



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년11월21일
(11) 등록번호 10-1203489
(24) 등록일자 2012년11월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B82B 3/00 (2006.01) D01D 5/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-0029523
(22) 출원일자 2010년03월31일
심사청구일자 2010년03월31일
(65) 공개번호 10-2011-0109693
(43) 공개일자 2011년10월06일
(56) 선행기술조사문헌
Sujith Nair et al. Macromol. Rapid Commun.
2005, Vol. 26, pp. 1599-1603*
JP2006328610 A
KR1020020085046 A
KR1020090120535 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
경희대학교 산학협력단
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732, 국제캠퍼스
내 (서천동, 경희대학교)
(72) 발명자
김 갑 진
경기도 수원시 장안구 만석로 29, 우방아파트 71
3동 302호 (천천동)
윤 선
전라남도 순천시 청사3길 26, 2층 (저전동)
(74) 대리인
이종우

전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 박종철

(54) 발명의 명칭 전기 전도성 나노섬유 제조 방법

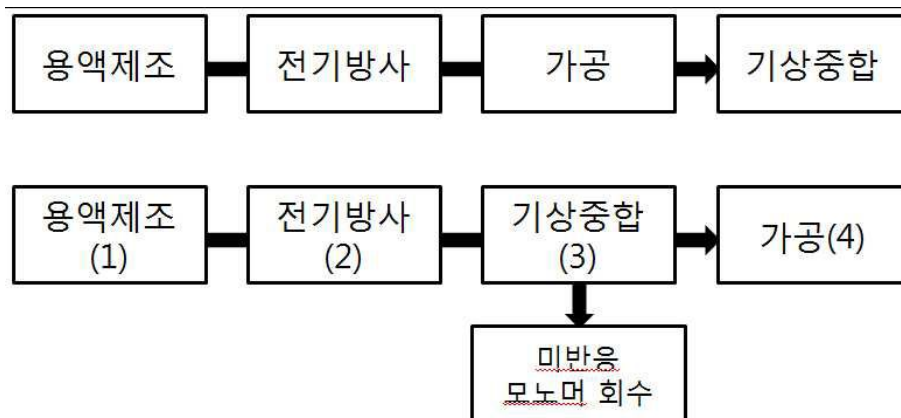
(57) 요약

본 발명은 섬유 형성능이 있는 고분자와 중합 개시제로 작용하는 산화제가 포함된 전기방사액을 제조하는 단계; 상기 전기방사액을 전기방사하여 10nm 내지 5 μ m 크기의 직경을 갖는 나노섬유를 제조하는 단계; 상기 나노섬유 또는 상기 나노섬유를 가공한 섬유에 전기 전도성 고분자 단량체를 기상중합에 의해 코팅하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 전기 전도성 나노섬유 제조 방법에 관한 것이다.

본 발명에 따르면, 그 자체로 전극, 대전방지물이나 전파차폐물 등이 될 수 있으며, 기타 제조 과정을 거쳐 전도성을 가지는 실 형태가 가능하여, 웨어러블 컴퓨터 등의 데이터 전송 및 전원 공급 장치에 이용되거나 발열 섬유 등의 열 장치로 사용될 수 있는 전기 전도성 나노섬유를 제조할 수 있다. 이 이외에도 본 발명의 전도성 나노섬유 웹은 생체신호를 측정할 수 있는 센서 또는 전극, 압저항성 센서, 다양한 가스센서, 온도 또는 습도 센서 등으로 응용가능하다.

본 명세서에서 서술하는 전도성 나노섬유는 전구체(precursor)인 고분자/산화제 복합 나노섬유를 전기방사를 통해 제조하는 과정과 전기 전도성을 띠게 하는 전기 전도성 고분자 단량체의 기상중합을 통하여 섬유 전체적으로 전기 전도성 물질이 생성되는 과정을 포함한다. 이 과정에서의 각 조건을 적절히 조절하여, 높은 전기 전도성을 가짐과 동시에 다양한 물성을 갖게 하여, 다양한 응용분야에 적용될 수 있는 전기 전도성 나노섬유를 개발하고, 이를 실제 응용할 수 있는 방법을 제시한다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

디메틸아세트아마이드(dimethylacetamide, DMAC) 및 아세톤(acetone)의 혼합용매에 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF) 또는 폴리우레탄(polyurethane) 중에서 선택된 고분자와 염화철(III)(iron(III) chloride) 또는 황산톨루엔철(III)(iron(III) p-toluenesulfonate) 중에서 선택된 중합 개시제로 작용하는 산화제를 용해하여 전기방사액을 제조하는 단계;

상기 전기방사액을 전기방사하여 10nm 내지 5 μ m 크기의 직경을 갖는 나노섬유를 제조하는 단계; 및

상기 나노섬유 또는 상기 나노섬유를 가공한 섬유에 3,4-에틸렌디옥시티오펜(3,4-ethylenedioxythiophene, EDOT)을 기상중합에 의해 코팅하는 단계;를 포함하는 전기 전도성 나노섬유 제조 방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

제 1항에 있어서, 상기 중합 개시제로 작용하는 산화제가 상기 전기방사액의 0.1 내지 50%(w/v)의 농도인 것을 특징으로 하는 전기 전도성 나노섬유 제조 방법.

청구항 7

삭제

청구항 8

제 1항에 있어서, 상기 기상중합의 반응 온도가 0 내지 120 $^{\circ}$ C인 것을 특징으로 하는 전기 전도성 나노섬유 제조 방법.

청구항 9

제 1항에 있어서, 상기 전기방사를 위해 원통형, 평면형, 칼날형 및 메쉬형 콜렉터로 이루어진 균으로부터 선택된 콜렉터를 사용하는 것을 특징으로 하는 전기 전도성 나노섬유 제조 방법.

청구항 10

제 1항, 제 6항, 제 8항 및 제 9항 중 어느 한 항의 방법으로 제조된 전기 전도성 나노섬유.

명세서

기술분야

본 발명은 전기 전도성 나노섬유 제조 방법에 관한 것으로, 구체적으로 섬유 형성능이 있는 고분자와 중합 개시제로 작용하는 산화제가 포함된 전기방사액을 제조하는 단계; 상기 전기방사액을 전기방사하여 10nm 내지 5 μ m 크기의 직경을 갖는 나노섬유를 제조하는 단계; 상기 나노섬유 또는 상기 나노섬유를 가공한 섬유에 전기 전도

[0001]

성 고분자 단량체를 기상중합에 의해 코팅하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 전기 전도성 나노섬유 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 본 발명은 전도성 나노섬유의 제조 방법에 관한 것으로, 본 발명 이전의 전도성 각종 제품을 제조하는 방식을 살펴보면, 금속으로 이루어진 섬유 제품(부직포, 직물, 실, 복합 수지 등)을 직접 제조하거나 부직포나 섬유에 라미네이트 방식으로 코팅 처리하거나 구리, 동, 니켈 도금 등의 도금을 통하여 전도도를 얻는 방식을 사용하고 있었다.
- [0003] 최근에는 전도성 필러(CNT, 카본 블랙, ATO, ITO 등)들을 직물에 함침시키거나 부착시키는 방법, 전도성 고분자를 전기방사를 통해 직접 섬유화시키는 방법, 섬유 형태의 전도성 물질을 용액 상에서 중합하는 방법 등이 연구되고 있다.
- [0004] 이러한 각 방법에 따라 장단점이 있지만, 금속을 도금시키거나 용융시켜 직접 직물로 만드는 경우에는 그 공정 자체가 복잡하고, 제조 시 사용하는 온도 및 전기로 인해서 위험이 따른다. 또한, 제조된 직물의 신장력과 탄성이 적어 외력에 의하여 구조가 변형되거나 파괴되는 문제가 발생할 수 있고, 중량감이 크며, 의복에 적용될 경우 일부 피부염이나 알레르기과 같은 질환을 일으킬 수 있다.
- [0005] 전도성 필러를 사용하는 경우에는 그 자체가 파우더 형태를 이루고 있어 직접 직물이나 전선으로 사용 불가능하고, 함침이나 부착을 시키는 경우에는 그 접착력이 떨어져 세탁과 같은 마찰에 의하여 그 특성이 저하될 수 있다. 또한, 이들은 미세한 입자로 이루어져 있기 때문에 흡입 시 호흡기 계통에 문제를 일으킬 소지가 있다. 이와 같은 문제들은 용액 상에서 섬유 형태의 전도성 물질을 만드는 방법과도 일맥상통한다.
- [0006] 중합된 전도성 고분자를 전기방사를 통해 섬유형태를 얻는 연구도 진행 중인데, 이는 중합이 어느 정도 되어 있는 전도성 고분자를 쓴다는 점에서 본 발명의 방식과 차이가 있다. 중합이 이루어진 전도성 고분자는 그 자체로 용매에 녹이기 힘들고, 그렇기 때문에 계면활성제와 같은 보조제가 첨가되어야 한다. 또한, 전기방사 시 고전압에서 이루어져야 하는 등 조건이 까다로운 것으로 알려져 있다.
- [0007] 본 발명에서는 인체에 유해할 수 있는 금속 계열의 재료 및 파우더 형태의 재료를 일체 사용하지 않았으며, 그 자체가 유연성 물질로 이루어져 어느 형태로든지 가공이 가능한 전기 전도성 나노섬유를 개발하였으며, 전기방사 및 기상중합 과정 또는 가공 조건에 따라서도 형태를 다양하게 할 수 있어 그 이용 분야가 넓다. 또한, 중요 공정이 비습식성으로 이루어져 제조 시간을 단축할 수 있고, 공정이 연속적이며, 일반적인 환경에서 이루어지므로, 공정 단가나 미반응 물질 회수 등의 경제적, 환경적 장점을 가지고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 따라서, 본 발명의 주된 목적은 기존의 금속성 섬유 제품을 대신하기 위해, 유기성 물질로만 이루어지며, 경량화가 가능하고, 공정 조건이 쉬우며, 다양한 제품에 이용 가능한 전도성 나노섬유의 제조 방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

- [0009] 본 발명의 한 양태에 따르면, 본 발명은 섬유 형성능이 있는 고분자와 중합 개시제로 작용하는 산화제가 포함된 전기방사액을 제조하는 단계; 상기 전기방사액을 전기방사하여 10nm 내지 5 μ m 크기의 직경을 갖는 나노섬유를 제조하는 단계; 상기 나노섬유 또는 상기 나노섬유를 가공한 섬유에 전기 전도성 고분자 단량체를 기상중합에 의해 코팅하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 전기 전도성 나노섬유 제조 방법을 제공한다.
- [0010] 본 발명의 전기 전도성 나노섬유 제조 방법에서, 상기 전기방사액은 유기용매에 섬유 형성능이 있는 고분자와 중합 개시제로 작용하는 산화제를 용해하여 제조하는 것이 바람직하다. 이 때 유기용매로는 메틸에틸케톤(methyl ethyl keton), 클로로포름(chloroform), 디클로로메탄(dichloromethane), 메틸피롤리디논(N-methylpyrrolidinone, NMP), 디메틸술폭사이드(dimethyl sulfoxide, DMSO), 디메틸포름아마이드

(dimethylformamide, DMF), 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, t-부틸알코올(t-butyl alcohol), 이소프로필알코올(isopropylalcohol, iPA, 2-propanol), 벤질알코올(benzyl alcohol), 테트라히드로푸란(tetrahydrofuran, THF), 에틸아세테이트(ethyl acetate), 부틸아세테이트(butyl acetate), 프로필렌글리콜디아세테이트(propylene glycol diacetate), 프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트(propylene glycol methyl ether acetate, PGMEA), 아세토니트릴(acetonitrile), 트리플루오로아세토나이트릴(trifluoroacetonitrile), 에틸렌글리콜(ethylene glycol), 디메틸아세타마이드(dimethylacetamide, DMAC), 아세톤(acetone), 피리딘(pyridine) 또는 피롤리딘(pyrrolidine)을 사용하는 것이 바람직하며, 이들을 단독 또는 혼합하여 사용할 수 있다.

- [0011] 상기와 같이 유기용매를 사용하여 전기방사액을 제조할 경우에는, 상기 섬유 형성능이 있는 고분자 및 중합 개시제로 작용하는 산화제를 상기 유기용매에 용해 가능한 것으로 사용하여야 한다.
- [0012] 본 발명의 전기 전도성 나노섬유 제조 방법에서, 상기 섬유 형성능이 있는 고분자의 평균 분자량은 5,000 내지 1,000,000인 것이 바람직하고, 10,000 내지 300,000인 것이 더욱 바람직하다. 이러한 고분자로는 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF), 폴리비닐리덴플루오라이드 공중합체, 폴리우레탄(polyurethane), 나일론, 폴리비닐아세테이트(PVAc), 폴리비닐알콜(PVA), 폴리에틸렌-비닐아세테이트 공중합체(PEVAc) 또는 셀룰로오스아세테이트를 사용하는 것이 바람직하며, 이들을 단독 또는 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0013] 본 발명의 전기 전도성 나노섬유 제조 방법에서, 상기 중합 개시제로 작용하는 산화제는 추후 기상중합 시 전기 전도성 고분자 단량체를 고분자 형태로 중합시켜주며, 도판트(dopant) 역할을 하는 물질을 의미하며, 이러한 산화제로는 과황산암모늄(ammonium persulfate), 황산암모늄철(III)(ammonium iron(III) sulfate), 황산철(III)(iron(III) sulfate), 염화철(III)(iron(III) chloride), 과염소산철(III)(iron(III) perchlorate), 황산톨루엔철(III)(iron(III) p-toluenesulfonate), 과망간산칼륨(potassium permanganate) 또는 중크롬산칼륨(potassium dichromate)을 사용하는 것이 바람직하며, 이들을 단독 또는 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0014] 본 발명의 전기 전도성 나노섬유 제조 방법에서, 상기 중합 개시제로 작용하는 산화제가 상기 전기방사액의 0.1 내지 50%(w/v)의 농도가 되도록 하는 것이 바람직하다. 이러한 산화제의 농도는 선택되는 산화제에 따라 용매에 대한 용해도가 다르기 때문에 이에 맞게 조절할 필요가 있다.
- [0015] 본 발명의 전기 전도성 나노섬유 제조 방법에서, 상기 전기 전도성 고분자 단량체는 고분자로 중합될 수 있고 중합되었을 때 전기 전도성을 나타내는 물질을 의미하며, 이러한 단량체로는 치환 또는 비치환된 아닐린(aniline), 치환 또는 비치환된 피롤(pyrrole) 또는 치환 또는 비치환된 티오펜(thiophene)을 사용하는 것이 바람직하며, 이들을 단독 또는 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0016] 본 발명의 전기 전도성 나노섬유 제조 방법에서, 상기 기상중합의 반응 온도는 0 내지 120℃로 하는 것이 바람직하다. 이러한 반응 온도는 선택되는 전도성 고분자 단량체에 따라 기화점이 다르기 때문에 이에 맞게 조절할 필요가 있다.
- [0017] 본 발명의 전기 전도성 나노섬유 제조 방법에서, 상기 전기방사를 위해 원통형, 평면형, 칼날형 또는 메쉬형 콜렉터를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0018] 본 발명의 다른 양태에 따르면, 본 발명은 상기 제조 방법으로 제조된 전기 전도성 나노섬유를 제공한다.
- [0019] 이하, 본 발명에 대해 보다 구체적으로 설명한다.
- [0020] 본 발명의 목적을 달성하기 위한 일례로, 전기 전도성 나노섬유 웹을 얻기 위하여 전기방사를 하기 위한 용액 제조, 나노섬유 형태를 갖게 하는 전기방사, 전기 전도성을 부여하는 기상중합, 그리고 이를 사용 용도에 맞게 가공하는 각 공정의 상세한 설명과 다양한 응용분야에 적용되는 예를 함께 기술한다.
- [0021] 도 1은 본 발명의 전기 전도성 나노섬유를 제조하기 위한 전체적인 공정도를 나타낸 블록도이며, 제품의 형태를 이루게 하는 가공의 과정은 기상중합 전 또는 후에도 이루어질 수 있음을 나타낸다.
- [0022] 전기방사 과정을 위한 용액을 제조하는 과정(1)에서 추후 전기 전도성 물질이 단량체에서 고분자 형태로 중합을 시켜주는 산화제이자 개시제인 FeCl₃ 또는 황산톨루엔철(III)(iron(III) p-toluenesulfonate, Fe(OTs)) 등을 용해 시켜주고 이들 산화제 및 개시제가 전기방사를 통하여 나노섬유의 내부 및 표면에 위치하게 한 후, 전기 전도성 고분자의 단량체를 증기화시켜 나노섬유 표면에서 중합이 이루어지도록 한다.
- [0023] 전기방사(2) 공정의 경우, 다른 특허 및 논문에 많이 서술되어 있으므로, 자세한 내용은 생략한다. 다만, 제조

후, 가공 공정이 쉽게 되도록 방사물이 얻어지는 집전체를 칼날(섬유 형성), 드럼(시트), 문양을 갖는 플레이트(한국 특허 등록번호 10-0159949 참조) 등을 사용하는 것을 포함한다. 본 실시예에서는 가장 기본적인 드럼 형태의 집전체를 사용하였다.

- [0024] 기상중합(3) 공정의 경우, 일부 문헌(*Macromolecular. Rapid Commun.* 2008, 29, 1403-1409)에 중합된 방식을 그대로 이용하였으며, 이를 도 2에 나타내었다.
- [0025] 가공(4) 공정에서는 방적 방법을 이용하여 전기 전도성 실을 제조하거나 특수 형태의 물더를 이용하여 2차원 형태를 갖는 전기 전도성 나노섬유 구조물을 제조할 수 있다.
- [0026] 제조된 나노섬유의 전기 전도도 측정은 접촉저항의 기여를 최소화하기 위해 Keithley 2400을 이용, 직류 전압에서 전류 측정 후, 저항을 계산하는 방법을 사용하였다. 이 때, 전극은 원형으로 직경은 1cm이었다.
- [0027] 전기 전도성 나노섬유 형상은 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 관찰하였다.
- [0028] 기상중합을 통하여 EDOT(3,4-에틸렌디옥시티오펜, 3,4-ethylenedioxythiophene)이 중합이 되어 PEDOT(poly(EDOT))가 생성되었는지 확인하기 위하여 중합 전후의 FT-IR(도 3 참조) 스펙트럼을 비교하였으며, 중합 이후에는 표면색이 노란색에서 짙은 파란색으로 변하는 것을 확인할 수 있었다.
- [0029] 전기방사와 기상중합을 사용한 전기 전도성 나노섬유 제조 방법의 주된 장점으로는 기상방식을 이용하기 때문에 흡입구 및 응축기를 설치하여 미반응된 단량체를 회수할 수 있고, 나노섬유의 표면에서만 중합이 되기 때문에 적은 양의 단량체만으로도 충분한 전기 전도성을 띠게 할 수 있다. 또한, 제조된 나노섬유 웹의 두께는 수 마이크로미터에서 수 밀리미터까지 다양하게 얻을 수 있으며, 유연성이 뛰어나기 때문에 어느 분야에서든지 적용이 가능하다. 도 4의 SEM 사진에서 보면 기공이 많고, 섬유의 크기들이 작은 것을 확인할 수 있는데 이로 인해 투습이 중요한 의복에서의 사용이 가능하고, 각종 센서(가스 및 습도 센서-*Nano Letters*, 2004, 4(4), 671-675)에도 탁월한 효과를 얻을 것으로 기대된다.

발명의 효과

- [0030] 본 발명은 전기 전도성 고분자를 상업적으로 사용하기에 유리한 나노섬유 형태로 제조하는 방법을 나타내었다. 일반적으로 전기 전도성 섬유 또는 직물을 제조하기 위해서는 도금의 형태를 많이 이용해 왔으나, 그 공정 자체가 위험하고 복잡하였고, 금속을 사용하기 때문에 섬유의 중량이 크게 증가하며, 인체에 중독을 일으키거나 흡입으로 인한 질환을 가져오는 등의 단점이 있었다. 본 발명에서는 전기 전도성 나노섬유 및 직물을 제조하기 위해 두 가지의 간단한 공정을 연속적 배치시켰고, 사용하는 재료가 유기성 고분자 물질이기 때문에 경량화를 가져올 수 있다. 또한, 제조된 섬유의 유연성이 뛰어나며, 전기방사 방식을 사용하기 때문에 기공이 함유되어 있는 나노 크기의 섬유를 제조할 수 있으며 및 이의 대량 생산도 가능하다.
- [0031] 이러한 본 발명의 전기 전도성 나노섬유는 대전방지, 전자파차폐, 신호 및 전력 전송, 각종 기체 센서, 연료 전지의 고체 전해질 및 전극 등 각종 분야에 적용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0032] 도 1은 본 발명의 전기 전도성 나노섬유를 제조하는 공정을 나타낸 도면이다.
- 도 2는 기상중합 공정을 간단하게 나타낸 도면이다.
- 도 3은 전기방사된 PVDF 나노섬유의 결정구조와 기상중합을 통하여 PEDOT이 PVDF 나노섬유상에 형성되었는지를 확인하기 위한 FT-IR 스펙트럼의 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 4는 EDOT 기상중합 후의 전기 전도성 나노섬유 웹의 SEM 사진이다.
- 도 5는 PVDF 20wt%/FeCl₃ 5wt%를 사용하여 제조한 전기 전도성 나노섬유 웹의 전류-전압 곡선을 나타낸 그래프이다.
- 도 6은 PVDF 20wt%/FeCl₃ 5wt%를 사용하여 제조한 전기 전도성 나노섬유 웹의 1V_{p-p}, 1Hz의 입력 정현파에 대한 출력 파형곡선을 나타낸 그래프이다.

도 7은 PVDF 20wt%/Fe(OTs) 5wt%를 사용하여 제조한 전기 전도성 나노섬유 웹의 전류-전압 곡선을 나타낸 그래프이다.

도 8은 PVDF 12wt%/FeCl₃ 4wt% 및 5wt%를 사용하여 제조한 전기 전도성 나노섬유 웹의 전류-전압 곡선을 나타낸 그래프이다.

도 9는 폴리우레탄 30wt%/FeCl₃ 5wt%를 사용하여 제조한 전기 전도성 나노섬유 웹의 전류-전압 곡선을 나타낸 그래프이다.

도 10은 PVDF 20wt%/FeCl₃ 5wt%를 사용하여 제조한 나노섬유 웹으로부터 제조한 yarn을 EDOT 기상중합 후의 전류-전압 곡선을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0033] 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.

[0034] **실시예 1.**

[0035] 디메틸아세트아마이드(dimethylacetamide, DMAC)와 아세톤(acetone)의 6:4 혼합용액에 폴리플루오르계 고분자 중 하나인 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF, 상품명: Kynar 761)와 FeCl₃를 각각 20 wt%(w/v)와 0.5 wt%(w/v)의 농도가 되도록 첨가하고, 60℃의 온도에서 교반하면서 약 하루 동안 용해시켰다. 이 용액을 주사기에 넣고, 23kV의 고전압을 걸어주어 전기방사를 하였다. 이 때, 사용한 주사기 바늘은 19G, 주사기 바늘로부터 드럼형 집전체까지의 방사거리는 10cm이며, 용액의 방출 속도는 1ml/h, 방사시간은 1시간, 드럼형 집전체의 직경은 12.5cm이고, 집전체의 회전속도는 약 120rpm으로 하였다.

[0036] 도 2와 같이 EDOT(3,4-에틸렌이옥시티오펜, 3,4-ethylenedioxythiophene)이 들어있는 60℃의 챔버로 전기방사를 통해 얻어진 나노섬유 웹을 위치시킨 후 1시간 동안 기상중합 반응을 유도하였다. 중합이 끝난 나노섬유는 중합전의 노란색이 아닌 짙은 파란색을 띠고 있었고, 이를 통해 중합이 이루어졌음을 확인할 수 있었다. 중합된 나노섬유의 미반응 단량체 및 개시제를 제거하기 위해 메탄올로 여러 번 수세하였다. 보다 정확한 확인을 위하여 푸리에 변환 적외선 분광기(FT-IR)를 통해 반응 전, 후의 스펙트럼을 비교하였다(도 3 참조). EDOT 기상중합 전 PVDF 나노섬유 웹의 IR 스펙트럼은 나노섬유에 소량 남아있는 용제 DMAC의 C=O 신축진동에 해당하는 1603cm⁻¹ peak를 제외하고는 β-결정의 PVDF film의 IR 스펙트럼과 동일한 것으로 보아 전기방사를 통한 PVDF 나노섬유는 β-결정으로 이루어져 있음을 알 수 있다. 기상중합 후의 IR 스펙트럼에서는 682cm⁻¹에 thiophene의 C-S 신축진동, 980cm⁻¹에 oxyethylene ring의 신축진동, 1520cm⁻¹에 thiophene ring의 C=C 신축진동이 새롭게 나타나는 것으로 보아 PEDOT이 생성되었음을 확인할 수 있다.

[0037] 또한, 전기방사 결과를 확인하기 위해 전기 전도성 나노섬유의 투과전자현미경 사진을 도 4에 나타내었다. 이를 관찰해 보면 PEDOT이 PVDF 나노섬유상에 균일하게 잘 코팅되어있음을 알 수 있다.

[0038] PVDF 20wt%/FeCl₃ 5wt%를 사용하여 제조한 두께 37μm의 전기 전도성 나노섬유 웹의 전기 전도도를 확인하기 위하여 두께 방향으로 양쪽에 전극을 대고, Keithley 2400을 사용하여 측정한 전류-전압(I-V) 곡선을 도 5에 나타내었다. 금속전도체와는 달리 직선적인 I-V 관계를 보이지는 않지만 전압의 증가에 따라 전류가 증가함을 보이고 있고, 이 곡선의 평균 기울기로부터 저항을 계산한 결과 약 2kΩ으로 나타났다.

[0039] 이 시료가 전극으로 사용가능한지 알아보기 위해 한쪽에 1V_{P-P}, 1Hz의 정현파를 걸어주고, 다른 한편(간격: 10cm)에서 이 신호를 측정한 것을 도 6에 나타내었다. 약 4%정도의 전압강하는 보이지만 파형의 왜곡이 없이 동일한 진동수와 위상이 나타나는 것으로 보아 PEDOT 코팅 PVDF 나노섬유 웹이 dry electrode(건 전극)으로 훌륭히 사용될 수 있음을 보여준다.

[0040] **실시예 2.**

[0041] 실시예 1과 마찬가지로 방법을 이용하되 개시제로 FeCl₃ 대신 같은 중량의 Fe(OTs)를 사용하여 PVDF를 전기방사한 후, EDOT을 기상중합하여 전기 전도성 나노섬유 웹을 제조하였고, 이의 I-V 곡선을 도 7에 나타내었다. 그러나 이 경우는 개시제로 FeCl₃를 사용한 경우보다 저항이 매우 커서 동일 전압에 대하여 전류량이 매우 낮게 나타났다.

[0042] 실시예 3.

[0043] 실시예 1과 마찬가지로 방법을 이용하되 나노섬유를 이루는 PVDF의 농도를 12wt%(w/v)로 하고, 개시제 FeCl₃의 농도를 4wt%와 5wt%로 하여 전기방사한 후, EDOT을 기상중합하여 전기 전도성 나노섬유 웹을 제조하였고, 이의 I-V 곡선을 도 8에 나타내었다. 이 경우 개시제 농도가 높을수록 전류가 많이 흐를 수 있고, 도 6과 비교할 때 개시제 농도가 5wt%에서 PVDF의 농도가 낮은 쪽이 훨씬 큰 전류가 흐르는 것으로 나타났다.

[0044] 실시예 4.

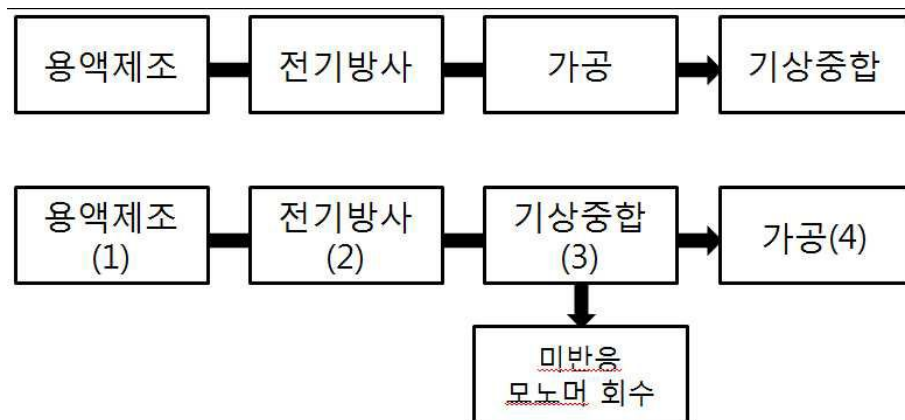
[0045] 실시예 1과 마찬가지로 방법을 이용하되 나노섬유를 이루는 고분자를 PVDF 대신에 폴리우레탄을 사용하였다. 단, 전기방사 시 적정 방사 전압으로 나노섬유 웹상으로 얻기 위해서 폴리우레탄의 농도를 30wt%, FeCl₃는 5wt%로 하였다. 이를 EDOT으로 기상중합하여 전기 전도성 나노섬유 웹을 제조하였고, 이의 I-V 곡선을 도 9에 나타내었다. 이 경우는 PEDOT 코팅 PVDF 나노섬유 웹의 경우보다 높은 전기전도도를 나타내고 있음을 볼 수 있다.

[0046] 실시예 5.

[0047] 본 발명에서 얻어진 전기 전도성 나노섬유 웹을 신호전달자로 사용가능한지를 확인하기 위해서 먼저 실시예 1에서 기상중합하기 이전에 얻어진 나노섬유 웹을 이용하여 직경 500 μ m의 실 형태로 방직한 후에 EDOT으로 기상중합하여 전기 전도성 나노섬유를 제조하였고, 이의 I-V 곡선을 도 10에 나타내었다. 이 때, 전극 간 간격은 1cm로 하였다. 이 경우에도 전기 전도성 나노섬유 웹에서와 동일한 I-V을 보이고 있음을 알 수 있다.

도면

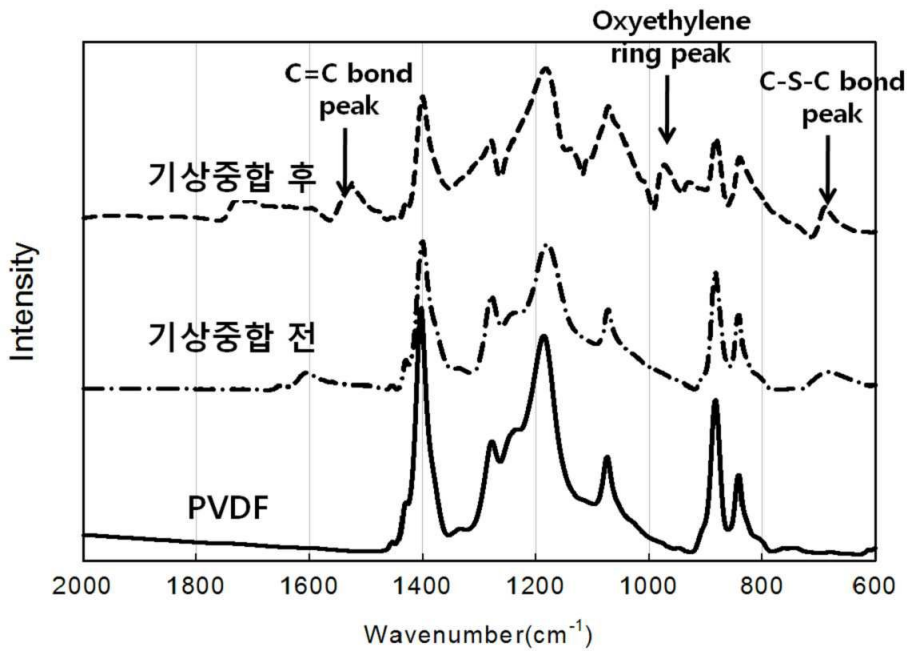
도면1



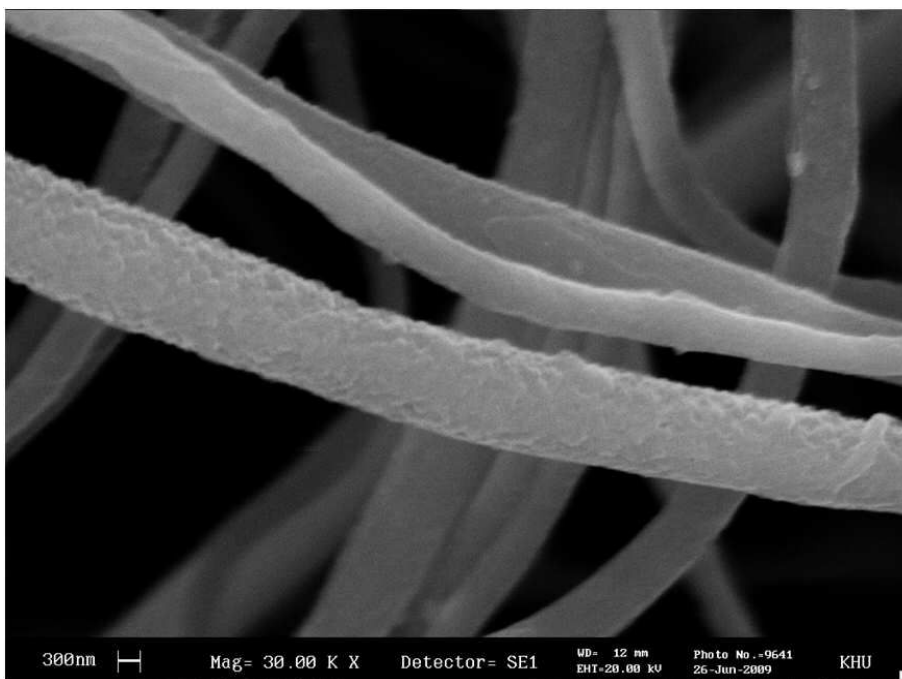
도면2



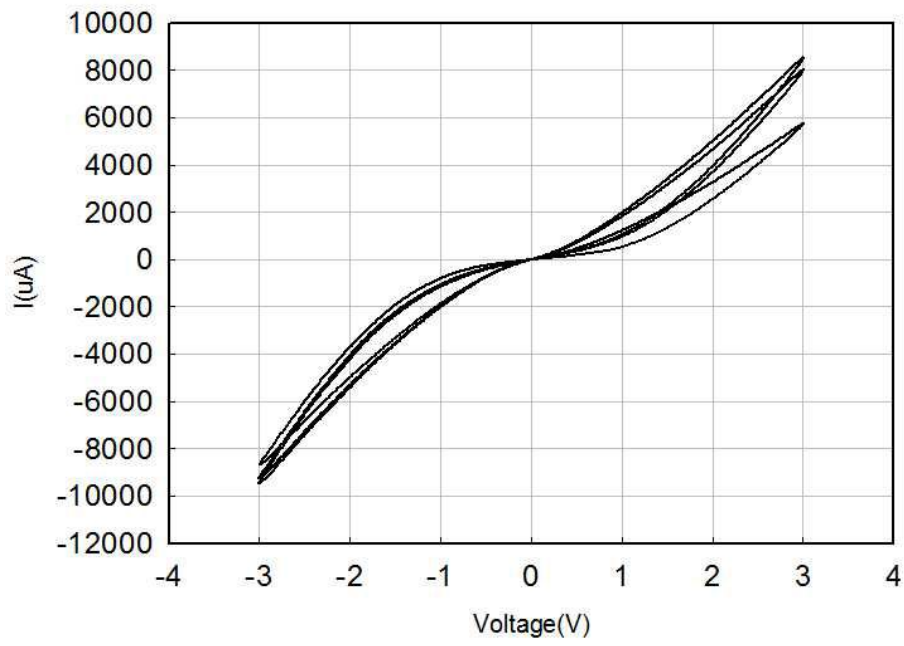
도면3



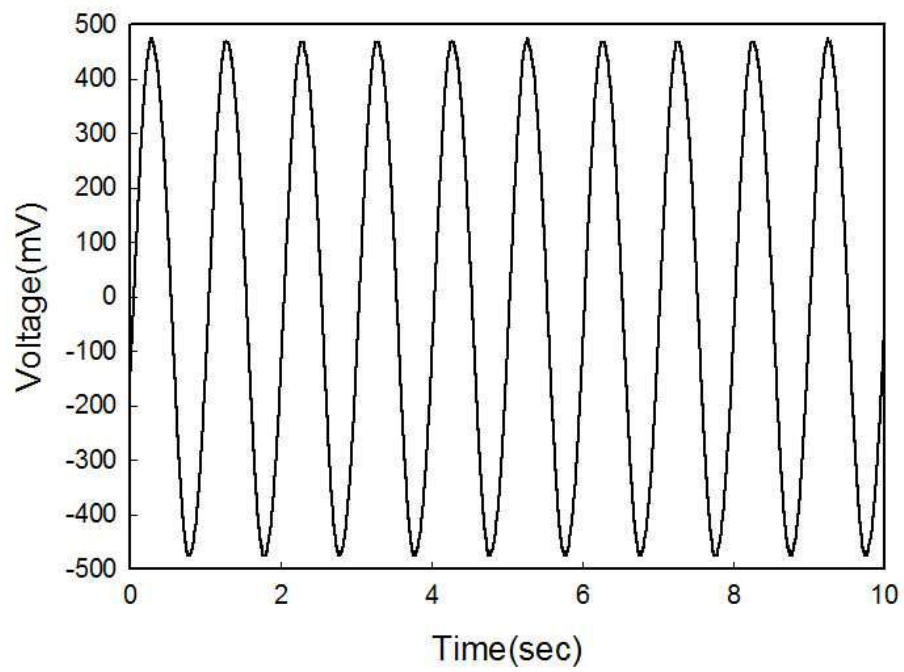
도면4



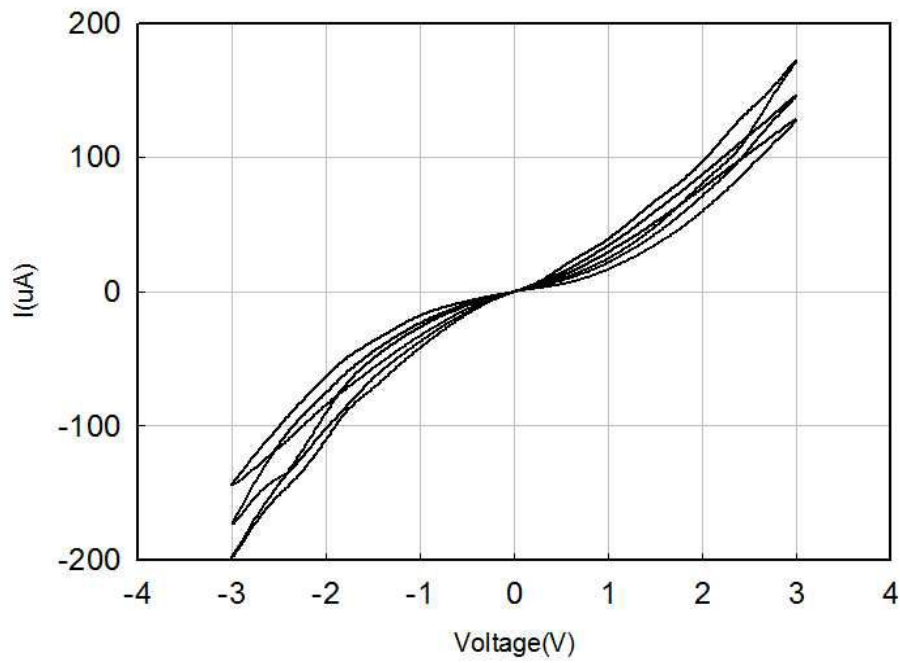
도면5



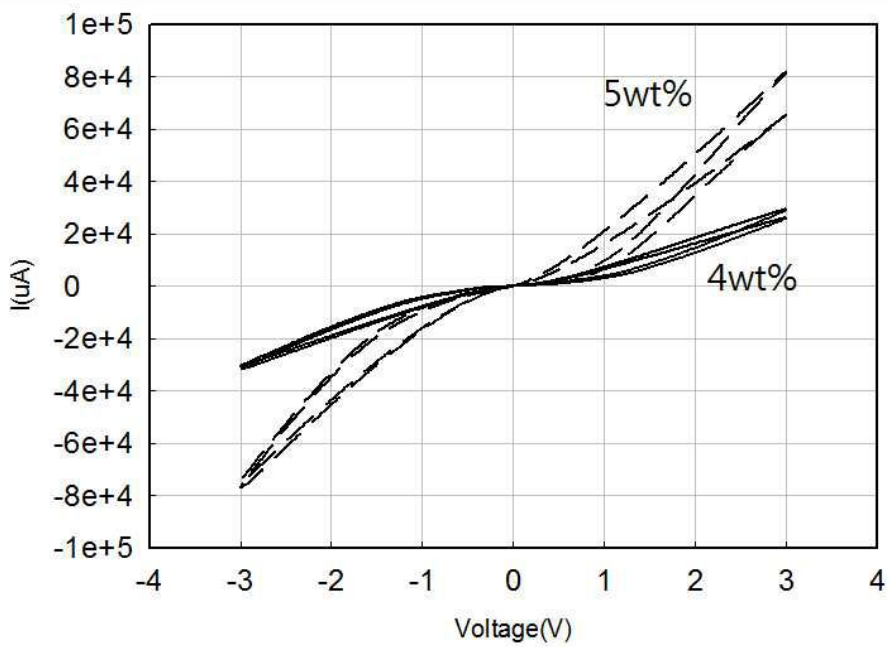
도면6



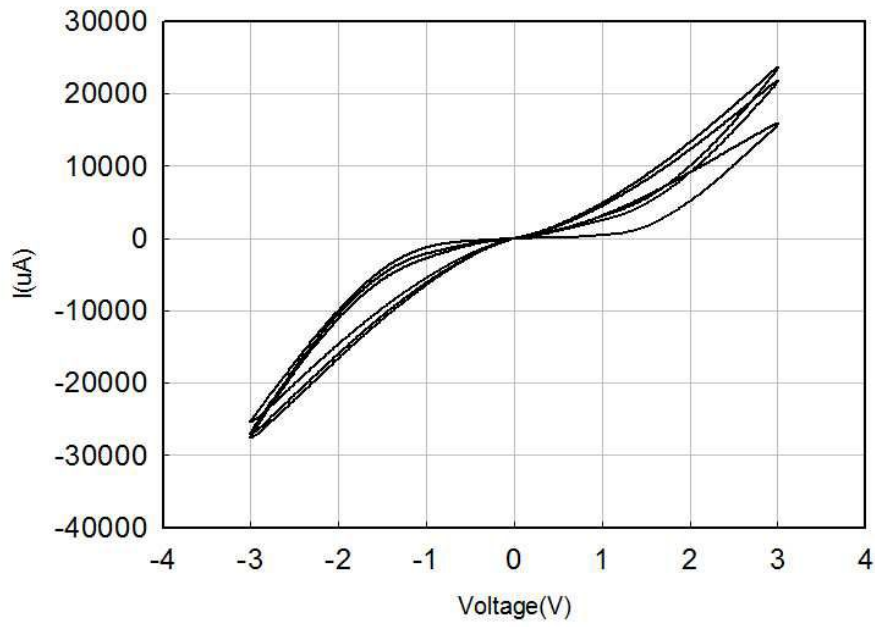
도면7



도면8



도면9



도면10

