

< 논문 >

전기방사법을 이용한 Polycarbonate 나노 섬유 제조

김길태** · 박상경** · 안영철† · 이재근*
(2004년 12월 10일 접수, 2005년 3월 10일 심사완료)

Fabrication of Polycarbonate Nano Fibers Using Electrospinning

Giltae Kim, Sangkyoung Park, Youngchull Ahn and Jaekeun Lee

Key Words : Electrospinning(전기방사), Nanofiber(나노섬유), Electrospun Fiber(전기방사섬유)

Abstract

Polymeric fibers with nanometer-scale diameters are produced by electrospinning. When the electrical forces at the surface of a polymer solution or melt overcome the surface tension then electrospinning occurs. Polycarbonate has been electrospun. Electrospun fibers are observed by scanning electron microscopy and transmission electron microscopy. The surface morphology of e-spun fiber has been studied by many variables that are involved in different polymer concentrations, solvent mixing ratios and ambient parameters. The average diameters of the electrospun fibers range from 200 nm to 4,570 nm when the PC concentration is decreasing from 15.5 wt% to 25 wt%. The higher concentration of the polymer solution makes the fibers thicker due to preventing the fiber stretching. With respect evaporation effects, the solvent mixing ratios cause significant changes of the fiber size distribution. As a matter of fact the fiber diameter steadily increases with increasing amount of DMF until the solvent mixture is at THF:DMF ratio of 60:40.

1. 서론

1.1 나노섬유

최근 과학기술계 전반에 걸쳐 큰 이슈가 되고 있는 나노 기술의 대두와 함께 수 nm ~ 수 μm의 섬유를 제조 할 수 있는 방법에 대해 매우 큰 관심이 모아지고 있다. 나노 크기의 지름을 갖는 고분자 섬유는 블록 공중합체 각 성분의 상분리(phase separation) 현상을 이용하여 형성된 나노섬유, 자기 조합(self assembly), 고분자용액 또는 용융체의 전기방사(electrospinning)에 의한 나노섬유, 나노 크기의 직경을 지닌 나노 반응기에서 고분자의 중합과 동시에 배양되어 얻어지는 나노섬유, 또한 서로 상용성이 없고 탄화 정도가 크게 다른 두 고분자의 복합섬유를 제조하고 이를 탄화시켜 얻는 탄소 나노섬유 등의 방법들이 연구되고 있

다. 이 중에서 다양성, 제조공정의 단순성, 다양한 제품기술 응용성을 고려할 때 전기방사에 의한 나노섬유 제조가 가장 기대되는 기술로 평가되고 있다.⁽¹⁾ Fig. 1 은 섬유를 지름의 크기에 따라 분류한 것이다. 나노섬유는 현재 상업적으로 만들어지고 있는 마이크로 단위의 섬유보다 비표면적이 매우 크며, 표면 작용기에 대한 유연성과 작은 기공 크기를 가지고 있다. 이런 특성을 이용하여 입자나 유해가스 등을 제거할 수 있

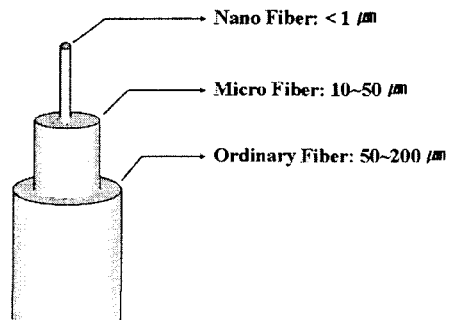


Fig. 1 Classification by fiber diameter⁽²⁾

† 책임저자, 회원, 부산대학교 기계기술연구소

E-mail : ycahn@pusan.ac.kr

TEL : (051)510-2492 FAX : (051)582-6368

* 회원, 부산대학교 기계공학과

** 부산대학교 기계공학과

는 필터를 만드는 환경 분야, 의료용 생체분해성 고분자를 이용한 인공 조직이나 상처용 붕대 등의 생물 분야 그리고 복합재료 보강재 등의 재료 분야 등 여러 곳에서 사용될 수 있다.⁽¹⁻³⁾

1.2 전기방사(electrospinning)

전기방사는 표면장력에 의해 모세관 끝에 매달려 있는 물방울에 고전압을 부여할 때 물방울 표면에서 미세 필라멘트가 방출되는 정전 스프레이 과정에서 변형된 것으로 충분한 점도를 가진 고분자용액이나 용융체가 정전기력을 부여 받을 경우 섬유가 형성되는 현상이다.^(4,5) Fig. 2 는 정전 스프레이와 전기방사법의 개략도를 비교하여 나타낸 것이다. 전기장이 부여될 때 방울 표면에 전하 또는 쌍극자 배향이 공기 층과 용액의 계면에 유도되고, 전하 또는 쌍극자 반발로 표면장력과 반대되는 힘을 발생시킨다. 어떤 임계 전기장 세기에서 이 반발 정전기력이 표면장력을 극복하게 되면서 하전된 고분자 용액의 jet 가 방출된다. 이 jet 는 점도가 낮은 용액의 경우 표면장력으로 인해 미세방울로 붕괴되고, 점도가 높은 용액의 경우 jet 는 붕괴되지 않고 집진된 콜렉터를 향하여 이동하게 된다. 이때 jet 이 공기 층을 지나면서 용매는 증발하게 되고 표면에 전하가 밀집되면서 전하반발력에 의해 더욱 작은 섬유로 만들어지게 된다. 이것이 전기방사이다.^(1,6) 섬유가 가늘어지는 것은 jet 가 집진 판으로 이동하는 과정에서 jet 의 신장과 splaying 현상에 의해 가늘어지기 때문이다. Fig. 2 에서 보는 것과 같이 분사된 jet 은 여러 갈래로 갈라지는 것처럼 보이나 하나의 jet 가 매우 빠른 whipping 현상을 하는 것으로 알려져 있다.⁽⁷⁾ 전기방사에서 고려되어야 할 주요 인자들은 용매의 농도와 점도, 방사중의 대기상태, 인가전압 그리고 용액이 분출되는 pipette 의 끝과 섬유를 포집하는 콜렉터부분과의 거리 등이 있다. 전기방사의 특징은 광범위한 소재가 적용 가능하고, 다른 방법에 비하여 나노섬유의 제조가 간단한 장치로 가능하다는 것이다.

2. 실험장치 및 방법

2.1 실험장치 및 재료

본 연구에 사용된 고분자 재료는 Polycarbonate Pellet(PC: Bayer, Makrolon2858)이다. PC 는 열가소성 수지로서 무정형의 고분자로서 높은 충격강도와 낮은 흡습성에 의한 내 creep 성, 낮은 연소성, 치수 안정성, 높은 물질 투과성을 가진 재료로서 많은 엔지니어링 재료로서 사용이 되고 있다. 용

매는 Tetrahydrofuran(THF: Junsei), Dimethyl-formamide(DMF: Junsei)를 사용하였다. 실험은 PC 를 THF 와 DMF 로 이루어진 용매에 중량비로 15~25 wt%의 농도에서 용융시켜 수행되었다. 용매 THF 와 DMF 는 혼합비 THF:DMF=100:0 으로부터 0:100 까지 DMF 의 양을 10 wt%씩 증가시켜가며 변화하였다. Fig. 3 은 실험 장치의 개략도를 나타내고 있다. 전기방사는 고전압 인가부, 섬유 포집부, 고분자 주입부로 구성되어 있다. 고전압 인가에 사용되는 고전압 발생기(컷칭과 EMT)는 10 mA, 0~40 kV 의 범위를 가진다. 용액의 유량은 syringe pump(Coal-Parmer)로 조절하였다. 점도 측정은 점도 측정기(Brookfield, LVDP-1+)를 사용하였다. 전기방사된 섬유의 형상은 전자현미경(SEM: Hitachi, S-4200), 투과현미경(TEM: Philips EM 400T)으로 측정하였으며 화상 분석 프로그램(IMT, IMT2000)으로 직경, 표면형상 등에 대하여 분석을 수행하였다.

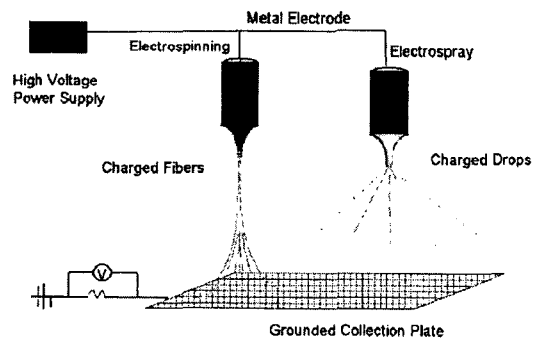


Fig. 2 Schematic diagram of the Electrospinning and electrospray processes⁽⁵⁾

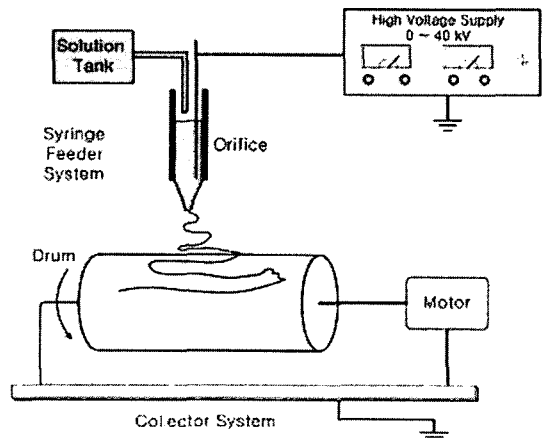


Fig. 3 A schematic of the electrospinning process

2.2 실험조건과 순서

본 연구에서는 전기방사를 이용한 PC 섬유제작에 영향을 미치는 여러 가지 주요인자들 중 용액의 PC 농도 변화와 용매의 혼합비 변화에 따른 고분자 섬유의 형상 변화를 알아보기 위해 실험을 수행하였다. 전기방사에서 실내조건은 매우 중요한 영향을 미친다. 특히 온도와 상대습도는 정전기력에 많은 영향을 미치기 때문에 모든 실험은 온도와 상대습도가 조절이 되는 항온항습실에서 수행되었다. 실험은 온도 20 °C, 상대습도 50%의 고정된 조건에서 행하여졌다. Tip의 직경이 0.5 mm 인 syringe 에 용액을 담고 그 속에 구리전선을 투입하여 고전압을 인가한다. 이때 syringe tip 에서 5-15 cm 정도 거리를 띄우고 고분자 섬유를 포집 할 수 있는 콜렉터를 놓는다. 콜렉터는 접지가 되어있으며, 본 실험에서는 지름 25 cm 의 등근 회전 drum 을 사용하였다. 그리고 그 표면에 aluminum foil 을 씌워 섬유를 포집하였다.⁽³⁾

3. 실험결과 및 고찰

3.1 Nanofibers 제작

전기방사의 주된 변수들인 용매의 농도와 점도, 방사중의 대기상태, 인가전압 그리고 용액이 분출되는 팁과 섬유를 포집하는 부분과의 거리 등을 잘 조절 하여야만 균일한 나노 섬유를 제조할 수가 있다. Fig. 4 는 전기방사로 만든 PC 나노 섬유의 전자현미경 촬영 사진이다. 본 실험에서는 PC 고분자의 농도를 17wt%로 바늘의 끝과 콜렉터와의 거리를 10cm 로 고정한 뒤 전압을 변화시켜가며 전계강도에 따른 방사의 특성을 살펴 보았다. 먼저 전압을 0kV 에서부터 조금씩 증가시켜가며 용액의 jet 이 분사되는 전압을 측

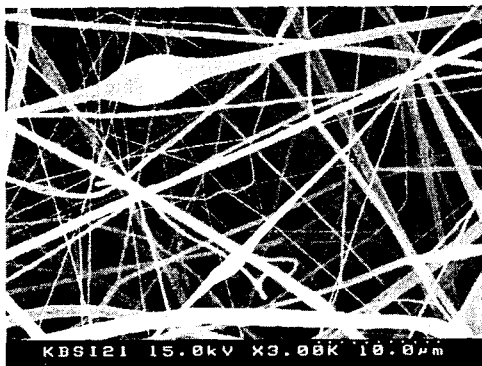


Fig. 4 The scanning electron micrograph of electro-spun PC fibers

정하였으며, 6.5 kV 에서 방사가 개시됨을 확인할 수 있었다. 즉 전계강도 약 0.65 kV/cm 일 때 전기장의 세기가 고분자 용액의 표 면 장력보다 커지게 되는 것을 말한다. 인가전압의 크기를 증가시키게 되면 바늘 끝부분에서 고분자가 분사되는 형태가 변화하게 된다. 낮은 전압인가 시에 용액의 모양은 등근 물방울 형태로부터 테일러콘이라는 원추형 형태로 변형을 하게 되어 분사되다가 전압이 높아질수록 테일러콘의 형태는 없어지고 jet 는 바늘의 안 쪽에서 바로 분사되는 양상을 나타낸다. 이런 현상들은 선행연구에서도 유사하게 나타나고 있다.⁽⁸⁾ 이 사진에서 섬유 이외의 덩어리진 형태를 관찰할 수 있는데, 용액의 농도가 매우 낮을 경우 즉 점도가 낮고 표면 장력이 높을 경우 포집된 섬유는 고분자 방울형태도 함께 나타나게 되며 이 덩어리를 비드(Bead)라 한다.⁽⁹⁾ 비드의 형성은 표면장력에 의해 만들어진 것이다. 고분자 용액이 공기 중을 통과하면서 섬유를 형성할 때 표면장력이 단위질량당 표면적을 작게 만들기 위해 용액의 jet 를 구형으로 만들게 된다. 만약 인가된 전하가 증가하면 반발력이 증가하여 표면적을 증가시키게 되고 이는 비드의 형성을 억제하여 섬유를 가늘게 한다. 그리고 용액의 점도가 높아질수록 고분자 사슬의 얽힘 정도는 증가되어 jet 의 붕괴가 일어나지 않게 되어 비드의 형성은 역시 줄어들게 된다. 낮은 전기장에서는 하나의 jet 가 형성 되어 균일하게 가늘어지면서 바늘 tip 에서 콜렉터로 이동한다. 그러나 높은 전기장에서 jet 는 짧은 거리로 움직인 후 불안정한 현상을 나타낸다.⁽¹⁰⁾ 이 불안정한 현상이 whipping 현상이다. 이 현상은 인가전압이 증가할수록 강하게 나타난다. 이 현상이 증가할수록

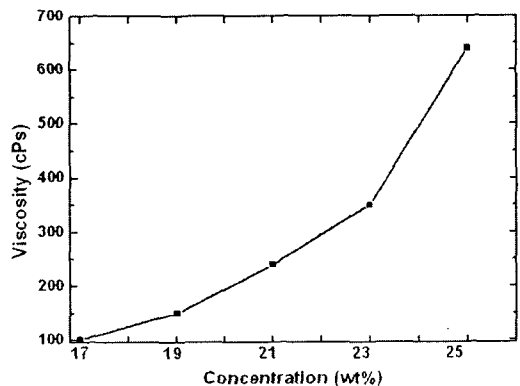
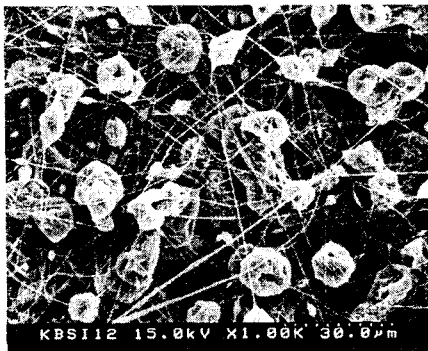
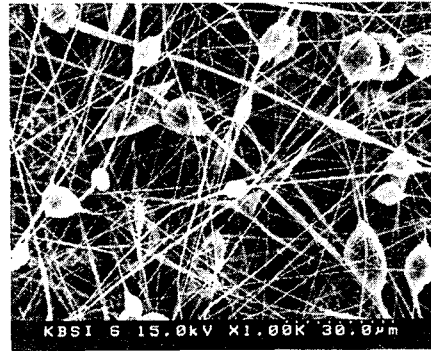


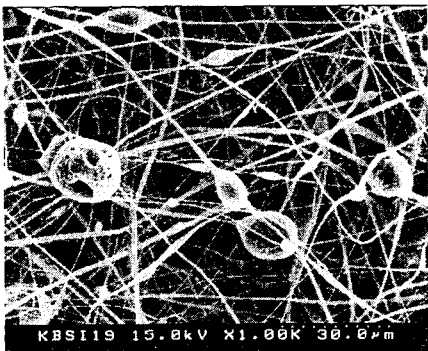
Fig. 5 The change of viscosities as a variation of PC concentration



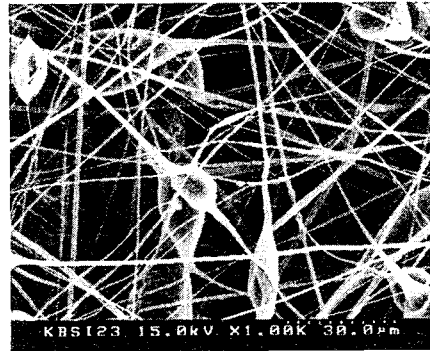
(a) Concentrations 15.5 wt%



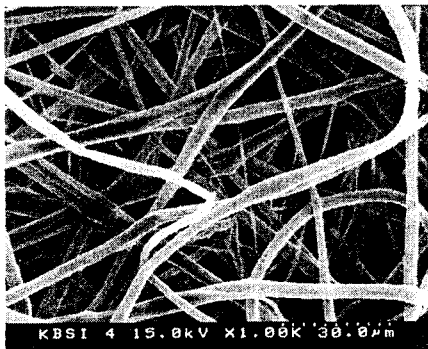
(b) Concentrations 16 wt%



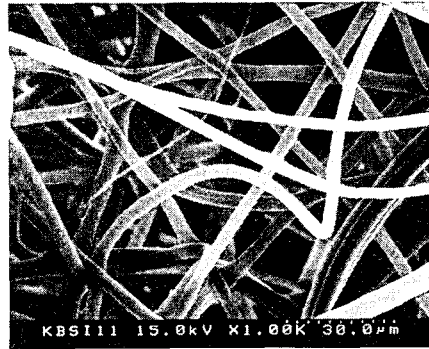
(c) Concentrations 16.5 wt%



(d) Concentrations 17 wt%



(e) Concentrations 19 wt%



(f) Concentrations 25 wt%

Fig. 6 The Scanning electron micrographs of the electrospun fibers as a function of PC concentration at 2 kV/cm

섬유는 더욱 늘어나게 되어 jet 는 가늘어 지게 된다.

3.2 Polycarbonate 농도 변화에 따른 섬유형상 변화

농도는 점성과 관련된 인자이다. Fig. 5 는 농도의 변화에 따른 점도의 변화에 대한 관계 그래프이다. 점성이 너무 낮은 경우 용액이 너무 묽어

분사가 되기 힘들며, 반면 농도가 너무 높을 경우에도 높은 점도로 인해 분사 팁에서의 용매의 증발로 섬유형성이 어려워지며, 실험에 사용된 syringe 의 tip 을 통과하기 힘들다.^(5,10) PC 용매의 점도는 농도가 증가함에 따라 지수함수적으로 증가하는 경향을 보이고 있다. 본 연구에서는 PC 의 농도를 중량 비로 15.5 wt%에서 25 wt%까지 증가하면서 실험을 수행하였다. 상온 상태에서 PC 의 경우 중량농도 17 wt%이상에서 용매에 잘

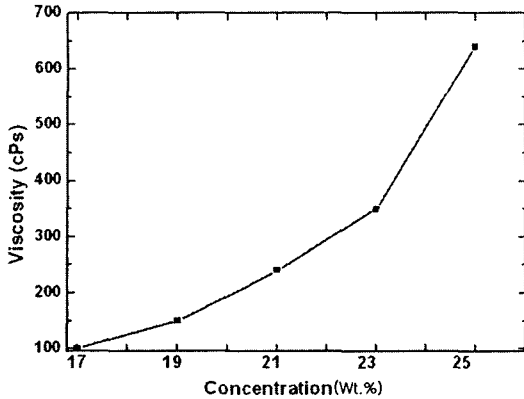


Fig. 7 The change of viscosities as a function of solvent (THF:DMF) mixing ratios (Polymer: PC, Temperature: 25 °C)

용해되지 않는 경향을 보인다. 그래서 고농도의 고분자 PC 용매를 만들기 위해 준비과정 중 초음파 발생기를 사용하여 분산을 하였으며 열을 사용하여 용해도를 증가시켰다. 이때 약 60°C 정도에서 17wt%, 약 80°C에서는 21wt%, 약 95°C에서 25wt%까지 용해 되었다. 본 실험은 중량 비로 THF:DMF=60:40, 전계강도는 2kV/cm 에 고정시키고 실험을 수행 하였다. Fig. 6 은 PC 의 농도 비에 따른 전자현미경 사진이다. PC 는 다른 고분자들보다 농도 조건에 더욱 많은 영향을 받는다. Fig. 6 의 (a), (b)에서는 수백 nm 의 지름을 가지는 섬유들과 직경이 약 3~5 μm 의 비드가 분포되어 있음을 알 수 있다. 농도가 조금씩 증가함에 따라 매우 급격한 섬유와 직경의 변화와 비드의 변화를 관찰 할 수 있다. 이때 PC 의 농도가 증가함에 따라 섬유의 직경이 서서히 증가하다가 19 wt% 이후 매우 급격히 증가하는 결과를 보인다. 그 이후 거의 변화가 없음을 관찰 할 수 있다. 이런 현상은 다른 여러 고분자에서도 관찰되는 유사한 경향이라 볼 수 있다. Fig. 7 의 그림은 농도의 변화에 따른 섬유의 평균직경의 변화를 나타내는 그래프이다. 용액의 농도가 증가할수록 섬유의 직경이 증가하는 것을 볼 수 있다. 이것은 El-Refaie Kenawy 와 J.M Deitzel 의 연구결과^(6,11)와도 유사한 경향을 보이고 있다.

3.3 용매의 혼합비에 따른 섬유형상의 변화

PC 는 용매(THF, DMF)의 혼합비에 따라서도 다른 용해도를 보였다. Fig. 8 은 각각의 용매비율에 따른 PC 의 용해된 모습을 보여주고 있다. 여기서 특이한 점은 용매 각각이 100% 일 때는 PC 의 중량비 17 wt% 이상은 용해가 되지 않았다. 그

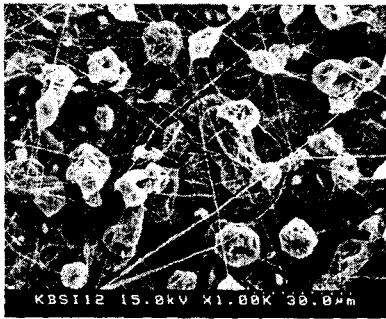


Fig. 8 Solubility of PC pellet in THF and DMF (THF:DMF=100:0, 90:10, 80:20, 40:60, 0:100 left to right at 25 °C)

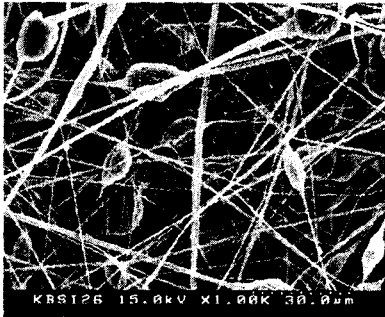
Table 1 Solvent properties: THF, DMF

Solvent	THF	DMF
Molecular Weight	72.11	73.10
Vapor Pressure(kPa)	18.9 at 20 °C	0.36 at 20 °C
Viscosity (cPs)	0.55 at 20 °C	0.92 at 20 °C
Surface Tension (dyn/cm)	26.4 at 25 °C	36.76 at 20 °C

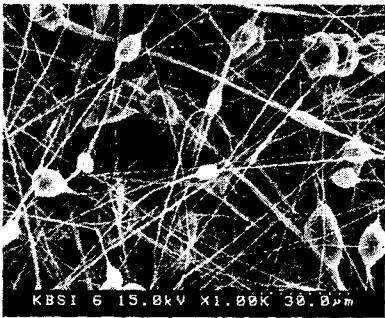
반면 용매가 혼합되어 있는 경우에는 고분자의 용해도가 더욱 높아지는 것을 알 수 있었다. 용매의 혼합비에 따라서도 각각 다른 용해도를 보이고 있다. THF:DMF=100:0 에서 THF:DMF =90:10 까지는 용해가 잘 이루어지지 않았으며, THF:DMF=80:20 에서 THF:DMF=40:60 까지는 용해가 잘 이루어졌다. 그리고 THF:DMF=30:70 부터 THF:DMF=0:100 까지는 용해가 잘되지 않았다. 그래서 용매 혼합비의 실험은 혼합비 PC 농도는 중량비 17%에 고정시키고, THF:DMF=80:20 에서 THF:DMF=50:50 사이에서 이루어졌다. Fig. 9 는 용매 혼합비에 따른 PC 섬유와 직경의 형상 변화의 전자현미경 결과 사진이다. Fig. 9 의 (a) 부분을 더욱 확대해 화상 분석프로그램을 이용하여 측정된 직경 100~300nm 정도의 많은 비드를 가진 섬유들의 모양을 관찰할 수 있다. 사진 (b)에서는 섬유 직경의 급격한 증가가 이루어짐을 알 수 있다. 반면 비드의 형상은 조금 줄어들고 있다. 그림 (c) 와 (d)에서는 그림 (b)와 비슷한 직경을 가지는 섬유가 보이고 비드는 점차 줄어드는 것을 확인할 수 있다. 즉 그림 (a)에서 (d)로 향할수록 즉 용매 THF 의 양이 줄어들수록 섬유와 직경은 커지고 비드는 적어 지는 것을 관찰할 수 있다. Fig. 10 은 DMF 의 양이 증가함에 따른 점도 변화를 측정한 그래프이다. 용액에서 DMF 의 양이 증가함으로 인해 점도가 증가하게 된다. 이 그래프에서 볼 때 THF:DMF=80:20 에서 50:50 까지 변할 때 점도가 약 10 cPs 커진 것을 알 수 있다. Table 1 을 보면 THF 와 DMF 두 용매의 주요 물성치 차이는 DMF 가 THF 보다 점도가 높기



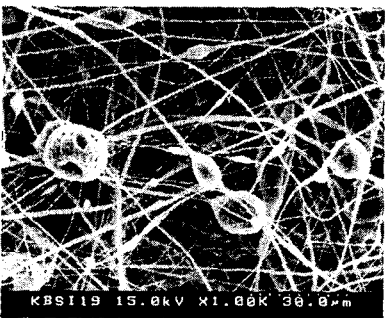
(a) THF:DMF=80:20



(b) THF:DMF=70:30



(c) THF:DMF=60:40



(d) THF:DMF=50:50

Fig. 9 The Scanning electron micrographs of the electro-spun fibers as a function of solvent (THF:DMF) mixing ratios (Polymer: PC, Applied electric field strength at 2 kV/cm)

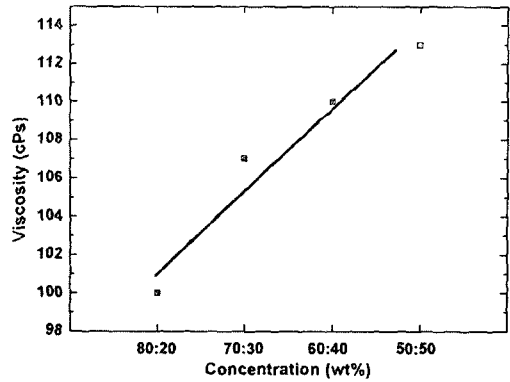


Fig. 10 The change of viscosities as a function of solvent (THF:DMF) mixing ratios (Polymer: PC, Temperature: 25 °C)



(a) SEM of Polycarbonate fibers



(b) TEM of Polycarbonate fibers

Fig. 11 The spider web structure created by splitting of fibers with increasing THF contents (Polymer: PC 15.5 wt%, THF: DMF = 60:40)

때문에 용매의 점도도 같이 증가 함을 알 수 있다. Fig. 11 은 SEM, TEM 사진으로, 혼합된 용매에 THF 의 양이 증가함으로 인해 발생하는 찢어짐 현상이 더욱 커진다는 것을 보여준다. 이것은 THF 의 증기압이 (142 at 20 °C) DMF (2.7 at 20 °C) 의 증기압보다 현저히 높음으로 인하여 발생된다. 즉 고분자 용액중의 THF 은 모세관에서 분출

이 됨과 동시에 증발을 하게 됨으로 인하여 공기 중을 지나는 동안 용액의 단위 질량당의 전하량이 늘어나게 된다. 따라서 고분자표면의 전하들 사이에 반발력이 더욱 심해지게 됨으로 인해 섬유 찢어짐 현상이 점점 커지게 된다.

4. 결 론

본 연구에서는 전기방사법을 이용하여 고분자 물질 PC 나노섬유를 제조하였다. 나노섬유 제조에서 중요한 여러 가지 인자인 용액농도, 용매의 종류를 변화시켜가며 실험을 수행하였다. 이때 각 인자들의 변화에 따른 섬유의 형상변화에 대하여 알아보았다.

(1) PC의 경우 용매에 중량 비 18 wt%로 녹여 제조된 용액에 전계강도 2 kV/cm를 인가하여 평균직경 400 nm 정도를 가지는 나노섬유를 제작할 수 있었다.

(2) PC는 전계강도 20 kV/cm, 용매 THF:DMF=6:4일 때 고분자의 농도가 중량비 15.5 wt%에서 25 wt%로 증가함에 따라 섬유의 평균직경은 200 nm에서 4.57 μm 로 커지는 것을 확인할 수 있었다. 즉 농도가 증가함에 따라 섬유의 직경은 커지게 된다. 반면 비드는 줄어드는 결과를 얻을 수 있었다.

(3) 용매(THF, DMF)의 혼합비에 따라 섬유의 직경이 변하는 것을 알 수 있다. PC 섬유의 평균 직경은 THF와 DMF의 용매 혼합을 THF:DMF=70:30까지 증가하는 경향을 보이다 거의 일정한 크기로 유지된다. 그리고 비드의 형성은 줄어들게 된다.

후 기

본 연구는 국책연구개발사업(나노핵심기술 개발사업)의 지원을 받아 수행되었으며, 이에 감사드립니다. SEM 분석은 한국기초과학지원연구원

에서 수행하였습니다.

참고문헌

- (1) Lee, S. G., Choi, S. S. and Joo, C. W., 2002, "Nanofiber Formation of Poly(etherimide) under Various Electrospinning Conditions," *Journal of the Korean Fiber Society*, Vol. 39.
- (2) Jo, S. M., Lee, W. S. and Chun, S. W., 2002, "Nanofiber Technology and Applications," *Fiber Technology and Industry*, Vol. 6.
- (3) Kim, G. T. and Lee, J. K., 2002, "Electrospinning Process of Polyethylene Oxide Nanofibers," *Proceedings of the 4th Cross Straits Symposium*, pp. 176~177.
- (4) Ku, B. K. and Kim, S. S., 2002, "An Experimental Study on Characteristics of Droplet Generation by Electrospinning for Highly Viscous Liquids," *Trans. of the KSME (B)*, Vol. 26, No. 4, pp. 603~613.
- (5) Buchko, C. J., Chen, L. C., Shen, Y. and Martin, 1999, "Processing and Microstructural Characterization of Porous Bipcompatible Protein Polymer Thin Films," *Polymer*, Vol. 49, pp. 7397~7407.
- (6) Deitzel, J. M., Kleinmeyer, J., Harris, D. and Beck Tan, N. C., 2001, "The Effect of Processing Variables on Morphology of Electrospun Nanofibers and Textiles," *Polymer*, Vol. 42, pp. 261~272.
- (7) Shin, Y. M., Holman, M. M., Brenner, M. P. and Rutledge, G. C., 2001, "Electrospinning: A Whipping Fluid Jet Generates Submicron Polymer Fibers," *Applied physics letters*, Vol. 78, No. 8, pp. 1149~1151.
- (8) Shin, Y. M., Holman, M. M., Brenner, M. P. and Rutledge, G. C., 2001, "Experimental Characterization of Electrospinning: the Electrically Forced Jet and Instabilities," *Polymer*, Vol. 42, pp. 9955~9967.
- (9) Fong, H., Chun, I. and Reneker, D. H., 1999, "Beaded Nanofibers Formed During Electrospinning," *Polymer*, Vol. 40, pp. 4585~4592.
- (10) Doshi, J. and Reneker, D. H., 1995, "Electrospinning Process and Applications of Electrospun Fibers," *Journal of Electrostatics*, Vol. 35, pp. 151~160.
- (11) Kenawy, E., Layman, J. M., Watkins, J. R., Bowlin, G. L., Matthews, J. A., Simpson, D. G. and Wenk, G. E., 2003, "Electrospinning of Poly (ethylene-co-vinyl alcohol) Fibers," *Biomaterials*, Vol. 24, pp. 907~913.