

전기방사한 폴리아크릴니트로 나노섬유의 직경에 미치는 공정인자의 영향

강영식 · 김학용[†] · 류영준 · 이덕래 · 박수진*

전북대학교 공과대학 섬유공학과, *한국화학연구소 화학소재연구부
(2002년 2월 4일 접수, 2002년 3월 11일 채택)

The Effect of Processing Parameters on the Diameter of Electrospun Polyacrylonitrile(PAN) Nano Fibers

Young-Sic Kang, Hak-Yong Kim[†], Young-Jun Ryu, Douk-Rae Lee, and Soo-Jin Park*

Department of Textile Engineering, Chonbuk National University, Chonju 561-756, Korea

*Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology,

P.O.Box 107, Taejon 305-600, Korea

[†]e-mail: khy@moak.chonbuk.ac.kr

(Received February 4, 2002; accepted March 11, 2002)

요약 : *N,N*-dimethyl formamide (DMF) 용매에 용해시킨 폴리아크릴로니트릴 용액을 사용하여 전기방사를 통하여 나노섬유를 제조하였다. 전기방사의 공정인자인 집속롤러 속도, 방사거리, 전압이 나노섬유 직경에 미치는 영향을 알아 보았다. 방사거리가 5 cm인 경우에는 섬유 표면에서 DMF 용매가 모두 증발되지 못하여 섬유끼리 뭉치는 현상이 발생하여 평균 섬유 직경이 전압이 증가함에 따라 증가하였다. 그러나 방사거리가 9 cm에서는 DMF 용매가 완전히 증발하여 전압이 증가함에 따라 평균 섬유 직경은 감소하였다. 또한 집속롤러 속도가 증가함에 따라 섬유 직경은 감소하였고 가로방향의 부직포 폭은 전압이 감소함에 따라 그리고 방사거리가 증가함에 따라 증가하였다.

ABSTRACT : The electrospinning of polyacrylonitrile dissolved in *N,N*-dimethyl formamide (DMF) successfully produced nano-scale fibers. The processing parameters such as charged voltage, velocity of collected roller, and tip-to-collector distance (TCD), affected the ultimate fiber size. At TCD of 5 cm, the average fiber diameter increased with increasing charged voltage because of the more aggregation between fibers due to the remaining DMF solvent on the fiber surface. But, at TCD of 9 cm, the average fiber diameter decreased as the charged voltage was increased because of complete evaporation of DMF. Also, the fiber diameter decreased with increasing the velocity of collected roller. Cross direction width (CWD) of non-woven mat increased with decreasing the charged voltage and with increasing TCD.

Keywords : electrospinning, polyacrylonitrile, nano, fibers.

서 론

일반적으로 용융된 고분자나 고분자 용액을 압출기를 사용하여 노즐을 통하는 등의 기계적인 힘에 의하여 섬유를 제조하는 방법인 용융방사, 건식방사, 습식방사와 같은 방법과는 다르게 전기방사는 전기장에 의하

여 섬유를 제조한다. 이와 같은 전기방사는 나노섬유를 제조할 수 있는 유일한 방법이다. 전기방사는 고분자 용액에 (+)를 가하고 제조된 섬유를 집속롤러(collecting roller)에 (-)을 가하여 집속롤러와 용액이 담긴 관의 팁(tip) 사이에 전기장을 형성시켜 방사를 하는 것이다. 팁 끝에 표면장력에 의

해서 형성된 고분자 방울이 전기장에 의해서 하전되고 고분자가 가지고 있는 표면장력을 극복하는 전압에서 하전된 고분자 방울은 접지된 쪽으로 분산을 하게 된다.¹ 전하를 띤 고분자 용액이 공기 중에서 이동하는 동안에 전기적인 힘에 의해 용매가 순간적으로 증발하게 되어 나노섬유를 형성하게 된다.² 팁 부분의 고분자 용액의 표면과 집속롤러 사이의 서로 다른 전위차 때문에 고분자 방울은 cone 형태를 형성하게 되고 고분자 방울에서 방출된 전하를 띤 기류는 어느 정도 거리까지는 곧게 이동을 하다가 나선 모양을 형성하게 된다. 방사되는 전하를 띤 기류들의 반발 작용에 의해 발생하는 신장효과에 의하여 나노섬유가 형성된다. 또한 용매가 증발되면서 전하를 띤 기류의 표면 전하밀도가 증가하게 되어 곁가지 형태로 기류가 분리되면서 방사된다.^{3,4} 이러한 전기방사를 이용하여 얻은 부직포의 특징은 수 나노에서 수백 나노의 직경을 가진 섬유를 얻을 수 있는데 이는 일반적으로 사용하는 방사 방법에 의해 제조된 섬유의 굵기가 약 1~10 μm 인 것에 비하여 10~100배 정도 작은 직경을 가진 섬유를 제조할 수 있는 특징을 가지고 있다. 나노섬유는 높은 비표면적을 지닌다. 전기방사는 매우 가는 섬유를 제조할 수 있을 뿐만 아니라 고분자의 응용 범위가 매우 넓고, 설비비가 저렴하고, 장치가 간단하며, 방사 공정이 복잡하지 않은 장점을 가지고 있다. 본 연구는 폴리아크릴로니트릴 (PAN)을 이용하여 전기방사 조건 중 방사거리와 전압, 집속롤러 속도에 따른 부직포의 형태학적 특성에 미치는 영향을 알아보고자 한다.

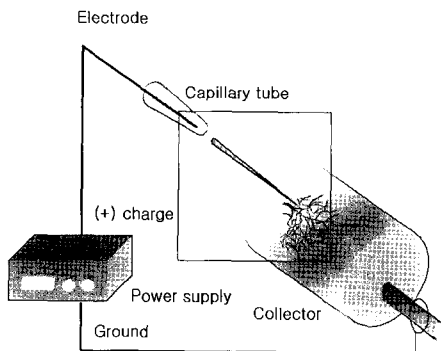


Figure 1. Electrospinning devices.

실 험

시 료. Aldrich사에서 구입한 분자량 86200인 PAN을 사용하였으며, 용매로는 *N,N*-dimethyl formamide (DMF)를 사용하여 10 wt%의 용액을 제조하여 전기 방사하였다.

전기방사. Figure 1은 전기방사 장치를 나타낸 것으로 제조된 PAN 용액을 유리관에 넣은 후 (+)전하를 띤 전극봉을 용액안에 침지시키고 집속롤러에 접지시켜 방사하였다. 이때 방사 온도는 상온이며 전압은 7~19 kV이고 방사거리 (TCD)는 3~11 cm, 집속롤러의 속도는 31~126 m/min으로 변화시켜 실험하였다.

분 석. 전기방사 조건중 방사거리, 집속롤러 속도, 전압 크기의 변화에 따른 부직포의 형태학적 특성을 관찰하기 위하여 주사전자현미경(SEM)을 이용하였으며 image analyzer를 사용하여 전압과 방사거리, 집속롤러의 회전 속도에 따른 섬유 직경의 변화와 섬유 배향각을 측정하였다.

결과 및 고찰

전압의 영향. 전기방사에서 전압은 중요한 공정 인자 중의 하나이다. 전기적인 힘이 고분자 용액의 표면장력을 극복하는 시점인 임계전압(V_c : critical voltage) 이하에서는 방사가 이루어지지 않으며 임계전압 이상에서 비로소 방사가 가능하다.⁵ Figure 2는 전압과 거리를 각각 다르게 하여 방사한 부직포의 사진이다. 방사된 형태가 원형을 이루고 있으며 전압이 증가함에 따라 방사된 부직포 자체의 지름이 감소하는 것을

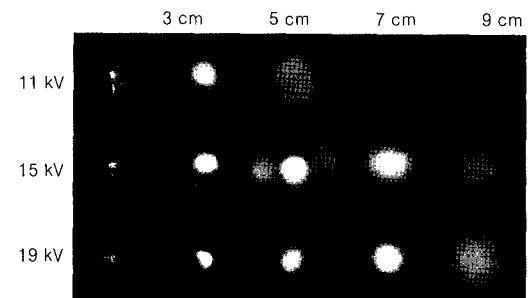


Figure 2. Photos of PAN non-woven mat electrospun as a function of the charged voltage and tip-to-collector distance (TCD).

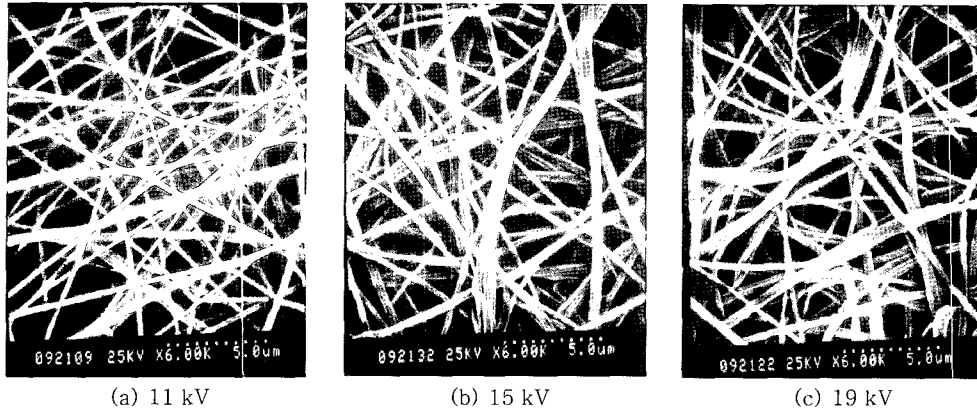


Figure 3. SEM of PAN nano fibers electrospun as a function of voltage at TCD of 5 cm.

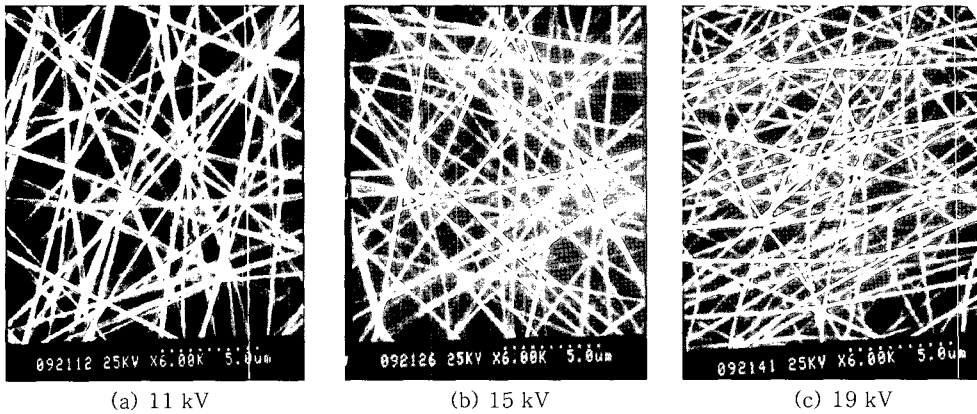


Figure 4. SEM of PAN nano fibers electrospun as a function of voltage at TCD of 9 cm.

확인할 수 있다. 이는 전압이 증가함에 따라 팁과 집속롤러 사이의 전위차에 의해 형성되는 기류가 강하게 형성되어 토출량이 증가하며, 용매가 증발하면서 고분자 용액의 분산이 발생하는 불안정 영역이 감소하기 때문에 사료된다. Figure 3은 방사거리를 5 cm로 고정하고 전압을 11~19 kV로 달리하여 전기방사한 부직포의 SEM 사진으로 전압이 증가함에 따라 용매가 완전히 증발하지 못하여 섬유간에 묻히는 현상이 발생하였다.^{6,7} Figure 4는 방사거리 9 cm에서 전압에 따른 전기방사 나노섬유의 SEM 사진으로 Figure 3과는 반대로 전압이 증가함에 따라 섬유의 직경이 감소하였다. 이는 전압이 증가하여도 방사거리 9 cm 이내에서 사용한 DMF 용매가 충분히 증발되어 섬유

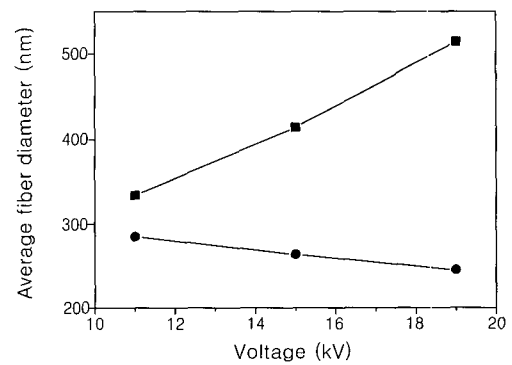


Figure 5. Average fiber diameters of PAN electrospun as a function of voltage in two TCDs(■ : 5 cm, ● : 9 cm).

전기방사한 폴리아크릴니트로 나노섬유의 직경에 미치는 공정인자의 영향

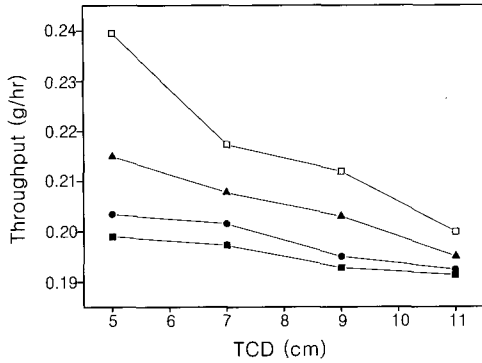


Figure 6. Throughput of PAN electrospun as a function of distance (■ : 10 kV, ● : 13 kV, ▲ : 16 kV, □ : 19 kV).

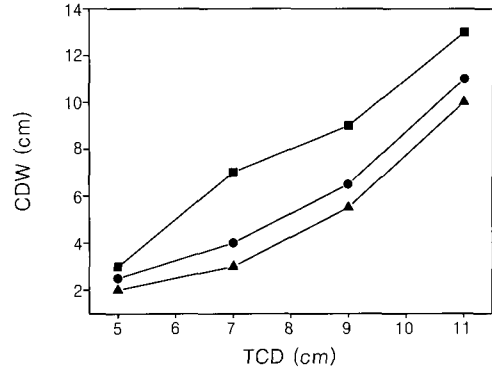


Figure 7. Cross direction width of PAN non-woven mat electrospun as a function of TCD (■ : 13 kV, ● : 16 kV, ▲ : 19 kV).

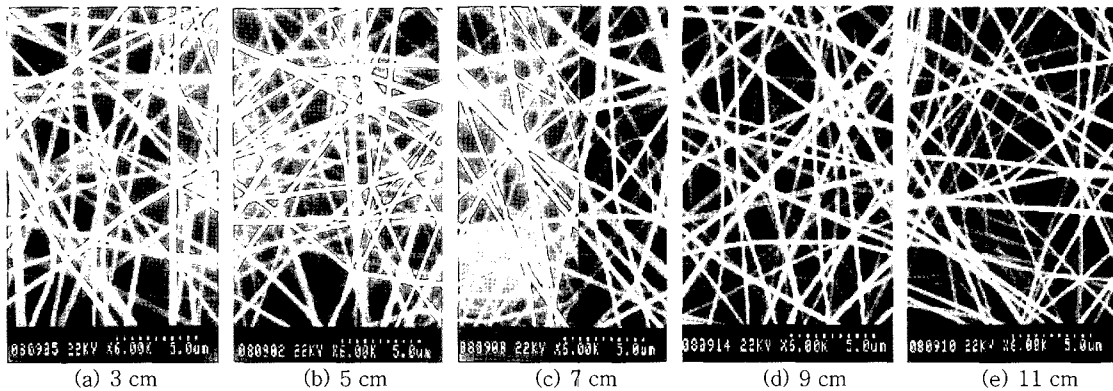


Figure 8. SEM of PAN nano fibers electrospun as a function of TCD.

간에 뭉치는 현상이 발생하지 않기 때문이다. Figure 5는 방사거리 5 cm와 9 cm에서 전압에 따른 전기방사한 평균 나노섬유 직경을 나타낸 것이다. Figure 6은 전압과 방사거리에 따른 토출량을 나타낸 것이다. 모든 방사거리에서 전압이 증가함에 따라 토출량이 증가한다. Figure 7은 전압과 방사거리에 따른 부직포 자체의 가로방향의 폭인 CDW(cross direction width)를 나타낸 것으로 전압이 증가함에 따라 불안정 영역이 감소하여 CDW가 감소한다.

방사거리의 영향. 전기방사에서 용매는 따로 증발시키는 공정 없이 팁과 집속롤러 사이의 전위차에 의해 형성되는 기류에 의해 증발된다. 방사거리가 너무 짧을 경우 용매가 미처 증발하지 못하기 때문에 섬유간에 뭉치는 현상이 많이 발생하게 되며 방사된 섬유

의 단면이 원형이기 보다는 평평한 형태를 형성한다. 반대로 방사거리가 너무 길 경우 용매는 완전히 증발되나 전기적인 힘이 약해져서 방사된 섬유들이 집속롤러에 집적하지 못하고 비산되는 현상이 발생한다. 이러한 현상은 Figure 6을 통해서 확인할 수 있다. Figure 8은 방사거리에 따른 나노섬유의 SEM 사진이며, Figure 9는 각각 다른 방사거리에서 방사된 나노섬유 직경 분포를 나타낸 것으로 방사거리가 증가함에 따라 섬유의 평균 직경이 350 nm에서 195 nm로 감소하였다. 이는 방사거리가 증가함에 따라 용매가 완전히 증발하고 용매가 증발함에 따라 전하를 띤 기류들간의 반발력이 생겨 분산되는 고분자가 많이 발생하기 때문이다.^{8,9} 또한 섬유의 단면은 원형에 가까워진다. 또한 Figure 7에서 알 수 있듯이 방사거리

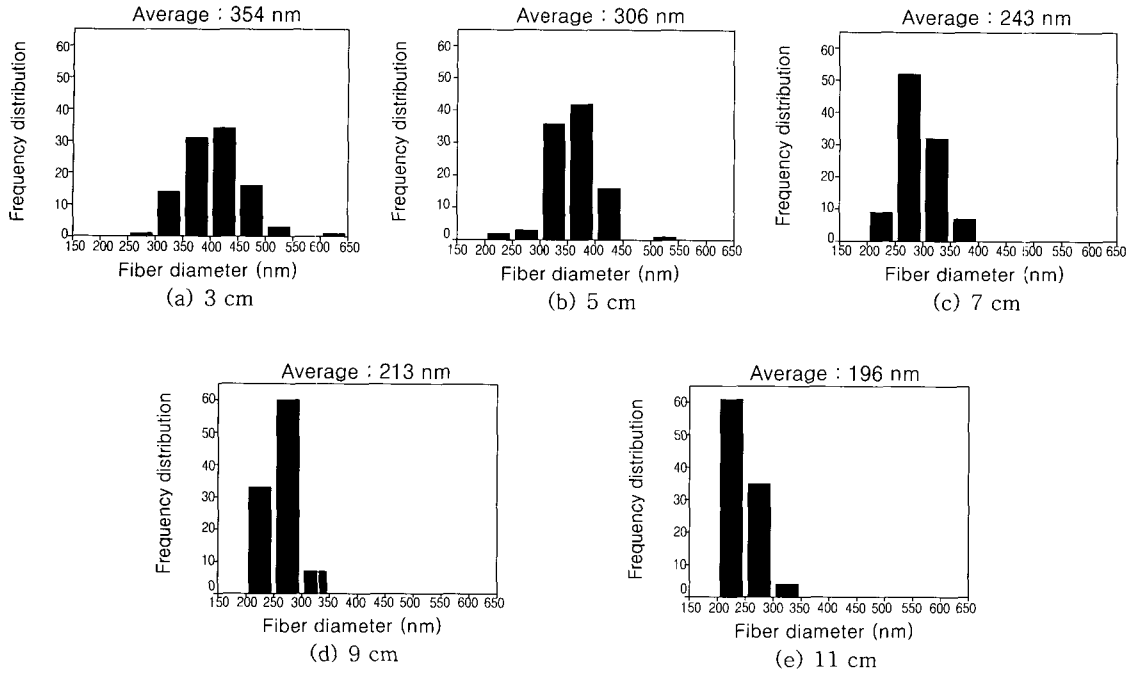


Figure 9. Diameter distribution of PAN nano fibers electrospun as a function of TCD.

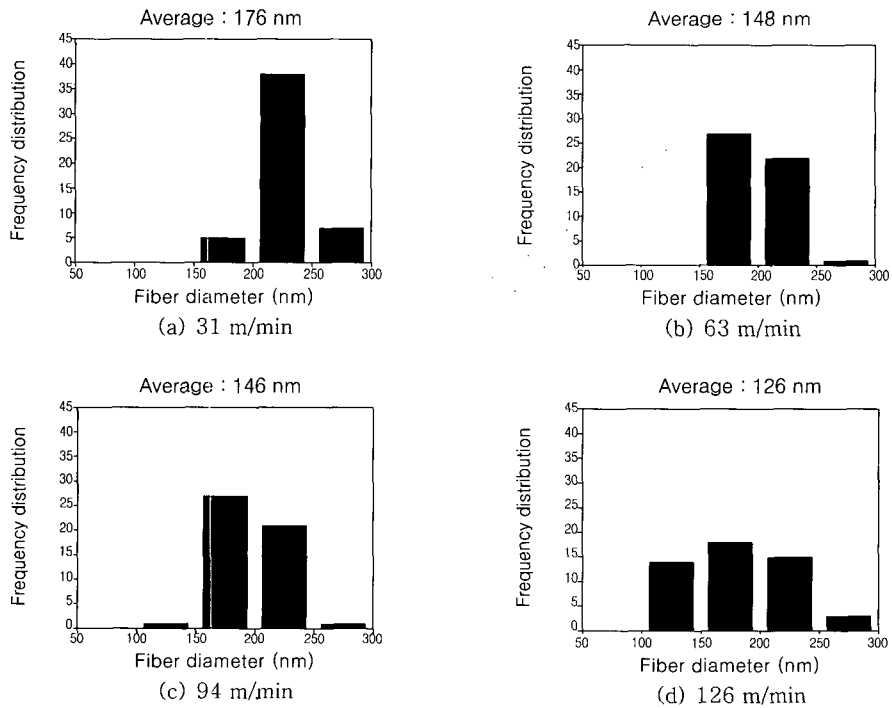


Figure 10. Diameter distribution of PAN nano fibers electrospun as a function of the velocity of collected roller.

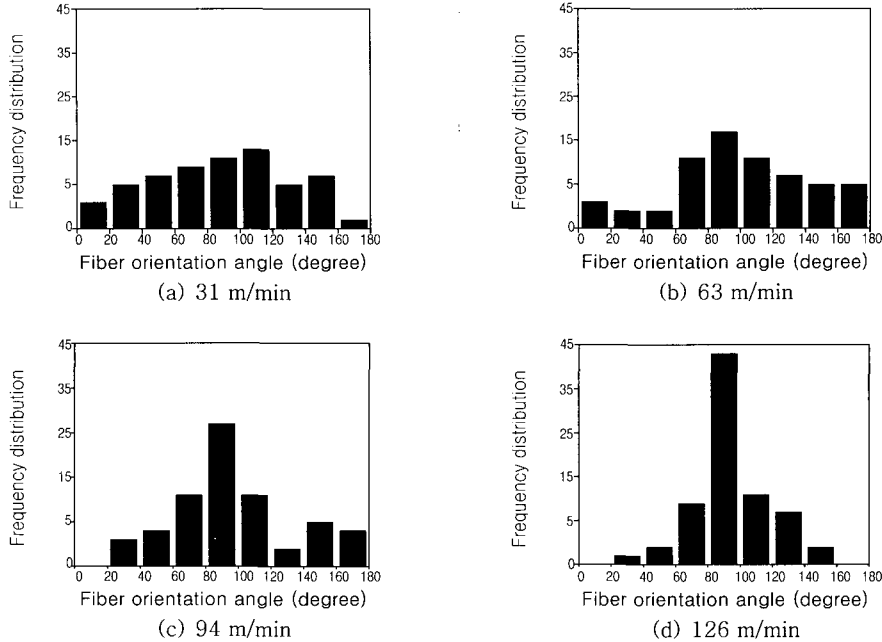


Figure 11. Distribution of fiber orientation angle of PAN nano fibers electrospun as a function of the velocity of collected roller.

가 증가할수록 CDW는 증가하는데 그 이유는 고분자 용액에 포함된 고분자 사슬이 분산되기 시작하는 영역인 불안정 영역과 컬렉터 사이의 거리가 증가하여 섬유 분산 각도가 증가하기 때문이다.

집속롤러 속도의 영향. 전기방사할 경우에 집속롤러 속도는 부직포의 평균직경, 섬유 배향각, CDW에 영향을 미친다. Figure 10은 집속롤러 속도에 따른 전기방사한 나노섬유의 직경 분포를 나타낸 그림으로 집속롤러 속도가 31 m/min에서 126 m/min으로 증가함에 따라 섬유의 평균직경이 176 nm에서 126 nm로 감소하였다. 이는 방사되는 과정에서 집속롤러 속도가 증가함에 따라 섬유에 인장력이 작용하여 섬유가 연신 되기 때문이다. Figure 11은 집속롤러 속도에 따른 섬유배향각을 나타낸 그림이다. 31 m/min에서는 거의 무질서한 섬유 분포를 보이나 집속롤러 속도가 증가할수록 MD(machine direction)가 60°~120° 사이에 섬유들이 많이 분포한다. Figure 12는 전압이 16 kV이고 방사거리가 5 cm에서 전기방사한 부직포의 CDW를 보인 그림이다. 집속롤러 속도가 증가할수록 CDW가 증가하였다. 그러나 전압이 16

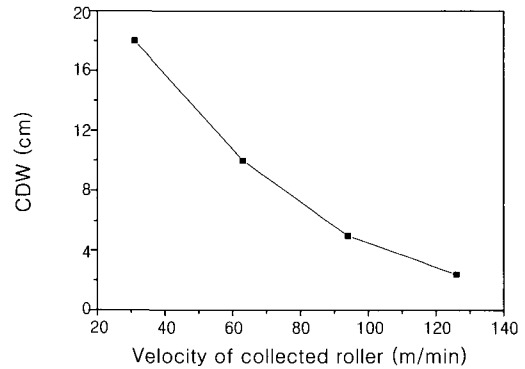


Figure 12. Cross direction width of PAN non-woven mat electrospun in 16 kV and at TCD of 5 cm as a function of the velocity of collected roller.

kV이고 방사거리가 7 cm 이상일 경우에는 거의 일정한 값의 CDW를 나타낸다.

결론

전기방사를 통하여 수백 나노의 PAN 섬유 제조가

가능하였다. 방사거리 5 cm에서는 섬유간 뭉치는 현상이 발생하여 섬유의 직경은 전압이 증가할수록 증가하였다. 그러나 방사거리가 9 cm인 경우는 전압이 증가할수록 섬유직경이 감소하였다. 또한 방사거리가 증가할수록 섬유직경이 감소하였으며 전압이 증가할수록 토출량은 증가하였다. 방사거리가 증가할수록, 전압이 감소할수록 부직포의 가로방향 폭인 CDW는 증가하였다. 집속롤러 속도가 증가함에 따라 섬유의 직경이 감소하였다.

참 고 문 헌

1. G. C. Rutledge, M. Y. Shin, S. B. Warner, A. Buer, M. Grimler, and S. C. Ugbohue, *National Textile Center Annual Report*, M98-D01 (1999).
2. I. D. Norris, M. M. Shaker, F. K. Ko, and A. G. MacDiarmid, *Synth. Met.*, **114**, 109 (2000).
3. S. Koombhongse and D. H. Reneker, *New Frontiers in Fiber Science*, 10 (2001).
4. S. Zarkoob, D. H. Reneker, D. Ertley, R. K. Eby, and S. D. Hudson, U. S. Patent 6,110,590 (2000).
5. J. M. Deitzel, J. Kleinmeyer, D. Harris, and N. C. Beck Tan, U. S. Patent 6,110,590 (2000).
6. J. M. Deitzel, J. Kleinmeyer, D. Harris, and N. C. Beck Tan, *Polymer*, **42**, 261 (2001).
7. C. J. Buchko, L. C. Chen, Yu Shen, and D. C. Martin, *Polymer*, **40**, 7397 (1999).
8. D. H. Reneker, A. L. Yarin, and H. Fourg, *J. Appl. Phys.*, **87**, 9 (2000).
9. Y. M. Shin, M. M. Hohman, M. P. Brenner, and G. C. Rutledge, *J. Phys. Lett.*, **78**, 8 (2001).