

고분자 용액이 전기방사된 표면의 구조 가시화

이새봄* · 이민기* · 양상혁* · 김승현** · 김형진* · 성석원* · 이민성** · 이진기†

Visualization of surface structures coated by electrospun polymers

Saebom Lee*, Minki Lee*, Sanghyeok Yang*, Seunghyun Kim**, HyeongJin Kim*,
Seokwon Sung*, Minseong Lee** and Jinkee Lee†

Abstract The surface structure of the electrospun polymer fibers depends on the polymer concentration, the type of solvent used, applied voltage and so on. To make a desired surface, it is important to understand the effects of the physicochemical properties to form a stable Taylor cone and jet dispensation. We observed the formation of Taylor cone and a consequent structure of fiber by controlling the parameters of applied voltage, solution concentration, solvent and collector effectively. Once the surfaces were fabricated, the structures were analyzed using optical imaging technologies. As the solution concentration was increased, the smooth fibers were formed. In addition, different solvent ratios determined the viscosity and the surface tension of solutions. As a result, with decreased viscosity and increased surface tension, thin fibers were obtained by electrospinning. Furthermore the aligned nanofiber was successfully created by using drum collector.

Key Words : Electrospinning(전기방사), Nanofiber(나노섬유), Taylor cone(테일러 콘),
Surface structure(표면 구조)

1. 서론

전기방사는 전기장을 고분자 용액을 방출하는 노즐에 인가하면 노즐 끝에 맺힌 고분자 액적이 대전되고 그 전기력의 크기가 표면장력을 능가할 때 액적이 방사되어 집전판에 쌓이는 현상이다. 이때, 전기장의 세기가 임계 전압 이상으로

증가하면 노즐 끝의 액적이 기존의 물방울 모양에서 원뿔 모양으로 변하는데, 이 모양을 테일러 콘 (Taylor cone)이라 한다.^{1,2)} 이러한 전기방사는 나노 크기의 섬유를 비교적 간단한 방법으로 대량생산이 가능하여 활용도가 높기 때문에 현재까지도 다양한 분야에서 활용 및 연구가 수행되고 있다.

전기방사에는 다양한 종류의 고분자 용액이 사용되며, 대표적인 고분자로는 poly(vinyl alcohol) (PVA), poly(ethylene oxide) (PEO) 그리고 poly(vinylidene fluoride) (PVDF)가 있다. PVA와 PEO의 경우 생체에 적합하고 독성이 없으며 쉽게 구할 수 있어 활용도가 높다.^{3,4)} 또한 친수성 성질을 가지고 있어서 물에 쉽게 용해된다. 반면에 PVDF는

† School of Mechanical Engineering,
Sungkyunkwan University
E-mail: lee.jinkee@skku.edu

* School of Mechanical Engineering,
Sungkyunkwan University

** School of Chemical Engineering,
Sungkyunkwan University

소수성 성질을 가지고 있으며 경량성, 유연성, 가공성이 높다는 장점이 있기 때문에 배터리에 적용되기도 한다.⁵⁾

전기방사를 이용하여 생성된 섬유의 두께, 탄성 등의 물리적 특성은 방사 조건에 의해 결정되는데 이러한 조건에는 고분자 용액의 농도, 고분자를 녹인 용매, 노즐에 인가된 전압, 용액의 표면장력 그리고 노즐과 집전판 사이의 거리 등이 있다. Deitzel et al.은 인가된 전압에 따른 섬유의 형태를 파악하고 지름의 크기와 분포에 대한 고분자 농도의 영향을 연구하였다.⁶⁾ 또한 Zhang et al.은 PVA 용액의 유량, 용매의 종류, 노즐과 집전판 사이의 거리 등 조건에 따라 섬유의 평균 지름 변화를 연구하였다.⁷⁾ 그리고, 섬유 및 비드 생성에 대한 표면장력과 점도의 영향도 지속적으로 연구되어 왔다.⁸⁾ 또한 집전판의 종류에 따라 섬유의 구조에 변화를 주는 연구가 진행되었다. 일반 평판 집전판을 사용한 전기방사에서는 무작위로 섬유가 쌓이는 랜덤 구조를 갖게 되고, 원통형, 와이어 드럼 그리고 디스크 형태 등의 집전판을 사용하면 정렬된 섬유 구조를 만들 수 있다.^{9,10)} 전기방사를 통해서 정렬된 나노섬유는 액추에이터와 센서의 재료로 사용되며 예를 들어 습기, 온도 그리고 수소분자와 같은 특정한 물질을 감지하는데 사용된다. 또한, 조직 공학분야에서는 나노섬유를 이용하여 골격근 세포의 형태를 형성하고 조직을 강화시키는 인공근육에 대한 연구가 광범위하게 진행되고 있다.¹¹⁻¹³⁾

본 연구에서는 노즐에 인가된 전압에 따라 고분자 액적의 형상 변화를 제어하고 테일러 콘의 형상을 통해 안정적인 방사를 할 수 있는 조건을 찾아내었다. 또한 안정적인 전압 조건에서 친수성 물질인 PVA와 소수성 물질인 PVDF를 이용하여 고분자의 농도와 용매의 비율이 표면 구조에 미치는 영향을 알아보았다. 마지막으로 원통형 집전판을 사용하여 PEO의 정렬된 섬유 구조를 제작하며 그 활용도를 높일 수 있었다.

2. 실험방법

2.1 재료

PVA (Mw~31,000, 88% hydrolyzed)는 Sigma aldrich에서 구입하였고, PEO (Mw~300,000)와 PVDF (Mw~534,000)는 Alfa aesar에서 구입하여 사용하였다. 친수성 물질인 PVA와 PEO는 모두 DI-water에 용해시켰고 농도는 각각 6-25 wt%와 10-12.5 wt%로 조절하였다. 소수성 물질인 PVDF는 아세톤과 N, N-dimethylacetamide (DMAc)의 혼합물에 5, 10, 15 wt% 농도로 용해시켜 실험하였다. 고분자마다 분자량이 다르기 때문에 다양한 점도 범위를 갖도록 하기 위하여 PVA와 PVDF의 농도를 다르게 설정하였다. 또한 아세톤과 DMAc의 혼합물은 각각 1:1, 3:1, 9:1의 비율로 섞어 사용하였다.

2.2 전기방사 실험

전기방사 모식도는 Fig. 1과 같으며 두 가지 방법을 사용하여 전기방사를 실시하였다. 방사용액은 주사기 펌프(Fusion 200, Chemyx Inc.)에 의해 일정 유량으로 공급되며 노즐과 집전판은 고전압 발생기(AU-50P44-LC, Matsusada)와 연결하였고 노즐의 끝과 집전판 사이의 거리는 10 cm로 고정하였다. 실험에 사용된 집전판의 종류는 사각형 평판(30×30 cm²)과 9 cm 지름의 회전형 원통이며 알루미늄 호일을 씌운 후 표면에 방사하였다. 이때 회전원통형 집전판은 180-3600 rpm으로 제어가 가능하다. 이외에 전기 방사 조건은 Table. 1에 나타내었다.

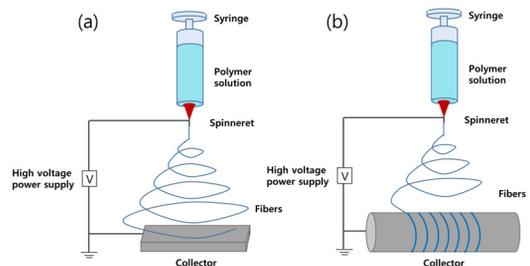


Fig. 1. Schematic diagrams of electrospinning process with (a) flat plate collector and (b) drum collector.

Table 1. Electrospinning conditions.

Polymer	Concentration (wt%)	Flow rate ($\mu\text{l}/\text{min}$)	Voltage (kV)
PVA	6, 9, 13, 25	10	6-21
PVDF	5, 10, 15	7-10	6-16
PEO	10, 12.5	10-12	7-17

전기방사를 통해서 집전판에 생성된 섬유 구조는 광학현미경(U-LH100-3, Olympus Corporation Japan)과 주사전자현미경(JSM-6390A, JEOL, Japan)을 이용하여 관찰하였다. 또한, 용액의 점도와 표면장력은 각각 Viscometer rheomat (R180, ProRheo)과 Smart drop (SDL200TEZD, FEMTOFAB Co. Ltd)을 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 분석

3.1 전압에 따른 안정적인 테일러 콘의 형성

전압의 세기는 전기방사에서 가장 중요한 조건 중 하나이다. 노즐에 인가된 전압이 낮은 경우에는 액적이 테일러 콘 형상을 이루지 못하고, 표면장력에 의해 노즐 끝단에서 반구 형태로 유지된다. 이때 주사기 펌프에서 계속적으로 공급된 유량에 의해 노즐 끝단에 맺힌 액적의 크기가 증가하고, 일정 크기 이상이 되면 중력에 의해 아래로 떨어지게 된다. 반면에 전압이 증가하여 임계 전압에 도달하게 될 경우, 원뿔 모양의 테일러 콘이 노즐 끝에 형성된다. 테일러 콘 끝단에서 대전된 고분자 용액은 주사기 펌프에서 공급된 유량과 균형을 이루게 되고, 방사된 용액은 전기장을 따라 집전판에 섬유 또는 비드의 형태로 쌓이게 된다. 또한, 전압이 임계 전압을 초과하게 되면 노즐 끝에 맺힌 액적의 크기는 작아지고 여러 줄기의 불안정한 방사가 이루어진다. Fig. 2는 25 wt% PVA 용액을 사용하여 전압을 증가시키기에 따라 노즐 끝에 맺히는 액적의 형상변화를 나타내었다. 6 kV에서 13 kV까지 전압을 변화시켰을 때, 비교적 낮은 전압인 6 kV에서는 액적 끝단에서 방사가 이루어지나 아직 표면장력이 지배적인 조건으로 액적이 반구 형태를 이루고 있으며, 전압의 크기가 표면장력을 능가하는 임계점에 도달하면 액적이 집전판에 떨어지

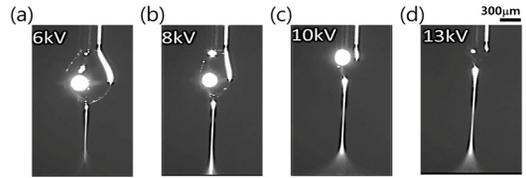


Fig. 2. Snapshots of droplet shapes as observed on the nozzle tip at different voltages: (a) 6 kV, (b) 8 kV, (c) 10 kV, (d) 13 kV.

게 된다. 이후로 전압이 증가함에 따라 노즐 끝에 맺히는 액적의 크기가 작아지고, 13 kV에서 원뿔 형태의 안정적인 테일러 콘이 관찰된다.

3.2 농도가 전기방사에 미치는 영향

테일러 콘이 형성되어 안정적으로 전기방사가 이루어질 때, 용액의 농도가 균일한 두께를 가진 섬유 생성에 미치는 영향에 대해서 알아 보았다. 전기방사에 사용된 고분자로는 친수성 물질인 PVA와 소수성 물질인 PVDF이며, 용액의 농도 변화에 따른 표면 구조를 각각 관찰하였다.

전기방사는 안정적인 테일러 콘이 형성되는 전압 조건 (13-16 kV)에서 진행하였으며 PVA는 DI water에 용해시켜 6 wt%에서 25 wt%까지 농도를 변화시켰다. 농도가 낮은 6-9 wt%에서는 전기방사가 아닌 전기분무가 이루어져 작은 비드 형태의 표면이 형성되었다 (Fig. 3(a), (b)). 반면에 13 wt%에서는 비드와 섬유가 동시에 관찰되었고 가장 높은 농도인 25 wt%에서는 전기방사가 이루어져 비드가 없고 매끄러운 나노 섬유를 가진 표면이 형성되었다 (Fig. 3(c), (d)).

Table 2. Viscosities and surface tensions of various PVA solutions.

PVA concentration (wt%)	6	9	13	25
Viscosity (Pa·s)	0.008	0.018	0.151	0.899
Surface tension (mN/m)	42.58	42.49	42.22	41.00

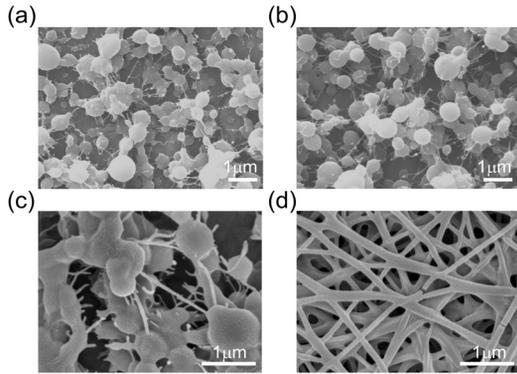


Fig. 3. SEM images showing surface structures of PVA at different concentrations: (a) 6 wt%, (b) 9 wt%, (c) 13 wt%, (d) 25 wt%.

PVDF는 아세톤과 DMAc를 3:1로 섞은 용매에 용해시켜 농도를 5 wt%부터 15 wt%까지 변화시켰으며 표면 구조는 Fig. 4(a-c)와 같다. 이때 PVA보다 점도가 낮기 때문에 인가시킨 전압은 5-7 kV로 낮아졌다. 가장 낮은 농도인 5 wt%에서는 비드를 포함한 섬유가 관찰되었고 농도가 높아짐에 따라 연속적이고 매끄러운 섬유가 형성되었다.

두 고분자 모두 용액의 농도가 낮으면 점도가 작아지므로 전기분무가 이루어지고, 비드 혹은 비드와 섬유가 섞인 모양의 표면 구조를 갖는다. 이는 방사과정에서 낮은 점도가 분사를 불안정한 작은 물방울 형태로 분해하여 그대로 집전판에 쌓이게 되기 때문이다. 반면에 농도가 높아짐에 따라 고분자간의 간섭이 증가하게 되어 점도가 증가하는데, 이때 점탄성력이 증가하여 테일러 콘 끝에서 연속적인 섬유가 생성된다.

Table 3. Viscosities and surface tensions of various PVDF solutions.

PVDF concentration (wt%)	5	10	15
Viscosity (Pa·s)	0.017	0.114	0.344
Surface tension (mN/m)	26.21	26.54	28.11

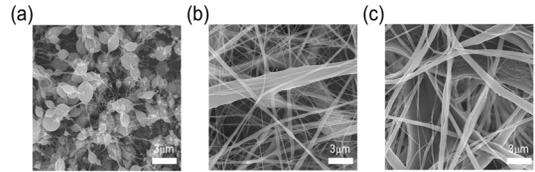


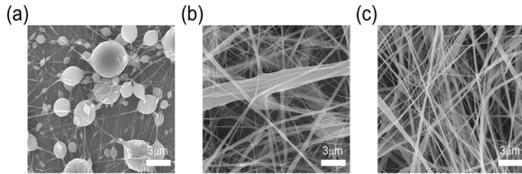
Fig. 4. SEM images showing surface structures of PVDF at different concentrations (Acetone:DMAc=3:1): (a) 5 wt%, (b) 10 wt%, (c) 15 wt%.

3.3 용매가 전기방사에 미치는 영향

3.2에서 소수성인 PVDF 전기방사의 경우에는 아세톤과 DMAc, 2가지의 용매의 혼합물을 사용하였다. 3.3에서는 소수성 고분자인 PVDF의 용매로 사용된 아세톤과 DMAc의 비율이 표면 구조에 미치는 영향에 대해서 알아보기 위하여 아세톤과 DMAc의 비율은 1:1, 3:1 그리고 9:1을 사용하였고, 인가 전압은 앞서 3.2에서 사용한 전압과 동일하다. 전기 방사한 후 표면을 전기주사현미경을 통하여 관찰하였다. Fig. 5에서 보듯이, 아세톤의 비율이 높아짐에 따라 표면에서는 비드가 관찰되었고, 반면에 아세톤의 비율이 높아짐에 따라서 균일한 섬유가 관찰되었다. 또한, Table. 4에 표면장력과 점도의 변화를 나타내었다. 앞서 3.1, 3.2에서는 표면장력의 변화가 적을 경우에 점도가 증가할수록 안정적인 방사가 이루어졌다. 하지만, 3.3에서는 점도가 증가하더라도 표면장력이 줄어든다면 분사가 불안정하여 전기분무가 일어나는 것을 관찰할 수 있었다. 따라서, 안정적인 전기방사에는 표면장력에 의한 영향이 지배적임을 알 수 있다. 이유는, 표면장력이 낮을수록 낮은 전압에도 안정적인 테일러 콘이 형성되나, 너무 낮은 표면장력에서는 전기장에 의해서 섬유가 끊어지는 경우가 발생하기 때문이다.¹⁴⁾ 따라서 용매의 비율이 1:1인 경우, 매우 낮은 표면장력을 가지게 되어 비드를 가진 섬유가 집전판에 방사되게 된다. 또한 아세톤과 DMAc의 비율이 9:1일 때 점도가 낮아져 섬유의 지름이 감소하는 것을 보였다.¹⁵⁾

Table 4. Viscosities and surface tensions of PVDF solutions at different solvent ratios.

Solvent ratio (acetone:DMAc)	1:1	3:1	9:1
Viscosity (Pa·s)	0.16	0.114	0.065
Surface tension (mN/m)	22.99	26.54	27.96

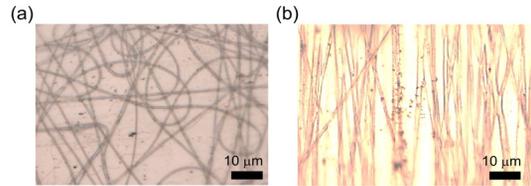
**Fig. 5.** SEM images showing surface structures of 10 wt% PVDF at different solvent ratios (Acetone:DMAc): (a) 1:1, (b) 3:1, (c) 9:1.

3.4 집전판에 따른 구조 변화

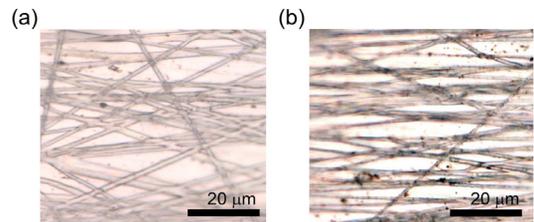
전기방사의 섬유와 비드 생성은 농도, 용매, 전압 등에 의해 결정되지만 섬유의 구조와 방향성은 집전판의 종류에 따라 달라지게 된다. 집전판의 종류에 따른 표면 구조를 비교하기 위해 평판형과 원통형 집전판을 사용하였고 PEO 용액을 전기방사하여 균일한 섬유를 제작하였다. PEO 용액의 점도와 표면장력은 Table. 5에 나타내었다. 원통형 집전판은 반경 9 cm이며 회전속도를 180-3600 rpm으로 제어가 가능하다. 본 실험에서 회전 속도를 2800 rpm으로 고정하고 16.3 kV를 인가한 경우, Fig. 6과 같은 표면을 얻을 수 있었다. 평판 집전판을 사용하였을 때는 위 실험 결과에서 나타난 것과 같이 섬유가 무작위로 쌓이게 되어 랜덤 구조를 형성한다. 하지만 원통형 집전판을 사용하였을 경우 섬유는 전기력에 의해 집전판에 쌓여 회전하게 되는데 이 과정에서 섬유가 나선형으로부터 회전방향에 따라 늘어남으로써 정렬된 구조를 갖게 된다.¹⁶⁾

Table 5. Viscosities and surface tensions of various PEO solutions.

PEO concentration (wt%)	10	12.5
Viscosity (Pa·s)	5.169	7.469
Surface tension (mN/m)	64.33	63.7

**Fig. 6.** Comparison of surface structures made by the electrospun 12.5 wt% PEO fibers on (a) flat plate collector and (b) drum collector at a rotational speed of 2800 rpm.

또한 원통형 집전판의 속도에 따라 정렬 정도를 비교하기 위해, 모든 조건은 동일하게 하고 7.5 kV의 전압에서 회전수를 1500과 2000 rpm으로 변경하여 표면구조를 비교하였다. Fig. 7에서 알 수 있듯이, 낮은 회전수인 1500 rpm에서는 섬유의 정렬이 비교적 일정하지 않았지만 회전수가 2000 rpm으로 증가함에 따라 정렬의 정도가 높아졌다. 또한 회전속도에 따라서 섬유의 평균 지름은 1.26 µm에서 0.71 µm로 감소하였다.¹⁷⁾

**Fig. 7.** Alignment of 10 wt% PEO fibers at different rotational speeds of drum collector. (a) 1500 rpm, (b) 2000 rpm.

4. 결론

본 연구는 방사 조건에 따른 섬유 구조의 변화와 집전판의 형상에 따른 구조 변화를 알아보았다.

이를 위해서 먼저 전압에 따른 노즐 끝에 맺힌 액적의 형상을 관찰하였다. 노즐에 인가된 전압이 임계 전압에 도달하면 테일러 콘이 형성되어 안정적으로 전기방사가 이루어졌다.

다음으로 안정적인 전기방사가 이루어지는 전압조건에서 농도에 따른 섬유의 표면 구조를 관찰하였다. 친수성 물질인 PVA와 소수성 물질인

PVDF 모두 낮은 농도에서는 전기분무가 이루어져 비드 구조의 표면이 형성되었고, 농도가 증가함에 따라 비드의 비율은 줄어들고 균일한 두께의 섬유가 증가하였다. 결과적으로 고분자의 농도에 따라 전기분무와 전기방사가 구분되며 일정 농도 이상에서 매끄러운 섬유형태의 표면이 형성되었다.

소수성 물질인 PVDF의 경우, 두 가지 용매의 비율을 변화시켰을 때 용액의 표면장력과 점도가 변하게 된다. 이때 표면장력이 낮을수록 비드의 비율이 증가하고 용액의 점도가 감소함에 따라 섬유의 지름도 감소하게 되었다.

마지막으로 위 실험에서 안정적인 전기방사가 이루어지는 조건에 따라 평판과 원통형 집전판을 사용하여 PEO의 매끄러운 섬유를 제작하고 표면 구조를 비교하였다. 평판 집전판은 불규칙적인 섬유 구조를 생성하는 반면에 원통형 집전판에 의해 만들어진 섬유는 정렬되어 방향성을 가지며, 회전수가 증가할수록 정렬 정도가 증가하였다.

본 연구에서, 용매의 특성을 파악하고 방사 조건을 조절함으로써 원하는 두께 및 구조의 섬유를 제작하는 것이 가능하였으며 향후 이러한 연구는 다양한 기능의 표면을 제작하는데 기반기술로서 사용될 수 있다.

후 기

이 논문은 2017년도 정부(교육부)의 재원으로 한국과학창의재단(2017년도 학부생 연구프로그램)의 지원을 받아 수행된 연구이며 이에 감사 드립니다.

REFERENCE

- 1) Taylor, G. I., 1969, "Electrically driven jets", Proc. R. Soc. Lond. A, Vol.313(1515), pp.453-475.
- 2) Doshi, J., and Reneker, D. H., 1995, "Electrospinning process and applications of electrospun fibers", Journal of Electrostatics, Vol.35(2-3), pp.151-160.
- 3) Koski, A., Yim, K., and Shivkumar, S, 2004, "Effect of molecular weight on fibrous PVA produced by electrospinning", Materials Letters, Vol.58(3-4), pp.493-497.
- 4) Son, W. K., Youk, J. H., Lee, T. S., and Park, W. H., 2004, "The effects of solution properties and polyelectrolyte on electrospinning of ultrafine poly (ethylene oxide) fibers", Polymer, Vol.45(9), pp.2959-2966.
- 5) Choi, S. W., Jo, S. M., Lee, W. S., and Kim, Y. R., 2003, "An electrospun poly (vinylidene fluoride) nanofibrous membrane and its battery applications", Advanced Materials, Vol.15(23), pp.2027-2032.
- 6) Deitzel, J. M., Kleinmeyer, J., Harris, D. E. A., and Tan, N. B., 2001, "The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles", Polymer, Vol.42(1), pp.261-272.
- 7) Zhang, C., Yuan, X., Wu, L., Han, Y., and Sheng, J., 2005, "Study on morphology of electrospun poly (vinyl alcohol) mats", European Polymer Journal, Vol.41(3), pp.423-432.
- 8) Fong, H., Chun, I., and Reneker, D. H., 1999, "Beaded nanofibers formed during electrospinning", Polymer, Vol.40(16), pp.4585-4592.
- 9) Sundaray, B., Subramanian, V., Natarajan, T. S., Xiang, R. Z., Chang, C. C., and Fann, W.S., 2004, "Electrospinning of continuous aligned polymer fibers", Applied Physics Letters, Vol.84(7), pp.1222-1224.
- 10) Katta, P., Alessandro, M., Ramsier, R. D., and Chase, G. G., 2004, "Continuous electrospinning of aligned polymer nanofibers onto a wire drum collector", Nano Letters, Vol.4(11), pp.2215-2218.
- 11) Yun, G. Y., Kim, H. S., Kim, J., Kim, K., and Yang, C., 2008, "Effect of aligned cellulose film to the performance of electro-active paper actuator", Sensors and Actuators A: Physical, Vol.141(2), pp.530-535.
- 12) Liu, Y., Gao, C., Pan, X., An, X., Xie, Y., Zhou, M. and Zhang, Y., 2011, "Synthesis and H2 sensing properties of aligned ZnO nanotubes", Applied Surface Science, Vol.257(6), pp.2264-2268.
- 13) San Choi, J., Lee, S. J., Christ, G. J., Atala, A., and Yoo, J. J., 2008, "The influence of electrospun aligned poly (ϵ -caprolactone)/collagen nanofiber meshes on the formation of self-aligned skeletal muscle myotubes", Biomaterials, Vol.29(19), pp.2899-2906.
- 14) Lee, H., Nishino, M., Sohn, D., Lee, J. S., and Kim,

- I. S., 2018, "Control of the morphology of cellulose acetate nanofibers via electrospinning", *Cellulose*, Vol.25(5), pp.2829~2837.
- 15) Mohammadzadehmoghadam, S., Dong, Y., Barbhuiya, S., Guo, L., Liu, D., Umer, R., Qi, X., and Tang, Y., 2016, "Electrospinning: Current Status and Future Trends", In *Nano-size Polymers*, pp.89~154
- 16) Fennessey, S. F., and Farris, R. J., 2004, "Fabrication of aligned and molecularly oriented electrospun polyacrylonitrile nanofibers and the mechanical behavior of their twisted yarns", *Polymer*, Vol.45(12), pp.4217~4225.
- 17) El-hadi, A. M., and Al-Jabri, F. Y., 2016, "Influence of electrospinning parameters on fiber diameter and mechanical properties of poly (3-hydroxybutyrate) (PHB) and polyanilines (PANI) blends", *Polymers*, Vol.8(3), pp.97.