

유연/투명 필름을 위한 키틴 나노파이버 특성

황중국^{1,2}, 서응수², 장상목¹, 신훈규^{3,a}

¹ 동아대학교 융합과학기술과

² (주)프로템

³ 포항공과대학교 나노융합기술원

Chitin Nanofibers Characterization for Flexible/Transparent Films

Joong-Kook Hwang^{1,2}, Eung-soo Seo², Sang-Mok Chang¹, and Hoon-Kyu Shin^{3,a}

¹ Department of Convergence Science and Technology, Dong-A University, Busan 49315, Korea

² PROTEM Co., Ltd., Gumi 39382, Korea

³ National Institute for Nanomaterials Technology, Pohang University of Science and Technology, Pohang 37673, Korea

(Received November 10, 2015; Revised November 23, 2015; Accepted November 24, 2015)

Abstract: In this study ensuring a filming technology is attempted through dispersion technologies and mixing polymer scaffolds in order to produce films based on the nanowires obtained from chitin. In addition this study proposes technologies in measuring and improving characteristics of films produced using nanowires and for applying electric conductivity to the films as a chemical and physical manner. Also, a possibility in applications of mass productive films or substrates to producing flexible and transparent films is proposed. In the experiment implemented in this study, it is verified that developments of high strength, high transparency, and high flexibility films can be developed through combining it with producing flexible and transparent films.

Keywords: Chitin, Nanofiber, Flexible, Transparent, Film

1. 서 론

전기전자 분야에서 유연 소재를 이용한 제품은 디자인 측면에서 큰 자유도를 가질 뿐 아니라 유리 기판 대비 무게가 50% 이하로 가벼우므로, 이러한 소재를 이용해 소자를 제작하면 제품의 경량화로 인해 소비 전력이 낮아지고 배터리 부분의 비중을 늘리는 것이

가능하다 [1-3]. 높은 투명도 특성이 요구되는 광학 필름 및 에너지/디스플레이 소자의 경우 디자인 자유도와 경량화를 위하여 유연소재 적용을 위하여 현재는 플라스틱류의 재료를 가공하고 표면처리를 하여 사용하고 있다. 그러나 이러한 플라스틱이나 화학적 소재는 응용분야의 한계와 새로운 기술 접목에 한계가 있으므로 새로운 소재의 연구가 필요한 실정이다 [4-7]. 기존의 많은 연구에서는 목재를 이용하여 제작한 종이는 셀룰로오스로 이루어져 있으나, 이러한 셀룰로오스와 같은 다당류를 나노스케일의 나노섬유로 제조하여 얇은 형태로 제작하면 유연성을 가지면서도 광학적으로 투명한 필름을 얻을 수 있다 [8-10].

a. Corresponding author; shinhk@postech.ac.kr

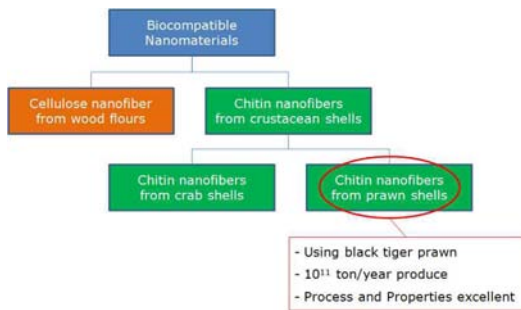


Fig. 1. Nanofiber process.

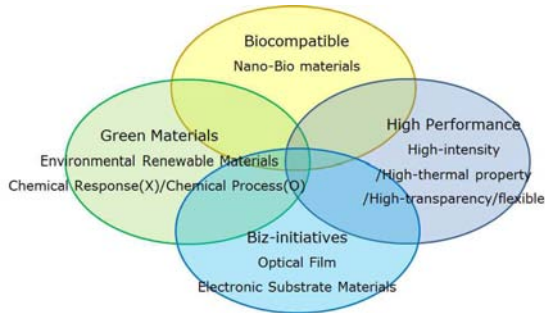


Fig. 2. Molecula.

새우나 게 등의 갑각류 외골격으로부터 얻을 수 있는 또 다른 다당류인 키틴질은 역시 나노섬유 형태로 제작이 가능하며 목재로부터 얻어지는 셀룰로오스 나노섬유보다 공정 과정이 보다 수월하고 유연성과 투명 특성 향상이 가능한 재료로 주목을 받고 있다. 유연/투명필름이 제조되면 다양한 응용 분야에서 활용될 것으로 기대하고 있다. 본 연구에서는 갑각류로 키틴을 추출하는 방법과 추출되어진 키틴으로부터 나노 섬유를 제조하는 방법을 연구하고자 하였다. 또한 제조한 나노섬유의 특성을 측정 및 분석하여 응용 가능성을 확인하고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1 키틴 추출

키틴은 갑각류의 껍질이나 연체동물의 골에서 단백질, 회분, 미네랄 등을 제거하고 부분적으로 탈아세틸화 되어 있는 키틴의 단량체에서 아세틸기(COCH₃)가 아미노기(NH)로 치환된 형태로서 D-Glucosamine이

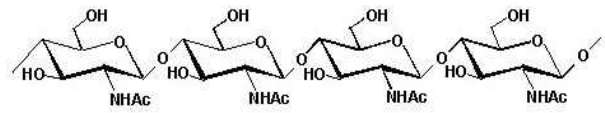


Fig. 3. Molecular structure of chitin.

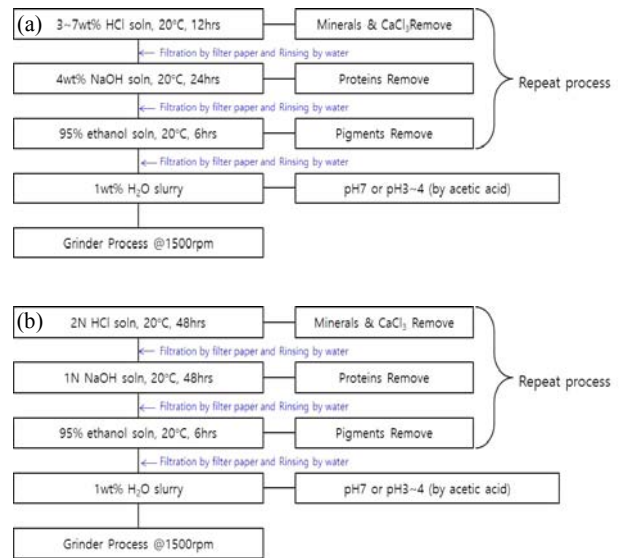


Fig. 4. Extract process chitin nanofiber from prawn and crab. (a) chitin extract prawn shell and (b) chitin extract from crab shell.

5,000개 이상(분자량 100만 이상)이 반복적으로 결합한 고분자 천연 다당체를 말한다. 키틴은 많은 연구자들이 다양한 방법으로 추출법을 연구한 바 있다 [11-13].

키틴을 대량으로 얻을 때는 새우나 게의 껍데기를 염산에 담그고 탄산칼슘을 녹여낸 다음, 알칼리와 함께 끓여 단백질을 제거하고, 남은 침전을 잘 씻은 후에 건조시키면 된다. 주로 게나 새우 등 갑각류의 껍데기에서 키틴을 화학적으로 추출해내는 방법을 사용한다. 그림 4에 키틴을 추출하는 방법을 모식도로 나타내었다.

2.2 나노파이버

Prawn과 crab으로부터 추출된 키틴은 SEM 이미지를 측정하였다. 그 결과 모두 나노파이버 구조의 특징을 가지는 것을 확인하였으며, 나노섬유의 생성과 형태 크기 등을 확인할 수 있었다.

그림 5는 prawn, 그림 6은 crab의 SEM 이미지이며, 그림 7은 키틴 나노섬유의 SEM 이미지이다.

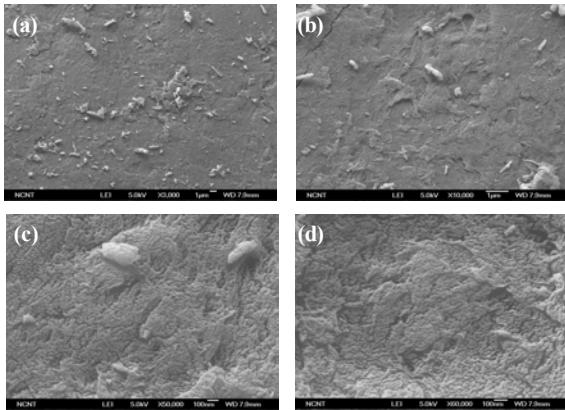


Fig. 5. SEM images of prawn shells powder. (a) 3,000 X, (b) 10,000 X, (c) 50,000 X, and (d) 60,000 X.

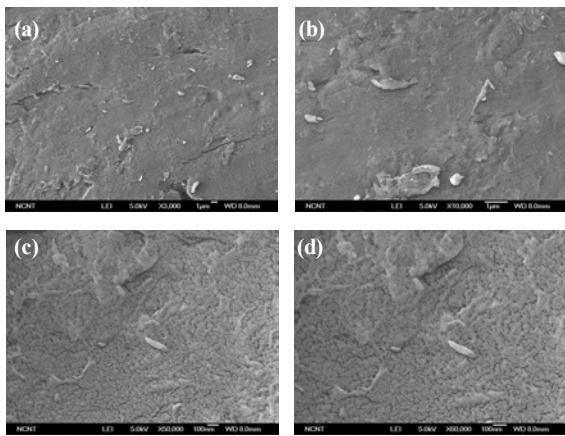


Fig. 6. SEM images of crab shells powder. (a) 3,000 X, (b) 10,000 X, (c) 50,000 X, and (d) 60,000 X.

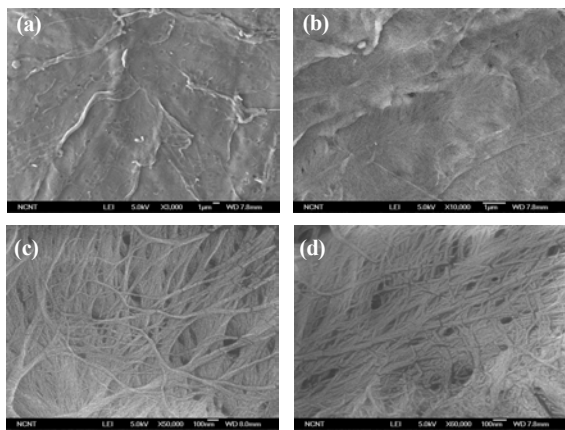


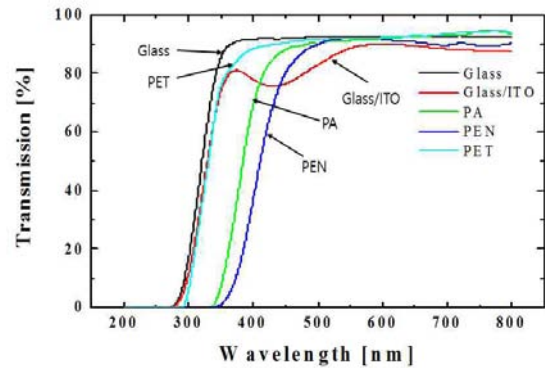
Fig. 7. SEM images of chitin nanofiber. (a) 3,000 X, (b) 10,000 X, (c) 50,000 X, and (d) 60,000 X.

3. 결과 및 고찰

3.1 유연/투명필름

키틴 나노섬유를 이용하여 제작한 유연/투명필름의 특성을 알아보기 위해서 두께(μm), 광투과율(%), 곡률반경(mm), 열팽창계수(ppm/K), 면저항(Ω/squ) 등을 측정하였다.

일반적으로 잘 알려진 유연/투명필름 재료(PET, PI, PEN, PC, PA)에 도전성을 부가하였을 경우 약 85% 이상의 광투과율을 가질 수 있는 도전성 필름의 제작이 가능하였다. 일반 필름제품을 기판으로 하여 전도성(ITO)을 부여할 경우는 다음과 같은 광투과율 효과를 가지는 것을 확인하였다.



Substrate	Transparent [%]
Glass	92.5
Glass/ITO	83
PA	90
PEN	90
PET	91.4

Fig. 8. Transparent ratio of substrates with ITO.

광전소자의 응용을 위한 기판 종류에 따라 광투과율 측정을 실시하였다. 실험 결과 PEN 필름의 금속(Al) 증착 두께에 따른 광투과율의 변화가 있었으며, 증착되는 두께에 따라 도전성 금속(Al)에 의해 투과율은 매우 큰 변화를 가져왔다. 상대적으로 일반 필름상태의 열적 안정성 확보가 매우 중요한 소자제작 요소기술이다. 나노섬유의 열팽창계수는 나노섬유가 가지는 미세구조에 의해 매우 우수한 특징이 있는 것으로 확인되었다. 나노섬유를 이용한 필름화는 점착제, 기판 등의 열적 안정성에 의해 열팽창 계수가 결정되므로 점착제, 기판 등의 열팽창 계수가 우수한 제품을 사용함으로써 유연성, 열적 안정성 확보가 가능하였다.

Table 1. The transmittance of the metal (Al).

Thickness of Al	0 nm	5 nm	10 nm	15 nm
Films 200 μm	82%	44%	16%	12%
Films 80 μm	82%	38%	18%	11%

Table 2. The transmittance of the glass/ITO substrate.

Thickness of Al	0 nm	5 nm	7 nm	9 nm	15 nm
Glass/ITO	82%	44%	34%	14%	12%

Table 3. The thermal expansion coefficient (ppm/K).

The kind of substrate	ppm/K
Glass	5
PET	70
PEN	30
PA	50
Nanofiber	0.1

Table 4. The sheet resistance(Ω/squ).

The kind of structure	Sheet resistance(Ω/squ)
Glass / ITO	150
Glass / PDMS + Nanofiber / ITO	550
PET / PDMS + Nanofiber / ITO	880
PEN / PDMS + Nanofiber / ITO	910
PA / PDMS + Nanofiber / ITO	950

나노섬유의 면저항은 전도성을 가진 물질의 전기적 특성을 측정함으로써 전극으로서의 활용성 확보가 가능하였다. 기판은 유리와 일반적인 필름을 이용하였으며, PDMS와 나노섬유를 일정 비율별로 균일하게 코팅하고, ITO 증착을 통한 면저항을 확인하였다. 실험 결과 광전소자의 응용에 이용할 수 있는 면저항을 확보하였다.

실험 결과 전도성은 대부분 증착기술을 이용하지만, 필름제조 과정에서 나노입자를 제조공정 과정에 이용하여 전도성을 부여하는 방법도 매우 중요한 요소기술임을 확인하였다.

이러한 실험을 통하여 유연/투명 필름제조는 유리기판과의 비교를 통한 PET, PC, PEN 등의 기판제조 공정기술과 연계된 복합공정 가능성을 확보함으로써 필름제조 생산측면도 고려한 연구 결과를 얻었다.

4. 결론

본 연구에서는 게나 새우와 같은 갑각류의 외골격으로부터 단백질과 미네랄을 제거하여 키틴질과 같은 다당류를 추출하여 유연 및 투명소재를 제작하고자 하였다. 그 방법으로 화학적 처리 기술 연구의 새로운 방법을 찾고자 하였으며, 추출된 키틴질로부터 나노 와이어 제작, 분산 기술 및 고분자 지지체 혼합에 의한 필름 형성 기술을 확보하고자 하였다. 또한 나노섬유로부터 형성된 필름의 특성 측정 및 향상 기술 및 화학적/물리적으로 전도성을 부여하는 기술과 대량생산으로 제작된 필름은 광학용 및 에너지/디스플레이 소자용 기판으로의 응용 가능성을 제시하고자 하였다. 실험 결과 유연 및 투명소재로서 키틴질 다당류는 응용성이 높은 것을 확인하였다.

감사의 글

이 논문은 경북과학기술진흥센터(GBSP-001-111228-04)와 2015년도 경상북도 나노융합공동협력사업의 지원에 의해 수행되었음.

REFERENCES

- [1] M. Kawata, K. Azuma, H. Izawa, M. Morimoto, H. Saimoto, and S. Ifuku, *Carbohydrate Polymers*, **136**, 964 (2015).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.10.009>]
- [2] A. M. Salaberria, J. Labidi, and S.C.M. Fernandes, *Chemical Engineering Journal*, **256**, 356 (2014).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.07.009>]
- [3] P. K. Dutta, J. Dutta, and V. S. Tripath, *J. Sci. Ind. Res.*, **63**, 20 (2004).
- [4] B. M. Min, S. W. Lee, J. N. Lim, Y. You, T. S. Lee, P. H. Kang, and W. H. Park, *Polymer*, **45**, 7137 (2004).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2004.08.048>]
- [5] K. M. Kim, B. J. Jang, W. S. Cho, and S. H. Ju, *Current Applied Physics*, **5**, 64 (2005).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cap.2003.11.081>]
- [6] C.K.S. Pillai and C. P. Sharma, *Trends Biomater. Artif. Organs*, **22**, 197 (2009).
- [7] S. Prakash, M. B. Karacor, and S. Banerjee, *Surface Science Reports*, **64**, 223 (2009).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfrep.2009.05.001>]
- [8] M. Nogi, F. Kurosaki, H. Yano, and M. Takano,

- Carbohydrate Polymers*, **81**, 919 (2010).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.04.006>]
- [9] D. Y. Chung, J. Huang, D.D.C. Bradley, and A. J. Campbell, *Organic Electronics*, **11**, 1088 (2010).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.orgel.2010.03.010>]
- [10] R. Jayakumar, D. Menon, K. Manzoor, S. V. Nair, and H. Tamura, *Carbohydrate Polymers*, **82**, 227 (2010).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.04.074>]
- [11] H. Wu, L. Hu, M. W. Rowell, D. Kong, J. J. Cha, J. R. McDonough, J. Zhu, Y. Yang, M. D. McGehee, and Y. Cui, *Nano Lett.*, **10**, 4242 (2010).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/nl102725k>]
- [12] S. Ifuku, M. Iwasaki, M. Morimoto, and H. Saimoto, *Carbohydrate Polymers*, **90**, 623 (2012).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.05.087>]
- [13] J. Willmann, D. Stocker, and E. Dörsam, *Organic Electronics*, **15**, 1631 (2014).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.orgel.2014.04.022>]