creative commons
COMMONS DEED

저작자표시 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.
- 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:

저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 이용허락규약(Legal Code)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

Disclaimer

dCollection

공학석사 학위논문

Magnetic Nanofibers with Core (Magnetorheological fluid)/Sheath (Polyurethane) Structure Fabricated by Coaxial Electrospinning

동축 전기방사를 이용한 Core/Sheath 구조의 자성 나노섬유 제조 및 특성평가

2014 년 2 월

서울대학교 대학원

재료공학부

정 다 영

Magnetic Nanofibers with Core (Magnetorheological fluid)/Sheath(Polyurethane) Structure Fabricated by Coaxial Electrospinning

동축 전기방사를 이용한 Core/Sheath 구조의 자성 나노섬유 제조 및 특성평가

지도 교수 강태진

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함
2014 년 2월

서울대학교 대학원
재료공학부
정 다 영

정다영의 공학석사 학위논문을 인준함
2014 년 2월

위 원 장 유 웅 렬 (인)

부위원장 강 태 진 (인)

위 원 윤 재 륜 (인)

ABSTRACT

본 연구에서는 MWNTs/Fe_3O_4 nanocomposites을 제조하고 이를 미네랄 오일에 균일하게 분산시켜 높은 sedimentation stability를 보이는 자기유변유체 (Magnetorheological fluid, MRF)를 제조하였다. 또한 제조된 MRF를 core 물질로, 폴리우레탄을 sheath 물질로 동축 전기 방사를 수행하여 core/sheath 구조의 나노섬유를 제조하고 그 특성을 분석하였다.

MWNTs/Fe_3O_4 nanocomposites는 MWNTs를 Fe^{2+}, Fe^{3+}와 혼합하고 염기와의 반응을 거치는 coprecipitation 방법으로 제조되었다. TEM 분석을 통해 MWNTs 표면에 직경 4~8 nm의 마그네타이트 입자가 합성된 것을 관찰할 수 있었고, XRD 분석 및 FT-IR 분석을 통해 nanocomposites의 구조 및 MWNTs와 마그네타이트 간 화학적 결합을 확인할 수 있었다. 또한 MWNTs/Fe_3O_4 nanocomposites의 자기이력곡선을 통해 초상자성 성질을 확인할 수 있었다.

MWNTs/Fe_3O_4 nanocomposites를 미네랄 오일에 분산시켜 제조한 MRF는 자기장에 반응하여 높은 점도를 나타냄과 동시에 sedimentation stability가 뛰어난 성질을 보였다.

제조된 MRF와 PU의 혼합 용액을 core 물질로, PU 용액을 sheath 물질로 하여 제조된 나노섬유웹은 TEM 분석 및 SEM 분석을 통해 안정적인 core/sheath 구조를 확인할 수 있었다. 나노섬유웹의 기계적 물성 및 자기적 성질을 알아보기 위해 전자석을 이용하여 자기장의 세기를 조절하며 인장 시험을 수행하였다. 자기장이 가해짐에 따라 core/sheath 구조

나노섬유웹의 modulus 및 stress가 각각 114.3 %, 36.1 % 증가하였으며 이에 따라 연신율은 다소 감소하였다. 이를 통해 나노섬유로 제조된 후에도 Core 부분의 미네랄오일이 carrier fluid의 역할을 하여 MR 성질을 보이는 것을 확인할 수 있었다. 자기장이 없을 때에도 core/sheath 구조의 나노섬유웹은 core에 존재하는 MWNTs의 높은 load-carrying capacity로 인해 순수한 PU 나노섬유웹에 비교하여 175 % 이상 증가한 stress 값을 보였다.

높은 전도성의 MWNTs와 자성 마그네타이트의 복합체를 포함하는 나노섬유웹은 이들 물질의 전자파 흡수 성질뿐 아니라 무게가 가볍고 두께가 얇으며 강도가 높아 전자파 차폐 물질로 응용될 수 있다. 제조된 나노섬유웹의 두께 및 MWNTs/Fe_3O_4 nanocomposites의 함량에 따른 전자파 차폐 효과를 측정해 보았을 때, 두께와 MWNTs/Fe_3O_4 nanocomposites의 함량이 증가함에 따라 100 MHz 이하의 주파수 범위에서 70 % 이상의 전자파 차폐 효과를 보였다.

… … … … … … … … … … … … … … …

주요어 : Magneto-rheological fluid; Carbon nanotubes, Coaxial electrospinning, Electromagnetic interference shielding

학 번 : 2012-20630

CONTENTS

ABSTRACT i

CONTENTS iii

LIST OF FIGURES vi

LIST OF TABLES viii

1. Introduction 1

2. Literature Review 3

2.1. Magnetorheological fluid (MRF) 3

2.1.1. Magnetic nanoparticles 3

2.2.2. Magnetorheolocial fluid 4

2.1.3. Carbon nanotubes as magnetorheological material 6

2.2. Polyurethane 8

2.3. Electrospinning 9

2.4. Electromagnetic interference shielding effectiveness 11

2.4.1. Electromagnetic interference shielding 11

2.4.2. Electromagnetic interference shielding effectiveness ... 12

3. Experimental 13

3.1. Materials 13

3.2. Fabrication of MWNTs/Fe_3O_4 nanocomposites 13

3.2.1. Functionalization of MWNTs 13

3.2.2. Synthesis of MWNTs/Fe_3O_4 nanocomposites 14

3.3. Preparation of magnetorheological fluid 16

3.4. Preparation of electrospinning solution 16

3.4.1. Sheath Solution 16

3.4.2. Core Solution 16

3.5. Electrospinning condition 19

3.6. Characterization 21

3.6.1. Morphology 21

3.6.2. Chemical and structure analysis 21

3.6.3. Magnetic properties 21

3.6.4. Rheological properties 22

3.6.5. Sedimentation analysis 22

3.6.6. Mechanical properties 22

3.6.7. Measurement of the electromagnetic shielding effectiveness 23

4.1. Morphology of MWNTs/Fe_3O_4 nanocomposites 25

4.2.Chemical and structure analysis of MWNTs/Fe_3O_4

nanocomposites 26

4.2.1. X-ray diffraction patterns 26

4.2.2. FT-IR spectra..... 28

4.3. Magnetic properties of MWNTs/Fe_3O_4 nanocomposites 30

4.4. Magnetorheological properties of MRF 31

4.5. Sedimentation stability of MWNTs/Fe_3O_4 nanocomposites based MRF..... 34

4.6. Morphology of nanowebs..... 36

4.6.1. The effect of MRF ratios on morphology..... 36

4.6.2. The effect of particle concentrations on morphology . 40

4.7. Mechanical properties of nanowebs..... 42

4.7.1. The effect of particle concentrations 42

4.7.2. The effect of magnetic field strength 44

4.7.3. The effect of particle types 46

4.8. Electromagnetic shielding effectiveness of nanowebs ... 48

5. Conclusions..... **50**

6. References..... **52**

ENGLISH ABSTRACT..... **55**

LIST OF FIGURES

Figure 2.1 Hysteresis loops for magnetic materials

Figure 2.2 Scheme of magnetorheological fluid: (a) magnetic field off, (b) magnetic field on

Figure 2.3 Diagram of (a) single-walled carbon nanotubes (SWNT), and multiwalled carbon nanotubes (MWNT)

Figure 2.4 Polyurethane synthesis

Figure 2.5 A schematic diagram of electrospinning

Figure 2.6 Schematic representation of EMI shielding mechanism

Figure 3.1 Schematic illustration of MWNTs/Fe_3O_4 nanocomposites synthesis process

Figure 3.2 A schematic diagram of coaxial electrospinning

Figure 3.3 A schematic of UTM with solenoid

Figure 3.4 A basic equipment setup of EMSE test

Figure 3.5 Dimensions of (a) reference and (b)load specimens

Figure 4.1 HR-TEM images of MWNT/Fe_3O_4 nanocomposites

Figure 4.2 X-ray diffraction patterns of MWNTs/Fe_3O_4 and MWNTs-COOH

Figure 4.3 FT-IR spectra of MWNTs/Fe_3O_4 and MWNTs-COOH

Figure 4.4 M-H hysteresis of MWNTs/Fe_3O_4 nanocomposites

Figure 4.5 Shear rate-viscosity curves of (a) CF1 (b) CF5 (c) F5

Figure 4.6 An image of the sedimentation of the MRF

Figure 4.7 (a) FE-SEM image and (b) HR-TEM image of Core(100% MRF)/Sheath(PU) nanofibers

Figure 4.8 HR-TEM images of Core(MRF+PU)/Sheath(PU) nanofibers (a) 10wt%, (b) 20wt%, (c) 30wt%

Figure 4.9 FE-SEM and HR-TEM images of Core(MRF+PU) /Sheath(PU) nanofibers (a), (b) : PUCF1, (c), (d) :

PUCF5, (e), (f) : PUCF10

Figure 4.10 Stress-strain curves of nanowebs with different particle concentrations

Figure 4.11 Stress-strain curves of nanowebs with and without magnetic fields

Figure 4.12 Stress-strain curves of nanowebs with and without magnetic fields

Figure 4.13 Electromagnetic shielding effectiveness of samples with different particle concentration

Figure 4.14 Electromagnetic shielding effectiveness of samples with different thickness

LIST OF TABLES

Table 2.1 Properties of carbon nanotubes

Table 3.1. Preparation of electrospinning solution (Effect of MRF concentrations)

Table 3.2. Preparation of electrospinning solution (Effect of magnetic particle concentrations)

Table 3.3. Electrospinning condition

Table 4. 1 Mechanical properties of nanowebs with different particle concentrations

Table 4.2 Mechanical properties of nanowebs with and without magnetic fields

Table 4.3 Mechanical properties of nanowebs with different particle types

1. Introduction

전기방사(Electrospinning)은 수십나노에서 수십마이크로미터의 직경을 갖는 미세한 섬유를 제조하는 방법으로, 공정이 간단하고 다양한 고분자 용액을 사용하여 비표면적이 넓은 재료를 얻을 수 있기 때문에 전자, 광학소재, 바이오소재, 멤브레인, 센서, 의류 등의 다양한 분야에 응용이 되고 있다. 이러한 전기방사는 단순한 단일 구조의 나노섬유 외에도 동축전기방사법을 이용한 Core/sheath 구조의 나노섬유 제조를 통해 두 가지 이상의 재료를 안정적으로 섬유화 하는 데에도 유용하게 사용된다[1].

폴리우레탄(Polyurethane, PU)은 높은 강도와 유연성을 동시에 가지는 물질로, 가수분해 안정성 및 미생물에 대한 저항성이 뛰어나고 다루기 쉬워 전기방사에 자주 사용되는 고분자이다[2].

이와 같은 폴리우레탄을 동축전기방사 할 때, core 부분에 자기유변유체(magnetorheological fluid, MRF)를 첨가함으로써 자기장에 반응하여 기계적 성질이 향상되는 스마트 나노섬유를 제조할 수 있다. MRF는 자성입자가 계면활성제에 의해 carrier fluid에 분산되어 있는 형태로, 자기장이 없을 때에는 자성입자들이 무작위로 분산되어 Newtonian 거동을 보이다가, 자기장이 인가되면 입자들이 자기장 방향으로 정렬되면서 항복응력이 증가하는 Bingham 거동을 보이게 된다. 이러한 MRF의 자성입자를 탄소나노튜브, 그래핀 등과 결합하게 되면 MRF와 탄소나노재료의 장점을 동시에 발현할 수 있다. 특히 밀도가 낮은 탄소나노튜브와 자성입자를 화학적으로 결합한 후 carrier fluid에 분산시킨 MRF는 높은 sedimentation stability를 나타낸다[3-5].

한편, MRF 제조에 주로 사용하는 magnetite 입자는 높은 투자율을 가지는 자성 입자로서 전자파를 흡수하는 성질을 보인다. 이러한 자성입자에 전도성 물질인 탄소나노튜브를 결합함으로써 전자파 흡수 효과를 높일 수 있다. 최근 다양한 종류의 전자 제품의 사용으로 기기들 상호간 전자파가 전선을 통해 전달되거나 방사됨으로써 오작동을 발생시키는 문제가 증가하고 있는데, magnetite 입자와 탄소나노튜브의 복합체를 포함하는 나노섬유웹은 높은 전자파 흡수 효과와 더불어 뛰어난 물성과 가벼운 성질로 인해 전자파 차폐 재료로 응용될 수 있다[6, 7].

본 연구에서는 다중벽 탄소나노튜브의 표면에 magnetite를 화학적으로 결합시켜 MWNTs/Fe_3O_4 nanocomposites을 제조하고, 이를 기반으로 한 MRF를 제조하였다. 또한 동축전기방사법으로 core(MRF)/sheath(PU) 구조의 나노섬유웹을 제작하여 자기장에 반응하여 물성이 향상되는 동시에 전자파 차폐 효과를 보이는 지능형 나노재료를 구현하고자 하였다.

2. Literature Review

2.1. Magnetorheological fluid (MRF)

2.1.1. Magnetic nanoparticles

Nanoparticles(나노입자)는 직경이 1~100 nm 단위를 가진 입자로, 구성이 같은 물질이라도 bulk나 micron 상태에서 볼 수 없었던 양자점 특성이나 초상자성 특성과 같은 새로운 성질을 보인다. 이러한 나노입자는 높은 비표면적으로 미세한 결정립으로 인한 고효율성을 기반으로 전기전자, 정보통신, 환경/에너지, 바이오 분야 등 다양한 분야에서 연구가 진행되고 있다[1].

최근에는 다양한 성질을 갖는 나노입자 중 자성나노입자에 관한 연구가 각광을 받고 있다. 일반적인 자성 재료는 강자성체(ferromagnetic), 반자성체(diamagnetic), 상자성체(paramagnetic), 페리자성체(ferromagnetic), 반강자성체(antiferromagnetic의 5가지 성질 중 하나를 띠게 되는데 자성 입자가 아주 미세해지면 열진동 에너지에 의해 자화 방향이 서로 분산되는 열 요동(thermal flucturation) 현상이 일어나 기존의 이론이 성립하지 않게 된다. 이러한 열 요동으로 인해 나노 자성입자의 집합체에서는 개별 입자의 자화 방향이 서로 달라져 전체적으로 자화가 상쇄된다. 이로 인해 각각의 입자가 상자성체의 원자 자기모멘트와 같이 열진동을 하게 되므로 이런 상태를 초상자성(superparamagnetism)이라고 한다. 이와 같은 초상자성 나노 자성입자는 Figure 2.1과 같이 높은 자화율과 낮은 잔류자기 값을 특징으로 하며 촉매, 바이오재료, 데이터 저장체, 스마트 직물

등 다양한 분야에서 응용되고 있다[1, 8].

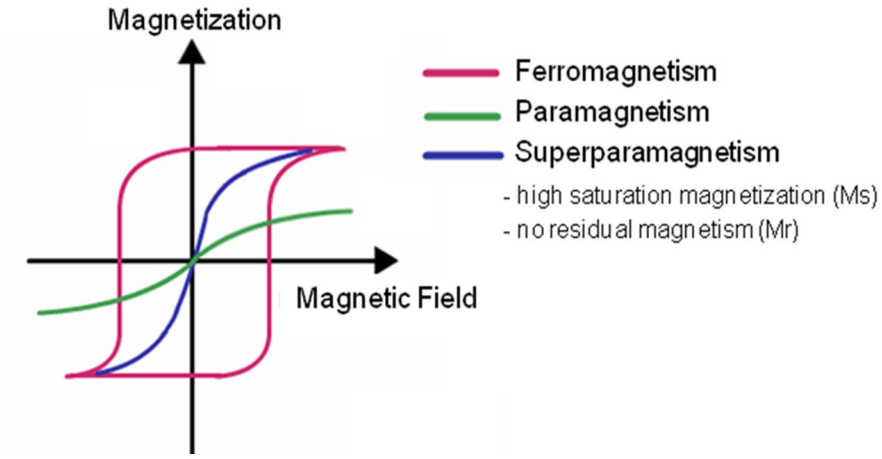

Figure 2.1 Hysteresis loops for magnetic materials

이러한 자성 나노입자를 실질적으로 응용할 때에는 자성 나노입자를 분말형태로 사용하지 않고 주로 유체에 분산시킨 상태로 사용하게 된다. 이 때 자성 나노입자들이 유체 내에서 잘 분산되어 있게 하기 위해 적절한 계면활성제를 사용하거나 자성 나노입자의 표면을 개질하는 방식을 사용하기도 한다. 유체 내에 안정적으로 입자가 분산되면, 원심력이나 자장을 가하여도 고상과 액상간의 분리가 일어나지 않으며 외관상 액체 자신이 자기를 가지고 있는 듯한 성질을 나타내게 된다. 이 때 자성입자는 단자구 상태이며 보통 초상자성을 나타낼 정도로 충분히 미세화되어 있다[9].

2.2.2. Magnetorheolocial fluid

Magnetorheological fluid (MRF)는 연자성을 띠는 입자가 비자성의 유체에 분산된 현탁액으로서 외부에서 인가되는 자기장에

빠르게 반응하여 유변학적 성질이 변화하는 smart material이다. MRF는 Figure 2.2과 같이 외부 자기장이 없을 때에는 자성 입자가 유체 내에서 무작위로 분산되어 Newtonian fluid와 같은 거동을 보이다가 자기장이 인가되면 분산되어 있던 입자들이 자기장 방향으로 사슬 구조를 이루면서 solid-like 거동을 보이게 된다. 이러한 구조의 변화는 외부 자기장에 의해 유도된 dipole-dipole interaction에 의해 milliseconds 이내에 일어나게 된다[3, 9, 10].

이러한 MR 유체는 다음 식과 같이 Bingham 모델로 설명할 수 있다. 여기서 τ는 전단응력, η는 소성점도, τ_y는 자기력 세기에 비례하는 동적 항복 응력, $\dot{\gamma}$는 전단속도를 나타낸다.

$$\tau = \tau_y + \eta\dot{\gamma}$$

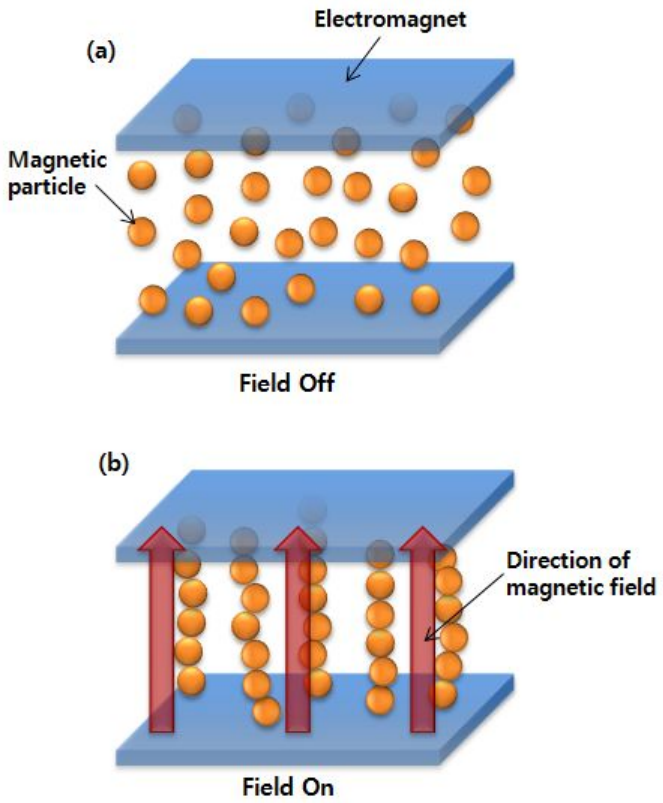

Figure 2.2 Scheme of magnetorheological fluid: (a) magnetic field off, (b) magnetic field on

이러한 MRF는 낮은 초기점도, 외부자기장 하에서의 높은 전단응력, 낮은 전력소모 등의 장점을 바탕으로 자동차, 항공, 광학, 로봇 등 넓은 응용범위를 갖고 있으며 최근에는 MRF를 섬유소재에 도입함으로써 외부 자기장에 반응하는 스마트 직물을 제조하는 방법에 대한 연구가 진행되고 있다[3].

2.1.3. Carbon nanotubes as magnetorheological material

Carbon nanotubes (CNT)는 1991년 Iijima에 의해 처음 발견된 이래로 뛰어난 전기적, 열적 안정성 및 기계적 특성으로 큰 주목을 받으며 다양한 분야에서 응용되고 있는 물질이다.

CNT는 탄소 6개로 이루어진 육각형 모양이 서로 연결되어 관의 형태를 이루고 있으며, 관의 지름이 수~수십 나노미터에 불과하여 탄소나노튜브라고 일컬어지고 있다. Table 2.1에서 확인할 수 있듯이, 탄소나노튜브의 기계적 강도는 철강보다 100배 이상 뛰어나며 전기 전도도는 구리에 비해 1000배 이상 높고 열전도율은 자연계에서 가장 뛰어난 다이아몬드와 비슷하다. 이러한 뛰어난 특성으로 인해 CNT는 나노복합재료, 바이오센서, 반도체, 디스플레이, 배터리, 트렌지스터 등 다양한 분야에 응용이 되고 있다[4, 11, 12].

최근에는 이러한 다양한 특성과 낮은 밀도를 가진 CNT를 MRF에 적용하여 CNT의 장점을 살리고 자성입자의 sedimentation stability를 높이기 위해 많은 연구가 이루어져왔다. 그러나 CNT는 그 자체로 어떠한 상자성도 띠지 않기 때문에 자기적 성질을 갖는 물질과의 혼성화를 통해서만 자화가 가능하다. 가장 간단한 방법으로는 산처리된 CNT 표면에 coprecipitation 방법을 통해

Fe_3O_4 입자를 합성하려 나노복합체를 제조하는 것이다. 이렇게 제조한 CNT/ Fe_3O_4 나노복합체를 유체에 분산시킴으로써 CNT를 적용한 다기능성 MRF를 제조할 수 있다[13-15].

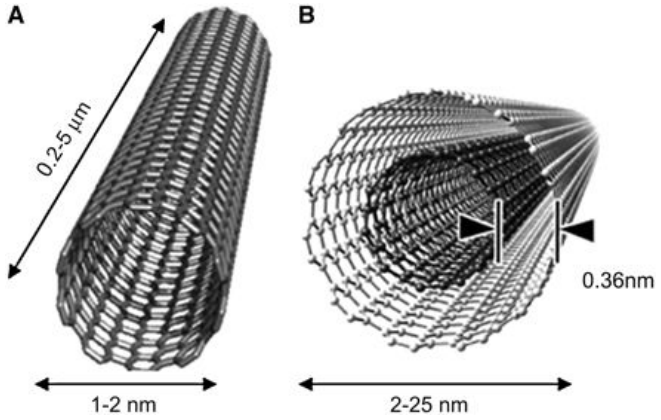

Figure 2.3 Diagram of (a) single-walled carbon nanotubes (SWNT), and multiwalled carbon nanotubes (MWNT)

Table 2.1 Properties of carbon nanotubes

	단일벽 탄소나노튜브 (SWNT)	다중벽 탄소나노튜브 (MWNT)	비고
지름 (nm)	1.2~3.0	5~100	머리카락 $100x10^3$
장력 (Gpa)	~45	<50~300	합금철 ~2 스테인리스강 ~1
밀도 (g/cc)	1.33~1.40	-	알루미늄 ~2.7
전기저항 (Ω · m)	$10x10^{-6}$	$5.1x10^{-8}$	구리 $1.7x10^{-8}$
전류밀도 (A/m^2)	~109	-	구리 106
열전도율 (W/m · K)	~6000	~3000	다이아몬드 2000~40000

2.2. Polyurethane

폴리우레탄(Polyurethane, PU)은 isocyanate group(−N=C=O)을 가진 분자와 hydroxyl group(−OH)을 가진 분자의 우레탄결합을 통해 만들어진 탄성중합체이다. 이 때 isocyanate group을 가진 분자로는 주로 Toluene Diisocyanate(TDI)가 사용되며 hydroxyl group을 가진 polyol 분자로는 polyether나 polyester를 사용하는데 이때 결합하는 분자의 종류에 따라 다양한 성질을 갖는 폴리우레탄을 제조할 수 있다. Polyol 분자로 polyether를 사용하면 폴리우레탄의 부드러운 성질이 강해지고, polyester 사용하면 딱딱한 플라스틱이 된다. 또한 hydroxyl group을 셋 이상 가진 분자를 사용하여 만들어진 폴리우레탄은 3차원적으로 결합하여 열에 대해 변형하지 않게 된다. [2, 16, 17]

이러한 폴리우레탄은 가수분해 안정성을 지니며 화학약품에 잘 견디는 특성을 가지고 있다. 또한 탄성회복률이 우수하고 마모 및 미생물에 대한 저항성이 뛰어나 전기방사 재료로 많이 사용되고 있다.

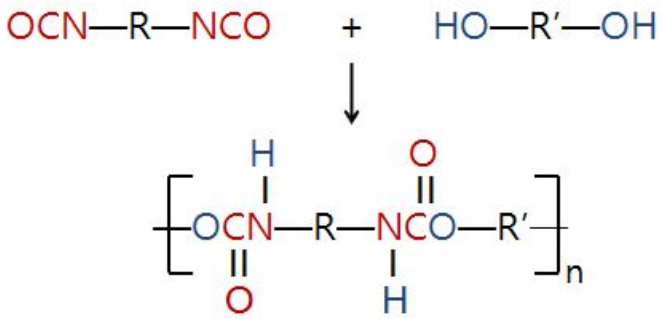

Figure 2.4 Polyurethane synthesis

2.3. Electrospinning

전기방사는 전기적으로 하전된 고분자 용액 및 용융물의 jet을 통해 연속상의 나노섬유를 제조할 수 있는 공정이다. 전기방사는 1934년 Anton과 Formhals가 정전기력을 이용하여 고분자 필라멘트를 제작하는 기술을 발표하면서 처음으로 아이디어가 제시되었으며, 1969년 Taylor의 전기장과 고분자 용액의 표면장력 간 균형에 관한 연구를 토대로 많은 연구가 진행되어 왔다[16].

전기방사기는 용액을 밀어내는 토출부, 전압을 걸어주는 고전압부, 나노섬유를 적층시키는 collector의 세 부분으로 구성되어 있다. Figure 2.5는 전기방사의 모식도를 나타내고 있다. 고분자를 용매에 완전히 녹인 후 일정한 속도로 시린지를 통해 밀어내게 되면 바늘 끝에 액적이 생기게 되며, 이 액적은 일정한 표면장력을 가지고 매달려 있게 된다. 이 때 고전압을 걸어주면 액적 중에 양전하 밀도가 높아지게 되며 전하반발이 생긴다. 이들 반발에 의해 jet이 생성되어 ground 상태인 collector 쪽으로 이동하게 되는데 collector에 가까워지면서 jet은 단계적으로 분리되어 최종적으로 나노 크기의 섬유들이 적층되어 부직포를 형성하게 된다[18, 19].

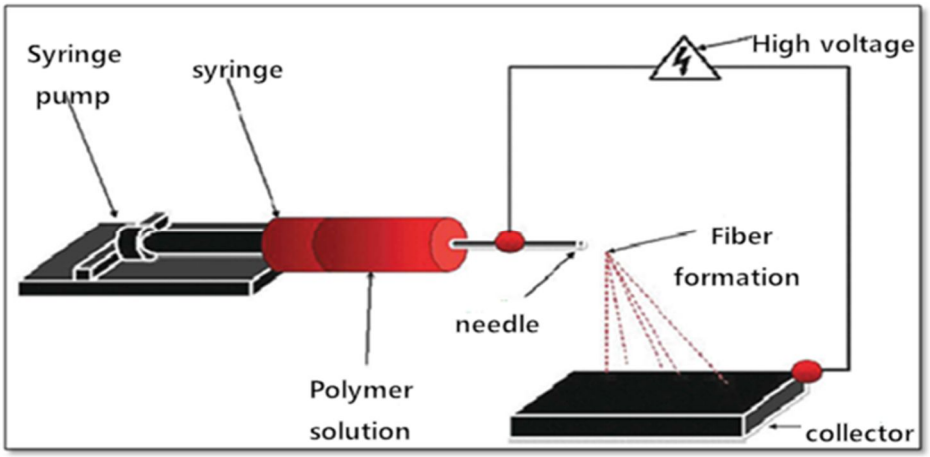

Figure 2.5 A schematic diagram of electrospinning

전기방사는 노즐의 구조에 따라 단순한 나노스케일의 섬유 뿐 아니라 이중구조(core/sheath) 및 중공구조(hollow)의 나노섬유 제조가 가능하다. 이중 노즐을 이용한 동축 전기방사(coaxial electrospinning) 공정은 두 가지 고분자 용액을 내부에 삽입된 노즐과 외부의 노즐을 통해 독립적으로 토출시키면서 전기방사를 수행하는 방법이다. 이러한 동축 전기 방사에 의해 제조된 core/sheath 구조의 나노섬유는 core와 sheath에 사용된 재료가 가지는 기능을 모두 발현하게 된다[2, 16].

전기방사 공정에서 영향을 미치는 여러 가지 변수가 존재한다. 먼저 고분자 용액의 점성, 유전상수, 표면 장력과 같은 용액 변수가 있고, tip에서의 전압, collector와 분출구 사이 거리 등의 공정변수, 온도, 습도, 챔버 내 공기의 흐름 등의 환경 변수가 있다.

이러한 전기방사 기술은 용매와의 혼합 및 용융이 가능한 모든 고분자 재료로 하여 높은 비표면적과 공극률을 갖는 섬유의 제조가 가능하다. 또한 경제적이고 간단한 공정으로 인해 필터, 분리센서, 의류소재, 방호소재, 에너지 저장소재, 의료용 소재, 디스플레이 소재, 복합소재에 이르는 다양한 영역에서 응용이 가능하다[2].

2.4. Electromagnetic interference shielding effectiveness

2.4.1. Electromagnetic interference shielding

최근 다양한 종류의 전자 제품의 사용으로 기기들 상호간 전자파가 전선을 통해 전달되거나 방사됨으로써 오작동을 발생시키는 문제가 증가하고 있다. 이러한 문제는 투자율이 좋은 재료로 자기장 발생원을 감싸거나, 자기장 피해를 받는 부분을 막아주는 방법을 통해 전자파가 차폐재 표면을 따라 다른 부분으로 흘러가도록 하여 해결한다. 이 때 차폐재의 구성 재료 및 두께, 전자기파의 주파수, 에너지 강도 등에 따라 전자파의 차폐 효율이 변할 수 있다.

전자파 차폐는 전자파의 성질에 따라 자기장 차폐, 전자파 차폐, 흡수 둥의 방법을 통해 이루어진다. 먼저 자기장 차폐는 투자율이 좋은 재료로 자기장 발생원이나 피해를 받는 기기를 감싸줌으로써 해결하는 방법이다. 전자파 차폐는 기기의 케이스를 도전성 소재로 감싸는 방법을 사용하는데 전자파를 반사시키거나 그라운드로 흐르게 함으로써 전자파를 차폐하게 된다. 마지막으로 전자파 흡수는 전자파가 흡수체에 입사될 때, 생성되는 반사파, 침투파, 통과파 중 침투된 전자파 에너지를 열 에너지로 변환시켜 전자파를 없애는 방법을 말한다. 전자파를 차폐만 한다면 유입된 전자파가 반사되어 돌아와 다시 영향을 받을 수 있는데 이 때 흡수체를 사용함으로써 이를 방지할 수 있다. 흡수체는 주로 유전체(저항체), 자성체 등의 재질로 구성되어 있으며 전자파 발생원 또는 피해를

받는 부분에 부착하는 방법으로 전자파를 차폐하게 된다[6, 7, 19].

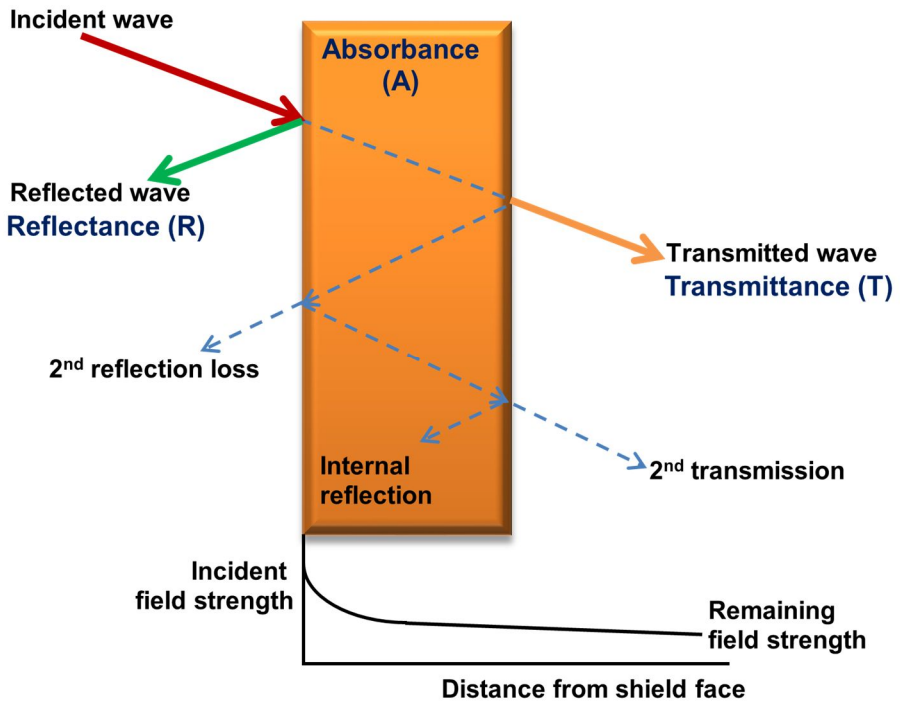

Figure 2.6 Schematic representation of EMI shielding mechanism

2.4.2. Electromagnetic interference shielding effectiveness

전자파 차폐 효과(Shielding effectiveness : SE)란 동일 입사 전력에 대해서 차폐 재료가 존재할 때와 존재하지 않을 때의 수신 전력비를 말하며, 다음 식과 같이 표현된다[20].

$$SE = 10\log\frac{P_2}{P_1}\ (dB)$$

P_1 : 차폐 재료가 존재할 때의 수신 전력

P_2 : 차폐 재료가 존재하지 않을 때의 수신 전력

3. Experimental

3.1. Materials

다중벽탄소나노튜브(MWNTs, 지름 10~15nm)는 한화나노텍에서 구입하였고 Iron(III) chloride는 Aldrich사, Iron(II) Sulfate Heptahydrate는 Kanto Chemical사, Sodium Hydroxide 용액은 대정화금에서 구입하였다.

Polyurethane(PU)는 Diaplex사에서 구매하여 별도의 정제 과정 없이 그대로 사용하였으며, Sulfuric acid, Nitric acid, N,N-dimethylformamide(DMF), tetrahydrofuran(THF), mineral oil은 삼전화학에서 구입하여 사용하였다.

3.2. Fabrication of MWNTs/Fe_3O_4 nanocomposites

3.2.1. Functionalization of MWNTs

다중벽 탄소나노튜브(MWNTs)를 코팅하기 위해 MWNTs 3 g과 Sulfuric acid 250 ml, Nitric acid 250 ml를 둥근 플라스크에 넣은 후 100 ℃에서 24시간 동안 reflux 시켜주었다. 이렇게 얻은 산처리된 MWNTs를 중성화시키기 위해 증류수에 초음파 분산시킨 후 진공 여과 과정(Cellulose ester membrane, 0.2 ㎛, 47mm) 과정을 거친다. 이와 같은 수세 과정을 5회 반복하여 최종적으로 -COOH 기능기가 도입된 MWNTs-COOH를 제조하였다.

3.2.2. Synthesis of MWNTs/Fe_3O_4 nanocomposites

MWNTs/Fe_3O_4 nanocomposites을 제조하기 위해 0.1 g의 MWNTs-COOH를 60 ml의 증류수에 초음파 분산시킨 후, 혼합액을 둥근 플라스크로 옮겨 60 ℃에서 30분 동안 교반하였다. 0.312g의 Iron(III) chloride, 0.16g의 Iron(II) Sulfate를 첨가하여 30분 동안 추가적인 교반 과정을 거치고 1M의 Sodium Hydroxide를 16 ml를 천천히 첨가한 후, 2시간 동안 교반시켜 주었다. 모든 과정은 질소 분위기 하에서 진행되었다. 혼합액의 중성화를 위해 증류수로 여과 과정을 거치고 50 ℃에서 24시간 동안 진공 건조하여 최종적으로 MWNTs/Fe_3O_4 nanocomposites을 제조하였다. 제조 과정의 모식도를 Figure 3.1에 나타내었다.

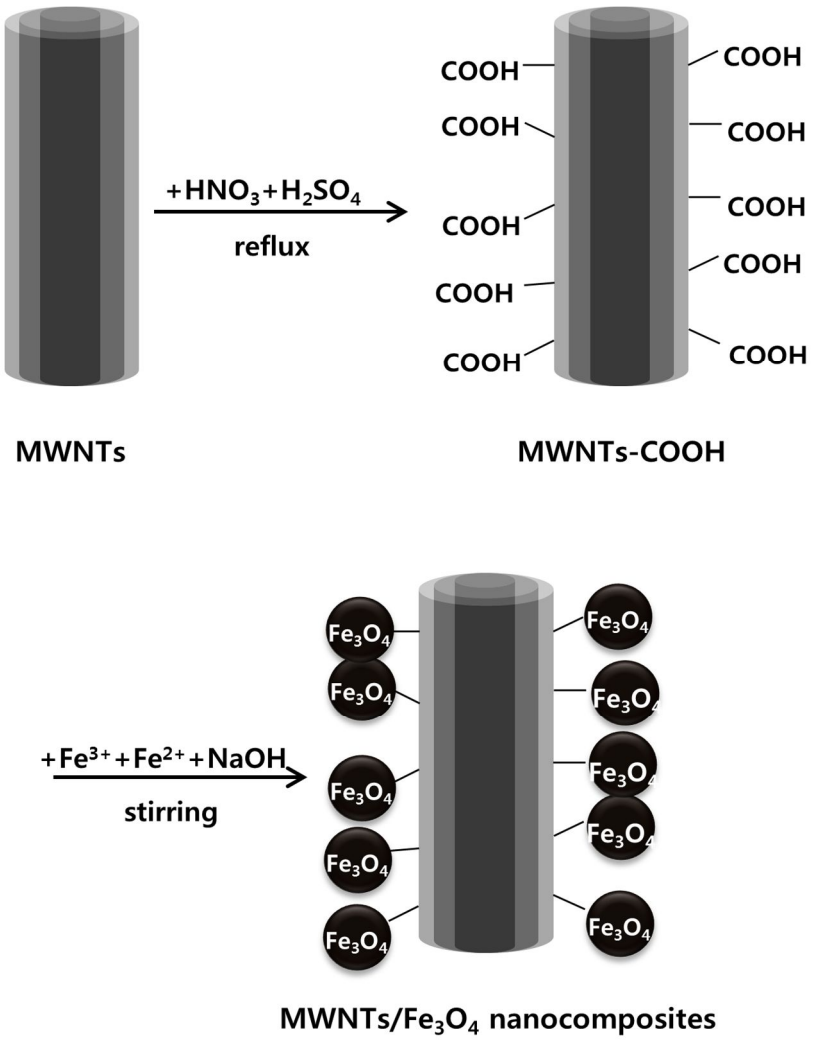

Figure 3.1 Schematic illustration of MWNTs/Fe_3O_4 nanocomposites synthesis process

3.3. Preparation of magnetorheological fluid

제조한 MWNTs/Fe_3O_4 nanocomposites과 Fe_3O_4 nanoparticles를 이용하여 magnetorheological fluid(MRF)를 제조하였다. 분산된 유체는 점도가 70 cS, 비중이 0.85인 mineral oil을 사용하였다.

MRF 내 입자의 종류 및 농도에 따른 효과를 알아보기 위해 MWNTs/Fe_3O_4 nanocomposites과 Fe_3O_4 nanoparticles의 농도를 각각 1 wt%, 5 wt%, 10 wt%로 하여 총 6가지 샘플을 준비하였다. 교반 처리 및 초음파 분산처리를 통해 유체 내의 입자들을 균일하게 분산하였다.

3.4. Preparation of electrospinning solution

3.4.1. Sheath Solution

DMF와 THF를 6:4로 혼합한 87 g의 용매에 PU 13g을 넣고 magnetic stirring 방법으로 12시간 교반하여 13 wt%의 PU 용액을 제조하였다.

3.4.2. Core Solution

먼저 MWNTs/Fe_3O_4 nanocomposites이 5 wt% 첨가된 MRF를 이용하여 MRF와 PU 용액의 비율을 달리한 4가지 core 용액을 제조하였다. 용액의 제조 조건은 Table 3.1에 나타내었다.

Table 3.1. Preparation of electrospinning solution (Effect of MRF concentrations)

	Core	Sheath
MRF 100	100% MRF(5 wt% MWNTs/Fe_3O_4)	13wt% PU solution (PU:DMF:THF = 13:35:52)
MRF 30	MRF(5 wt% MWNTs/Fe_3O_4) : PU = 3 : 7	
MRF 20	MRF(5 wt% MWNTs/Fe_3O_4) : PU = 2 : 8	
MRF 10	MRF(5 wt% MWNTs/Fe_3O_4) : PU = 1 : 9	

Table 3.1의 네 가지 Core 용액 중 가장 안정적으로 방사가 이루어진 조건은 MRF를 20wt% 첨가한 용액이다. 따라서 MWNTs/Fe_3O_4 nanocomposites과 Fe_3O_4 nanoparticles의 농도를 각각 1 wt%, 5 wt%, 10 wt%로 하여 제조된 6가지 MRF와 13 wt%의 PU 용액을 2:8의 비율로 혼합하고, mechanical stirring의 방법으로 2시간 교반하여 Core 용액을 제조하였다.

Table 3.2. Preparation of electrospinning solution (Effect of magnetic particle concentrations)

	Core (MRF : PU = 2 : 8)	Sheath
PUCF1	1 wt% MWNTs/Fe_3O_4 MRF + PU solution	13wt% PU solution (PU:DMF:THF = 13:35:52)
PUCF5	5 wt% MWNTs/Fe_3O_4 MRF + PU solution	
PUCF10	10 wt% MWNTs/Fe_3O_4 MRF + PU solution	
PUF1	1 wt% Fe_3O_4 MRF + PU solution	
PUF5	5 wt% Fe_3O_4 MRF + PU solution	
PUF10	10 wt% Fe_3O_4 MRF + PU solution	
PU	13wt% PU solution 단일방사	

3.5. Electrospinning condition

모든 용액에서 Collector와 tip 사이 거리를 15 cm로 설정하였고, Core의 flow rate은 0.4 ml/h, Sheath의 flow rate은 0.8 ml/h로 하였다. 용액에 따라 적정 전압에 다소 차이가 있었으나, 대체적으로 9.0~11.1 kV의 전압에서 방사가 이루어졌다. Coaxial Electrospinning 방법의 모식도는 Figure 3.2과 같다.

Table 3.3. Electrospinning condition

<table>
<tr><th></th><th>Voltage
(kV)</th><th>Flow rate
(ml/h)</th><th>Collection distance
(cm)</th></tr>
<tr><td>MRF100</td><td>9.6~10.5</td><td>Core : 0.2
Sheath : 1.0</td><td rowspan="14">15</td></tr>
<tr><td>MRF30</td><td>9.2~9.5</td><td rowspan="10">Core : 0.4
Sheath : 0.8</td></tr>
<tr><td>MRF20</td><td>9.3~9.8</td></tr>
<tr><td>MRF10</td><td>8.5~9.0</td></tr>
<tr><td>PUCF1</td><td>9.0 ~ 9.3</td></tr>
<tr><td>PUCF5</td><td>9.3 ~ 9.8</td></tr>
<tr><td>PUCF10</td><td>10.0 ~ 11.1</td></tr>
<tr><td>PUF1</td><td>9.0 ~ 9.5</td></tr>
<tr><td>PUF5</td><td>9.3 ~ 10.0</td></tr>
<tr><td>PUF10</td><td>9.3 ~ 10.3</td></tr>
<tr><td>PU</td><td>8.5~9.0</td><td>1.2</td></tr>
</table>

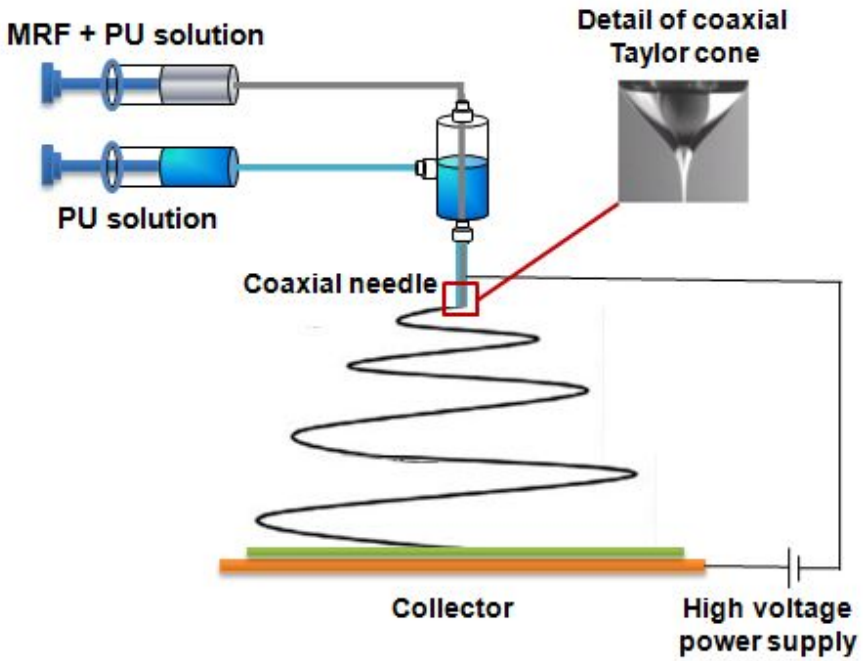

Figure 3.2 A schematic diagram of coaxial electrospinning

3.6. Characterization

3.6.1. Morphology

MWNTs 표면에 Fe_3O_4 나노입자가 결합된 모습과 나노섬유의 core/sheath 구조를 확인하기 위해 High Resolution Transmission Electron Microscopy(HR-TEM, JEOL JEM-3010, Japan)를 통해 TEM image를 관찰하였다. 그리고 nanowebs 내 oil이 새어 나오지 않고 안정적인 방사가 이루어졌는지 확인하기 위해 Field Emission Scanning Electron Microscope(FE-SEM, JEOL, JSM-6300F, Japan)을 이용하여 나노웹의 morphology를 관찰하였다.

3.6.2. Chemical and structure analysis

합성된 MWNTs/Fe_3O_4 nanocomposites의 구조를 확인하기 위해 High resolution X-ray Diffractometer(HR-XRD, Bruker D8, Germany)를 사용하였고, MWNTs와 Fe_3O_4 간 화학적 결합을 확인하기 위해 Fourier Transform Infrared Spectra(FT-IR, Nicolet 6700, USA)를 사용하였다.

3.6.3. Magnetic properties

MWNTs/Fe_3O_4 nanocomposites의 자기적 특성을 분석하기 위해 Superconducting Quantum Interference Device (SQUID, MPMS)를 이용하여 자기이력 곡선을 구했다. 분석은 상온에서 이루어졌으며 인가된 자기장의 범위는 -10000 Oe부터 10000

Oe이다.

3.6.4. Rheological properties

MRF의 자기장하에서 유변학적 거동을 관찰하기 위해 Parallel-plate strain-controlled Rheometer(MCR 301, Anton Paar Companies, Germany)를 사용하였다. 정상유동(Steady shear flow)하에서 shear rate에 따른 shear stress를 측정하였으며, shear rate의 범위는 0.1~1000 s^{-1}로 설정하였다. MRF 샘플과 parallel plate 사이 거리는 0.3mm로 하였으며, 전자기유도 방식으로 자기장을 발생시키는 electromagnet kit을 사용하여 shear flow 방향에 수직으로 자기장을 인가해 주었다.

3.6.5. Sedimentation analysis

MRF 내 자성 입자의 종류에 따른 분산 안정성 차이를 알아보기 위해 MWNTs/Fe_3O_4 nanocomposites과 Fe_3O_4 nanoparticles의 농도를 각각 5 wt%로 한 MRF의 sedimentation rate을 측정하였다.

3.6.6. Mechanical properties

나노웹의 기계적 성질을 알아보기 위해 Universal Testing Machine(UTM, Instron-5543)을 사용하였다.

자기장의 인가 여부에 따른 기계적 특성의 변화를 알아보기 위해 Figure 3.3과 같이 샘플을 고정시키는 두 Grip 사이에 솔레노이드를 설치하여 인장 방향과 평행한 방향으로 자기장을

인가하였다. 이 때 철로 된 grip의 자기장에 의한 영향을 최소화하고 솔레노이드 사용 시 불편을 줄이기 위해 종이와 에폭시를 이용해 샘플의 길이를 연장시켰다.

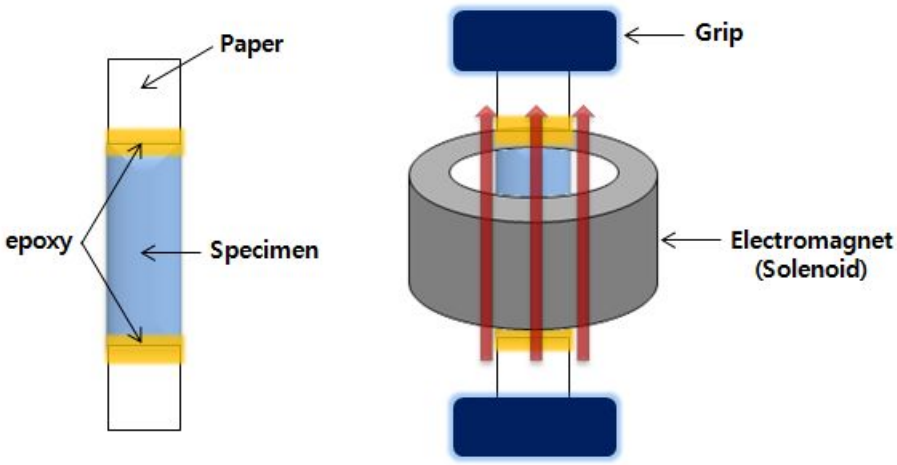

Figure 3.3 A schematic of UTM with solenoid

3.6.7. Measurement of the electromagnetic shielding effectiveness

나노웹의 전자파 차폐 효과를 측정하기 위해 Shielding effectiveness test fixture (EM-2107A, Electro-Metrics, USA)를 사용하였다. 측정 장치의 기본적인 구성은 Figure 3.4와 같다. 시료지지대(specimen holder)는 원형 동축선의 구조로서, 양 끝 사이의 임피던스는 측정 주파수 대역 내에서 50±0.5 Ω을 유지한다. 신호 발생기(signal generator)는 시료 지지대와 임피던스 정합을 위해 50 Ω의 출력 임피던스 특성을 가지고 있어야 한다. 수신기(Receiver) 또한 50 Ω의 입력 임피던스를

가지고 신호 발생기에서 발생하는 주파수 범위의 신호를 수신할 수 있어야 하며 감쇠기(attenuator)는 임피던스 정합을 위해 신호 발생기 및 수신기로부터 시료 지지대를 격리시키는 기기로, 일반적으로 50 Ω의 임피던스를 갖는 10 dB 감쇠기가 사용된다.

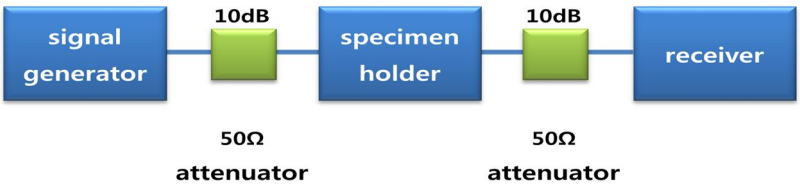

Figure 3.4 A basic equipment setup of EMSE test

전자파 차폐 효과를 알아보기 위해서는 PU, PUCF1, PUCF5, PUCF10의 네 가지 나노섬유웹을 준비하였다. 시험 시료는 Figure 3.5와 같이 기준 시료와 부하 시료로 구성되는데, 이 두 종류의 시료의 두께와 전기적 특성은 동일해야 하기 때문에 네 가지 샘플에 대해 각각 동일한 시료로 부하시료와 기준시료를 제조하여 측정하였다. 샘플들은 시험 전에 25 °C, 상대 습도 50 %의 조건에서 48시간 방치한 후 측정을 하였다. 측정 주파수 범위는 30 MHz ~ 1 GHz로 하였다.

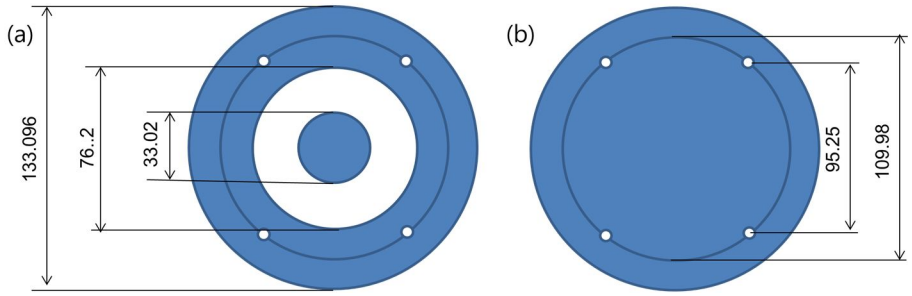

Figure 3.5 Dimensions of (a) reference and (b)load specimens

4. Results and Discussion

4.1. Morphology of MWNTs/Fe_3O_4 nanocomposites

MWNTs/Fe_3O_4 nanocomposites의 HR-TEM image를 Figure 4.1에 나타내었다. TEM image에서 볼 수 있듯, 직경이 20~30 nm인 MWNTs의 벽면을 따라 직경 4~8 nm의 구형 마그네타이트 입자가 합성된 것을 확인하였다. magnetite 입자의 평균 직경은 약 5.2 nm로 나타났다.

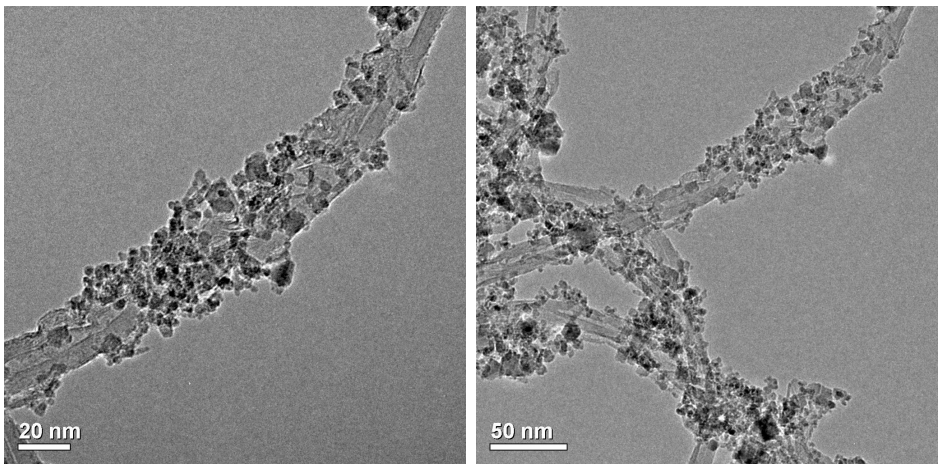

Figure 4.1 HR-TEM images of MWNT/Fe_3O_4 nanocomposites

4.2.Chemical and structure analysis of MWNTs/Fe_3O_4 nanocomposites

4.2.1. X-ray diffraction patterns

MWNTs의 표면에 합성된 magnetite의 결정구조를 알아보기 위해 X-ray diffraction pattern을 분석하였다. Figure 4.2은 산처리 과정을 거친 MWNTs-COOH와 MWNTs/Fe_3O_4 nanocomposites의 XRD 패턴을 나타내고 있다.

먼저 MWNTs-COOH에서 나타나는 26.4° 의 피크는 MWNTs의 0.34nm inter-planar spacing에 의한 것으로 (0 0 2) 결정면에서 회절이 일어난 것을 확인 할 수 있었다. 이는 MWNTs/Fe_3O_4 nanocomposites의 패턴에서도 나타나고 있는데 이를 통해 Fe_3O_4의 chemical precipitation 과정을 거친 후에도 MWNTs의 구조가 그대로 유지되고 있음을 확인할 수 있었다.

다음으로 MWNTs/Fe_3O_4 nanocomposites의 패턴에서 나타나는 30.0° , 35.4° , 43.1° , 54.1° , 62.6° 의 피크는 각각 magnetite의 (2 2 0), (3 1 1), (4 0 0), (4 2 2), (4 4 0) 결정면에 대응되는 것으로, MWNTs의 표면에 역스피넬 구조의 magnetite가 잘 합성되었음을 확인할 수 있었다. Broad한 magnetite 특성피크는 합성된 magnetite 입자의 결정 크기가 매우 작은 것을 나타낸다.

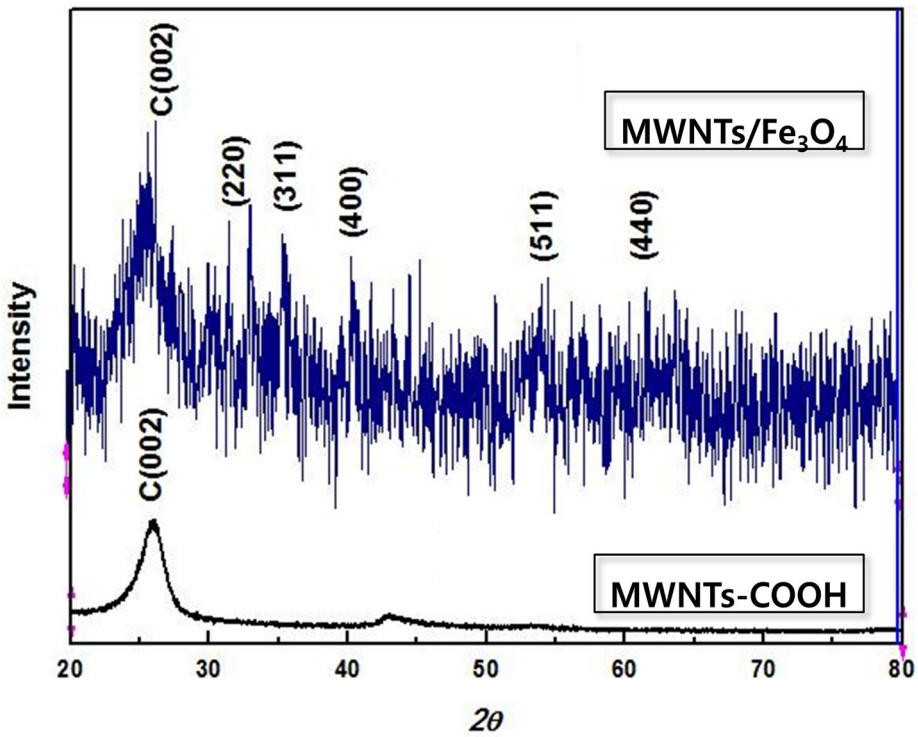

Figure 4.2 X-ray diffraction patterns of MWNTs-Fe_3O_4 and MWNTs-COOH

4.2.2. FT-IR spectra

제조한 MWNTs/Fe_3O_4 nanocomposites의 화학적 결합구조를 알아보기 위해 FT-IR을 측정하였다. Figure 4.3은 MWNTs-COOH와 MWNTs/Fe_3O_4 nanocomposites의 IR spectrum을 나타내고 있다.

먼저 1580 cm^{-1}에서 공통적으로 피크가 나타나는 것을 확인할 수 있는데, 이는 MWNTs 내 graphene layer를 이루는 carbon-carbon 사이 stretching vibration에 의한 것이다. 한편 CNT의 기하학적 구조에 따라 1600 cm^{-1} 부근의 IR active mode가 미세한 차이를 나타낼 수 있는데, 1600 cm-1에서 여러 밴드들이 겹쳐져 나타나는 broad한 피크는 다양한 직경의 layer들로 구성되는 MWNTs의 구조를 보여주고 있다.

MWNTs/Fe_3O_4 nanocomposites의 스펙트럼에서 특징적으로 나타나는 585 cm^{-1}의 피크는 magnetite의 Fe-O-Fe의 interaction으로 인한 stretching vibration을 나타내는 것으로 MWNTs 표면에 magnetite가 잘 합성된 것을 확인할 수 있다.

다음으로 MWNTs-COOH의 1718 cm^{-1}에서 나타나는 피크는 C=O 결합의 stretching vibration에 의한 것인데, MWNTs/Fe_3O_4 nanocomposites의 spectrum에서 이 부분이 뚜렷하게 감소한 것을 보아 개질된 MWNTs의 carboxyl기에서 화학적 결합을 통해 magnetite가 제조된 것을 확인할 수 있다.

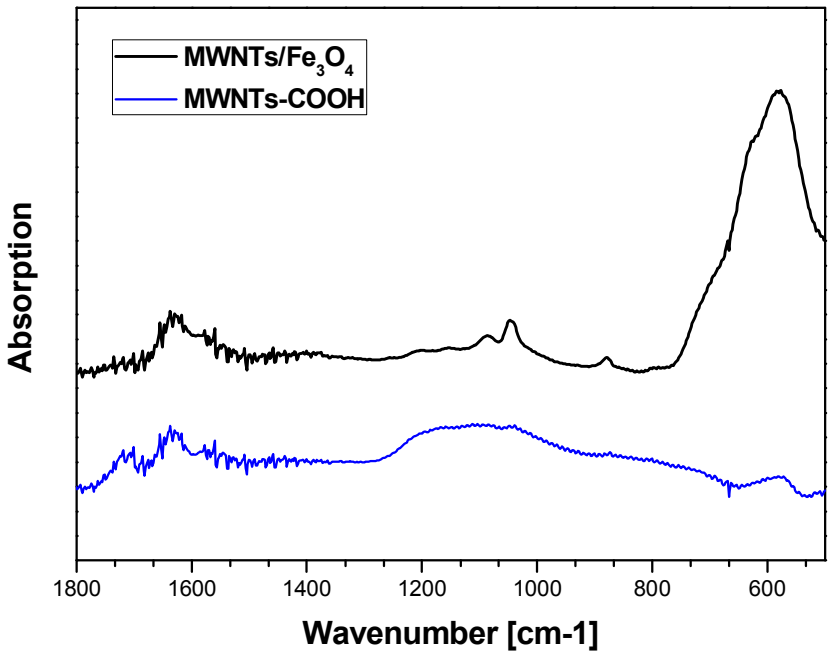

Figure 4.3 FT-IR spectra of MWNTs/Fe_3O_4 and MWNTs-COOH

4.3. Magnetic properties of MWNTs/Fe_3O_4 nanocomposites

Figure 4.4는 MWNTs/Fe_3O_4 nanocomposites의 자기이력곡선을 보여주고 있다. 자기이력곡선을 통해 구한 MWNTs/Fe_3O_4 nanocomposites의 포화자화(Ms)는 9.1 emu/g, 보자력(Hc)은 17.5 Oe이다. 자기장을 제거했을 때의 잔류자기(Mr)는 0.32 emu/g의 0에 가까운 값을 나타내었고, 이를 통해 MWNTs/Fe_3O_4 nanocomposites가 초상자성 성질을 가짐을 확인할 수 있다.

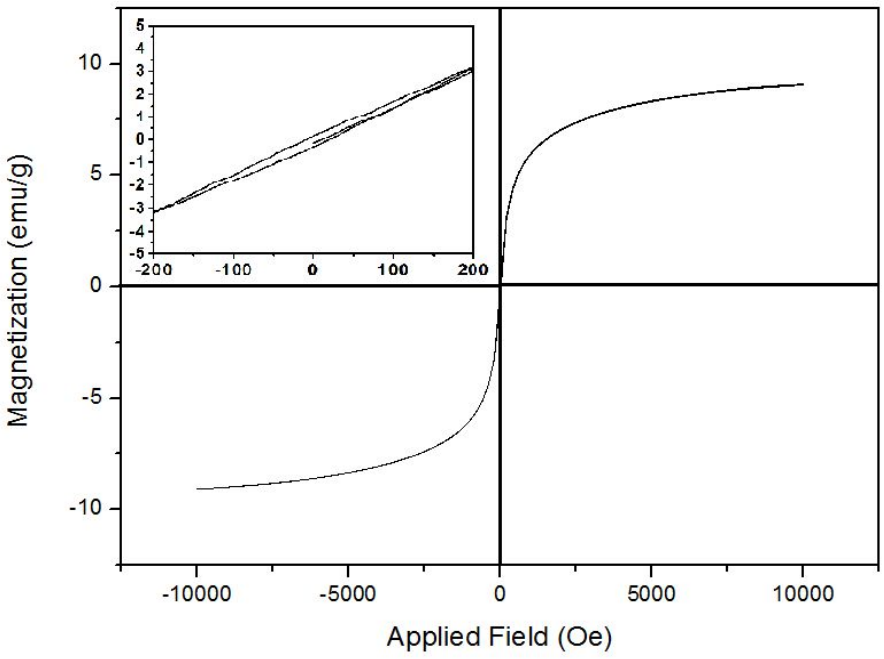

Figure 4.4 M-H hysteresis of MWNTs/Fe_3O_4 nanocomposites

4.4. Magnetorheological properties of MRF

Figure 4.5는 세 가지 MRF에 대해 shear rate을 0 s^{-1}부터 1000 s^{-1}까지, 자기장은 0 mT, 220 mT, 440 mT, 660 mT, 880 mT로 변화시켜가며 점도를 측정한 결과이다. (a)는 1 wt%의 MWNTs/Fe_3O_4 nanocomposites을 분산시킨 MRF, (b)는 5 wt%의 MWNTs/Fe_3O_4 nanocomposites을 분산시킨 MRF, (c)는 5 wt%의 Fe_3O_4 나노입자를 분산시킨 MRF이다.

먼저 모든 샘플에서 자기장의 세기가 증가함에 따라 점도가 증가하는 것을 볼 수 있는데, 이를 통해 용액 내의 자성입자들이 자기장의 방향에 따라 체인을 형성하면서 물성이 변하는 MR성질을 보이는 것을 확인할 수 있다. 또한 자기장이 인가되었을 때 모든 샘플에서 shear rate가 증가함에 따라 점도가 감소하는 shear thinning 현상을 보이는데, 이는 MRF의 대표적인 거동으로써, 자기장이 가해졌을 때 형성되었던 체인이 외력에 의해 깨지면서 발생하는 현상이다. 특히 자기장의 세기가 강할 때에는 자성입자 간 체인이 더욱 강하게 형성되었다가 깨지기 때문에 점도가 급감하는 현상을 보인다.

(a)와 (b) 그래프는 MRF 내 복합체의 농도를 각각 1wt%, 5wt%로 달리한 것으로써, (b)의 경우 더 많은 양의 자성입자를 함유하고 있기 때문에 자기장 하에서 더욱 뚜렷한 점도의 증가를 보인다. 하지만 높은 입자 농도로 인해 일부 aggregation이 형성되고 이에 따라 다소 불안정한 거동을 보이는 것을 확인할 수 있다.

마지막으로 Fe_3O_4 자성입자만을 사용한 MRF와 MWNTs/Fe_3O_4 nanocomposites을 첨가한 MRF의 유변학적 성질을 비교하기 위해

(b)와 (c)의 그래프를 비교했을 때, 660 mT 이하의 자기장 세기에서는 점도 및 자기장에 반응하는 정도에 거의 차이가 없는 것을 확인할 수 있다. 이를 통해 MWNTs/Fe_3O_4 nanocomposites을 사용해 MRF를 제조함으로써 기존 magnetite를 이용한 MRF에 비해 유변학적 성질의 감소 없이, sedimentation stability를 증가시키고 나노섬유웹의 물성 또한 크게 증가시킬 수 있을 것이라 예상할 수 있다.

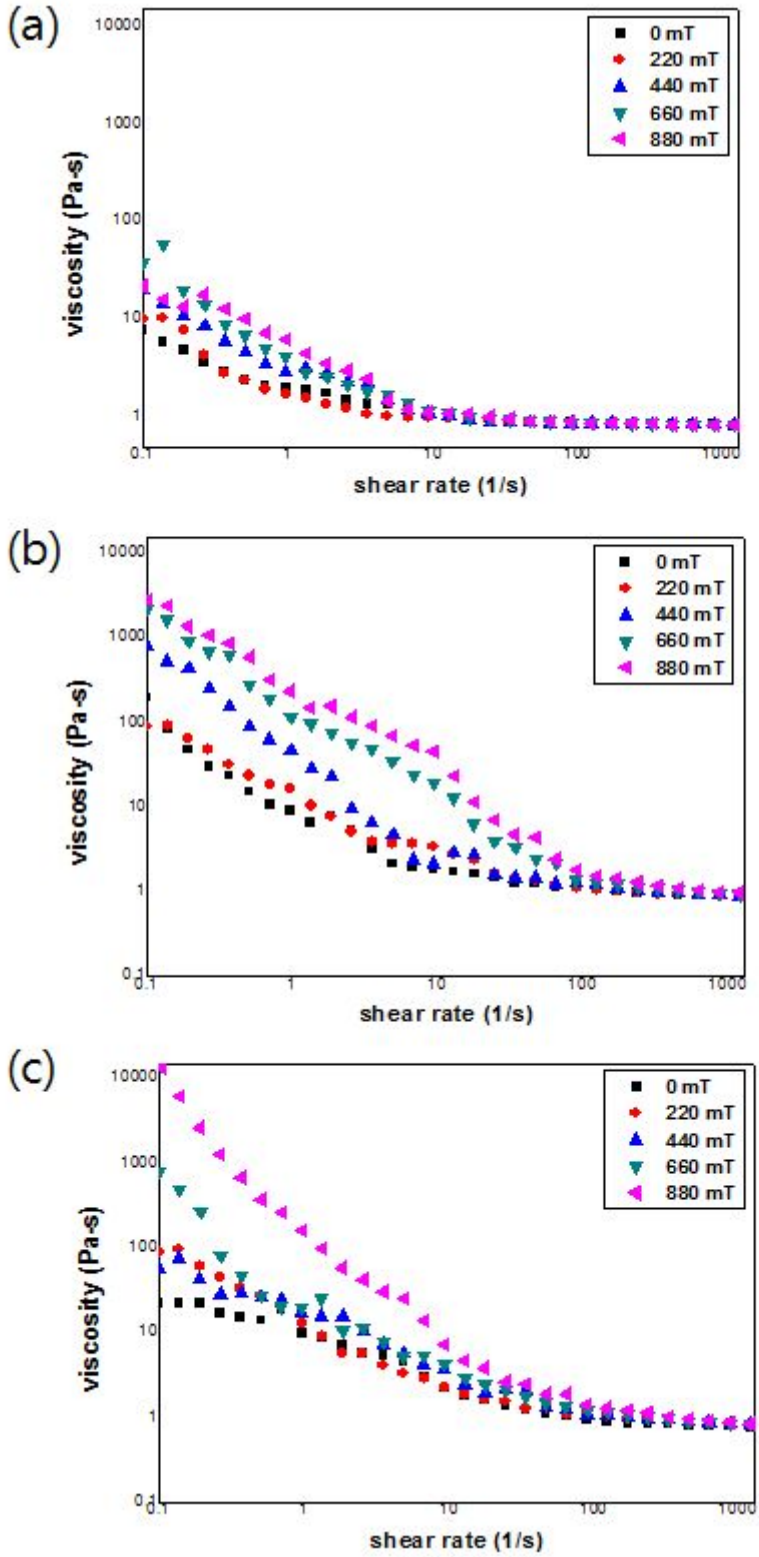

Figure 4.5 Shear rate-viscosity curves of (a) CF1 (b) CF5 (c) F5

4.5. Sedimentation stability of MWNTs/Fe_3O_4 nanocomposites based MRF

MRF 내 자성입자로 magnetite가 아닌 MWNTs/Fe_3O_4 nanocomposites를 도입한 가장 큰 이유는 MRF 및 나노섬유 제조에 중요한 요소인 분산안정성을 높이기 위해서이다. Fluid 내 sedimentation velocity는 식 (1)과 같이 표현된다.

$$V_0 = \frac{2(\rho_s - \rho_f)ga^2}{9\eta} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (1)$$

V_0 = sedimentation velocity
ρ_s = particle density
ρ_f = fluid density
a = particle radius
η = viscosity of the fluid

이 식을 통해 밀도가 5 g/cm^3인 magnetite에 비해 밀도가 1.8 g/cm^3의 MWNTs/Fe_3O_4 nanocomposites를 oil에 분산시켰을 때 분산안정성이 매우 높아질 것이라 예상할 수 있다.

또한 높은 length-diameter 비를 갖는 튜브형태의 MWNTs/Fe_3O_4 nanocomposites의 구조적 특징 또한 분산안정성에 영향을 줄 수 있다. 특히 입자의 농도가 높을 때, MWNTs/Fe_3O_4 nanocomposites은 carrier fluid 내에서 응집이 일어나는 대신 3차원적인 네트워크를 형성하여 sedimentation이 어렵게 한다.

실제로 magnetite와 MWNTs/Fe_3O_4 nanocomposites 기반의 MRF를 바이알에 담아 sedimentation 속도를 관찰해 보았을 때 그림 4.6과 같이 MWNTs/Fe_3O_4 nanocomposites을 기반으로

제조한 MRF의 분산안정성이 뛰어난 것을 확인할 수 있었다.

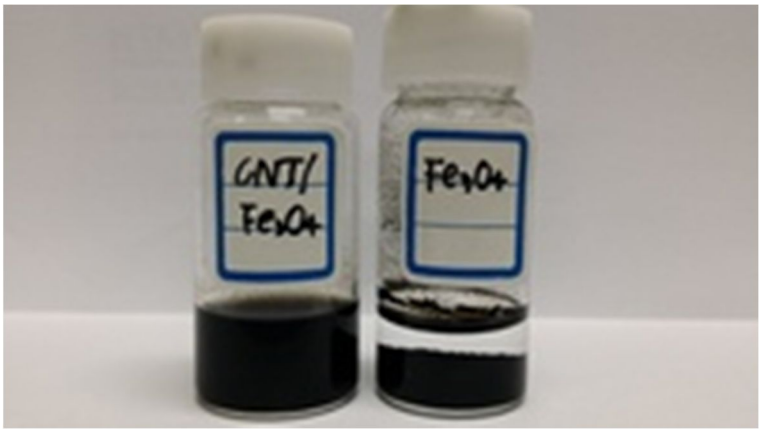

Figure 4.6 An image of the sedimentation of the MRF

4.6. Morphology of nanowebs

4.6.1. The effect of MRF ratios on morphology

먼저 core에 100% MRF를 사용하여 방사한 나노섬유웹의 SEM image와 TEM image를 통해 morphology를 관찰하였다. Figure 4.7(a)의 SEM image를 보면 섬유의 두께가 일정하지 않고 곳곳에 bead가 형성된 것을 확인할 수 있다. 또한 방사된 섬유간 경계가 불분명하고 서로 달라붙어 전체적으로 불안정한 웹의 형태를 보이고 있다.

그 원인을 찾기 위해 Figure 4.7(b)의 TEM image를 관찰해 보았을 때, 나노섬유가 core/sheath 구조를 유지하지 못하고 core 부분에 위치한 MRF의 오일이 sheath 부분으로 새어 나온 것을 확인할 수 있다. 이와 같이 새어 나온 MRF의 오일성분이 PU 용액의 DMF, THF 혼합용매와 섞이면서 용매의 증발을 방해하고 그 결과 불안정한 섬유의 구조를 보이고 있다. 또한 Figure 4.7 (b)에 표시한 부분과 같이 oil이 sheath 밖으로까지 새어나가면서 web 형성 시 Figure 4.7 (a)와 같이 서로 엉겨 붙은 형태를 보이게 된다.

이와 같이 Core에 100% MRF를 사용했을 때 oil이 새어 나오는 문제를 해결하기 위해 core 부분의 MRF에 PU용액을 혼합하여 안정적인 나노섬유웹을 얻고자 하였다.

Figure 4.8은 core 내 MRF의 비율을 각각 10 wt%, 20 wt%, 30 wt%로 하여 제조한 나노섬유의 TEM image이다. 먼저 core 내 MRF를 10 wt%의 비율로 제조한 Figure 4.8(a)의 나노섬유를 보면 core 내 PU의 양이 너무 많아 방사 시 core 부분의 PU가

sheath부분의 PU와 혼합되고 core-sheath의 PU 간 경계가 일부 사라진 것을 확인할 수 있다. 반면 Figure 4.8(b)를 보면 MRF의 비율을 20 wt%로 하였을 때 core 내 PU와 oil의 양이 sheath의 PU용액과 균형을 이루어 가장 안정적인 core/sheath 구조를 보이는 것을 확인할 수 있다. 한편 Figure 4.8(c)의 경우, core에 100 wt% MRF를 사용했을 때와 마찬가지로 core 내 oil이 sheath 부분의 용매와 섞이면서 core/sheath 간 경계가 불분명한 구조를 보이고 있다. 이를 통해 MRF를 core에 충진하여 core/sheath 구조의 나노섬유웹을 제조할 경우, core의 MRF의 양을 20 wt%로 하는 것이 가장 적합한 것을 확인할 수 있었다.

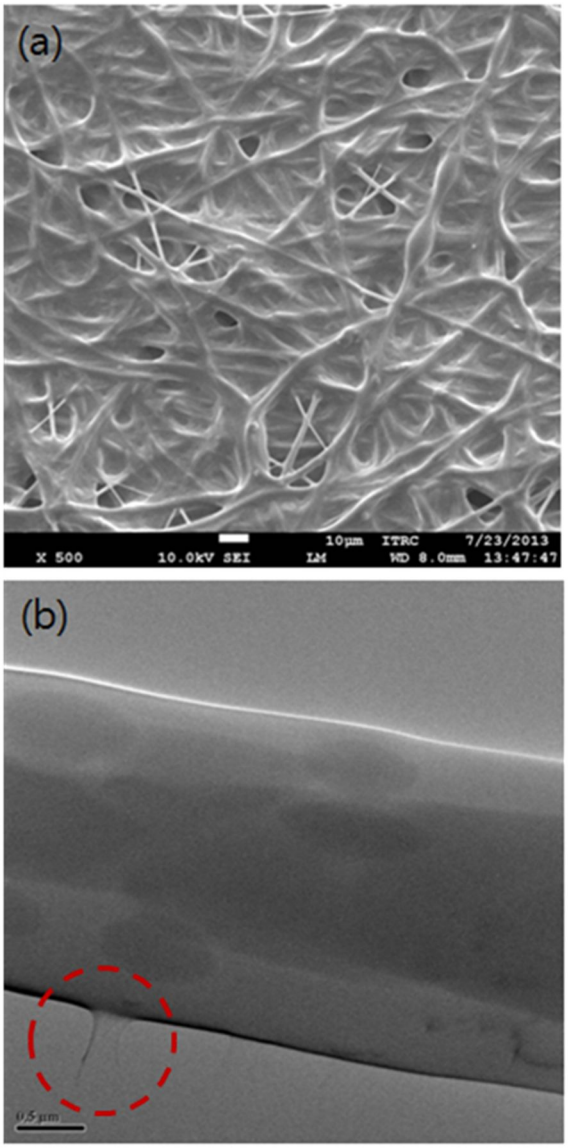

Figure 4.7 (a) FE-SEM image and (b) HR-TEM image of **Core(100% MRF)/Sheath(PU)** nanofibers

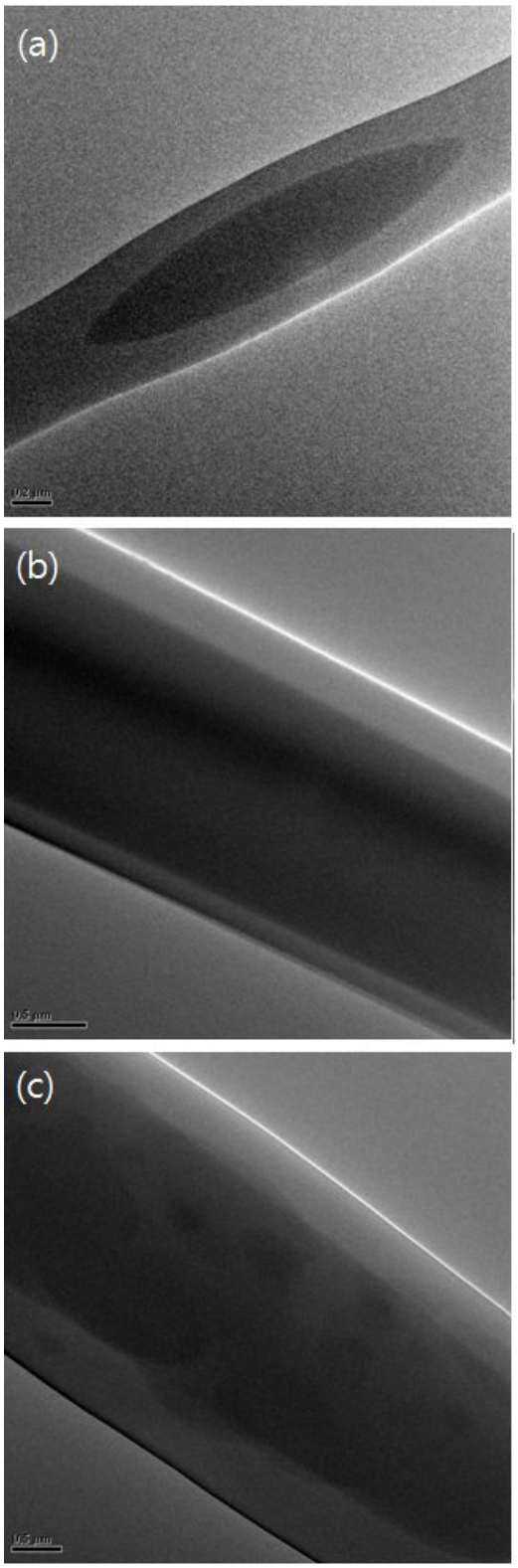

Figure 4.8 HR-TEM images of Core(MRF+PU)/Sheath(PU) nanofibers (a) 10wt%, (b) 20wt%, (c) 30wt%

4.6.2. The effect of particle concentrations on morphology

Core의 MRF 내 입자의 농도에 따른 morphology의 변화를 관찰하기 위해 MRF 내 MWNTs/Fe_3O_4 nanocomposites의 농도를 각각 1 wt%, 5 wt%, 10 wt%로 하여 총 3가지 나노섬유웹을 제조하였다. 이 때 core의 MRF와 PU 용액의 비율은 가장 안정적인 나노섬유를 얻었던 2:8의 비율로 하였다.

Figure 4.9는 MRF 내 MWNTs/Fe_3O_4 nanocomposites의 농도를 1 wt%, 5 wt%, 10 wt%로 하여 제조한 나노섬유웹의 SEM, TEM image이다.

먼저 SEM image를 보면 세 가지 나노섬유웹 모두 bead가 없고, 800 nm에서 1.5 ㎛ 사이의 비교적 균일한 두께를 갖는 안정적인 웹을 형성하고 있다.

TEM image를 통해서도 안정적인 core/sheath 구조를 확인할 수 있다. 이는 MRF 내 MWNTs/Fe_3O_4 nanocomposites의 높은 분산 안정성으로 인해 MWNTs/Fe_3O_4 nanocomposites의 농도가 10 wt%까지 증가하더라도 응집으로 인한 방해가 일어나지 않고 안정적인 전기방사가 이루어 졌기 때문이다.

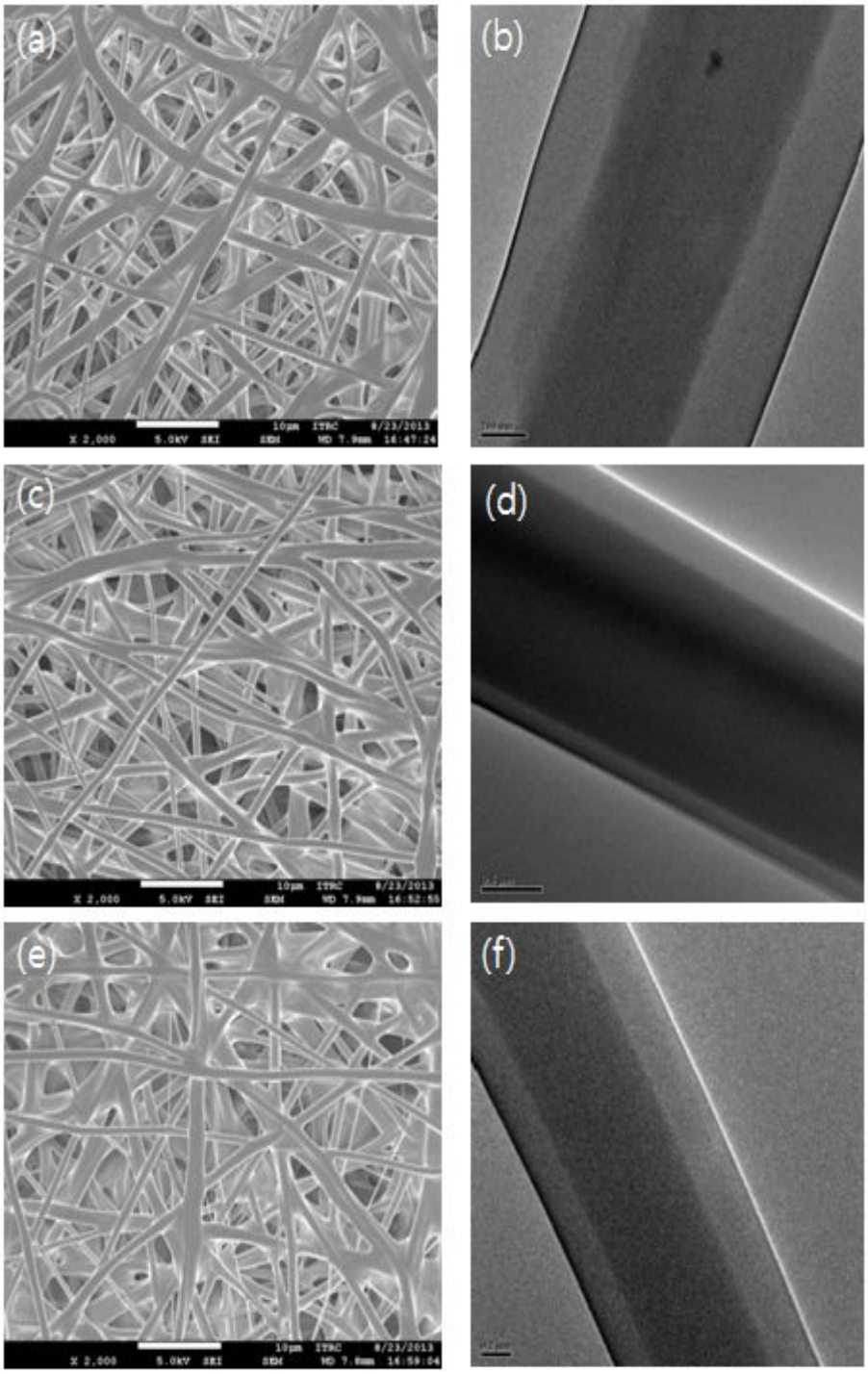

Figure 4.9 FE-SEM and HR-TEM images of Core(MRF+ PU)/Sheath(PU) nanofibers (a), (b) : PUCF1, (c), (d) : PUCF5, (e), (f) : PUCF10

4.7. Mechanical properties of nanowebs

4.7.1. The effect of particle concentrations

Figure 4.10은 MWNTs/Fe_3O_4 nanocomposites의 양을 달리하여 제조한 나노섬유웹의 strain에 따른 stress 변화를 나타낸 그래프이다.

먼저 MRF를 첨가한 나노섬유웹의 경우 PU 나노섬유웹에 비해 연신율은 다소 감소하였으나 stress 값이 175.6 %에서 228.4 %까지 증가한 것을 확인할 수 있었다.

Table 4.1의 인장시험 결과를 통해 MWNTs/Fe_3O_4 nanocomposites의 양에 따른 물리적 성질들을 비교해 보았을 때, 5 wt% 까지는 MWNTs/Fe_3O_4 nanocomposites의 양이 증가함에 따라 Stress 와 modulus가 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 자기장을 인가하지 않았음에도 불구하고 자성 입자 농도에 따라 물성이 증가하는 현상은 core 용액으로 MRF와 PU 혼합액을 사용했기 때문이다. MRF와 PU용액이 혼합될 때 PU matrix에 분산된 일부 자성 입자들이 나노섬유웹의 인장시험 시 load transfer 역할을 수행하게 되면서 stress의 증가를 보이게 된다. 그러나 MWNTs/Fe_3O_4 nanocomposites의 양이 10 wt%까지 증가하면 일부 입자들의 aggregation이 일어나 기계적 성질의 향상에 기여를 하지 못하게 된다. 나노섬유웹의 파단 시 연신율을 비교해 보았을 때, 입자의 농도가 증가함에 따라 연신율이 다소 감소하는 것을 보였다.

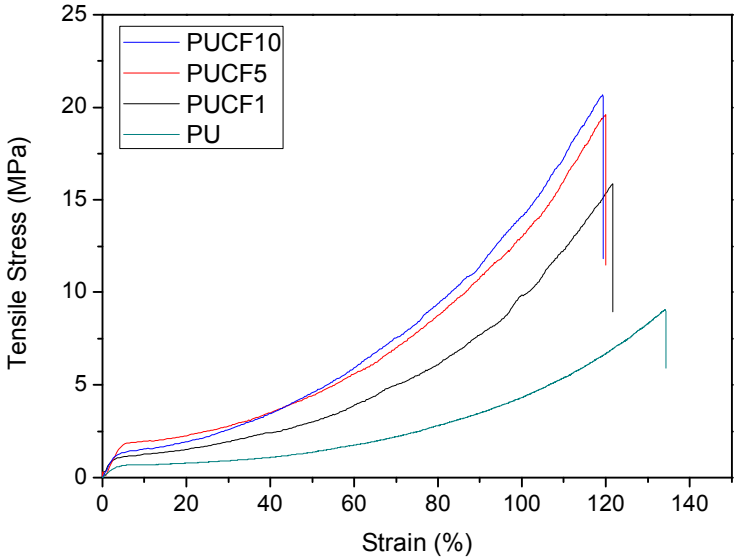

Figure 4.10 Stress-strain curves of nanowebs with different particle concentrations

Table 4. 1 Mechanical properties of nanowebs with different particle concentrations

	Modulus (Automatic Young's) (MPa)	Stress at Maximum Load (MPa)	Elongation at Break (%)
PU	12.6684	9.0413	198.992
PUCF1	23.2236	15.8754	181.364
PUCF5	31.0559	20.0607	179.254
PUCF10	29.8842	20.6484	176.471

4.7.2. The effect of magnetic field strength

Figure 4.11은 MWNTs/Fe_3O_4 nanocomposites이 10 wt% 첨가된 나노섬유웹의 자기장 세기 따른 strain-stress curve이다. 자기장이 가해짐에 따라 나노섬유웹의 Stress가 크게 증가하는 것을 확인할 수 있었다. Table 4.2의 결과를 보면, 자기장을 인가하기 전 stress값인 20.6484 MPa과 비교하여 50 mT에서는 22.6267 MPa, 100 mT에서는 28.1127 MPa로, 각각 9.6 %, 36.1%의 증가율을 나타내고 있다. Young's modulus 값 또한 각각 107.1 %, 114.3 %의 큰 증가율을 보이고 있다. 이는 자기장이 가해졌을 때 자성입자들이 체인을 형성하며 기계적 물성이 증가하는 MR의 성질을 보여주는 결과이다. 이를 통해 나노섬유의 Core에 함유된 MRF의 Oil이 웹이 형성된 후에도 자성입자들이 움직일 수 있는 Carrier 역할을 하고 있음을 확인할 수 있다.

파단 시 연신율을 비교해 보면, 자기장의 세기가 증가함에 따라 연신율이 다소 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이는 높은 stress 값이 보여주는 바와 같이, 자기장 하에서 자성입자들이 더욱 강하게 체인을 형성하면서 solid-like한 성질이 강해지고 그로 인해 나노섬유웹이 stiff해 지는 것으로 예상할 수 있다.

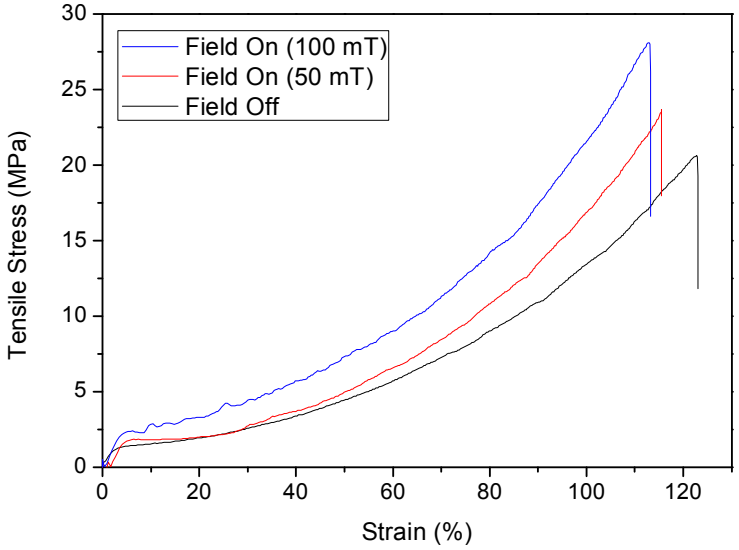

Figure 4.11 Stress-strain curves of nanowebs with and without magnetic fields

Table 4.2 Mechanical properties of nanowebs with and without magnetic fields

	Modulus (Automatic Young's) (MPa)	Stress at Maximum Load (MPa)	Elongation at Break (%)
0 mT	31.0559	20.0607	179.254
50 mT	64.3244	22.6267	172.215
100 mT	66.5586	28.1127	167.976

4.7.3. The effect of particle types

Figure 4.12는 MWNTs/Fe_3O_4 nanocomposites을 첨가한 MRF를 사용한 경우와 magnetite만을 첨가한 기존의 MRF를 사용한 경우의 물성을 비교하기 위해, 자기장 인가 여부에 따른 Strain-Stress 를 측정한 결과이다. 앞의 결과와 마찬가지로 자기장 인가시 두 샘플 모두 Stress가 크게 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 MWNTs가 첨가되지 않은 경우 자기장이 없을 때의 Stress 값이 PU 나노섬유웹 수준으로 현저히 낮아 자기장이 인가된 후에도 MWNTs/Fe_3O_4 nanocomposites이 첨가된 나노섬유웹의 Stress 값에 미치지 못하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 MWNTs/Fe_3O_4 nanocomposites이 나노섬유웹에 첨가되었을 때 MWNTs 자체의 뛰어난 물성으로 인해, 기존의 MRF를 첨가했을 때와는 차별되는 기계적 성질을 가짐을 보여주는 결과이다. 또한 장시간 전기방사를 통해 나노섬유웹을 제조할 때 MWNTs/Fe_3O_4 nanocomposites이 포함된 MRF를 사용한 경우, 높은 sedimentation stability로 인해 입자가 균일하게 분포되어 있는 나노섬유의 제조가 가능하고 이로 인해 기계적 물성이 크게 향상될 수 있다.

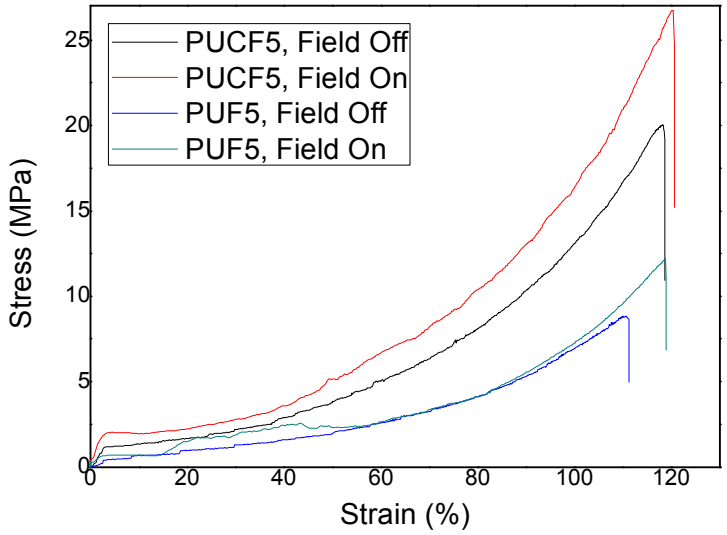

Figure 4.12 Stress-strain curves of nanowebs with and without magnetic fields

Table 4.3 Mechanical properties of nanowebs with different particle types

	Modulus (Automatic Young's) (MPa)	Stress at Maximum Load (MPa)	Elongation at Break (%)
PUCF5, off	31.0559	18.0607	177.736
PUCF5, on	73.6845	26.7509	180.312
PUF5, off	7.1086	8.7928	163.200
PUF5, on	10.8053	12.1925	182.535

4.8. Electromagnetic shielding effectiveness of nanowebs

Figure 4.13은 MWNTs/Fe_3O_4 nanocomposites이 0 wt%, 1 wt%, 5 wt%, 10 wt% 첨가된 나노섬유웹의 전자파 차폐 효과를 확인해 본 결과이다. 초고주파수에 대해서는 큰 차폐 효과를 보이지 못했지만 모든 샘플에 대해서 60 MHz 이하의 주파수 대에서 50 %이상의 차폐 효과를 보였다. 특히 나노섬유웹에 첨가된 MWNTs/Fe_3O_4 nanocomposites의 농도가 높아짐에 따라 차폐효과가 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

Figure 4.14는 각각의 나노섬유웹 두께를 0.08 mm, 0.16 mm, 0.24 mm 로 변화시켜가며 최대 전자파 차폐 효율을 나타낸 그래프로, 이를 통해 차폐 효과에 차폐재료의 두께가 매우 큰 영향을 미친다는 것을 확인할 수 있었다. 특히 PUCF10 샘플의 두께를 0.24 mm로 하여 차폐 효율을 측정했을 때 70% 이상의 높은 차폐 효율을 보였으며, 이는 PU 샘플에 비해 약 13 % 증가한 값이다.

이와 같은 결과는 도전성 MWNTs와 자성 Fe_3O_4의 고주파 손실 특성에 따른 전자기파 흡수에 의해 나타나는 결과이다. 전자기장이 가해졌을 때, MWNTs와 Fe_3O_4 내부에 무질서하게 분포되어 있던 dipole들의 정렬이 일어나게 되는데, 고주파의 전자기장이 가해지면서 dipole들의 정렬이 전자기장의 변화를 미처 따라잡지 못하고, 그에 따라 외부 전자기장과 물질 내부에 유도되는 분극 사이에 시간 지연이 발생하고, 이러한 이력 현상에 의해 전자파 에너지 일부가 열에너지로 흡수되어 차폐 효과가 나타난다.

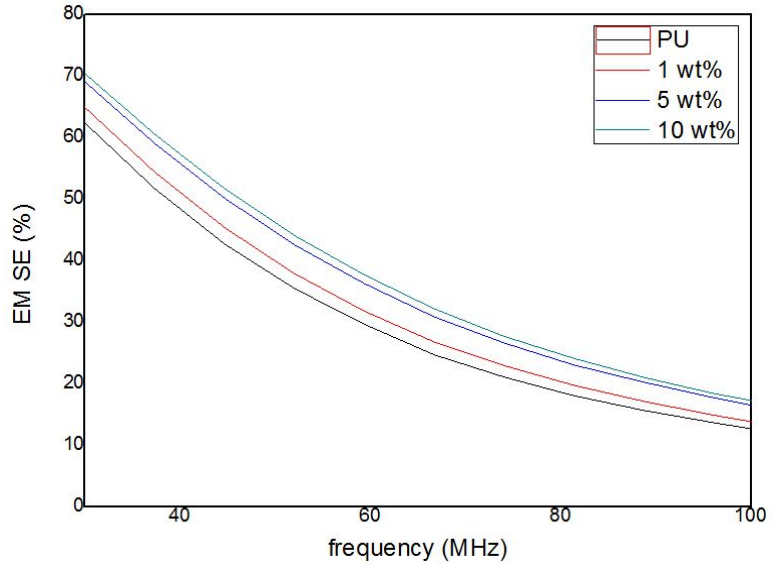

Figure 4.13 Electromagnetic shielding effectiveness of samples with different particle concentration

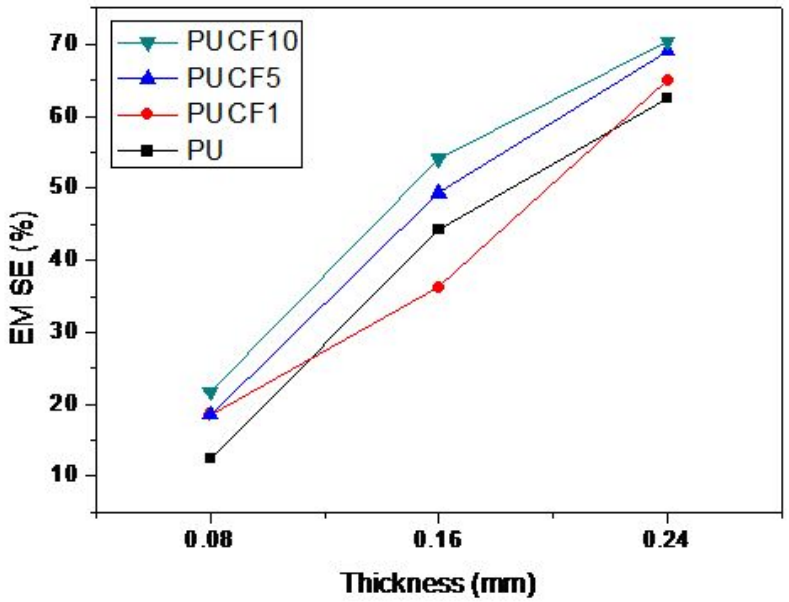

Figure 4.14 Electromagnetic shielding effectiveness of samples with different thickness

5. Conclusions

본 연구에서는 MWNTs/Fe_3O_4 nanocomposites를 합성하고 이를 기반으로 높은 sedimentation stability를 가진 MRF를 제조하였다. 또한 MRF를 core 물질, PU를 sheath 물질로 하여 동축 전기방사를 수행하고 제조된 core/sheath 구조 나노섬유웹의 물성을 평가하였다.

HR-TEM 이미지를 통해 MWNTs의 표면에 직경 4~8 nm의 구형 마그네타이트 입자가 합성된 것을 확인하였으며, XRD 분석과 FT-IR 분석을 통해 마그네타이트 입자가 산처리된 MWNTs의 표면에 화학적으로 결합된 것을 확인할 수 있었다. 제조된 MWNTs/Fe_3O_4 nanocomposites의 자기이력곡선을 통해 초상자성 성질을 확인할 수 있었으며, 이를 mineral oil에 분산시킨 MRF는 자기장에 반응하여 높은 점도를 나타냄과 동시에 높은 sedimentation stability를 보였다.

이렇게 제조된 MRF와 PU의 혼합액을 core 물질로, PU를 sheath 물질로 하여 제조된 나노섬유웹은 HR-TEM 및 SEM 이미지를 통해 안정적인 core/sheath 구조를 확인할 수 있었다. 인장시험을 통해 MRF가 포함된 core/sheath 구조의 나노섬유웹의 기계적 물성을 측정하였을 때, PU 나노섬유웹에 비해 연신율은 다소 낮지만 tensile stress와 modulus 값이 크게 증가한 것을 확인할 수 있었다. 또한 자기장을 인가한 경우에는 자성입자들이 섬유 내에서 chain을 형성하여 더욱 향상된 물성을 나타내었다. 그리고 magnetite만 포함된 기존의 MRF를 사용해 제조한 나노섬유웹에 비해 MWNTs/Fe_3O_4 nanocomposites 기반의 MRF를 사용해 제조

한 나노섬유웹의 물성이 뛰어난 것을 확인할 수 있는데, 이는 MWNTs 자체의 높은 load transfer 성질과 더불어 장시간 전기방사를 수행하는 동안 뛰어난 sedimentation stability로 인해 나노섬유웹 내에 자성 입자가 고르게 분산되어 있기 때문이다.

나노섬유웹 내부에 포함하는 magnetite 및 MWNTs의 전자파 흡수 능력을 바탕으로 나노섬유웹의 전자파 차폐 효과를 측정해 보았다. 이를 통해 좁은 주파수 범위지만 두께가 증가함에 따라, 나노섬유웹 내의 MWNTs/Fe_3O_4 nanocomposites의 함량이 증가함에 따라 전자파 차폐 효과가 크게 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

6. References

[1] Zhao. S., et al., A novel solvethermal method for the preparation of magnetic monodisperse Fe_3O_4 nanoparticles II: High-surface-activity ferrihydrite used as precursor. Materials Research Bulletin, 2013. 48. 4385-4389

[2] Pedicini, A. and Farris, R.J., Mechanical behavior of electrospun polyurethane. Polymer, 2003. 44. 6857-6862.

[3] Park, B.J., Fang, F.F. and Choi, H.J., Magnetorheology: Materials and application. Soft Matter, 2010. 6. 5246-5253.

[4] Marquez, F., et al., Attachment of magnetite nanoparticles on carbon nanotubes bundles and their response to magnetic fields. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2009. 9. 3810-3814.

[5] Pu, H. and Jiang, F., Towards high sedimentation stability: Magnetorheological fluids based on CNT/ Fe_3O_4 nanocomposites. Nanotechnology, 2005. 16. 1486-1489.

[6] Chung, D.L., Materials for electromagnetic interference shielding. Journal of Materials Engineering and Performance, 2000. 9. 350-354

[7] Liu, Z., et al., Reflection and absorption contributions to the electromagnetic interference shielding of single-walled carbon nanotube/polyurethane composites. Carbon, 2007. 45. 821-827.

[8] Zhao. S., et al., A novel solvethermal method for the preparation of magnetic monodisperse Fe_3O_4 nanoparticles II: High-surface-activity ferrihydrite used as precursor. Materials Research Bulletin, 2013. 48. 4385-4389

[9] Xu, Y., et al., A high-performance magnetorheological material: Preparation, characterization and magnetic-mechanic coupling properties. Soft Matter, 2011. 7. 5246-5254.

[10] Popplewell, J. and R.E. Rosensweig, Magnetorheological fluid composites. Journal of Physics D: Applied Physics, 1996. 29. 2297-2303.

[11] Reilly, R.M., Carbon nanotubes: potential benefits and risks of nanotechnology in nuclear medicine. The Journal of Nuclear Medicine, 2007. 48. 1039-1042.

[12] Sen, R., et al., Preparation of single-walled carbon nanotube reinforced polystyrene and polyurethane nanofibers and membranes by electrospinning. Nano Letters, 2004. 4. 459-464.

[13] Chen, H., et al., Preparation, characterization, and microwave absorption properties of multifunctional carbon nanotube/magnetite nanocomposites. Nanoscience and Nanotechnology Letters, 2013. 5. 191-194

[14] He. Y., et al., Structure and electrochemical performance of nanostructured Fe_3O_4/carbon nanotube composites as anodes for lithium ion batteries. Electrochimica Acta, 2010. 53. 39-42.

[15] Samouhos, S. and McKinley, G., Carbon nanotube-magnetite composites, with applications to developing unique magnetorheological fluids. Journal of Fluids Engineering, 2007. 129. 429-437

[16] Demir, M.M., et al., Electrospinning of polyurethane fibers. Polymer, 2002. 43. 3303-3309.

[17] Kimmel, D., et al., Polyurethane/multiwalled carbon nanotube nanowebs prepared by an electrospieeing process. Journal of Applied Polymer Science, 2009. 111. 2711-2714.

[18] Li, H.-Y., et al., Poly(lactide)-functionalized and Fe_3O_4 nanoparticle-decorated multiwalled carbon nanotubes for preparation of electrically-conductive and magnetic poly(lactide) films and electrospun nanofibers. Journal of Materials Chemistry, 2012. 22. 4855-4860

[19] Saini, P. and Arora, M., Microwave absorption and EMI shielding behavior of nanocomposites based on intrinsically conducting polymers, graphene and carbon nanotubes. Intech, 2012. 71-112.

[20] Wu, H., et al., Morphology, electrical resistance, electromagnetic interference shielding and mechanical properties of functionalized MWNT and poly(urea urethane) nanocomposites. Journal of Polymer science: Polymer Physics, 2006. 44. 1096-1105.

ENGLISH ABSTRACT

Magnetic Nanofibers with Core (Magnetorheological fluid)/Sheath(Polyurethane) Structure Fabricated by Coaxial Electrospinning

Dayeong Jeong
Department of Materials Science and Engineering
The Graduate School
Seoul National University

MWNTs/Fe_3O_4 nanocomposites were prepared simply by the coprecipitation method from the solution of ferrous/ferric mixed salt in the presence of MWNTs. The morphology of MWNTs/Fe_3O_4 nanocomposites was analyzed by HR-TEM, and then the structure and chemical bonding of MWNTs/Fe_3O_4 nanocomposites were confirmed by XRD and FT-IR analysis. The M-H hysteresis of MWNTs/Fe_3O_4 nanocomposites shows the superparamagnetic behavior with small remnant magnetization.

Magnetorheological fluid was prepared from MWNTs/Fe_3O_4 nanocomposites dispersed in a mineral oil. The viscosity of MRF increases under magnetic field because the applied field aligns magnetic particles into fibrous structure. Due to the low density of MWNTs, the sedimentation stability of MRF is also improved compared to the MRF based on pure magnetite particles.

Field responsive nanofibers with core(MRF)/sheath

(polyurethane) structure were fabricated by coaxial electrospinning and the mechanical properties of both with and without magnetic field were measured by tensile tests. Since the load-carrying capacity of MWNTs is outstanding, the tensile stress and the modulus of core/sheath nanowebs are much higher than those of PU nanowebs. When the magnetic fields are applied to core/sheath nanowebs, the mechanical properties improve, but the elongation at break is slightly decreases.

Due to the ability to absorb electromagnetic waves, nanowebs containing MWNTs/Fe_3O_4 nanocomposites can be applied as EMI shielding material. Even in a narrow range of frequencies, core/sheath nanowebs show outstanding EMI shielding properties.

… … … … … … … … … … … … … … … …

keywords : Magneto-rheological fluid; Carbon nanotubes, Coaxial electrospinning, Electromagnetic interference shielding

Student Number **: 2012-20630**