

전기방사를 이용한 PEO 나노섬유 제조

Fabrication of Polymer Nanofibers using Electrospinning

김길태*, 안영철*, 이재근**, Nirupama Kattamuri***, 성창모***
 G. T. Kim*, Y. C. Ahn*, J. K. Lee**, Nirupama Kattamuri***, C. M. Sung***

ABSTRACT

Polymeric fibers with nanometer-scale diameters are produced by electrospinning method. When the electrical forces at the surface of a polymer solution or melt overcome the surface tension, then electrospinning occurs and nanofibers are made. Polyethylene oxide(PEO) have been electrospun in our laboratory. Electrospun PEO fibers are observed by scanning electron microscopy or transmission electron microscopy. In this study, the average diameter of the electrospun fibers decreases with decreasing PEO concentration and increasing electric field strength. The optimal conditions for producing uniform PEO 100 nm fibers are the 10 wt% PEO concentration at a voltage 25 to 30 kV and a distance of 10 cm from tip to collector.

주요기술용어: Electrospinning(전기방사), Nanofiber(나노섬유), Polyethylene oxide

1. 서론

1.1 나노섬유

고분자 또는 무기재료의 특성길이를 나노미터(10^{-9} m) 수준에서 제어할 때 발생하는 기능을 이용하는 나노테크놀로지에 대한 관심이 높아지고 있다. Fig. 1은 섬유를 지름의 크기에 따라 분류한 것이다. 나노미터 크기에서 일정한 구조를 갖도록 설계된 재료는 그 자체로 또는 다른 재료와 복합화된 나노복합재료로서, 기존의 고기능성 재료를 대체할 뿐만 아니라 정밀화학산업, 전자정보산업, 환경산업, 생명공학 산업등과 같은 광범위에서 사용된 것으로 예상된다. 나노섬유는 상업적으로 만들어지고 있는 마이크로 단위의 섬유보다 비표면적이 매우 크며, 작은 기공을 가지고

있다. 이러한 특성을 이용하여 입자나 유해 가스 등을 제거할 수 있는 필터를 만드는 환경 분야, 생체분해성 고분자를 이용한 의료용 인공 조직이나 상처용 봉대 등의 생물 분야 그리고 복합재료 보강제 등의 재료분야 등 여러 곳에서 사용될 수 있다. 최근 과학기술계 전반에 걸쳐 큰 이슈가 되고 있는 나노 기술의 대두와 함께 수 nm - 수 μ m의 섬유를 제조

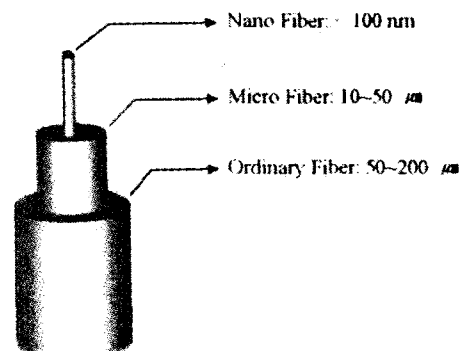


Fig. 1 Classification by fiber diameter⁽¹⁾

* 부산대학교 기계공학과 대학원

** 부산대학교 기계공학부

*** University of Massachusetts

할 수 있는 방법에 대해 매우 큰 관심이 모아지고 있다. 나노 크기의 지름을 갖는 고분자 섬유는 블록 공중합체 각 성분의 상분리 현상을 이용하여 형성된 나노섬유, 고분자용액 또는 용융체의 전기방사(electrospinning)에 의한 나노섬유, 나노 크기의 직경을 지닌 나노 반응기에서 고분자의 중합과 동시에 배양되어 얻어지는 나노섬유, 또한 서로 상용성이 없고 탄화 정도가 크게 다른 두 고분자의 복합섬유를 제조하고 이를 탄화시켜 얻는 탄소 나노섬유 등의 방법들이 연구되고 있다. 이 중에서 다양성, 제조공정의 단순성, 다양한 제품기술 응용성을 고려할 때 전기방사에 의한 나노섬유 제조가 가장 기대되는 기술로 평가되고 있다.⁽³⁾

1.2 전기방사법(electrospinning method)

전기방사는 1795년 Bose는 표면장력에 의해 모세관 끝에 매달려 있는 물방울에 고전압을 부여할 때 물방울 표면에서 미세 필라멘트가 방출되는 정전 스프레이 과정에서 변형된 것으로 충분한 점도를 가진 고분자용액이나 용융체가 정전기력을 부여 받을 경우 섬유가 형성되는 현상이다.⁽⁴⁾ Fig. 2는 정전 스프레이와 전기방사법의 개략도를 비교하여 나타낸 것이다. 전기장이 부여될 때 방울 표면에 전하 또는 쌍극자 배향이 공기 층과 용액의 계면에 유도되고, 전하 또는 쌍극자 반발로 표면장력과 반대되는 힘을 발생시킨다. 어떤 임계 전기장세기에서 이 반발정전기력이 표면장력을 극복하게 되면서 하전된 고분자 용액의 jet가 방출된다. 이 jet는 점도가 낮은 용액의 경우 표면장력으로 인해 미세방울로 붕괴되고, 점도가 높은 용액의 경우 jet는 붕괴되지 않고 접지된 콜렉터를 향하여 이동하게 된다. 이때 jet가 공기 중을 지나면서 용매는 증발하게 되고 표면에 전하가 밀집되면서 전하반발력에 의해 더욱 작은 섬유로 만들어지게 된다.^(2, 3) 섬유가 가늘어지는 것은 jet가 집진 판으로 이동하는 과정에서 jet의 신장과 splaying현상에 의해 가늘어지기 때문이다. 분사된 jet은 여러 갈래로 갈라지는 것처럼 보이나 하나의

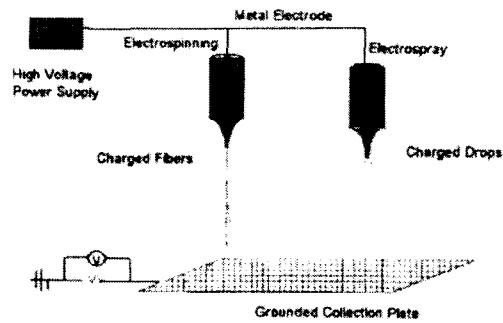


Fig. 2 Schematic diagram of the electrospinning and electrospray processes⁽³⁾

jet가 매우 빠른 whipping현상을 하는 것으로 알려져 있다.⁽⁴⁾ 전기방사에서 고려되어야 할 주요인자들은 용액의 농도, 점도, 전기전도도, 표면장력 등의 용액 특성에 관련된 인자들과 인가된 전기장도, 투입유량, 드립 속도, 모세관의 지름 그리고 용액이 분출되는 pipette의 끝과 섬유를 포집하는 콜렉터 부분과의 거리 등의 실험과정에서의 인자들이 있다. 전기방사의 특징은 광범위한 소재에 대한 적용이 가능하고, 다른 방법들에 비해 나노섬유의 제조가 간단한 장치로 가능하다는 것이다.

2. 실험방법

2.1 실험장치 및 재료

본 연구에는 Polyethylene oxide(PEO: Sigma Aldrich, 분자량 200,000)를 사용하였으며 용매는 증류수와 Ethanol(MERCK)를 사용하였다. 분말로된 PEO를 증류수와 Ethanol을 혼합한 용매속에 넣고 교반기로 24시간 동안 교반하여 PEO용액을 제조한다. 본 연구에서 사용된 PEO의 농도는 2 - 10 wt%로 조절하여 실험을 수행 하였다. 전압을 인가하는데 사용하는 고전압 발생기((주)청파EMT)는 10 mA, 0 - 40 kV의 범위를 가진다. 점도는 점도측정기(Brookfield, LVDP-I+)를 사용하여 측정하였다. 실험결과는 전자현미경(SEM : Hitachi, S-4200)으로 측정하였으며 이 사진을

화상분석기(IMT, IMT2000)를 이용하여 분석하였다.

2.2 실험조건및 순서

Fig. 3은 본 연구에서 사용되어진 전기 방사 장치의 개략도이다. 본 연구에서는 전기방사에 영향을 미치는 여러 가지 인자들 중에 전계강도의 변화와 용액의 농도 변화에 따른 고분자 섬유직경의 변화에 대해 실험을 하였다. 전기방사에서 실내조건은 매우 중요한 영향을 미친다. 특히 온도와 상대습도는 정전기력에 많은 영향을 미치기 때문에 온도 20 ℃, 상대습도 50%의 고정된 조건에서 행하여졌다. 먼저 용매에 녹은 고분자 용액을 끝의 내경이 0.5 mm인 pipette에 담고 그 속에 구리선을 투입하여 그 구리선에 고전압을 인가한다. 이때 pipette의 끝에서 5 - 20 cm정도 거리를 띄우고 고분자 섬유를 포집 할 수 있는 콜렉터를 설치한다. 콜렉터는 전기가 잘 통하는 도체이어야 하며, 접지가 되어있어야 한다. 본 실험에서는 콜렉터로 사용된 지름 25 cm의 원통형 steel drum 위에 전기방사된 섬유들의 포집을 위하여 aluminum foil을 씌워 사용하였다.⁽⁵⁾

본 연구에서의 평균직경은 한 샘플의 4곳을 무작위 선택하여 이것을 전자현미경으로 촬영을 하여 얻은 사진을 이미지 분석 프로그램을 이용하여 측정하였다.

3. 실험결과및 고찰

3.1 농도변화에 따른 섬유의 직경변화

농도의 변화는 점성의 변화에 큰 영향을 미치는 인자이다. Fig. 5는 농도의 변화에 따른 점도의 변화에 대한 관계 그래프이다. 농도가 증가함에 따라 점도가 지수함수적으로 증가하는 것을 볼 수 있다. 본 연구에서는 중량 비로 4 wt%의 농도에서 10 wt%까지 단계적으로 2 wt%씩 증가하면서 실험을 수행하였다.

Fig. 6은 용액의 농도의 변화에 따른 전기 방사된 섬유의 평균직경 변화를 나타내는 그

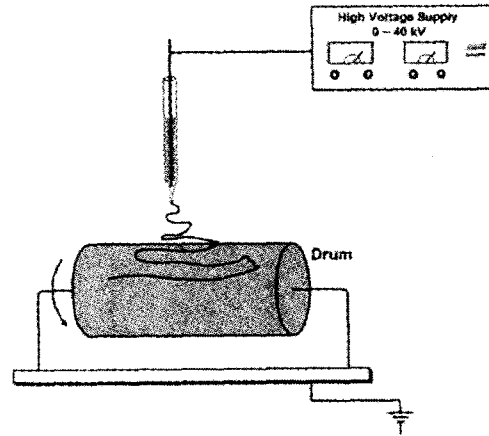


Fig. 3 Schematic diagram of the electrospinning processes

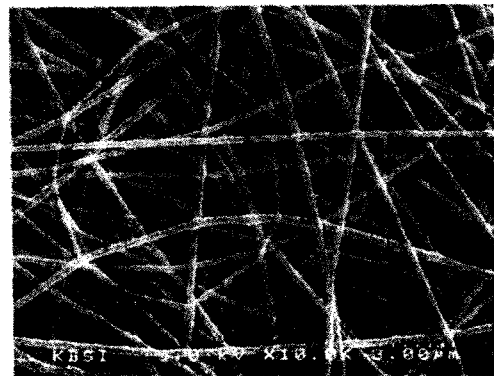


Fig. 4 The Scanning electron microscopy micrographs of the electrospun fibers from a 10 wt% PEO solution dissolved in water

래프이다. 농도가 4 wt%일 때 섬유의 평균 직경이 약 36 nm이며, 6 wt%일 때 50 nm, 8 wt%일 때 81 nm, 10 wt%일 때 175 nm를 나타내었다. 전기방사된 섬유의 평균직경은 고분자의 농도가 증가 할 수록 지수함 수적으로 증가한다. Fig. 7은 전기방사된 PEO섬유의 전자현미경 사진이다. (a), (b)에서와 같이 농도가 낮은 경우 즉 점도가 낮은 경우의 사진에서 섬유 이외의 물방울 형태의 덩어리를 관찰할 수 있다. 용액의 농도가 매우 낮으면 고분자는 섬유와 방울형태로 나타나게 되는데 이 방울을 비드(Bead)라 한다.⁽⁵⁾ 비드의

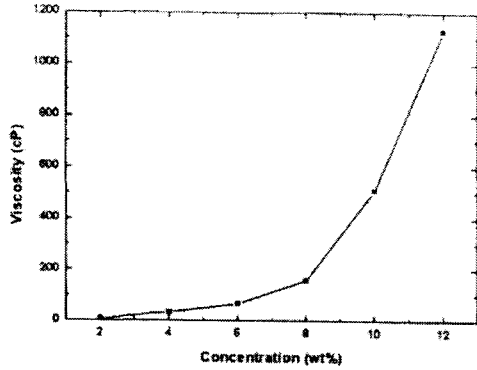


Fig. 5 The change of viscosities as a function of PEO concentration

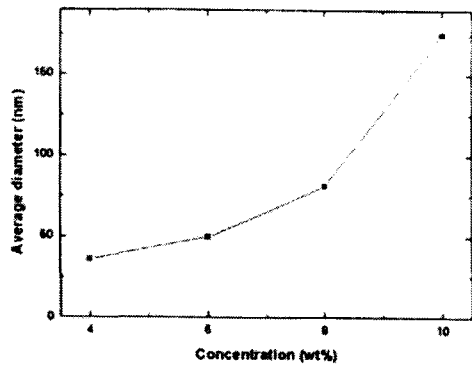


Fig. 6 The average diameters of the electrospun fibers as a function of PEO concentration

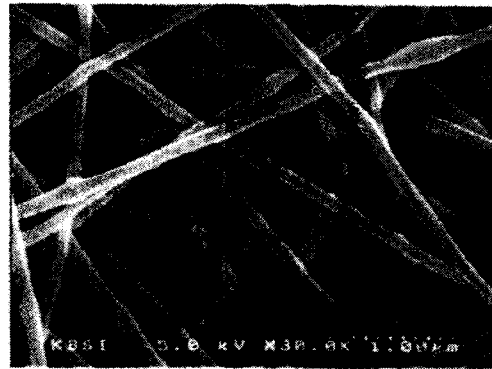
형성은 표면장력에 의해 만들어지는데, 표면장력이 단위질량당 표면적을 작게 만들기 위해 용액의 jet를 구형으로 만든다. 만약 인가된 전하가 증가하면, 반발력이 증가하여 표면적을 증가시키려고 한다. 이것은 비드의 형성을 억제하며 섬유를 가늘게 한다. 그리고 용액의 점도가 높아질수록 고분자 사슬의 얽힘 정도는 증가되어 jet의 붕괴가 일어나지 않게 되어 비드의 형성은 줄어들게 된다. Fig. 7 (a)에서는 bead가 많이 형성되고 섬유가 잘 형성되지 않는 것을 관찰할 수 있으며 농도가 높아지는 (b), (c)로 갈수록 bead가 거의 형성되지 않은 것을 볼 수 있다. 점성이 너무 낮은 경우에는 용액이 너무뚱어서 섬유가 형성되기 힘들며, 반면 농도가 너무 높을 경우에도 높은 점도로 인해 분사 팁에서의 용



(a) Concentrations: 6 wt%



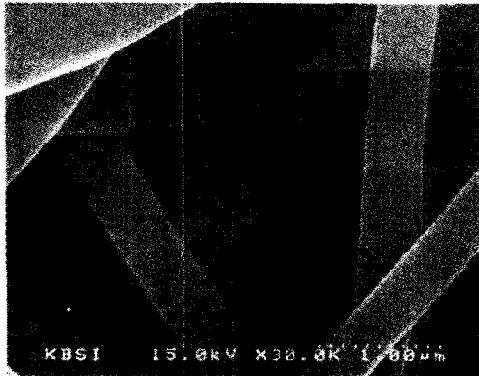
(b) Concentrations: 8 wt%



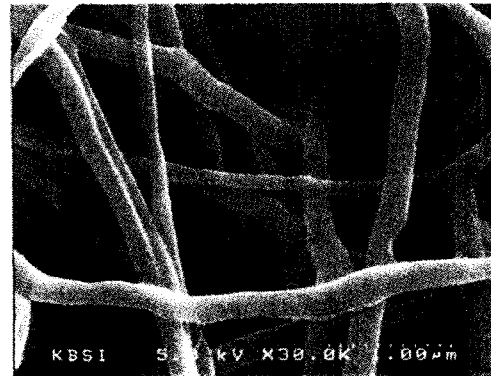
(c) Concentrations: 10 wt%

Fig. 7 The Scanning electron microscopy micrographs of the electrospun fibers as a function of PEO concentration at 2 kV/cm

매의 중발로 섬유형성이 어려우며, 실험에 사용된 pipette의 바늘을 통과하기 힘들게 다.^(6,7) 용액의 농도가 증가할수록 섬유의 직경이



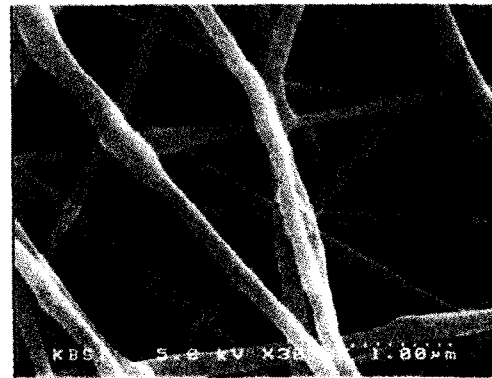
(a) Electric field strength: 0.65 kV/cm



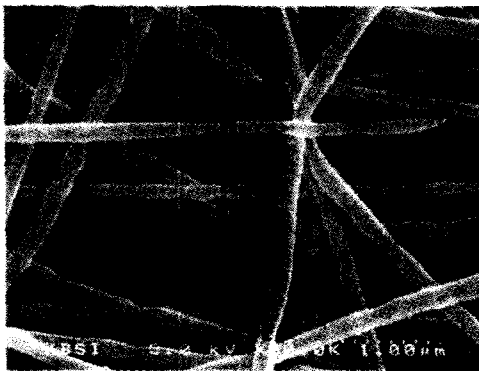
(b) Electric field strength: 1 kV/cm



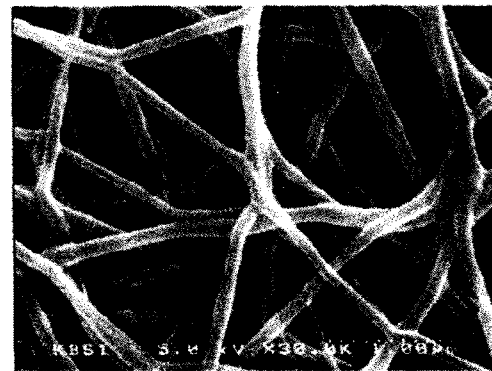
(c) Electric field strength: 1.5 kV/cm



(d) Electric field strength: 2 kV/cm



(e) Electric field strength: 2.5 kV/cm



(f) Electric field strength: 3 kV/cm

Fig. 8 The Scanning electron microscopy micrographs of the electrospun fibers from a 10 wt% PEO solution dissolved in water as a function of applied electric field strength

지수함수 적으로 증가하는 것은 El-Refaie Ken-awy와 J.M Deitzel의 연구결과와도 유사한 경향을 보이고있다.^{13,5)}

3.2 전압증가에 따른 섬유 직경변화
본 실험에서는 비드의 생성이 거의 없는 10 wt%에서 바늘과 포집부 사이의 거리를 고정시킨 후 전압을 변화시켜 가며 전계강도의

변화에 대한 특성 실험을 수행하였다. 먼저 전압을 0 kV에서부터 조금씩 상승시켜 가면서 용액의 jet이 분사되기 시작하는 임계 전압 값에 대하여 측정을 하였다. 인가전압이 약 6.5 kV에서 오리피스의 끝부분에서 테일러콘이라는 원추형 형태를 취하며 분사가 일어나는 것을 관찰할 수 있었다. 즉 전계강도가 약 0.65 kV/cm일 때 전기장의 세기가 고분자 용액의 표면 장력보다 커지게 되어 것을 말한다. 전계강도를 1 kV/cm에서 0.5 kV/cm단위로 3 kV/cm까지 단계별로 변화시켜서 실험을 하였다. 전기방사에서의 전압의 크기변화는 바늘 끝부분에서 고분자가 분사되는 형태를 변화시킨다. 낮은 전압인가 시에 테일러콘 형태를 취하고 분사되다가 전압이 높아질수록 테일러콘의 형태는 없어지고 jet는 바늘의 안 쪽에서 바로 분사되는 양상을 나타낸다. 이런 현상들을 선행연구에서도 나타나고 있다.⁽⁷⁾

Fig. 8은 실험 결과를 전자현미경을 이용하여 분석한 사진이다. 인가된 전계강도가 1 kV/cm일 때 평균직경은 약 270 nm이며, 2 kV/cm일 때는 약 190 nm이며, 3 kV/cm에서는 약 140 nm로 나타난다. Fig. 9는 전압의 변화에 따른 섬유들의 평균직경의 변화를 나타낸 그래프이다. 전계강도가 1 kV/cm에서 3 kV/cm로 변화를 할 경우 섬유들의 평균 지름은 270 nm정도에서 140 nm정도로 줄어들게 된다. 즉 인가 전압이 높아질수록 섬유들의 평균 직경은 작아지게 된다. 낮은 전기장에서는 하나의 jet가 형성되어 균일하게 가늘어지면서 바늘 tip에서 콜렉터로 이동해 간다. 그러나 높은 전기장에서 jet는 짧은 거리만 움직인 후 불안정한 현상을 나타낸다. 이 불안정한 현상이 whipp-ing현상이라 한다.⁽⁶⁾ 이 현상은 인가전압이 증가할수록 강하게 나타나게 되는데 이 현상으로 인해 jet는 가늘어지게 된다.

4. 결론

본 연구에서는 고분자물질인 PEO를 이용하여 여러 가지 전기방사 인자인 용액농도,

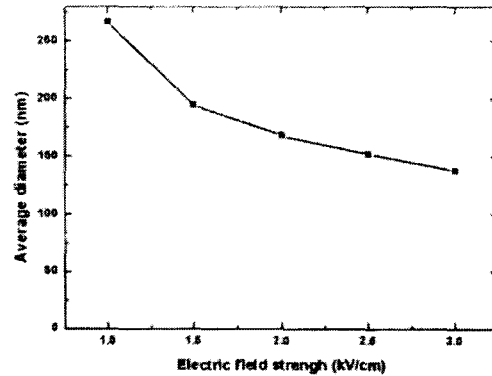


Fig. 9 The average diameters of the PEO 10 wt% electrospun fibers as a function of applied electric field strength increases

인가전압, 방사거리 변화 등의 조건들을 변화시켜가며 나노섬유를 제작할 수 있었다.

- (1) PEO를 용매(중류수, Ethanol)에 중량 비 10 wt%로 녹여 만든 용액에 전계강도 30 kV/cm를 인가하여 100 nm정도의 균일한 직경을 갖는 나노섬유를 만들 수 있었다.
- (2) 용매에 용해되는 고분자의 농도가 4 wt%에서 10 wt%로 증가함에 따라 섬유의 평균 직경은 30 nm에서 200 nm로 커지는 것을 확인할 수 있었다. 즉 농도가 증가함에 따라 섬유의 직경은 커지게 된다. 반면 피드는 줄어드는 결과를 얻을 수 있었다.
- (3) 인가 전계강도가 1 kV/cm에서 3 kV/cm로 증가함에 따라 전기방사된 고분자 섬유의 평균직경은 300 nm에서 100 nm로 작아지게 된다. 즉 인가 전압이 증가함에 따라 섬유의 직경은 작아지게 됨을 알 수 있다.

후기

본 연구는 국책연구개발사업(나노핵심기술개발사업)의 지원을 받아 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Seong Mu Jo, Wha Seop Lee, and Suk Won Chun, "Nanofiber Technology and Applications" *Fiber Technology and Industry* vol. 6, 2002.
2. Seung Goo Lee, Sung Seen Choi, and chang Whan Joo, "Nanofiber Formation of Poly(etherimide) under Various Electrospinn-ing Conditions" *Journal of the Korean Fiber Society* vol. 39, 2002.
3. J.M. Deitzel, J. Kleinmeyer, D. Harris, N.C. Beck Tan, "The effect of processing variables on morphology of electrospun nanofibers and textiles," *Polymer* vol. 42, pp.261-272, 2001.
4. Christopher J. Buchko, Loui C. Chen, Yu Shen, and Martin, "Processing and microstructural characterization of porous bipcompatible protein polymer thin films," *Polymer* vol. 49, pp.7397-7407, 1999.
5. Giltae Kim, Jaekeun Lee "Electrospinning process of polyethylene oxide nanofibers" *Proceedings of the 4th Cross Straits Symposium*, pp.176-177, 2002.
6. Jayesh Doshi and Darrell H. Reneker, "Electrospinning Process and Applications of Electrospun Fibers," *Journal of Electrostatics* vol. 35, pp. 151-160, 1995.
7. Y. M. Shin, M. M. Holman, M. P. Brenner, G. C. Rutledge, "Electrospinning :A whipping fluid jet generates submicron polymer fibers" *Applied physics letters* vol. 78, No. 8, pp.1149-1151, 2001.
8. H. Fong, I. Chun, D.H. Reneker, "Beaded nanofibers formed during electrospinning," *Polymer* vol. 40, 2001.