논문 2009-46IE-3-2

전기방사법으로 제조된 PAN/PVdF 복합나노섬유의 특성연구

(Property Studies of PAN/PVdF Composite Nanofiber Manufactured from Electrospinning)

윤 중 현*, 최 동 유**

(Jung Hyun Yun and Dong You Choi)

요 약

본 논문에서는 PAN/PVdF의 중량비에 따라 방사용액을 제조한 후 고전압으로 전기방사법에 의해 복합나노섬유를 제조하였다. 제조된 복합나노섬유는 PVdF의 함량이 감소할수록 섬유경이 감소하는 경향을 나타냈다. PAN/PVdF 복합나노섬유의 친수성 정도를 확인하기 위하여 접촉각을 측정한 결과 친유성인 PVdF의 함량이 증가할수록 물과의 접촉각이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 필터측정용 샘플을 40℃의 온도, 85%의 습도에서 25시간 동안 방치한 후 성능을 평가한 결과 PAN/PVdF 복합나노섬유의 경우 99.95% 이상의 헤파(HEPA)급 및 99.999% 이상의 울파(ULPA)급 성능을 나타냄을 확인할 수 있었으며, 섬유경이 작을수록 필터 성능이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. PAN/PVdF 복합나노섬유의 벌크 인장강도는 5-8MPa, 신도는 100-300% 범위였으며, PVdF의 함량이 증가할수록 강도와 신도가 동시에 증가하는 것을 알 수 있었다. PAN/PVdF 복합나노섬유를 120℃에서 2시간 열처리한 시료의 인장강도는 3-8MPa정도였다. 인장강도의 경우는 열처리에 의해 거의 변화가 없었으며, 신도는 감소함을 알 수 있었다.

Abstract

In this paper, manufactured composite nanofiber by electrospinning that make spinning solvent according to weight of PAN/PVdF. PVdF content of composite nanofiber decreases, diameter of fiber decreased. Result that measure contact angle to confirm hydrophile property of PAN/PVdF composite nanofiber, PVdF content increases, could confirm that contact angle with water increases. After leave filter measurement sample for 25 hours in temperature of 40℃, humidity of 85%, result PAN/PVdF composite nanofiber that estimate efficiency could confirm that display performance of HEPA more than 99.95% and ULPA more than 99.999%. And fiber diameter is small, could confirm that filter performance increases. Tensile strength of bulk of PAN/PVdF composite nanofiber was 5-8MPa, expansion 100-300%. And strength and expansion could know that increase according as PVdF's content increases. Tensile strength was 3-8MPa degree after annealing PAN/PVdF composite nanofiber during 2 hours in 120℃. Tensile strength was no change almost by annealing, and expansion could know that decrease.

Keywords : 전기방사, PAN, PVdF, 복합나노섬유, 필터용 여재

I. 서 론

나노섬유의 제조기술은 섬유 직경이 나노크기인 섬유를 직접 제조하는 것으로 복합방사, 부직포방사 및 직접방사 등의 방법을 통하여 제조 할 수 있다. 섬유의 크기를 나노크기로 제어함으로써 기존의 기능을 크게 향상 시킬 수 있고, 의류용뿐만 아니라 필터, 에너지 저장 소재 및 의료용까지 그 용도를 넓혀 가고 있다.[1~5]

현재까지 다양한 고분자가 전기 방사법 등에 의해 나노섬유로 제조되고 있으나 제조된 나노섬유의 특성분석 및 응용 등에 대한 이해부족 등 기술적인 난이도가 크기 때문에 아직 양산체제에 이르지 못하고 실험실 적인

* 정회원, 조선이공대학 광전자정보과
(Dept. of Photo Electronics Information, Chosun College University of Science&Technology)
** 정회원, 조선대학교 전자정보공과대학
(Dept. of Information and Communications Engineering, Chosun University)
접수일자: 2009년8월6일, 수정완료일: 2009년9월9일

소규모생산에 머물고 있는 실정이다.

전기방사법은 전하 차이를 이용하여 제조하는 방법으로 단섬유로 이루어진 부직포 형태의 나노web(지름 약 15nm~2μm)을 제조하는 방법으로 초기 전기방사에 대한 연구는 대학을 중심으로 활발히 전개되었으며 주로 미국 메사츄세츠 대학의 Warner 교수와 MIT의 Rutledge교수의 공동 연구그룹과 미국Akron 대학의 Reneker 교수를 중심으로 한 그룹이 중심이 되었고 이들의 연구결과는 지속적으로 발표되고 있으며 가능성 있는 응용분야로는 필터 재료, 의료용 재료, 복합 재료 강화제등이 소개 되었으며 선택적 투과용 membrane 재료나 보호용 의류의 코팅재로서의 응용 가능성을 제안하고 있다.[6~9]

전기 방사에 의해 얻어진 섬도 50 내지 800㎚의 나노섬유는 혼합방사에 의해서는 얻을 수 없는 특이한 기능성 때문에 2차 전지, HEPA급 필터, 의료용 등의 기본 소재로서 상용화 연구가 진행 중에 있으며 melt blown 기술과 전기 방사기술을 융합한 flash-electrohybrid spinning법으로 제조된 나노섬유는 섬유의 배향성이 우수하여 열처리에 의한 활성탄소 나노섬유의 제조에 유리하다.[10~11]

종래의 정전섬유는, 극세사나 각종 고분자를 혼합하여 용융(melt) 내지는 용액방사(solution spinning) 하여 제조된 섬유를 제직이나 편직, 부직포화한 다음, 후처리(왁스, 분극처리, 코로나방전, 이온빔처리, 플라즈마 처리)등의 방법으로 제조하는 것이 일반적인 방법이었다. 제조된 섬유는 그 굵기가 수 ㎛에서 수십 ㎛의 범위이며, 고전압을 사용하는 전기집진 방법의 경우도 48시간 후에는 그 효율이 80%에서 20%로 떨어져 주기적인 청소와 교체, 오존발생 등의 부작용이 있기 때문에 공기질이 민감한 작업장에서의 사용은 제한되고 있다. 또한 PVdF(Polyvinylidene fluoride)와 PP(polypropylene)를 혼합 방사하여 분극처리 등의 후처리 공정을 통해 고유전율 직포를 제조하는 방법은 기존의 방사방법인 용융방사법을 통해 제조되므로 섬유의 굵기가 수십에서 수백 ㎛범위로 매우 굵은 섬유로 이루어져 있어 1㎛미만의 미세한 입자나 바이러스, 세균 등의 제거에는 효율적이지 못한 단점을 가지고 있다.

본 논문에서는 섬유의 직경이 나노사이즈로 구성되어 1㎛미만의 미세 입자나 바이러스, 세균 등의 침투를 원천적으로 봉쇄시킬 수 있으며 유전특성이 우수한 복합나노섬유의 제조를 위해 전기방사법으로 PAN (Polyacrlyonitrile) 및 PVdF의 중량비에 따라 PAN/PVdF 복합나노섬유를 제조하여 물성 특성 및 필터 특성을 분석하였다.

Ⅱ. 실험방법

본 논문에서는 PAN/PVdF 복합나노 섬유의 중량비를 0.1~8/3~9.9의 비율로 방사용액을 제조하고, 제조된 방사용액에 고전압을 인가하여 전기방사법으로 복합나노섬유를 제조하였다.

복합나노섬유를 100~160℃에서 열처리하여 제조한다. 분극처리는 제조된 섬유에 정전특성을 부여하여 고유전율을 갖는 섬유의 제조가 가능하게 한다.

PVdF는 α형태와 β형태가 있으며, 전하성이 높은 것은 β형태이며 섬유에 포함되어 있는 PVdF의 α형태는 β형태로 바뀌어 높은 전하성을 띠게 된다. 분극처리는 섬유를 감기/ 풀기/ 되감기 등을 반복하면서 전자빔이 차례로 적용되도록 주사(scanning)하여 주사된 부위에서 고하전의 전자빔의 충격으로 PAN/PVdF복합나노섬유의 분자내 전자분포를 분극(Polarization)시킨다.

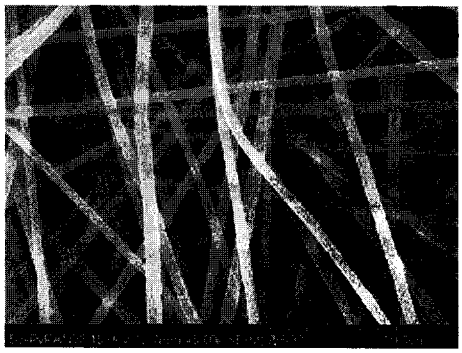
PAN과 PVdF를 각각 70:30, 50:50, 30:70의 중량비로 혼합하여 공용매인 DMF(dimethylformamide)를 사용하여 농도가 15%인 방사용액을 제조하였다. 이렇게 제조된 방사용액을 방사구에 연결하고, ~50kV의 전압을 인가하고, 방사구와 집전체와의 거리를 30㎝로 유지한 상태에서 홀당 0.05~1cc/g으로 토출하여 전기방사를 실시하여 PAN/PVdF 복합나노섬유를 제조하였다.

Ⅲ. 실험결과 및 고찰

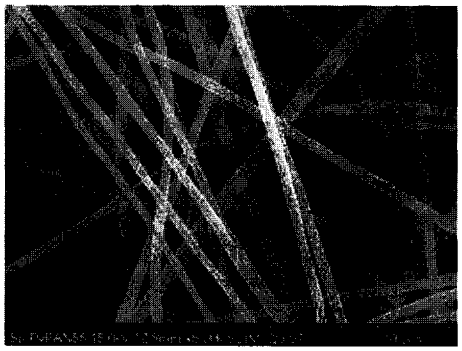
1. PAN/PVdF 복합나노섬유의 특성

PAN/PVdF의 중량비(70/30, 50/50, 30/70)에 따른 복합나노섬유의 전자현미경 사진을 그림 1에 나타냈다. 그림 1에서 보는바와 같이 섬유경은 각각 600㎚(그림 1(a)), 400 ㎚(그림1(b)), 300 ㎚(그림1(c))로 구성되어 있었으며, PVdF의 함량이 감소할수록 섬유경이 감소하는 경향을 나타냈다.

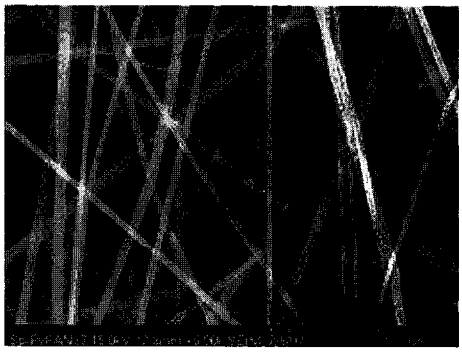
그림 2에 PAN/PVdF 복합나노섬유의 열분석 그래프를 나타냈다. 그림 2에서 보는바와 같이 약 350℃부근까지 중량감소가 일어나지 않다가 그 이상의 온도에서 PAN과 PVdF의 분해에 의한 중량감소가 급격하게 일어남을 확인할 수 있었다. 특히, PVdF의 함량이 증가할



(a) PAN/PVdF(70/30)



(b) PAN/PVdF(50/50)



(c) PAN/PVdF=30/70

그림 1. PAN/PVdF 복합나노섬유의 SEM 사진
Fig. 1. SEM images of PAN/PVdF composite nanofiber.

수록 초기 중량은 감소하는 것을 볼 수 있었다. 이것은 PVdF의 사용온도가 약160℃부근이나 PAN/PVdF 복합나노섬유에서는 일부의 PVdF가 녹아 PAN섬유와 부착하다가 열처리 온도가 상승함에 따라 분해되는 것을 시사하고 있다. 따라서 PAN/PVdF 복합나노섬유의 내열성이 강화된 모습을 보여주는 것으로 평가될 수 있다.

제조된 PAN/PVdF 복합나노섬유의 친수성 정도를 확인하기 위하여 물을 사용하여 접촉각(contactangle)을 측정하여 그 결과를 표 1에 나타내었다.

대표적인 친유성인 PVdF의 함량이 증가할수록 물과의 접촉각이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 즉, 접촉

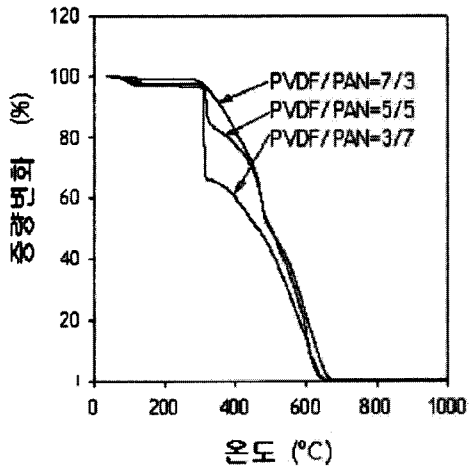


그림 2. PAN/PVdF 복합나노섬유의 열분석 그래프(TGA)
Fig. 2. TGA images of PAN/PVdF composite nanofiber.

표 1. PAN/PVdF 복합나노섬유의 친수성
Table 1. Hydrophile of PAN/PVdF composite nanofiber.

조성	PAN	PAN/PVdF (70/30)	PAN/PVdF (50/50)	PAN/PVdF (30/70)	PVdF
접촉각(°)	0	134	139	144	145

각이 증가할수록 방오성과 방수성이 우수한 원단을 제조할 수 있다.

2. PAN/PVdF 복합나노섬유의 필터특성

PAN/PVdF복합나노섬유를 이용하여 개정된 NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health) 표준에 기술되어 있는 DOP 에어로졸 포집효율 시험을 실시하여 표 2에 나타냈다.

먼저, 필터측정용 샘플을 40℃의 온도, 85%의 습도에서 25시간 동안 방치한 후 다음과 같은 DOP 에어로졸 농도100 ㎎/㎥, 필터면적 100㎠, 유속 85l/min의 조건으로 성능을 평가 하였다. MPPS(most penetrating

표 2. NIOSH 표준에 의한 효율시험
Table 2. Efficiency test by NIOSH.

조성비 / 항목	PAN/PVdF (70/30)	PAN/PVdF (50/50)	PAN/PVdF (30/70)
직 경(㎛)	600	400	300
두 께(㎜)	0.15-0.2	0.16-0.2	0.12-0.2
저항(㎜H2O)	35.1	45.1	50.1
투과도(%)	0.045016	0.000219	0.000129
포집효율(%)	99.954984	99.999781	99.999871
MPPS(㎛)	0.11	0.12	0.13

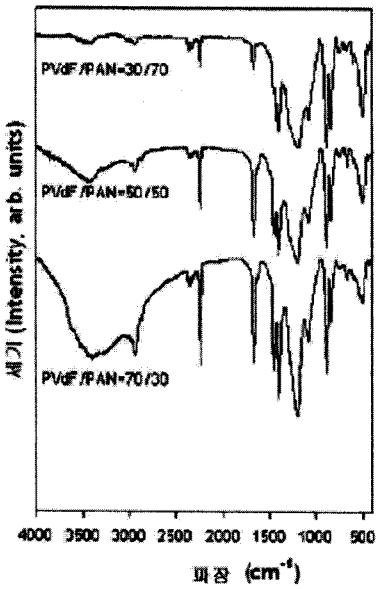


그림 3. PAN/PVdF 복합나노섬유의 FT-IR 그래프
Fig. 3. FT-IR spectrum of PAN/PVdF composite nanofiber.

particle size)는 통과하기 가장 쉬운 입자크기를 나타낸다.

PAN/PVdF 복합나노섬유의 경우 99.95% 이상의 헤파(HEPA)급 및 99.999% 이상의 울파(ULPA)급 성능을 나타냄을 확인할 수 있었으며, 섬유경이 작을수록 필터 성능이 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

PAN/PVdF 복합나노섬유를 적외선 분광법(FT-IR)을 이용하여 평가하여 그림 3에 나타냈다.

그림 3에서 보는바와 같이 PVdF의 함량이 증가할수록 $v(CF_2)$ 890㎝$^{-1}$의 밴드와 3500㎝$^{-1}$의 밴드가 증가하는 것을 볼 수 있다. FT-IR 로부터 PAN과 PVdF가 물리적으로 혼합되어 있음을 시사하고 있다.

3. PAN/PVdF 복합나노섬유의 인장강도

PAN/PVdF 복합나노섬유의 벌크 인장강도를 만능시험장치를 사용하여 측정하고 그 결과를 그림 4에 나타내었다.

그림 4에서 보는바와 같이, PVdF의 함량이 증가할수록 강도와 신도가 동시에 증가하는 것을 알 수 있었다. 이때 인장강도는 5~8MPa범위였으며, 신도는 100~300% 범위였다.

PAN/PVdF 복합나노섬유를 열풍 순환로를 사용하여 공기중에서 120℃ 까지 승온하여 2시간 열처리하였다. 열처리는 분극처리를 위하여 섬유를 감기/풀기/ 되감기 등을 반복하면서 전자빔이 차례로 적용되도록 주

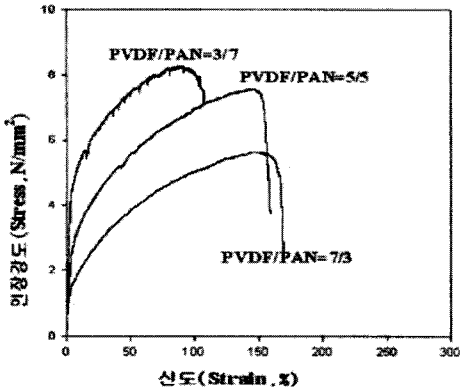
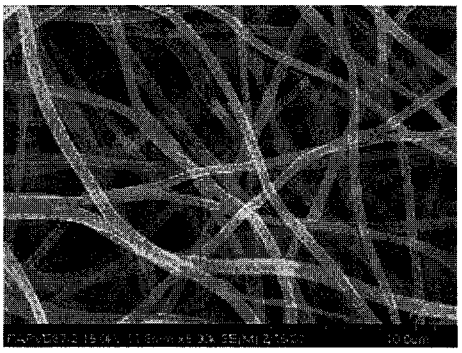
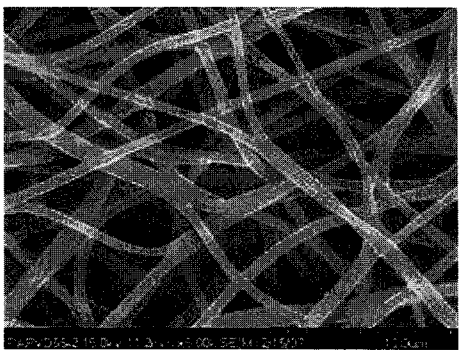


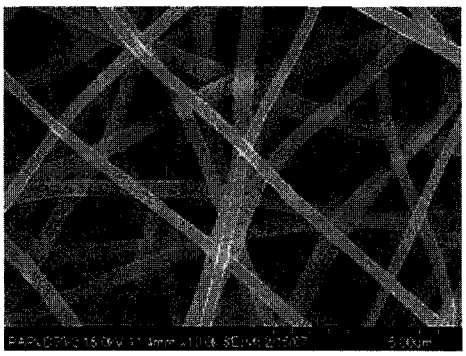
그림 4. PAN/PVdF 복합나노섬유의 인장강도.
Fig. 4. Tensile strength of PAN/PVdF composite nanofiber.



(a) PAN/PVdF(70/30)



(b) PAN/PVdF(50/50)



(c) PAN/PVdF(30/70)

그림 5. PAN/PVdF 복합나노섬유의 열처리 후 SEM사진
Fig. 5. SEM images of PAN/PVdF composite nanofiber after annealing.

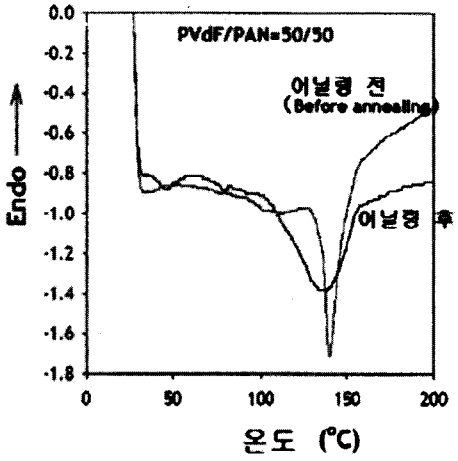
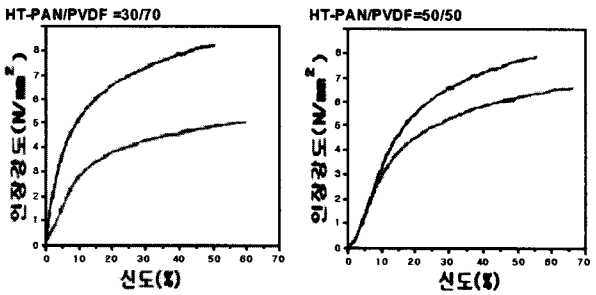
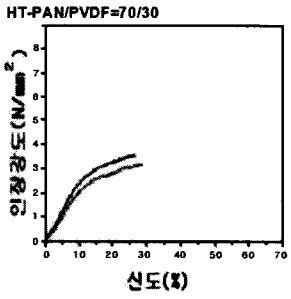


그림 6. PAN/PVdF(50/50) 복합나노섬유의 시차주사열량 그래프(DSC)

Fig. 6. DSC images of PAN/PVdF composite nanofiber after annealing.



(a) PAN/PVdF(30/70) (b) PAN/PVdF(50/50)



(c) PAN/PVdF(70/30)

그림 7. PAN/PVdF 복합나노섬유의 열처리후 실시된 인장강도

Fig. 7. Tensile strength of PAN/PVdF composite nanofiber after annealing.

사(scanning)하여 주사된 부위에서 고하전의 전자빔의 충격으로 섬유의 분자내 전자분포를 PAN/PVdF 복합나노섬유의 분극(Polarization)시키는 공정과 함께 실시하였다. 그림 5에는 열처리된 PAN/PVdF 복합나노섬유의 주사전자현미경사진((a)PAN/PVdF(70/30), (b)PAN/PVdF (50/50), (C)PAN/PVdF(30/70)을 나타내었다. 섬유와 섬유간 만나는 접점에서 PVdF의 부분 용융에 의해 서로 융착된 것을 볼 수 있다. 상기와 같은 열처리를 통하여 섬유 내부에 존재하는 용매의 완전 제거가 가능하며, 취급성이 향상된다.

그림 6은 PAN/PVdF(50/50) 복합나노섬유의 열처리 전 후의 시차주사 열량그래프(DSC)를 나타냈다. 그림 6에서와 같이 분극처리에 의해 PVdF의 분자조성이 알파(α form)에서 베타(β form)로 전이된 것을 알 수 있다. 일반적으로 PVdF의 고유전 특성은 베타형태(β form)의 PVdF에서 발현되는 것으로 알려져 있다.

그림 7은 PAN/PVdF 복합나노섬유를 120℃에서 2시간 열처리한 시료의 인장강도 측정그래프를 나타냈다. 열처리에 의한 인장강도는 3~8MPa정도였으며, 신도는 20~70%로 열처리에 의해 감소하였다. 인장강도의 경우는 열처리에 의해 거의 변화가 없었으며, 신도는 감소하는 경향을 나타냈다.

Ⅳ. 결 론

본 논문에서는 PAN/PVdF의 중량비에 따라 방사용액을 제조하고 방사용액에 고전압을 전기 방사하여 복합나노섬유를 제조하였으며, PVdF의 함량이 감소할수록 섬유경이 감소하는 경향을 나타냈다.

제조된 PAN/PVdF 복합나노섬유의 친수성 정도를 확인하기 위하여 물을 사용하여 접촉각(contactangle)을 측정한 결과 대표적인 친유성인 PVdF의 함량이 증가할수록 물과의 접촉각이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 필터측정용 샘플을 40℃의 온도, 85%의 습도에서 25시간 동안 방치한 후 DOP 에어로졸 농도 100㎎/㎥, 필터면적 100㎠, 유속 85l/min의 조건으로 성능을 평가한 결과 PAN/PVdF 복합나노섬유의 경우 99.95% 이상의 헤파(HEPA)급 및 99.999% 이상의 울파(ULPA)급 성능을 나타냄을 확인할 수 있었으며, 섬유경이 작을수록 필터 성능이 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

PAN/PVdF 복합나노섬유의 벌크 인장강도는 PVdF의 함량이 증가할수록 강도와 신도가 동시에 증가하는 것을 알 수 있었으며, 이때 인장강도는 5~8MPa, 신도는 100~300% 범위였다.

PAN/PVdF 복합나노섬유를 120℃에서 2시간 열처리한 시료의 인장강도는 3~8MPa정도였으며, 신도는 20~70%로 열처리에 의해 감소하였다. 인장강도의 경우는 열처리에 의해 거의 변화가 없었으며, 신도는 감소하는 경향을 나타냈다.

이상과 같은 결과에 의해 본 논문에 의하여 제조된 PAN/PVdF 복합나노섬유는 제조방법이 간단하고, 내열성, 내화학성, 기계적 특성이 우수하며, 섬유의 직경이 나노사이즈로 구성되어 있기 때문에 1㎛미만의 미세 입자나 바이러스, 세균 등의 침투를 원천적으로 봉쇄시킬 수 있으며 유전특성이 우수하여 정전필터용 여재, 혈액적합성 백혈구 필터용 여재, 각종 2차전지용 분리막 등으로 사용될 수 있을 것으로 생각된다.

참 고 문 헌

[1] 산업기술동향분석-Nano섬유소재, 한국산업기술평가원, 2006.

[2] 강성준, 이원재, 장동훈, 윤영섭, 진공증착법으로 제작한 PVDF 박막의 유전특성과 전기전도도에 대한 연구, *전자공학회논문지*, 제37권 SD편, 제5호, 9-15쪽, 2000년 5월

[3] S. Hurmila. H. Stubb, J. Pittanen, K. Landenpera and A. Penttinen, "Ultrasonic Transducer using PVDF" *h, Ferroelectrics*, Vol.115, pp. 267-278, 1991.

[4] H. Kawai, "The Piezoelectricity of Poly (vinylidene fluoride)"*h, Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.8, pp. 975.976, 1969.

[5] 장동훈, 강성준, 윤영섭, 전계인가 진공 증착법으로 제작된 β-PVDF (Poly(vinylidene fluoride)) 박막의 초전 특성, *전자공학회논문지*, 제39권 SD편, 제5호, 23-30쪽, 2002년 5월

[6] Portet, C., Taberna, P.L., Simon, P., Flahaut, E., "Influence of carbon nanotubes addition on carbon-carbon supercapacitor performances inorganic electrolyte", *J.ournal of Power Sources*, Vol. 139, p.371, 2005.

[7] Curulli, A., Valentini, F., Orlanducci, S., Tamburri, E., Terranova, M.L., Nunziante Cesaro, S., Palleschi, G., "Functionalization and dispersion in a polymer-matrix of single-wall carbon nanotubes", *2004 4th IEEE Conference on Nanotechnology*, p.524, 2004.

[8] Yang MC, Lin WC. Surface modification and emocompatibility of polyacrylonitrile membrane with immobilized chitosan-heparin conjugate. J. Polym. Res. p.201, 2002.

[9] Lin WC, Liu TY, Yang MC. Hemocompatibility of poly-acrylonitrile dialysis membrane immobilized with chitosan and heparin conjugate. Biomaterials 2004.

[10] J. Yanashita, M. Shioya, T. Kikutani. and T. hashimoto : "Activated carbon fibers and films derived from poly(vinylidene fluoride)", Carbon, Vol. 39, pp.207-214, 2001.

[11] 이재만, 김종욱, 구할본, "리튬 폴리머전지용 PVDF/PAN계 고분자 전해질의 이온전도 특성" *한국전기전자재료학회논문지* Vol. 13, No. 4, pp.306- 311, April 2000.

저 자 소 개

윤 중 현(정회원)

1993년 조선대학교 전자공학과 졸업(공학사)
1995년 조선대학교 대학원 전자공학과 졸업(공학석사)
1999년 조선대학교 대학원 전자공학과 졸업(공학박사)
2003년 9월~2006년 2월 (주)지피텍 기술이사
2006년 3월~2007년 2월 조선대학교 전자정보공과대학 전자공학과 초빙교수
2007년 3월~현재 조선이공대학 광전자정보과 전임강사

<주관심분야 : 염료감응 태양전지, 광집적회로소자, 광통신시스템>

최 동 유(정회원)-교신저자

1999년 조선대학교 전자공학과 졸업(공학사)
2001년 조선대학교 대학원 전자공학과 졸업(공학석사)
2004년 조선대학교 대학원 전자공학과 졸업(공학박사)
2004년 9월~2005년 6월 에너지자원신기술연구소 전임연구원
2006년 3월~2007년 2월 청주대학교 이공대학 전자정보공학부 전임강사
2007년 3월~현재 조선대학교 전자정보공과대학 정보통신공학과 조교수

<주관심분야 : 전파전파, 이동통신, 통신 및 회로 시스템>