

Electrospinning용 poly(vinylidene fluoride)/dimethylacetamide 용액의 유변학적 특성 연구

지병화, 김학성, 성윤정, 김병철
한양대학교 응용화학공학부 섬유고분자공학과

A Study on The Rheological Properties of Poly(vinylidene fluoride)/Dimethylacetamide Solutions for Electrospinning

Byung Hwa Ji, Hak Sung Kim, Yun Jeong Seong, and Byoung Chul Kim
Division of Chemical Engineering, Hanyang University
#17 Haingdang, Seongdong, Seoul 133-791, Korea

1. 서론

최근 여러 첨단 산업분야에서 나노기술(nanotechnology)의 급격한 부각과 함께 이에 따른 많은 연구로 나노기술 분야는 비약적인 발전을 하고 있다. 다른 첨단 산업분야와 마찬가지로 섬유 분야에서도 수에서 수백 나노미터(nm) 규모의 직경을 가지는 나노섬유(nanofiber)의 제조 기술에 대하여 많은 관심이 모아지고 있다. 현재까지 나노섬유는 블록 공중합체 각 성분의 상분리 현상을 이용하여 형성된 나노섬유, 고분자 용액 또는 용융체의 electrospinning에 의한 나노섬유, 또한 서로 상용성이 없고 탄화정도가 크게 다른 두 고분자의 복합섬유를 제조하고 이를 탄화시켜 얻는 탄소 나노 섬유 등의 방법들이 연구되고 있다. 이 중에서 다양성, 제조 공정의 단순성, 다양한 제품기술 응용성을 고려할 때 electrospinning에 의한 나노섬유 제조가 가장 유력한 기술로 평가되고 있다[1-3].

Electrospinning은 용융 또는 용매에 용해된 고분자 용액에 전기적인 힘을 사용하여 나노 섬유를 제조하는 공정이다. 종래의 섬유방사기술에서는 고분자 용융체나 고분자 용액에 기계적 힘을 사용하여 방사 노즐로 압출시켜 섬유화시키는 반면에, electrospinning에서는 정전기적 힘을 이용하고 있다. 고전압에 연결된 고분자 용액은 초기에 표면장력에 의해 모세관의 끝에서 droplet을 형성하고 전압이 증가함에 따라 전하가 유체 표면에 유도되고 droplet은 흐트러진다. 액체의 표면장력을 넘어서는 임계전압 이상에서 단일 분출물이 테일러 콘의 최고점에서 분사된다. 이러한 분사물들은 수십에서 수천nm 크기의 직경을 갖는 섬유가 3차원의 네트워크 구조로 적층되어 부직포 형태의 다공성 나노 섬유 웹을 형성하게 된다 [4,5].

Poly(vinylidene fluoride)(PVDF)는 다양한 electrospinning용 고분자 재료 중에서 상대적으로 우수한 물성을 지니고 있는 것으로 알려져 이에 따른 많은 연구가 이루어지고 있다[6]. 이러한 PVDF를 적절한 용매에 용해하여 electrospinning하면 나노 섬유의 제조가 가능하다. PVDF를 electrospinning하여 형성된 나노섬유 부직포는 탁월한 화학적 저항성과 우수한 열안정성을 가지는 필터 재료로 사용가능하며 또한 우수한 전기적 특성으로 인해 전지용 나노섬유의 제조에 사용될 수 있다. 그러나 electrospinning시 매우 중요한 요인들인 섬유의 점도와 고분자 농도 같은 유체 변수와 유체흐름률, 인가 전압 등에 대한 충분한 연구가 이루어지지 않고 있다. 특히 electrospinning용 고분자 용액의 유변학적 특성에 대한 연구는 전무한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 electrospinning에 사용되는 PVDF/dimethylacetamide (DMAc) 용액을 농도별로 다양하게 제조하여 이들 용액의 유변학적 특성을 살펴 보았다.

2. 실험

실험에 사용된 PVDF는 Pennwalt Corporation, USA에서 제조한 수평균분자량이 120,000인 상품명 Kynar 2801을 사용하였다. DMAc에 PVDF를 30 °C에서 90/10, 88/12, 86/14, 84/16, 82/18, 그리고 80/20 의 다양한 무게비로 용융시켜 PVDF/DMAc 용액을 제조하였다.

다양한 농도의 PVDF/DMAc 용액의 유변학적 특성은 ARES(Advanced Rheometric Expansion System, Rheometric scientific. Co.)을 사용하여 변형률 5 %, 진동수 0.05 ~ 500 rad/sec에서 측정하였다. 실험온도는 30 °C, 질소분위기하에서 실시하였으며, plate 의 직경은 50 mm이고 plate 간 간격은 1 mm였다.

3. 결과 및 토론

Fig. 1은 PVDF/DMAc 용액들의 진동수(ω)에 따른 동적점도(η' : dynamic viscosity)를 농도별로 나타낸 것이다. 용액의 농도가 증가하면서 동적 점도 역시 증가하는 양상을 보이고 있으며 모든 농도의 PVDF/DMAc 용액들은 초기 진동수에서 동적 점도가 올라가는 shear thickening 거동을 보이다가 진동수가 증가하면서 동적 점도가 감소하는 shear thinning 현상을 나타내고 있다. 이는 전단 응력이 주어진 초기에 용액이 전단력에 의해 오히려 고른 분산상을 이루면서 PVDF와 DMAc 간 수소결합 등에 의한 가구조를 형성하게 되고 이러한 가구조의 영향에 의해 점도가 상승하는 shear thickening 현상을 나타내는 것으로 사료된다. 한편 PVDF/DMAc 용액의 농도가 증가하면서 shear thinning 거동이 더 낮은 진동수에서 시작되고 있음을 관찰할 수 있다. 즉 용액의 농도가 증가하면서 shear thickening 현상을 유발시킨 용액의 고른 분산이 어려워지게 되고 따라서 일시적인 가구조의 생성이 줄어들어 따라 더 낮은 진동수에서 shear thinning 거동을 나타내게 되는 것으로 사료된다. 또한 진동수가 증가하면서 모든 농도의 PVDF/DMAc 용액들에서 나타나는 shear thinning 거동은 고르게 분산되어 있는 용액내의 고분자가 전단응력에 의해 응력 방향으로 펼쳐지면서 나타나는 현상으로 설명할 수 있다.

Fig. 2와 Fig. 3는 PVDF/DMAc 용액들의 진동수에 따른 저장 탄성률(G')과 손실 탄성률의 변화를 나타낸 것이다. 용액의 농도가 증가할수록 저장 탄성률과 손실 탄성률 모두 증가하고 있음을 관찰할 수 있다. 즉 용액의 농도가 증가할수록 분자간 수소결합과 같은 물리적 결합 밀도가 증가함에 따라 나타나는 현상으로 볼 수 있다.

Fig. 4는 PVDF/DMAc 용액들의 진동수에 따른 $\tan \delta$ 를 나타낸 것으로 그림에서 알 수 있듯이 농도가 증가함에 따라 $\tan \delta$ 는 점차 감소하고 있음을 관찰할 수 있다. 즉, 그림과 같은 $\tan \delta$ 의 감소는 앞선 저장 탄성률과 손실 탄성률에서와 마찬가지로 용액의 농도가 높아질수록 분자간 수소결합과 같은 물리적 결합이 증가하면서 용액 내에서 사슬들의 mobility가 감소되고 있음을 나타낸다고 볼 수 있다. 또한 모든 농도의 PVDF/DMAc 용액들은 초기 진동수에서 $\tan \delta$ 가 감소하는 경향을 나타내는 반면 그후 진동수에서는 거의 일정한 값을 보여주고 있다. 이와 같은 현상은 초기에 진동수가 증가함에 따라 앞선 동적 점도 그래프의 결과처럼 용액이 고른 분산상을 이루어 가구조를 형성함으로써 사슬들간의 mobility를 떨어뜨려서 나타나는 현상으로 사료된다.

Fig. 5는 각 농도의 PVDF/DMAc 용액들의 Cole-Cole 플롯을 나타낸 것이고 그 기울기를 Table 1에 나타내었다. 그림과 표에서 볼 수 있듯이 용액의 농도가 증가하면서 Cole-Cole 플롯의 기울기는 서서히 감소하고 있음을 관찰할 수 있다. 균

일한 고분자계에서 Cole-Cole 플롯의 기울기는 2를 나타내며 계가 불균일해짐에 따라 또는 용액내 농도가 증가하여 분자상호간 작용력이 커지면 그 값은 감소한다고 알려져 있다. 즉, 용액의 농도가 증가하면서 용액내 분자의 밀도가 증가하게 되고 분자간 수소 결합과 같은 상호 작용력이 커지게 되면서 나타나는 결과로 사료된다.

4. 참고 문헌

- 1) J. Doshi and D. H. Reneker, *J. Electrostatics*, **35**, 151(1995).
- 2) C. J. Buchko, L. C. Chen, Y. Shen, and D. C. Martin, *Polymer*, **40**, 7397(1999).
- 3) S. G. Lee, S. S. Choi, and C. W. Joo, *J. Korean Fiber Society*, **39**, 1(2002).
- 4) J. M. Deitzel, J. Kleinmeyer, D. Harris, and N. C. B. Tan, *Polymer*, **42**, 261(2001).
- 5) H. Fong, I. Chun, and D. H. Reneker, *Polymer*, **40**, 4585(1999)
- 6) A. Botlino, G. Capannelli, S. Munari, and A. Turturro, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **26**, 785(1988)

Table 1. Slopes of Cole-Cole plots for PVDF/DMAc solutions

Conc. (wt.%)	10	12	14	16	18	20
Slope	1.222	1.194	1.184	1.148	1.122	1.119

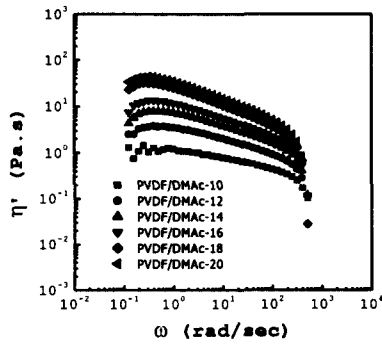


Fig. 1 Dynamic viscosity(η') curves for PVDF/DMAc solutions with frequency at 30 °C.

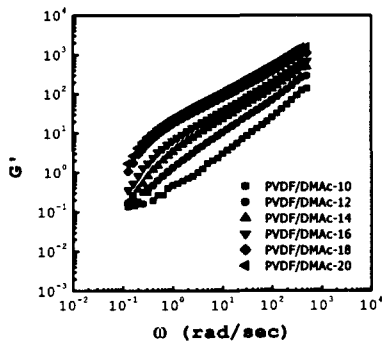


Fig. 2 Storage modulus(G') curves for PVDF/DMAc solutions with frequency at 30 °C.

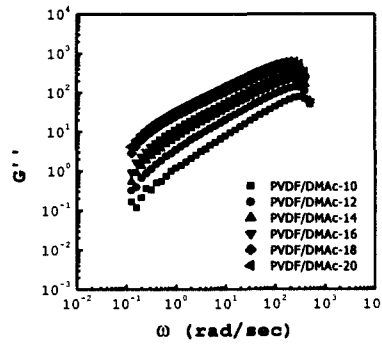


Fig. 3 Loss modulus(G'') curves for PVDF/DMAc solutions with frequency at 30 °C.

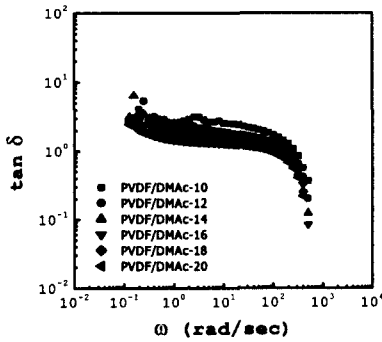


Fig. 4 Variation of loss tangent with frequency(ω) for PVDF/DMAc solutions at 30 °C.

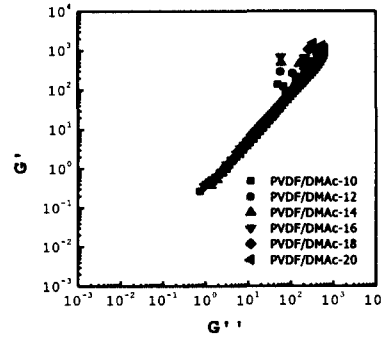


Fig. 5 Cole-Cole plots with frequency(ω) for PVDF/DMAc solutions at 30 °C.