DMSO에 녹여 농도를 4가지 정도로 변화시켜 용액을 제조하였다. Table 1의 조건을 변수로 방사를 하여 PAN 나노섬유를 얻기 위한 최적의 조건을 찾았다. 전기방사장치는 회전하는 원통 드럼형 방사장치를 이용하였다.

2.3. PANI의 In-situ 중합

PANI를 PAN 나노섬유의 표면에 중합하기 위해 화학적 중합법인 저온 in-situ 중합을 하였다. 정제된 aniline을 0.35M HCl에 확산시켰다. 이를 확산시킨 후 중합을 위해 산화제(ammonium persulfate)를 1:1, 1:2, 1:3, 2:1, 3:1로 다르게 중합을 한다. 중합이후 aqueous ammonia hydroxide로 dedoping한 다음 다른 dopant(CSA)를 사용하여 doping을 한다. Table 2에 실험의 변수들이 있다.

2.4. 분석

전기방사된 나노섬유의 직경과 코팅된 나노섬유 복합체의 표면 분석을 위해 SEM 장비를 사용하였다. 전기 전도도 측정은 KEITHLEY Model 2400 Series SourceMeter[®]를 사용하여 4-probe법에 의해 측정을 하였다.

3. 결과 및 고찰

PAN 용액의 농도가 증가할수록 섬유 직경이 증가하였고, 일반적으로 전압이 증가할수록 직경이 증가하며, 집적거리가 멀어질수록 감소하였다. 이는 전압증가에 의한 집속의 속도가 빨라지고 집적거리가 짧음에 따라 용매의 증발이 어려워졌기 때문에 직경이 다소 크게 나타난 것이다. Fig. 1은 농도 7%에서의 전기방사된 PAN 나노섬유의 평균직경의 분포를 나타낸다.

Table 1. Parameters of electrospinning of PAN of PANI

Parameter of electrospinning	Range
concentration	7, 9, 11, 13%
voltage	8, 11, 14, 17, 20, 23kV
TCD	5, 7, 9, 11cm

Table 2. Parameters of in-situ polymerization

Parameter of polymerization	Range
concentration	0.1, 0.5, 1M aniline
diffusion time	0, 10, 30, 60 min
polymerization time	5, 10, 15, 20 min
no. of polymerization	1, 2, 3, 4 time

직경이 균일하고 가장 안정적으로 얻어진 PAN 나노섬유 제조의 최적 조건은 22gauge의 평평한 바늘을 사용하였을 때 집적거리(TCD) 11cm, 전압 14kV, 회전드럼의 속도는 10RPM이었다. 약간의 두께를 얻기 위해 2시간 지속적으로 전기방사를 하여 얻은 나노섬유의 SEM 관찰 결과를 Fig. 2에 나타내었다.

Fig. 2의 (a), (b), (c)는 각각 7, 9, 11%의 PAN nanofiber이고 보는 바와 같이 농도 증가에 따른 직경의 증가가 나타났다. Fig.2의 (d)는 aniline을 중합하여 복합화한 나노섬유의 SEM 사진으로 전도도는 $10^{-3} \sim 10^{-5} S/cm$ 범위의 값을 나타내었다.

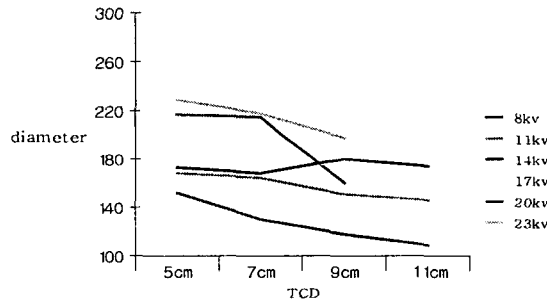


Fig. 1. Average diameter of electrospun PAN nanofiber with TCD

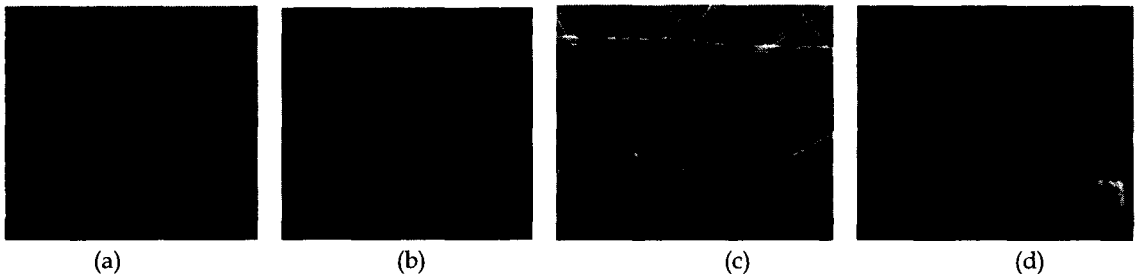


Fig. 2. SEM micrographs of electrospun PAN nanofibers (7%(a), 9%(b), 11%(c) at 11cm, 11kV and 10RPM) and PANI-coated PAN(13%) nanofiber(d)

4. 참고문헌

1. J. Doshi, D.H Reneker, J. Electrostat., 35, 151 (1995)
2. I. D. Norris, M. M. Sharker, F. K. Ko, and A. G. MacDiarmid, Synth. Met., 114, 14 (2000)
3. Prasanna Chandrasekhar, Conducting Polymers; Fundamentals and Applications, Kluwer Academic Publishers, Boston, 1999
4. A. G. MacDiarmid and W. E. Jones, Synth. Met. 119, 27 (2001)