

β-phase가 향상된 PVDF/TiO₂ Nano Web 제조 및 특성 분석

Manufacturing and Characterization of PVDF/TiO₂ Composite Nano Web with Improved β-phase

*Corresponding author

Jae Wang Ko
(jwko@kiflt.re.kr)

배성준, 김일진, 이재년, 서석훈, 최필준, 심재학, 이승걸¹, 고재왕*
한국신발피혁연구원, ¹부산대학교 유기소재시스템공학과

Sung Jun Bae, Il Jin Kim, Jae Yeon Lee, Suk-Hun Sur, Pil Jun Choi,
Jae Hak Sim, Seung Geol Lee¹ and Jae Wang Ko*

Korea Institute of Footwear and Leather Technology, Busan, Korea

¹Department of Organic Material Science and Engineering, Pusan National University, Busan, Korea

Received July 13, 2020
Revised August 06, 2020
Accepted September 01, 2020

Abstract In this study, the optimum conditions for manufacturing PVDF nano web according to various electrospinning conditions such as solution concentration and applied voltage conditions were confirmed. The optimum spinning conditions were studied by analyzing the changes in the radioactivity of PVDF/TiO₂ nano web according to the TiO₂ content and the content of β-phase closely related to the piezoelectric properties under established conditions. As a result, it was confirmed that the concentration of the spinning solution was 20 wt%, the applied voltage was 25 kV, and the TiO₂ content was 5 phr. PVDF nano web and PVDF/TiO₂ nano web were observed morphologies through Scanning Electron Microscope(SEM) analysis. Formation of β-phase by electrospinning was confirmed by Fourier transform infrared spectroscopy(FT-IR) and X-ray Diffractometer(XRD), and the effect of the trapped nano web structure on the piezoelectric properties was investigated.

Textile Coloration and Finishing

TCF 32-3/2020-9/167-175

© 2020 The Korean Society of
Dyers and Finishers

Keywords electrospinning, nanofibers, PVDF, TiO₂, piezoelectric

1. 서 론

Poly(vinylidenedifluoride)(PVDF)는 결정성 고분자 중에서 가장 큰 유전율을 가지며 특정한 상(phase)에서 압전특성을 나타내는 대표적인 유기물질로 압전특성(piezoelectric), 강유전성(ferroelectric), 초전성(pyroelectric) 등 특수한 전기적 성질을 지녔다. 뿐만 아니라, 우수한 기계적 성질, 좋은 열안정성 높은 내화학적 및 가공성 등 뛰어난 성질을 가지고 있어 광범위하게 연구되고 있는 고분자이다¹⁾. 이러한 PVDF의 특성은 CH₂와 CF₂그룹이 반복되는 간단한 화학구조로부터 나타나는데, 분자의 구조적 배열이 공정 조건 등에 따라 변화하며 그 성질을 변화시키기 때문이다²⁾.

PVDF는 반결성 고분자로서 최소 4종류의 결정이 혼재된 구조를 가지며 그 구조는 결정 형태에 따라 α, β, γ, δ-phase으

로 구분되며 α-phase와 β-phase가 가장 흥미로운 구조이다 (Figure 1).

α-phase와 δ-phase의 경우 TGTG'(trans-gauche-trans-gauche')의 형태, β-phase의 경우 TTTT(all trans)의 형태, γ-phase의 경우 TTTGTTTG'의 형태를 가지고 있다^{3,4)}.

PVDF의 가장 일반적인 형태는 α-phase으로 가장 낮은 전위 에너지를 지닌 입체구조를 가진다. 160°C이하의 용융 결정화에 의해 매우 쉽게 얻어질 수 있으며, 불소 원자가 탄소주쇄를 따라 역평행으로 배열되어 있어 쌍극자 모멘트가 제로가 되므로, 압전특성을 가지지 않는 결정상이다.

β-phase는 PVDF의 결정 구조 중에서 가장 중요한 결정상으로 트랜스형 분자쇄가 평행으로 충진되어 있는 형태이기 때문에 PVDF 단위체의 영구 쌍극자가 모두 한방향으로 배열되어 있어 자발분극이 큰 구조를 가지게 되는데, β-phase의 이러한

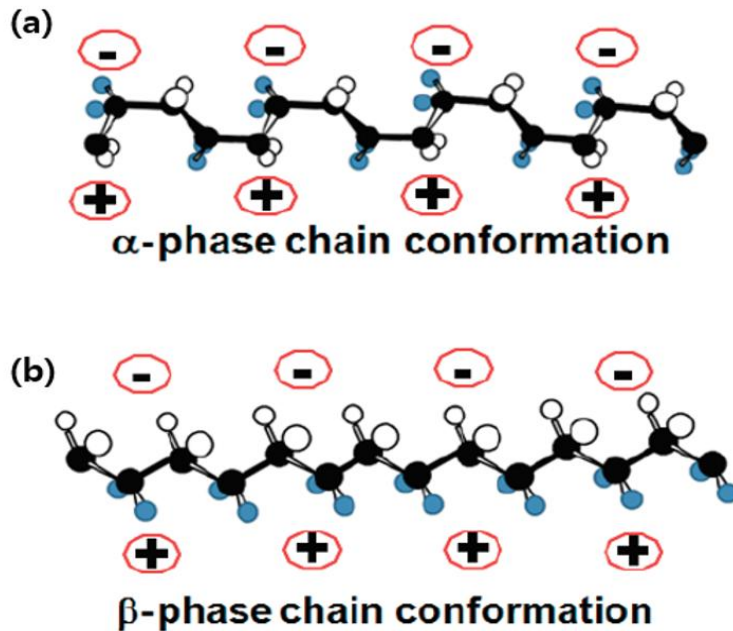


Figure 1. (a) α -crystalline conformation, (b) β -crystalline conformation(\circ : hydrogen atom, \bullet : fluorine atom, \bullet : carbon atom)⁴⁾.

특징이 PVDF가 가진 압전특성 및 강유전성의 원인이 된다⁵⁻⁸⁾. β -phase는 고압에서의 용융결정화를 통해 직접적으로 얻거나, 저온 연신, 고온 초연신, 초고압 열처리, 고전압장에서의 분극 등 특수한 후처리를 통해 α -phase를 변환시켜 얻을 수 있다²⁾. 또한 PVDF 용액에 TiO_2 와 같은 세라믹 입자의 첨가는 PVDF의 β -phase를 더욱 향상시킬 수 있다.

TiO_2 는 표면 에너지가 낮은 무기첨가제로 우수한 안정성, 비독성 및 UV 빛에서의 변색에 대한 저항성으로 인해 주목 받고 있으며, 고분자에 나노 입자를 균일하게 분산시키는데 유리하여 전기방사를 통하여 제조된 나노웹의 압전 특성을 높이기 위해 적합 할 수 있다³⁾.

전기방사는 고분자 용액이나 용융된 고분자에 고전압을 걸어 주어 팁과 컬렉터 사이의 전기장을 형성시켜 전기적 반발력에 의해 섬유를 제조하는 방법이다⁹⁾. 전기방사된 웹은 고전압으로 인한 정전기력으로 인해 수 μm ~ 수 nm 의 직경을 갖는 섬유로 구성된다. 이 방법은 다른 나노 섬유를 제조하는 방법에 비해 그 원리와 장비가 간단하고 대부분의 고분자를 방사할 수 있는 장점을 지닌다¹⁰⁾.

나노 섬유가 만들어지는 과정은 노즐에서 방출된 고분자 용액의 팁 끝단에 표면장력에 의하여 반구형의 방울로 맺혀 있을 때 고전압을 인가하게 되면 반구형의 방울이 테일러 콘(taylor cone)이라고 알려진 원뿔 형태로 바뀐다. 이 상태에서 고분자 용액이 가지는 표면장력 이상의 전하가 걸리게 되면 대전된 고분자 방울은 테일러 콘으로부터 섬유형태로 방사된다¹¹⁾. 전하를 띤 고분자 용액은 전기적 인력에 의해 컬렉터로 이동하는 동안 매우 커진 비표면적으로 인해 전기장 하에서 용매의 급속한 휘발이 이루어지고 고화된 매우 가는 섬유만이 컬렉터에 포집된다. 팁에서 나온 젯(jet)이 전기적인 인력과 반발력으로 인해 젯

의 굽힘과 신장을 반복함으로써 휘핑(whipping)을 일으키고 동시에 젯 내부에서의 전기적 반발력으로 인해 스플레이잉(splaying)되면서 나노 크기의 직경을 갖는 섬유를 제조하게 된다¹²⁾.

본 연구에서는 압전성능이 향상된 나노웹을 제조하기 위해 압전특성을 갖는 고분자인 PVDF를 전기적 특성이 다른 두 용매(DMF, Acetone)에 용해 시켜 제조한 방사용액과 PVDF 용액에 첨가되는 TiO_2 의 양을 다양하게 하여 제조한 방사용액을 사용하여 전기방사를 진행하였다.

PVDF 전기방사 공정변수에 따라 포집된 나노웹 구조특성을 분석하기 위해 SEM을 통해 관찰하였으며, 포집된 나노웹 구조가 압전특성에 미치는 영향에 대해 조사하였다. 또한 PVDF 나노웹의 β -phase 결정성 증대를 위해 최적의 전기방사 조건과 TiO_2 함량에 대해 연구를 진행하였다. FT-IR, XRD 결정구조 분석을 통해 β -phase 함량 변화를 계산하고 이에 따른 압전성능을 확인하였다.

2. 실험

2.1 실험 재료 및 시약

나노웹 제조를 위한 고분자로 Poly(vinylidene fluoride)(PVDF, M.W:275,000, Sigma-Aldrich, USA) pellet을 사용되었고, 무기첨가제로 Titanium dioxide(TiO_2 , Sigma-Aldrich, USA)를 사용하였다.

용매로는 N,N-Dimethylformamide(DMF, Sam-chun, Korea), Acetone(Samchun, Korea)을 사용하여 PVDF와 PVDF/ TiO_2 용액을 제조하였다.

2.2 방사용액 제조

전기방사시 사용된 PVDF 용액은 각각 10, 15, 20, 25 wt% 농도로 준비하였으며 용매로는 DMF와 acetone의 5:5 중량비 혼합용매가 사용되었다. 용액은 60°C에서 6시간 교반하여 제조되었다.

PVDF/TiO₂용액은 20 wt% 농도의 PVDF 용액에 함량을 달리한 TiO₂를 60°C에서 교반하여 첨가하였다. 교반 후 첨가제의 분산을 위해 초음파 분산기(BRANSON 2510, USA)를 이용하여 2시간 동안 분산시킨 후 첨가제의 입자가 고분자 용액에 안정적으로 분산된 것을 확인하였다.

2.3 전기방사를 통한 나노웹 제조

전기방사 장치는 고전압 직류 전원 공급기(CPS-40K03, Chungpa EMT, Korea), syringe pump(Model200, KDSscientific, USA) 및 집적판으로 이루어졌다. 노즐 사이즈는 24G(gauge), tip-to-collector distance(TCD)는 20cm, 공급유 속은 50μl/min, 방사시간은 10분으로 고정하였으며, 나노웹을 알루미늄 기판 위에 포집한 후 24h 동안 완전히 건조하였다.

2.3.1 PVDF용액 농도 변화

PVDF용액의 농도 변화에 따른 방사성의 차이를 확인하기 위해 PVDF를 단일 성분의 나노웹으로 전기방사 하였다. PVDF용액은 10, 15, 20, 25 wt%의 농도로 방사되었으며 인가전압은 27 kV로 고정하였다.

2.3.2 인가전압 변화

PVDF의 전기방사시 인가전압의 변화에 따른 β-phase의 함량변화를 확인하기 위해 전압을 21, 23, 25, 27 kV로 인가하였으며, PVDF용액의 농도는 20 wt%로 고정하였다.

2.3.3 TiO₂함량에 따른 변화

PVDF/TiO₂용액의 첨가제 함량의 변화에 따른 방사성 차이와 β-phase의 함량변화를 확인하기 위해 TiO₂를 각각 1, 3, 5, 7, 10 phr로 첨가하였으며, PVDF용액의 농도 20 wt%, 인가전압은 27 kV로 고정하였다.

2.4 측정 및 분석

2.4.1 PVDF/TiO₂용액의 입자크기 분석 및 UV-VIS 분석

제조된 PVDF/TiO₂방사용액의 평균입자의 크기를 알아보기 위해서 particle size analyzer(LS13320C, Beckman Coulter, USA)를 이용하여 측정하였고 UV, 가시광선 및 적외선에 대한 흡광도는 Mecasys사의 single beam UV/VIS spectrometer (Optizen 2120UV, Korea)를 이용하여 200~800 nm 범위에서 측정하였다.

2.4.2 모폴로지 분석

전기방사를 통해 제조된 나노웹의 표면과 모폴로지(morphology)는 주사전자현미경(JEOLJSM-6360, USA)을 이용하여 분석하였다.

2.4.3 PVDF 복합 나노웹의 PVDF 결정성 측정

구조 분석을 위해 FT-IR(Fourier transform infrared spectroscopy)을 650~1600 cm⁻¹파장의 조건으로 분석하였다. 추가적으로 XRD(X-ray Diffractometer)를 CuK radiation source(40 kV, 30 mA), 2θ range = 10~30°, scan step size 0.005 조건으로 측정하여 결정구조를 확인하였다.

2.4.4 전기방사된 나노웹의 전기적 특성 측정

제작된 나노 웹의 유전율에 대한 성능 분석은 Impedance

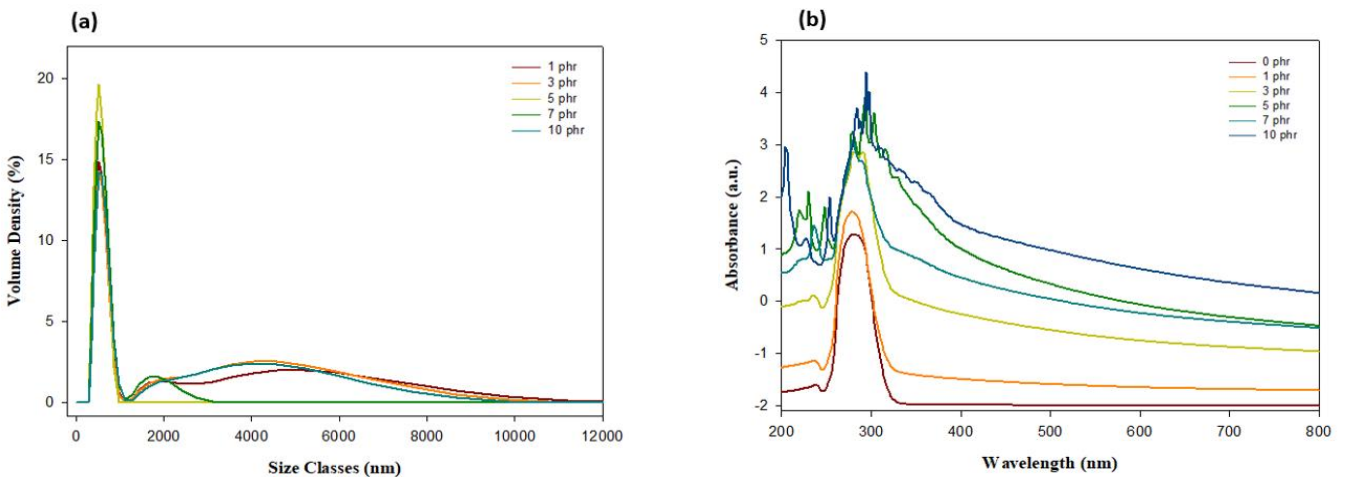


Figure 2. (a) Particle size distribution of PVDF/TiO₂ solutions with TiO₂ contents, (b) UV spectra curves of PVDF/TiO₂ with TiO₂ contents.

analyzer(IM3570, Hioki EE Corp., Japan)을 사용하였다.

2.4.5 PVDF 복합 나노웹의 압전 성능 평가 시스템 구성 및 분석

압전 성능 평가를 위해 나노웹을 40*40 mm²의 크기로 Cu 단일전극에 부착하여 압전소자를 제작하였다. 압전 테스트는 100 g 분동을 이용하여 80 rpm 사이클 속도로 120회 동적부하를 가하였다. 출력 전압은 data acquisition 모듈(NI cDAQ 9174, NI CompactDAQ, National Instruments Co., Austin, TX, USA)을 사용하여 MATLAB 소프트웨어를 통해 측정되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 PVDF/TiO₂방사용액 특성 분석

PVDF/TiO₂방사용액의 분산 안정성을 확인하기 위해 입자크기 분포를 Figure 2 (a)에 나타내었다. TiO₂함량의 1, 3, 5, 7, 10 phr에서의 평균입자크기는 각각 633, 644, 554, 597, 657 nm로 측정되었다.

Figure 2 (b)는 방사용액의 UV-VIS 측정 결과를 나타내었다. TiO₂ 각 함량별 280~310 nm의 자외선 영역에서의 흡광도가 가장 높은 것을 알 수 있었으며, TiO₂ 첨가량이 높아질수록 흡광도는 증가하는 경향을 나타내었다. 따라서 TiO₂함량이 높아짐에 따라 평균입자크기에는 큰 차이가 없으므로 PVDF 용액

에 TiO₂입자가 안정적으로 분산됨을 확인할 수 있다.

3.2 PVDF, PVDF/TiO₂나노웹의 방사성

PVDF 나노웹의 최적방사 조건을 찾기 위해 PVDF의 농도를 달리하여 전기방사를 실시하였다.

Figure 3은 용액의 농도별로 방사된 PVDF 나노웹의 주사전자현미경(SEM) 사진을 나타내었다. PVDF의 농도가 10 wt%로 낮은 경우 부분적인 섬유상이 관찰되나 형성의 정도가 충분하지 못하며 비드(bead)가 매우 많이 포함되어 있음을 알 수 있다. 그러나 농도가 10 wt%에서 20 wt%로 향상됨에 따라 균일한 섬유가 형성됨을 알 수 있다. 이렇게 낮은 농도에서 섬유상의 형성이 불충분하며 비드가 형성되는 현상은 방사용액의 농도가 낮을 경우 액적의 전하밀도가 낮아 용액의 분열이 일어나기 어렵고, 용액 내 고분자의 얽힘이 적어 충분한 표면장력을 갖지 못해, 테일러 콘(taylor cone)이 불안정해져 젯(jet)이 붕괴되기 때문이다¹³⁾.

따라서 용액의 농도가 높을수록 용매 내 고분자 사슬의 얽힘이 증가되어 jet의 붕괴되지 않기 때문에 jet이 섬유상으로 늘어난다. 반면 25 wt% 농도의 방사용액에서는 방사가 수시로 중단 되는 문제가 발생했다. 이는 방사용액 내 고분자 얽힘에 의해 용액의 유동성이 작아짐에 따라 테일러 콘의 형성이 어려워지며, 이로 인해 jet의 형성전 용매의 휘발이 일어나 노즐 팁에서 액적의 표면이 고화되기 때문에 생기는 현상으로 사료된다¹¹⁾. 그러므로 PVDF 방사용액 농도는 20 wt%가 최적방사조

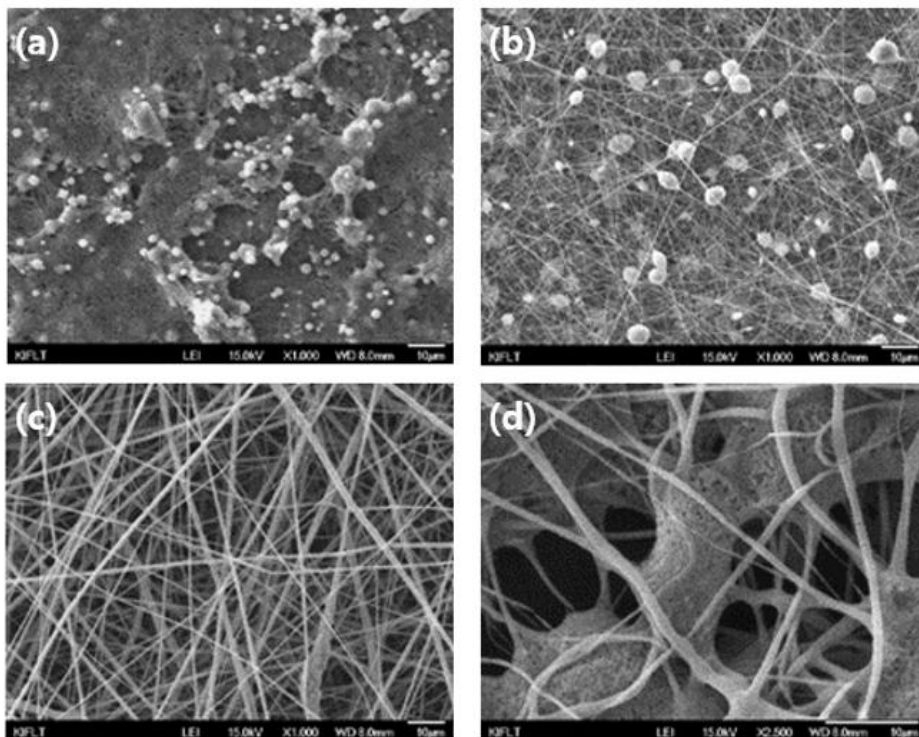


Figure 3. SEM images of electrospun PVDF nano web with different solution concentrations; (a) 10 wt%, (b) 15 wt%, (c) 20 wt%, and (d) 25 wt%.

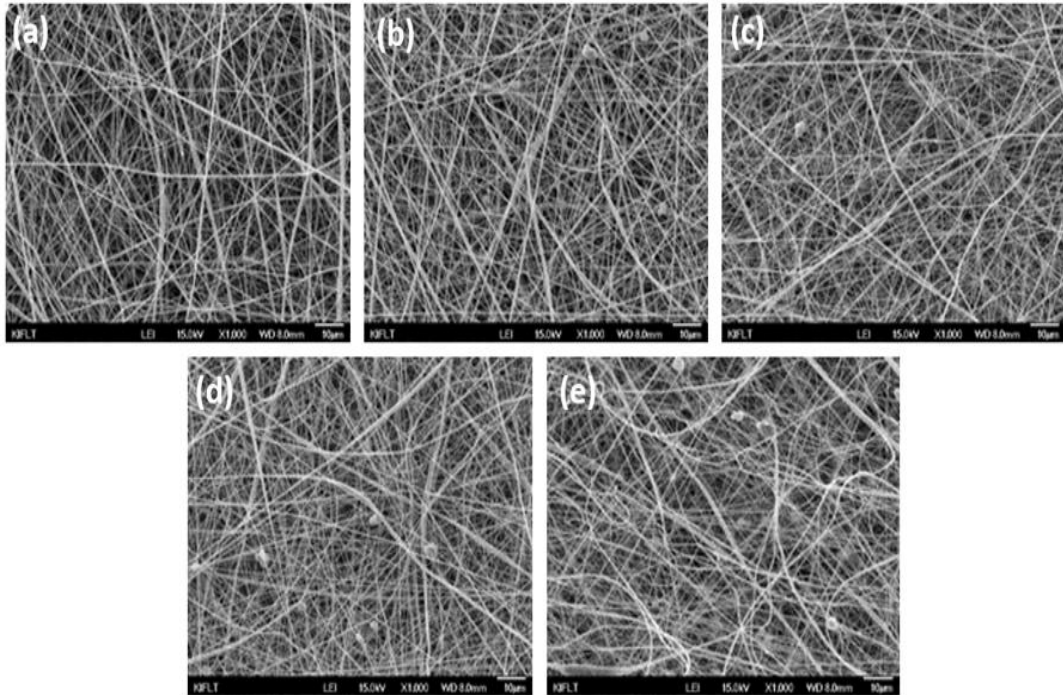


Figure 4. SEM images of electrospun PVDF/TiO₂ nano web with different TiO₂ contents; (a) 1 phr, (b) 3 phr, (c) 5 phr, (d) 7 phr, and (e) 10 phr.

견임을 확인 할 수 있었다.

Figure 4는 TiO₂함량에 따른 PVDF/TiO₂나노웹의 주사전자 현미경 사진을 나타내었다. 분석에 사용된 PVDF/TiO₂나노웹의 PVDF 용액의 농도는 20 wt%의 조건으로 제조되었다. 나노웹의 형상은 대부분 나노섬유화가 되어 있음을 확인하였다. TiO₂ 함량이 증가함에 따라 jet의 연신이 제한되어 약간의 비드가 혼합된 형태의 섬유 형태로 수집되었다.

3.3 PVDF, PVDF/TiO₂나노웹의 결정 특성

PVDF의 β -phase는 all-trans(TTTT)형태로 사슬 축을 중심으로 수직으로 정렬된 쌍극자를 가지기에 압전 특성을 가지는 결정구조이다. 그래서 FT-IR을 분석함으로써 전기방사를 통한 PVDF 내 β -phase 피크의 존재와 결정함량을 비교하였다.

FT-IR에서 PVDF의 α -phase는 623, 764, 975 cm⁻¹에서 나

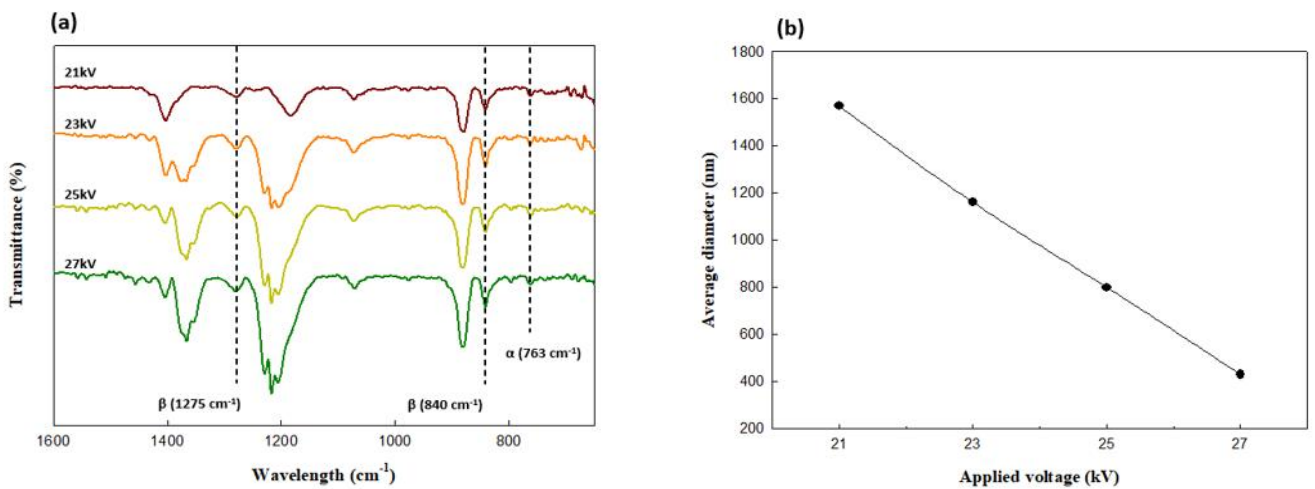


Figure 5. (a) FT-IR spectra of PVDF nano web with different voltage, (b) average diameters of PVDF nano web with different voltage.

Table 1. Ratio of PVDF nano web β -phase according to different voltage

Sample	Absorbance intensity		F(β) (%)
	A(α)	A(β)	
PVDF-21 kV	0.000942	0.006401	84.36
PVDF-23 kV	0.000931	0.00902	88.49
PVDF-25 kV	0.000581	0.007444	91.05
PVDF-27 kV	0.000532	0.008665	92.82

타내며, 압전 특성을 결정 짓는 β -phase는 840, 1278 cm^{-1} 에서 피크를 가지는 것으로 알려져 있다^{14,15}. 또한 나노웹의 결정 함량을 β -phase에 해당되는 840 cm^{-1} 피크와 α -phase에 해당되는 764 cm^{-1} 피크에 해당하는 값을 백분율로 계산하여 비교하였고, 이에 해당하는 수식을 식(1)에 나타내었다¹⁶.

$$f_{\beta} = \frac{X_{\beta}}{X_{\beta} + X_{\alpha}} \times 100 = \frac{A_{\beta}}{1.26A_{\alpha} + A_{\beta}} \times 100 \quad (1)$$

where,

X_{α} , X_{β} : The crystal ratio of α and β

A_{α} , A_{β} : Absorption(A_{α} =764, A_{β} =840)

Figure 5 (a)는 전압조건에 따른 PVDF 나노웹의 FT-IR 분석 결과이다. 21, 23, 25, 27 kV의 조건으로 전압을 조절하였고, 그 외 PVDF Solution, Flow rate($\mu\text{l}/\text{min}$), TCD는 고정하였다. PVDF 나노섬유 모두 β -phase 결정상이 잘 형성되어 있는 모습을 관찰할 수 있다.

Table 1에서 인가전압의 증가에 따라 β -phase 결정함량의 증가를 확인할 수 있었고, 인가전압이 27 kV 일때 β -phase 크기가 92.82%로 가장 높게 나타났다.

Figure 5 (b)에서 보인 바와 같이 인가전압이 증가됨에 따라 제조된 나노웹의 평균직경이 점차 감소함을 확인할 수 있었다. 이는 전압의 증가에 따라 전기적 jet의 형성이 용이 하고 이에 따른 용매의 휘발이 원활히 이뤄져 웹의 극세화가 됨을 알 수 있다¹¹.

Figure 6 (a)와 Table 2는 PVDF/ TiO_2 나노웹과 첨가제인 TiO_2 의 함량 별 FT-IR 분석이다. 첨가제 함량이 증가함에 따라 β -phase의 증가를 확인할 수 있었고, TiO_2 가 5 phr일때 β -phase 크기가 94.74 %로 가장 높게 나타났다.

Figure 6 (b)는 XRD 분석결과를 나타내었다. XRD 스펙트럼에서 α -phase는 $2\theta=17.7^\circ(100)$, $18.4^\circ(020)$, $39^\circ(002)$ 에서 회절되며, $2\theta=20.7^\circ(200)$, $20.8^\circ(110)$ 에서 β -phase 결정상이 나타난다^{14,15}. 또한 TiO_2 특정피크가 26° 근처에서 나타난 것을 확인할 수 있었고, TiO_2 함량이 증가함에 따라 TiO_2 특정피크가 증가하는 것을 확인할 수 있다. 따라서 본 연구에서 제조된 PVDF/ TiO_2 나노섬유가 안정적인 나노복합체를 형성하였음을 알 수 있다.

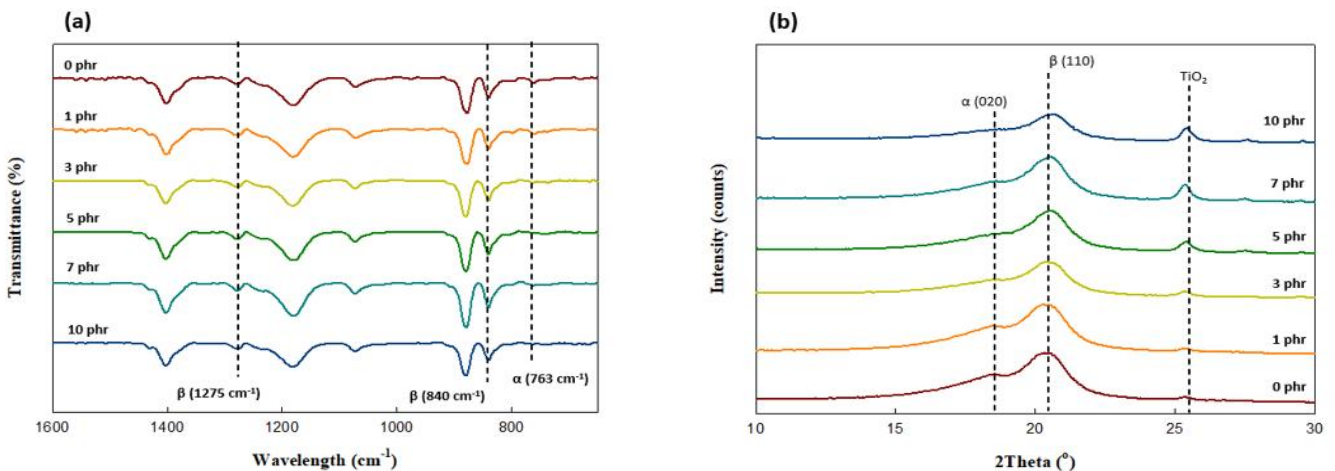


Figure 6. (a) FT-IR spectra of PVDF/ TiO_2 nano web with TiO_2 contents, (b) XRD of PVDF/ TiO_2 nano web with TiO_2 contents.

Table 2. Ratio of PVDF/TiO₂ β-phase according to TiO₂ contents

Sample	Absorbance intensity		F(β) (%)
	A(α)	A(β)	
PVDF/TiO ₂ -0 phr	0.00732	0.043975	82.66
PVDF/TiO ₂ -1 phr	0.003856	0.045475	90.35
PVDF/TiO ₂ -3 phr	0.004681	0.053306	90.04
PVDF/TiO ₂ -5 phr	0.002672	0.060646	94.74
PVDF/TiO ₂ -7 phr	0.005289	0.066015	90.83
PVDF/TiO ₂ -10 phr	0.002722	0.046357	93.11

3.4 PVDF Nano Web의 전기적 성능

Table 3와 Figure 7은 주파수 변화에 따른 유전율 결과를 나타내었다. 유전율을 구하기 위해 식(2)을 이용하여 계산하였다.

$$\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0 \tag{2}$$

where,

ε : Permittivity measurement value

ε₀ : Vacuum permittivity, 8.854 * 10⁻¹²

ε_r : Relative permittivity

PVDF 나노웹의 유전율을 측정하였을 경우 1.15를 나타내었으며 TiO₂투입에 따라 유전율이 소폭 증가됨을 확인할 수 있었다. TiO₂의 영향으로 나노웹의 전하량 축적이 많아짐을 확인할 수 있으며, 이는 정전용량이 증대되는 것으로 유추할 수 있다.

Table 3. Dielectric constant of PVDF/TiO₂ nano web by TiO₂ components

Sample	ε (F/m)	ε _r
PVDF/TiO ₂ -0 phr	1.02*10 ⁻¹¹	1.15
PVDF/TiO ₂ -1 phr	1.01*10 ⁻¹¹	1.14
PVDF/TiO ₂ -3 phr	1.26*10 ⁻¹¹	1.42
PVDF/TiO ₂ -5 phr	1.80*10 ⁻¹¹	2.03
PVDF/TiO ₂ -7 phr	1.54*10 ⁻¹¹	1.74
PVDF/TiO ₂ -10 phr	1.45*10 ⁻¹¹	1.64

TiO₂가 5 phr일 경우 유전율이 2.03로 가장 우수한 유전율이 나타났는데 이는 앞에서 분석한 FT-IR과 XRD분석을 통해 확인할 수 있는 것으로 β-phase 결정상이 높을수록 유전율이 향상되었을 것으로 판단된다.

3.5 PVDF Nano Web의 압전 성능

Table 4과 Figure 8은 TiO₂가 첨가된 나노웹에 따른 압전 성능 결과를 나타내었다. PVDF 나노웹의 압전성을 측정하였을 경우 하중 적용에 따라 평균 전압은 대략 0.21 V가 발생되었으며 TiO₂투입에 따라 압전성이 크게 3~5배 이상까지 증가되는 것을 관찰할 수 있었다. 유전율 결과에서 관찰한 것과 같이 첨가제의 영향으로 나노웹의 정전용량이 증대되었음을 확인할 수 있다. 특히 유전율과 상응한 결과로 TiO₂가 5 phr일 경우 압전성의 전압이 1.14 V로 가장 우수한 압전성이 나타났는데 이는

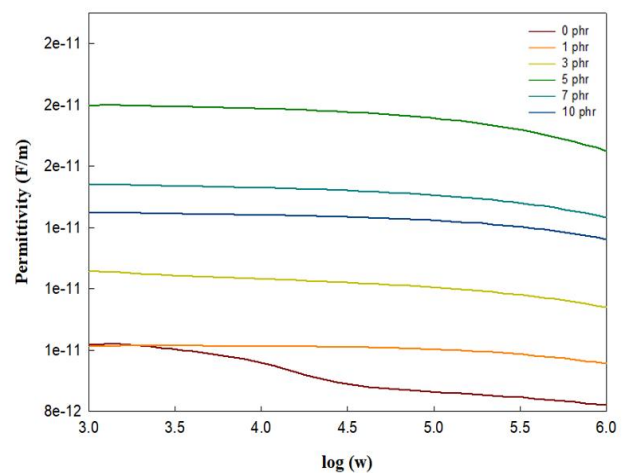


Figure 7. Dielectric constant of PVDF/TiO₂ nano web by TiO₂ components.

Table 4. Piezoelectricity of PVDF/TiO₂ nano web according to TiO₂ contents

Sample	Voltage (V)	
	Average (Max)	Average (Min)
PVDF/TiO ₂ -0 phr	0.21	-0.089
PVDF/TiO ₂ -1 phr	0.55	-0.13
PVDF/TiO ₂ -3 phr	0.87	-0.16
PVDF/TiO ₂ -5 phr	1.14	-0.28
PVDF/TiO ₂ -7 phr	0.81	-0.16
PVDF/TiO ₂ -10 phr	0.74	-0.15

앞에서 분석한 FT-IR 분석을 통해 확인할 수 있는 것으로 TiO₂가 5 phr인 경우 PVDF의 β-phase 비율이 가장 높기 때문에 fluorine 원자의 규칙성으로 인해 압전성이 다른 나노웹 보다 높게 나왔을 것으로 판단된다. TiO₂함량이 5 phr 이상부터는 압전성이 점차적으로 저하되었는데 이는 입자의 응집으로 PVDF가 β-phase를 형성하는 것을 방해하여 압전성이 저하되었을 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 용액의 농도, 인가전압조건 등 다양한 전기방사 조건에 따른 PVDF 나노웹 제조 시 최적조건을 확립하였으며, 확립된 조건에서 TiO₂함량에 따른 PVDF 복합 나노웹의 방사성의 변화 및 압전 특성과 밀접한 관련을 갖는 β-phase의 함량을 분석하여 최적 방사조건에 대해 연구하였다.

전기방사 변수인 농도, 전압 등을 변화시켜 실험한 결과, PVDF 나노웹 제조시 전기방사의 최적 조건은 PVDF 용액 농도 20 wt%, 인가전압 27 kV 임을 확인하였다. PVDF 나노웹의 SEM 분석을 통해 농도가 높거나 낮은 조건의 경우 비드가 포함된 섬유가 형성되거나 방사가 수시로 중단되는 문제 발생을 확인하였다. 반면 PVDF 용액의 농도 20 wt%에서는 나노섬유화가 형성됨을 확인하였다. FT-IR 분석을 통해 전기방사시 인가전압이 높아질수록 β-phase가 증가하는 것을 확인하였다. TiO₂함량에 따른 PVDF/TiO₂나노웹의 형태를 SEM분석을 통해 비교하였으며 비교적 섬유의 직경이 작은 나노섬유가 제조됨을 확인하였다.

FT-IR분석과 XRD분석을 통해 TiO₂의 함량이 많을수록 β-phase의 증가를 확인하였으며, 5 phr일때 β-phase 크기가 최대임을 알 수 있었다. 또한 PVDF 복합 나노웹의 유전율을 측정하였으며, TiO₂가 5 phr일 경우 유전율이 2.03으로 가장 우수한 유전율임을 확인하였다. PVDF 나노웹을 기반으로 한 압전소자를 제작한 후 압전 성능에 대해 측정하였으며 TiO₂가

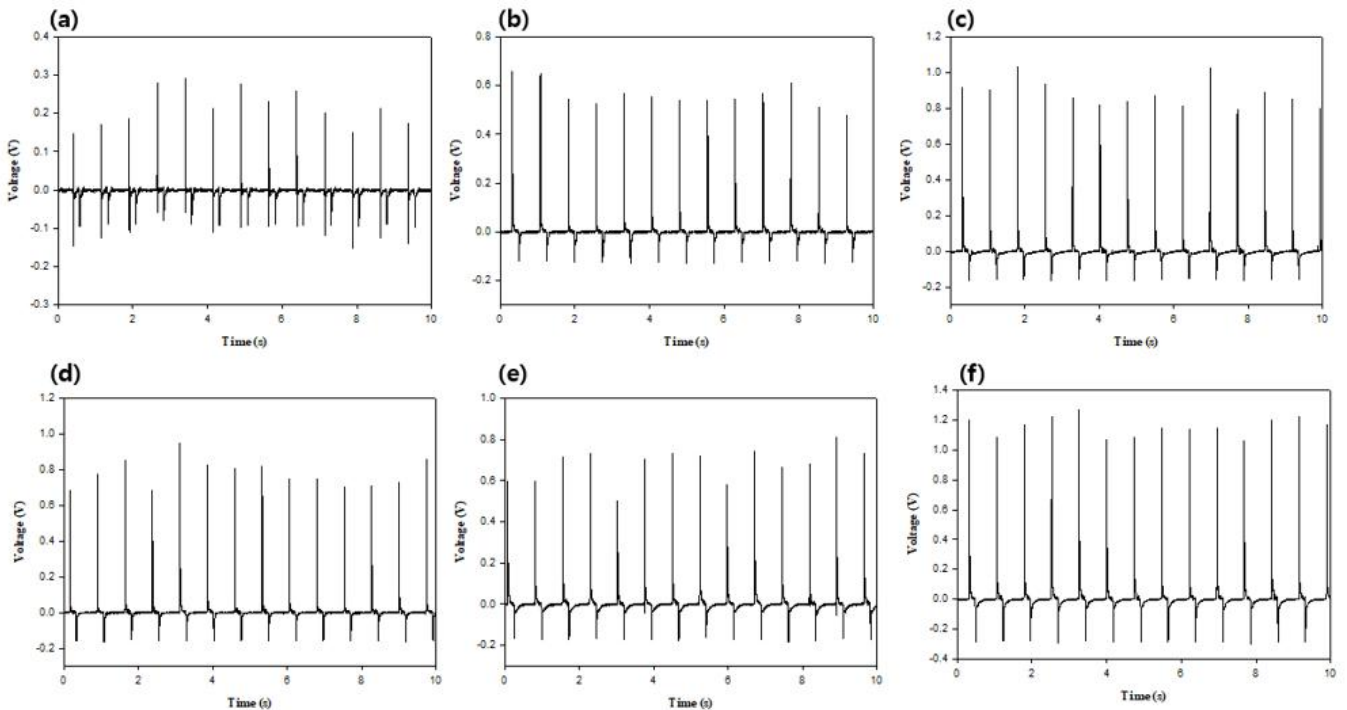


Figure 8. Output voltage of PVDF/TiO₂ nano web with different TiO₂ contents; (a) 0 phr, (b) 1 phr, (c) 3 phr, (d) 5 phr, (e) 7 phr, and (f) 10 phr.

5 phr일 경우 압전성의 전압이 1.14 V로 가장 우수한 압전성이 나타났는데 이는 앞에서 분석한 FT-IR 분석을 통해 확인할 수 있는 것으로 TiO₂가 5 phr인 경우 PVDF의 β-phase 비율이 가장 높기 때문에 fluorine 원자의 규칙성으로 인해 압전성이 다른 나노웹보다 높게 나왔을 것으로 판단된다.

References

1. J. S. Andrew and D. R. Clarke, Effect of Electrospinning on the Ferroelectric Phase Content of Poly(vinylidene Difluoride) Fibers, *Langmuir*, **24**(3), 670(2008).
2. E. S. Cozza, O. Monticelli, E. Marsano, and P. Cebe, On the Electrospinning of PVDF: Influence of the Experimental Conditions on the Nanofiber Properties, *Polymer International*, **62**(1), 41(2013).
3. S. M. Yu, H. J. Oh, S. K. Hwang, Y. S. Chung, H. Y. Hwang, and S. S. Kim, The Effects of Post-Treatments for Wet Spun PVDF on the Piezoelectric Property, *Composites Research*, **26**(2), 123(2013).
4. J. Y. Lim, J. H. Kim, S. H. Kim, S. J. Kwak, Y. C. Lee, and Y. S. Seo, Nonisothermal Crystallization Behaviors of Nanocomposites of Poly(vinylidene fluoride) and Multiwalled Carbon Nanotubes, *Polymer*, **62**(7), 11(2015).
5. A. Toda, T. Arita, and M. Hikosaka, Three-dimensional Morphology of PVDF Single Crystals Forming Banded Spherulites, *Polymer*, **42**(5), 2223(2001).
6. G. T. Davis, J. E. Mckinney, M. G. Broadhurst, and S. C. Roth, Electric-field-induced Phase Change in Poly(vinylidene fluoride), *Journal of Applied Physics*, **49**, 4998(1978).
7. S. M. Damaraju, S. Wu, M. Jaffe, and T. L. Arinzeh, Structural Changes in PVDF Fibers due to Electrospinning and Its Effect on Biological Function, *Biomedical Materials*, **8**(4), 045007(2013).
8. A. Lund and B. Hagstrom, Melt Spinning of Poly(vinylidene fluoride) Fibers and the Influence of Spinning Parameters on β-phase Crystallinity, *Journal of Applied Polymer Science*, **116**(5), 2685(2010).
9. S. C. Karumuthil, S. P. Rajeev, and S. Varghese, Poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene)-ZnO Nanoparticle Composites on a Flexible Poly(dimethylsiloxane) Substrate for Energy Harvesting, *ACS Applied Nano Materials*, **2**(7), 4350(2019).
10. F. Mokhtari, M. Shamshirsaz, M. Latifi, and S. Asadi, Comparative Evaluation of Piezoelectric Response of Electrospun PVDF(polyvinylidene fluoride) Nanofiber with Various Additives for Energy Scavenging Application, *The Journal of the Textile Institute*, **108**(6), 906(2017).
11. F. Mokhtari, M. Latifi, and M. Shamshirsaz, Electrospinning/ electrospray of Poly(vinylidene Fluoride)(PVDF): Piezoelectric Nanofibers, *The Journal of the Textile Institute*, **107**(8),

- 1037(2016).
12. C. K. Park, J. S. Yun, J. H. Cho, J. H. Paik, Y. H. Jeong, and D. Y. Jeong, Optimization of Electrospinning Conditions for PZT/PVDF Nanofibers, *Journal of the Korean Ceramic Society*, **51**(6), 523(2014).
13. H. C. Ryu, Polyurethane Membrane Coating on Polyester Fabric Using Electrospinning Apparatus, M.S. Thesis, Soongsil University, 2011.
14. H. Gao, P. T. Minh, H. Wang, S. Minko, J. Locklin, T. Nguyen, and S. Sharma, High-performance Flexible Yarn for Wearable Piezoelectric Nanogenerators, *Smart Materials and Structures*, **27**(9), 095018(2018).
15. P. Martins, A. Lopes, and S. L. Mendez, Electroactive Phases of Poly(vinylidene fluoride): Determination, Processing and Applications, *Progress in Polymer Science*, **39**(4), 683(2014).
16. M. S. Bafqi, R. Bagherzadeh, and M. Latifi, Fabrication of Composite PVDF-ZnO Nanofiber Mats by Electrospinning for Energy Scavenging Application with Enhanced Efficiency, *Journal of Polymer Research*, **22**(7), 9(2015).

Authors

배성준	한국신발피혁연구원 학생연구원
김일진	한국신발피혁연구원 선임연구원
이재년	한국신발피혁연구원 책임연구원
서석훈	한국신발피혁연구원 책임연구원
최필준	한국신발피혁연구원 선임기술원
심재학	한국신발피혁연구원 주임연구원
이승걸	부산대학교 유기소재시스템공학과 교수
고재왕	한국신발피혁연구원 선임연구원