

초고속 원심방사에 의한 아세트산프로피온산 셀룰로오스/폴리부틸렌 숙시네이트 다공성 마이크로 섬유 제조

Fabrication of Porous Cellulose Acetate Propionate/Polybutylene Succinate Microfibers by High Speed Centrifugal Spinning

*Corresponding author

Jeong Hyun Yeum
(jhyeum@knu.ac.kr)

김태영, 김미경¹, 김진수², 이정언, 정재훈, 김영권, 김태현, 김기영³, 염정현*
경북대학교 바이오섬유소재학과, ¹다이텍연구원, ²㈜그린패키지솔루션, ³㈜아이제이에스

Tae Young Kim, Mi Kyung Kim¹, Jinsoo Kim², Jungeon Lee, Jae Hoon Jung, Youngkwon Kim, Tae Hyeon Kim, Ki Young Kim³, and Jeong Hyun Yeum*
Department of Biofibers and Biomaterials Science, Kyungpook National University, Daegu, Korea
¹DYETEC Institute, Daegu, Korea
²Green Package Solution Co., Ltd., Gumji, Korea
³IIS Co., Ltd., Gyeongsan, Korea

Received December 05, 2023
Revised December 11, 2023
Accepted December 15, 2023

Abstract Cellulose is an abundant biodegradable material in nature with excellent properties, but due to its poor processability, it has been widely studied for processing through modification. Cellulose acetate propionate (CAP) is a cellulose derivative in which the hydroxyl group of cellulose is replaced by acetyl and propionyl groups. CAP has several advantages, such as excellent solubility, structural stability, light and weather resistance, and good transparency. Porous nanofibers with excellent specific surface area, which can be applied in various fields, can be easily formed by the phase separation method using highly volatile solvents. High speed centrifugal spinning is a nano/micro fiber preparation method with advantages such as fast spinning and easy alignment control. In this study, a CAP/polybutylene succinate (PBS) spinning solution with chloroform as solvent was prepared to prepare porous microfibers and the fiber morphology was examined as a function of the disk rotation speed in an high speed centrifugal spinning device.

Keywords CAP, PBS, high speed centrifugal spinning, porous microfibers, aligned microfibers

Textile Coloration and Finishing

TCF 35-4/2023-12/239-245

© 2023 The Korean Society of Dyers and Finishers

1. 서 론

셀룰로오스는 자연상에서 쉽게 얻을 수 있는 소재로 생분해성과 재생가능성으로 인해 기존 플라스틱을 대체할 수 있는 바이오 소재로서 많은 관심을 받고 있다. 하지만 자연 상태의 셀룰로오스는 풍부한 수산기의 존재로 강한 수소결합을 형성해

수분 장벽이 낮고 열 가공성이 좋지 않아 포장 및 기타 산업 응용 분야에 제한이 있다¹⁾.

수산기에 의한 셀룰로오스의 단점은 에스테르화, 에테르화 등을 통해 셀룰로오스 유도체를 제조하여 개선될 수 있다. 셀룰로오스 수산기의 에스테르화에 의해 제조되는 셀룰로오스 지방산 에스테르는 가장 중요한 셀룰로오스 유도체 중 하나로 수십 년 동안 멤브레인, 섬유, 플라스틱 및 필터에 적용되어 왔

며 일상 생활과 산업의 다양한 측면에서 중요한 역할을 하고 있다²⁾.

다공성 나노/마이크론 섬유는 더 높은 비표면적, 더 많은 활성 부위, 풍부한 내부 공간, 이중 인터페이스를 제공할 수 있다. 나노/마이크론 섬유와 다공성 구조의 장점을 결합하여 물질의 확산, 전달 또는 변환을 가속화하고 활성 부위에 대한 접근성을 높일 수 있다³⁾. 다공성 나노/마이크론 섬유는 기공 크기에 따라 특성이 달라지며, 기공크기 제어를 통한 다양한 분야로의 적용 연구가 이루어지고 있다^{4,5)}. 전기방사를 기반으로 하는 다공성 나노/마이크론 섬유를 제조하는 방법에는 상분리(phase separation)⁶⁾, 템플릿(template method)⁷⁾, 전기방사⁸⁾ 등이 있다. 다공 구조를 형성하기 위한 일반적인 기술인 상분리 방법은 고 휘발성 용매가 증발하면서 표면 온도가 급격히 감소하고, 수증기가 응축되어 소수성 고분자의 비용매로 작용하는 것이 기본 원리이다⁶⁾.

전기방사법은 방사용액에 고전압을 가하여 전위차에 의해 고분자 jet이 stretch 되는 원리로 나노/마이크론 직경의 부직포를 쉽게 제조 할 수 있어, 이를 활용한 많은 연구가 이루어지고 있다⁹⁾. 전기방사법은 대부분의 고분자를 사용할 수는 있지만, 고전압 사용에 따른 안전성 문제 및 낮은 생산속도 등의 단점이 있어 개선이 필요하다.

초고속 원심방사는 원심력을 이용한 방사방법으로, 대부분의 고분자 소재의 적용이 가능하고, 높은 생산성 및 경제성을 가지며 고전압의 위험이 없기 때문에 최근 각광받는 나노/마이크론 섬유 제조기술이다¹⁰⁾. 초고속 원심방사법은 용액법과 용융법으로 구분할 수 있으며, 용액을 사용한 초고속 원심방사의 공정변수로는 방사용액의 점도, 농도, 표면장력 및 용매의 휘발성 등이 변수로 작용하고, 설비적인 측면에서는 방사디스크의 회전속도 및 방사 노즐과 채집부의 거리가 변수로 작용한다¹³⁾.

본 연구에서는 개질 셀룰로오스를 기반으로 하는 다공성 마이크로 섬유를 제조하기 위하여 cellulose acetate propionate (CAP)에 PBS를 혼합하여 방사용액을 제조하였다. 또한, 초고속 원심방사 조건에 따라 CAP/PBS 마이크로 섬유를 제조하였으며, 방사조건에 따른 마이크로 섬유의 표면 형태 변화를 확인하는 연구를 진행하였다.

2. 실험

2.1 재료

본 연구에서 다공성 마이크로 섬유 제조를 위해 CAP (CAP-482-20, EastmanTM, USA)와 PBS (BG5000-M, ANKOR bioplastics, Korea)를 사용하였으며, 사용 전 50°C 건조오븐에서 48시간 이상 건조하였다. 방사 용액 제조를 위한 용매로 chloroform (Duksan, Co. Ltd., Korea)을 별도의 정제없이 사용하였다.

2.2 CAP/PBS 다공성 마이크로 섬유의 제조

CAP/PBS 다공성 마이크로 섬유 제조를 위하여 방사용액을 제조하였다. CAP와 PBS의 블렌드 비는 CAP/PBS 무게비를 7/3으로 고정하였으며, 고 휘발성을 가지는 chloroform을 용매로 사용하였고, 10 wt.%로 방사용액을 제조 후 3시간 동안 안정화 하였다. 안정화된 방사용액은 초고속 원심방사 시스템을 이용하여 회전속도에 따른 방사를 진행하였으며 초고속 원심방사 조건은 Table 1에 명시하였다.

초고속 원심방사 공정 중 방사용액 농도, 방사팁과 컬렉터 간 거리, flow rate 및 방사온도 조건은 각각 10 wt.%, 15 cm, 5 ml/min 및 25 °C로 고정하였으며, 디스크 회전 속도를 4,000, 6,000 및 8,000 rpm으로 제어하여 방사를 진행하였다.

2.3 CAP/PBS 다공성 마이크로 섬유의 특성 분석

적외선/근적외선 분광광도계 (FT-IR/NIR Spectrophotometer Frontier, PerkinElmer, USA)를 이용하여 CAP/PBS 다공성 마이크로 섬유의 구조분석을 진행하였다. 열중량분석기 (TGA, Q500, TA instruments, USA)를 이용하여 질소분위기 하에서 10 °C/min 속도로 500 °C 까지 승온시켜 CAP/PBS 다공성 마이크로 섬유의 열분해 거동을 확인하였고, 유리전이온도와 용융온도 확인을 위하여 시차주사열량계 (DSC, Q2000, TA instruments, USA) 분석을 진행하였다. 방사조건에 따른 다공성 마이크로 섬유의 형태학적 특성을 관찰하기 위해, 전기방사형 주사전자현미경 (FE-SEM, SU8230, Hitachi, Japan)을 이용하였으며, 섬유 직경 및 표면의 다공성을 확인하였다.

Table 1. The conditions of the high speed centrifugal spinning

Concentration of solution (wt.%)	Rotational velocity (rpm)	Tip-collector distance (cm)	Flow rate (ml/min)	Temperature (°C)
10	4,000	15	5	25
	6,000			
	8,000			

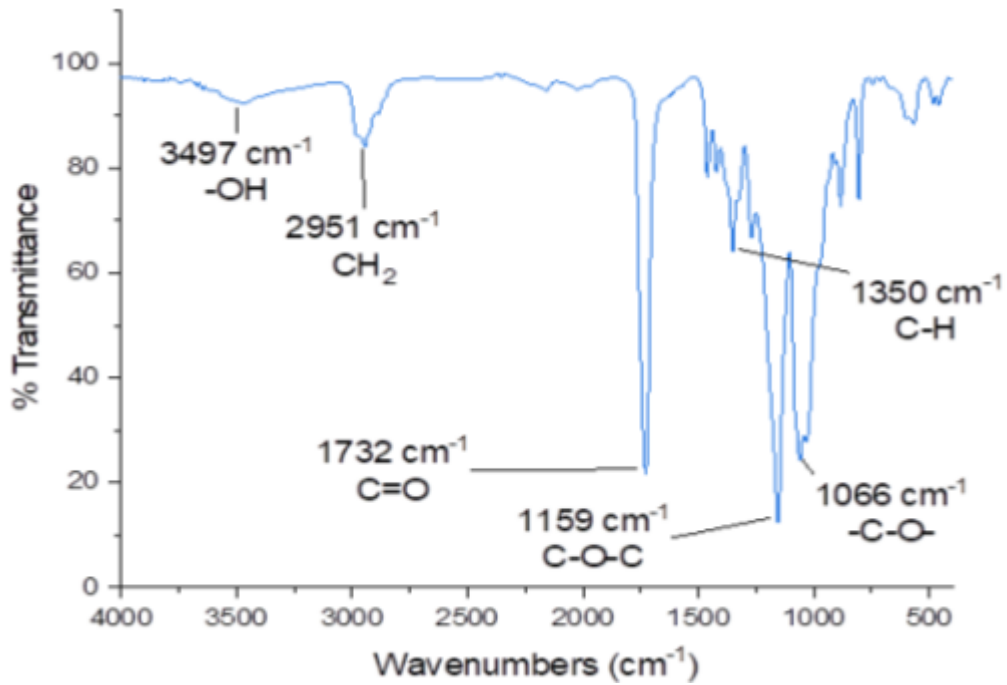


Figure 1. FT-IR spectra of the CAP/PBS porous microfibers.

3. 결과 및 고찰

3.1 구조 분석

CAP/PBS 다공성 마이크론 섬유의 구조 분석을 위하여

FT-IR 분석 결과를 Figure 1에 제시하였다.

FT-IR 분석 결과, CAP와 PBS의 특징적인 피크를 확인 할 수 있었다. PBS의 대표적인 피크인 3497, 2951, 1732 및 1159 cm⁻¹는 각각 O-H stretching, C-H stretching, C=O stretching 및 C-O-C stretching을 나타내고¹¹⁾, 1066, 1350,

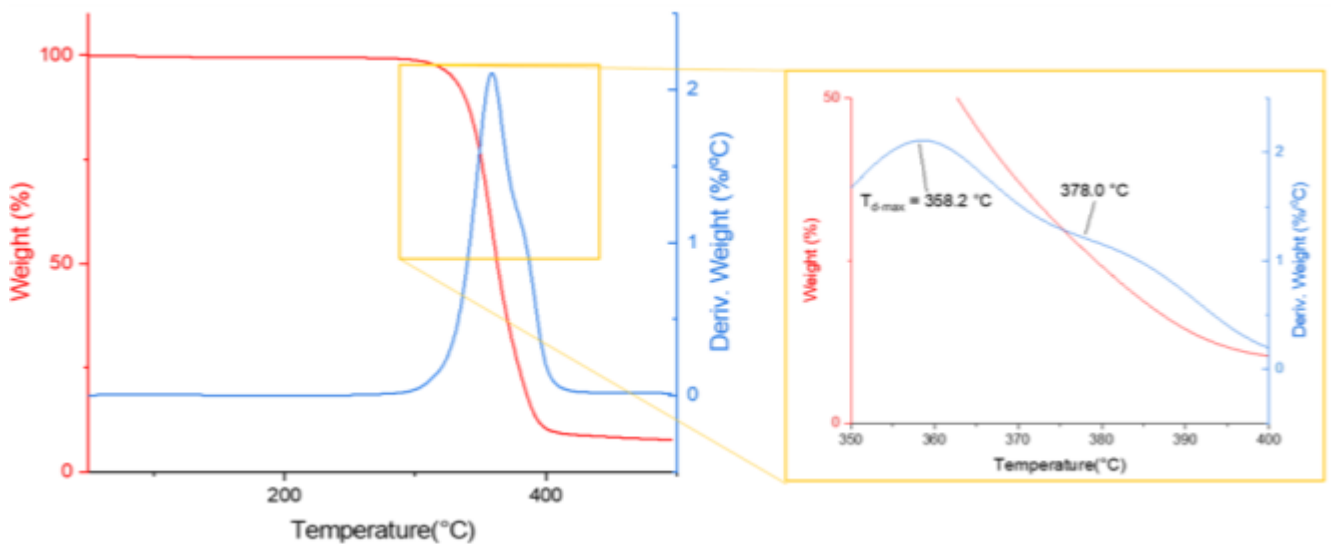


Figure 2. TGA data of the CAP/PBS porous microfibers.

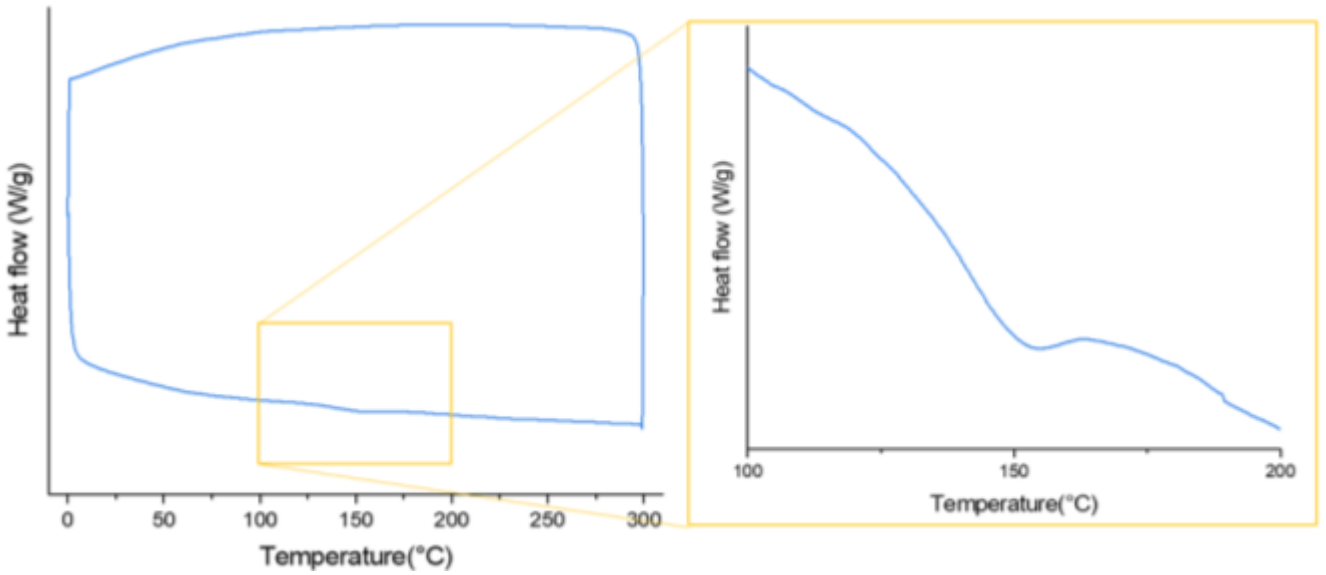


Figure 3. DSC results of the CAP/PBS porous microfibers.

1732 및 2924 cm^{-1} 에서 나타나는 -C-O- stretching, -C-H bending, -C=O stretching 및 메틸기의 stretching은 CAP의 피크로¹²⁾, 별도의 shift가 일어나지 않음을 확인 할 수 있다. 미개질된 셀룰로오스와 PBS를 혼합하는 경우, 셀룰로오스 피라노스 고리에 존재하는 수산기와 PBS의 관능기가 상호작용하여 FT-IR peak의 shift가 일어나는 반면, CAP는 수산기가 acetyl 및 propionyl 기로 치환되어 별도의 peak shift가 확인되지

않는다¹³⁾.

본 연구에 사용된 CAP는 DS (Degree of substitution)=2.6으로 수산기가 거의 존재하지 않아 FT-IR peak의 shift가 일어나지 않은 것으로 확인된다.

3.2 열적 특성 분석

CAP/PBS 다공성 마이크로 섬유 염색의 열분해 거동 확인을 위한

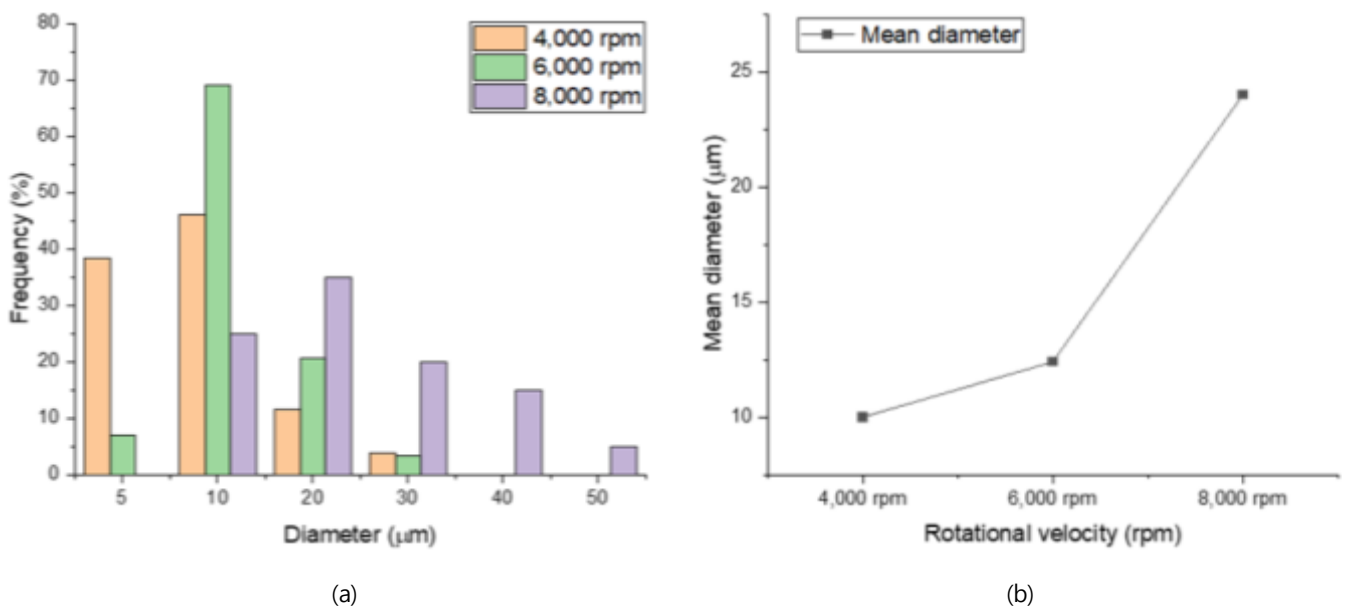


Figure 4. The (a) frequency and (b) mean diameter of CAP/PBS microfibers.

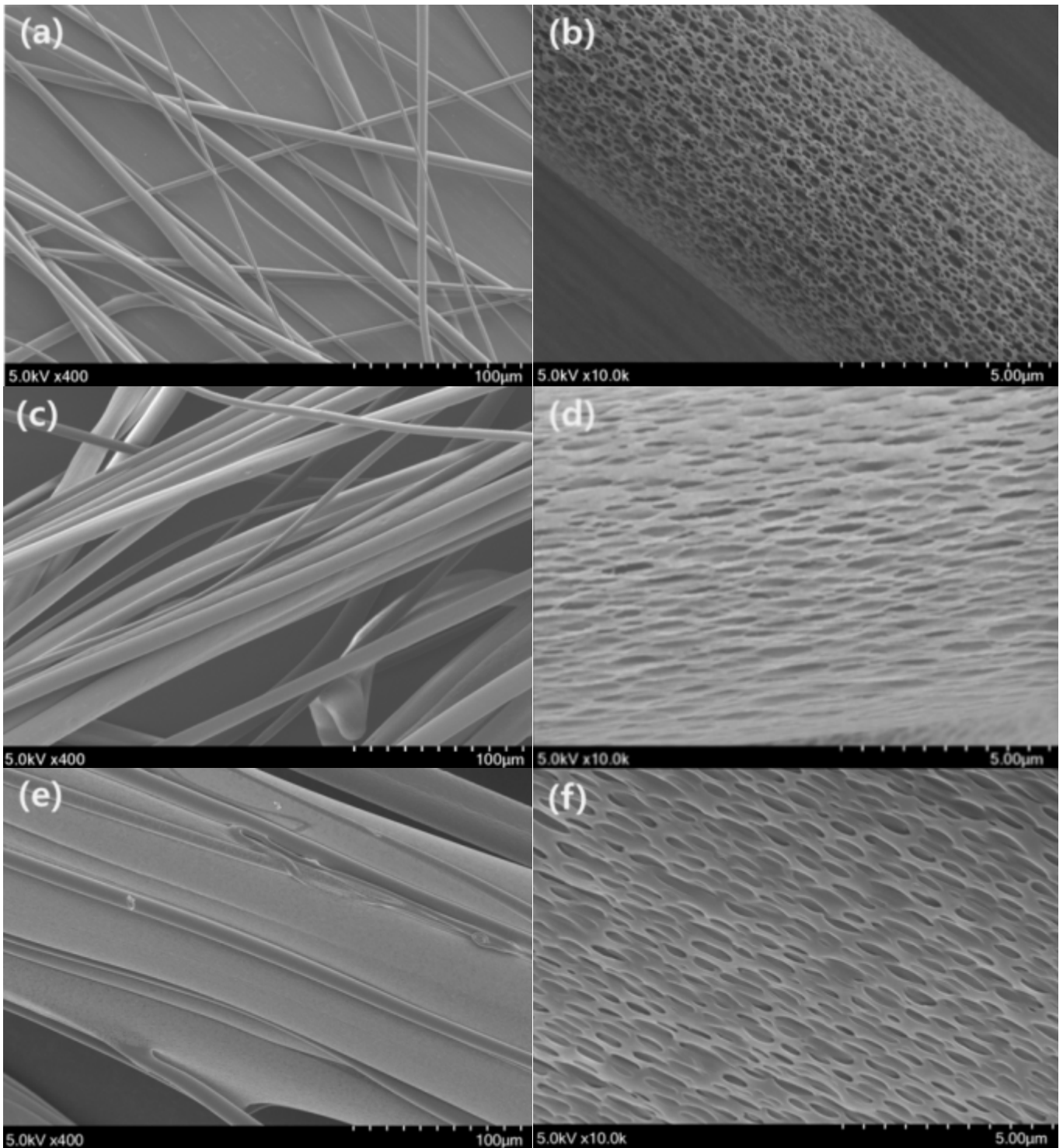


Figure 5. FE-SEM image of CAP/PBS porous microfibers by high speed centrifugal spinning in different rotational velocity (a, b) 4,000 rpm, (c, d) 6,000 rpm and (e, f) 8,000 rpm.

TGA 분석 결과를 Figure 2에 제시하였다.

CAP/PBS의 열분해 온도는 $T_{5\%}=327.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ 확인되며, CAP와 PBS의 열분해 시작온도 ($343\text{ }^{\circ}\text{C}$, $313\text{ }^{\circ}\text{C}$)의 사이에서 형성되

는 것을 확인할 수 있다^{14,15}. 열분해에 의한 CAP 중량감소는 acetate와 propionate groups의 감소에 의해 일어난다¹⁵.

$T_d\text{-max}$ 는 CAP의 $T_d\text{-max}$ 와 유사한 수치인 $358.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서

확인된다. DTG 그래프에서 378 °C 부근에서 shoulder가 확인되며, 이는 $T_d\text{-max}$ 가 400 °C 부근에서 나타나는 PBS가 혼입된 결과이다.

DSC 분석 결과는 Figure 3에 제시하였다. CAP와 같은 셀룰로오스 유도체는 치환된 측쇄의 종류, 길이 및 치환도에 따라 열적 특성이 달라진다. CAP는 치환도에 따라 188 ~ 210 °C 범위에서 용융온도가 나타난다고 보고된 바 있으나, 114 °C 부근에서 T_m 이 형성되는 PBS와 혼합됨에 따라 153.6 °C에서 CAP/PBS 다공성 마이크론 섬유의 용융온도가 형성됨을 확인할 수 있다. CAP/PBS의 T_m 은 $T_d\text{-max}$ 온도와 204 °C의 차이를 보여, 용액법 뿐만 아니라 용융법에 의한 열 가공이 우수할 것으로 사료된다.

3.3 초고속 원심방사 조건에 따른 섬유 형성 거동

초고속 원심방사 시스템의 공정 변수에 따른 섬유 형성 거동을 확인하기 위하여, 제조된 섬유의 직경을 확인하여 방사 디스크의 회전 속도 조건에 따른 직경분포도 및 평균 직경을 분석하여 Figure 4에 제시하였다.

방사 디스크 회전속도가 4,000, 6,000 및 8,000 rpm 일 때 평균직경은 각각 10, 12.4 및 24 μm 로 회전 속도가 증가할수록 평균 직경이 커지는 것을 확인 할 수 있었다. 일반적으로 초고속 원심방사 시스템에서 회전속도가 증가할수록 고분자 jet에 강한 원심력이 가해져 섬유의 직경이 줄어드는 경향을 보이게 된다¹⁶⁾.

반면, 본 연구에서는 가장 빠른 회전속도 조건인 8,000 rpm에서 오히려 평균 직경이 증가하였으며, 그 이상의 조건에서는 고분자가 토출부에서 응집되어 섬유화가 일어나지 못하는 것을 확인하였다. 이는 다공성 섬유 제조를 위해 고 휘발성 용매를 사용한 결과로, 회전속도가 높아질수록 단위 시간당 토출되는 방사용액 양이 증가하고, 방사용액이 충분히 신장 되기 전 용매의 빠른 휘발에 의해 방사용액의 점도가 급격하게 증가한 것이 원인으로 판단된다.

Figure 4(a)는 섬유 직경 분포 결과를 나타냈으며, 4,000 rpm 조건에서 5 μm 이하의 섬유가 가장 많은 비율로 형성되는 것을 확인할 수 있다. 6,000 rpm 조건에서는 직경이 10 μm 인 섬유 분포가 68.9%로 가장 균일하고 안정적으로 섬유 형성이 일어나는 것을 확인할 수 있다. 8,000 rpm 조건에서는 5 μm 이하의 섬유는 확인되지 않고, 섬유 직경이 10 ~ 50 μm 범위에서 광범위하게 형성되어 안정적인 섬유 형성이 어려운 것이 확인되었다. 디스크 회전속도 조건에 따라 형성된 섬유의 평균 직경과 분포결과를 고려했을 때, 고 휘발성 용매를 사용한 초고속 원심방사 시스템에서는 방사 중 고분자 jet의 점도 변화와 원심력에 의한 전단응력간 균형을 신중하게 고려할 필요가 있으며, 최적화 될 때 안정적으로 섬유형성이 일어나는 것으로 생각된다.

3.4 형태학적 특성 분석

초고속 원심방사 시스템으로 제조된 섬유의 형태학적 분석을 위하여 FE-SEM 장비를 사용하였으며, 회전속도 조건 별 섬유

표면을 400배 및 10,000배 확대하여 디스크 회전속도에 따른 섬유 직경, 표면특성 및 배향성을 Figure 5에 확인하였다. 고 휘발성 용매를 사용한 다공성 섬유 제조 방법은 다공성 표면의 구조체를 형성할 수 있는 일반적인 기술로, 상분리 원리를 기반으로 형성된다¹⁶⁾.

Chloroform을 용매로 사용하는 CAP/PBS 방사용액으로 제조된 마이크론 섬유 표면에서 미세 나노기공이 균일하게 분포되는 것을 확인 할 수 있으며, 이는 고 휘발성 용매가 휘발되면서 섬유표면 온도가 낮아져 수증기가 응축되고, 응축된 수증기가 소수성 고분자의 비용매로 작용한 결과이다. 또한, 방사 디스크의 회전 속도가 증가할수록 방사된 섬유가 배향됨을 확인할 수 있다. 이는 초고속 원심방사 시스템으로 제조되는 섬유는 원심력이 작용하는 수평방향으로 배향되며, 회전속도가 증가할수록 고분자 jet 및 섬유에 가해지는 원심력이 커져 배향성이 증가한 결과이다.

본 연구에서 제조된 다공 형태의 생분해 섬유소재는 높은 비표면적 특성으로 필터소재 및 조직공학과 재생의학 분야에 적용될 수 있을 것으로 기대된다¹⁷⁾.

4. 결 론

본 연구에서는 초고속 원심방사 시스템을 이용한 CAP/PBS 마이크론 섬유 제조시, 다공성 섬유를 제조하기 위해 고 휘발성을 가지는 chloroform을 용매로 사용하였다. 초고속 원심방사의 공정변수 중 디스크 회전속도를 제어하여 섬유 형성 거동을 확인하였으며, 실험 결과 다음과 같은 결론을 얻게 되었다.

1. 초고속 원심방사 시스템의 디스크 회전 속도가 증가할수록 제조된 섬유의 평균 직경이 증가하는 것을 확인하였다. 이는 회전 속도가 증가할수록 평균 직경이 감소하는 기존 결과와 반대되는 결과로, 고 휘발성 용매를 사용함에 따라 방사 중 급격한 점도 변화가 원인이임을 확인하였다.
2. 상분리(phase separation) 원리에 의한 다공성 섬유를 제조하기 위하여 고 휘발성 용매(chloroform)를 사용하였고, 초고속 원심방사의 방사 디스크 회전속도 조건과 관계없이 다공질의 마이크론 섬유가 안정적으로 형성됨을 확인하였다.
3. 초고속 원심방사 공정 중 발생하는 원심력에 의해 섬유가 배향성을 가질 수 있다. 방사 디스크 회전속도가 증가(8,000 rpm)함에 따라 우수한 배향성이 확인되었으며, 초고속 원심 방사에 의한 섬유 제조시 배향도 조절이 용이할 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 과학기술정보통신부가 지원한 연구개발특구육성사업 (2023-DG-RD-0058) 및 산업통상자원부가 지원한 소재부품

기술개발사업 (이종기술융합형-20020236)의 지원을 받아 수행된 연구 결과입니다.

References

1. T. Heinze, M. Pohl, J. Schaller, and F. Meister, Novel Bulky Esters of Cellulose, *Macromolecular Bioscience*, **7**(11), 1225(2007).
2. R. Zhou, A. Hierlemann, K. D. Schierbaum, K. E. Geckeler, and W. Go, Detection of Organic Solvents with Reliable Chemical Sensors Based on Cellulose Derivatives, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **25**(1-3), 443(1995).
3. R. Liu, L. Hou, G. Yue, H. Li, J. Zhang, J. Liu, B. Miao, N. Wang, J. Bai, Z. Cui, T. Liu, and Y. Zhao, Progress of Fabrication and Applications of Electrospun Hierarchically Porous Nanofibers, *Advanced Fiber Materials*, **4**(4), 604(2022).
4. J. Wu, F. Xu, S. Li, P. Ma, X. Zhang, Q. Liu, R. Fu, and D. Wu, Porous Polymers as Multifunctional Material Platforms toward Task-specific Applications, *Advanced Materials*, **31**(4), 1802922(2019).
5. X. Y. Yang, L. H. Chen, Y. Li, J. C. Rooke, C. Sanchez, and B. L. Su, Hierarchically Porous Materials: Synthesis Strategies and Structure Design, *Chemical Society Reviews*, **46**(2), 481(2017).
6. C. Huang and N. L. Thomas, Fabrication of Porous Fibers via Electrospinning: Strategies and Applications, *Polymer Reviews*, **60**(4), 595(2020).
7. J. Liu, G. Jiang, Y. Liu, J. Di, Y. Wang, Z. Zhao, Q. Sun, C. Xu, J. Gao, A. Duan, J. Liu, Y. Wei, Y. Zhao, and L. Jiang, Hierarchical Macro-meso-microporous ZSM-5 Zeolite Hollow Fibers with Highly Efficient Catalytic Cracking Capability, *Scientific Reports*, **4**(1), 7276(2014).
8. Y. Zhao, X. Cao, and L. Jiang, Bio-mimic Multichannel Microtubes by a Facile Method, *Journal of the American Chemical Society*, **129**(4), 764(2007).
9. J. Xie, X. Li, and Y. Xia, Putting Electrospun Nanofibers to Work for Biomedical Research, *Macromolecular Rapid Communications*, **29**(22), 1775(2008).
10. M. R. Badrossamay, H. A. McIlwee, J. A. Goss, and K. K. Parker, Nanofiber Assembly by Rotary Jet-spinning, *Nano Letters*, **10**(6), 2257(2010).
11. Y. Y. Then, N. A. Ibrahim, N. Zainuddin, B. W. Chieng, H. Ariffin, and W. M. Z. W. Yunus, Effect of 3-Amino propyltrimethoxysilane on Chemically Modified Oil Palm Mesocarp Fiber/poly (butylene succinate), *Biocomposite. BioResources*, **10**(2), 3577(2015).
12. E. Rynkowska, K. Dyzkowski, A. Lancien, K. Fatyeyeva, A. Szymczyk, J. Kujawa, S. Koter, S. Marais, A. Wolan, and W. Kujawski, Physicochemical Properties and Pervaporation Performance of Dense Membranes Based on Cellulose Acetate Propionate (CAP) and Containing Polymerizable Ionic Liquid (PIL), *Journal of Membrane Science*, **544**, 243(2017).
13. X. Hu, T. Su, W. Pan, P. Li, and Z. Wang, Difference in Solid-state Properties and Enzymatic Degradation of Three Kinds of Poly (butylene succinate)/cellulose Blends, *RSC Advances*, **7**(56), 35496(2017).
14. X. Hu, T. Su, P. Li, and Z. Wang, Blending Modification of PBS/PLA and its Enzymatic Degradation, *Polymer Bulletin*, **75**, 533(2018).
15. M. D. S. R. Bastos, L. D. S. Laurentino, K. M. Canuto, L. G. Mendes, C. M. Martins, S. M. F. Silva, and H. N. Cheng, Physical and Mechanical Testing of Essential Oil-embedded Cellulose Ester Films, *Polymer Testing*, **49**, 156(2016).
16. S. B. Yang and J. H. Yeum, Morphological Comparison of Aligned Poly (vinyl alcohol) Nanofibers Fabricated by Modified Electrospinning and Centrifugal Jet Spinning Techniques, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **17**(12), 9056(2017).
17. Q. G. Zhang, C. Deng, F. Soyekwo, Q. L. Liu, and A. M. Zhu, Sub-10 nm Wide Cellulose Nanofibers for Ultrathin Nanoporous Membranes with High Organic Permeation, *Advanced Functional Materials*, **26**(5), 792(2016).

Authors

- 김태영** 경북대학교 바이오섬유소재학과 석사과정 학생
김미경 다이텍연구원 책임연구원
김진수 ㈜그린패키지솔루션 부장
이정연 경북대학교 바이오섬유소재학과 박사과정 학생
정재훈 경북대학교 바이오섬유소재학과 박사과정 학생
김영권 경북대학교 바이오섬유소재학과 석사과정 학생
김태현 경북대학교 바이오섬유소재학과 학부과정 학생
김기영 ㈜아이제이에스 이사
염정현 경북대학교 바이오섬유소재학과 교수