

## PVdF-HFP 공중합체 전기방사에 의한 나노섬유의 특성

조용준\*, 장덕례<sup>1</sup>, 최창남  
 전남대학교 공과대학 응용화학공학부  
<sup>1</sup>한국생산기술연구원  
 (yongjun1127@hanmail.net\*)

### Characterizations of Nanofibers from Electrospinning of PVdF-HFP Copolymer

Yong Jun Cho\*, Duck Rye Chang<sup>1</sup> and Chang Nam Choi  
 Faculty of Applied Chemical Engineering, Chonnam National University  
<sup>1</sup>Korea Institute of Industrial Technology  
 (yongjun1127@hanmail.net\*)

#### 초록

PVdF 재질의 필터는 생물학적 분리에서 고순도 여과가 가능하고 단백질 제균에 이상적인 필터로 사용되고 있다. PVdF-HFP 고분자를 Acetone:DMAc(2:1) 혼합용매를 사용하여 용액을 제조하고 전기방사하여 섬유경이 평균 450nm~3000nm인 섬유를 얻었다. 혼합용매의 사용으로 연속적인 방사가 가능하였으며, 농도 10wt%, 전압 16kV, 유량 3ml/h, TCD 15cm에서 평균직경이 550nm이고 섬유 직경 분포가 균일한 경향을 나타냈다.

#### 서론

심각한 환경오염에 대한 해결책의 하나로 필터의 역할이 매우 증대되고 있다. 필터 막의 재질로서 불소계 고분자는 탄소-불소간의 결합 거리가 1.317Å으로 매우 작고, 내약품성, 내열성, 내용제성 등 우수한 특징을 가진다. 종류로는 PFA(Perfluoroalkyl), PTFE(Polytetrafluoroethylene, Teflon), PVdF(Polyvinylidene fluoride), PVdF-HFP(Polyvinylidene fluoride-hexafluoropropylene)공중합체 및 PVF(Polyvinyl fluoride) 등이 있으며, PTFE와 PFA 고분자는 불소 함량이 80% 이상으로 불용·불용의 특성을 지녀 가공에 한계가 있다. 그러나 PVdF와 PVdF-HFP 공중합체는 불소함유 비율이 60% 이하로 적당한 용매에 녹아 가공에 제한을 덜 받는다.

본 연구에서는 PVdF-HFP 공중합체를 Acetone:DMAc(2:1) 혼합용매에 용해시켜 용액을 제조하고 전기방사시 용액의 농도 및 인가전압, Tip to Collector Distance(TCD), 용액의 유속 등의 영향에 대해 고찰하고자 한다.

#### 이론

전기방사시 연속적인 방사가 가능하며, 생성된 섬유웹에 비드가 형성되지 않는 것은 매우 중요하다. 이를 위해서는 용액 제조시 고분자의 완전 용해가 이루어져야 하며 방사시 니들의 tip에서 결정이 성장하지 않고, 테일러콘이 형성되어 곧바로 방사가 되어야 한다. 연속적인 전기방사가 가능하기 위해서는 용매의 용해도 파라미터( $\delta$ :solubility

parameter)가  $9.5(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$  부근이어야 하고 방사가능 점도( $\eta$ :viscosity)가 1.2~10.2 poise 정도, 그리고 Flory-Huggins parameter( $x_1$ )가 낮은 값을 나타내어야 하는데, 아세톤은  $\eta$  (viscosity)와  $\gamma$ (surface tension)이 낮고  $\delta$ 가  $9.5(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 에 유사하지만,  $x_1$ 이 다른 용매에 비해 상대적으로 높고 boiling point가 너무 낮아 방사시 폴리머 용매의 빠른 증발과 겔화로 인하여 모든 고분자가 집속되지 못하고, 결정이 성장해 연속적인 방사가 불가능하다. 그러므로 아세톤과 상호보완적인 DMAc를 혼합 사용하면 이를 보완할 수 있다.

## 실험

PVdF-HFP(Aldrich)계 고분자를 Acetone(Daejung)과 DMAc(N,N-Dimethylacetamide, Daejung) 2:1의 혼합용매에 용해시켜 7.5~20wt% 용액을 제조하였다. 전기방사에 사용되는 고전압 발생장치(Model NT-PS-35K)는 NTSEE에서 제조된 장비를 사용하였으며, 방사용액을 실린지에 넣고, 양극 (+)은 syringe needle에 음극은 collector에 연결하여 사용하였다. 방사시 집속롤러에는 알루미늄 호일을 부착하여 방사된 섬유의 채취가 용이하게 하였다. 유량은 1~12ml/h, 팁과 콜렉터 사이의 거리는 5~20cm, 전압은 8~20kV로 변화시켜가며 웹을 제조하였다. 제조된 나노섬유웹의 모폴러지는 SEM(scanning Electron Microscopy, Model JSM-6460LV)으로 측정하였다.

## 결과 및 토론

Fig. 1에 16kV에서 용액농도에 따라 전기방사한 섬유의 SEM 사진을 보였다. 농도가 증가할수록 고분자 용액내의 고분자간 응력이 증가하여 전기장내에서 고분자의 bending과 splitting이 어렵기 때문에 whipping의 불안정성이 감소되어 섬유의 직경이 커지는 일반적인 경향을 나타냈다. 5wt% 이하에서는 농도가 너무 낮고 표면장력이 상대적으로 너무 크기 때문에 용액이 소구형으로 집적되어 원활한 방사가 되지 못했다.

Fig. 2에는 전압이 전압과 농도변화에 따른 섬유 직경의 변화를 나타내었다. 전압이 증가됨에 따라 생성된 나노섬유의 직경은 점차 감소하다 어느 전압이상에서는 섬유직경이 도리어 증가하는 경향을 나타냈다. 이는 최적전압 이하에서는 전압이 증가함에 따라 splitting, whipping instability, bending, stretching의 증가로 섬유의 직경은 감소하나 최적 전압이상에서는 위의 현상이 발생하기 이전에 집속되기 때문에 섬유의 직경이 증가하는 것으로 생각된다.

Fig. 3에는 용액의 유량을 증가시키면서 섬유직경의 변화를 보인 SEM 사진을 나타냈다. 유량이 증가할수록 섬유의 직경이 증가함을 볼 수 있다. 이는 일정한 정전기적 인력에 부과되는 시료의 양이 증가하여 젯이 더 작은 직경을 가지도록 분사되는 시간이 줄어들기 때문으로 생각된다. 유량 1ml/h와 3ml/h에서는 섬유 직경의 큰 차이를 보이지 못해, 큰 수득율을 보이는 3ml/h로 고정하여 방사하였다.

Fig. 4, 5에는 TCD가 증가됨에 따라 생성된 나노섬유의 SEM 사진과 평균직경 그래프를 나타냈다. TCD가 증가할수록 용매의 휘발이 용이하고, whipping, splitting 시간이 증가하여 평균직경이 감소하였으나 일정전압이 섬유에 미치는 공간은 한정되어 있으므로 20cm에서는 섬유에 미치는 정전기적 인력이 감소하여 섬유의 연신력 감소로 이어져 섬유의 직경이 다시 증가한 것으로 생각된다.

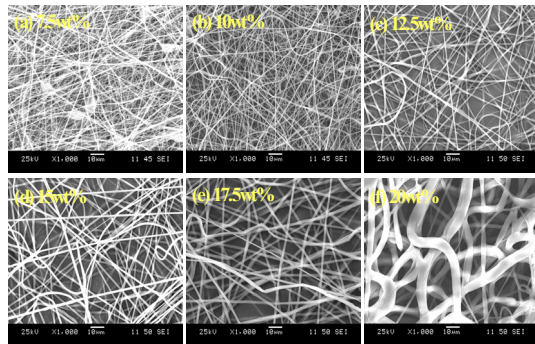


Fig. 1. SEM microphotographs of PVdF-HFP fibers electrospun at various concentrations. (V:16kV, TCD:15cm, F.R:3ml/h, R:300rpm)

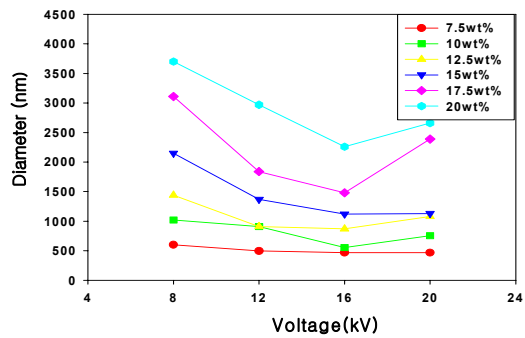


Fig. 2. Average diameters of PVdF-HFP fibers electrospun with various voltages and concentrations. (TCD:15cm, F.R:3ml/h, R:300rpm)

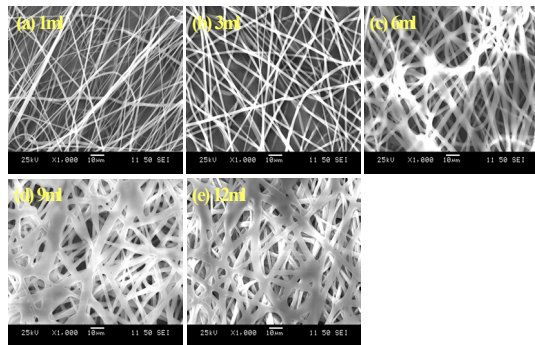


Fig. 3. SEM microphotographs of PVdF-HFP fibers electrospun at various flow rates. (V:12kV, TCD:15cm, C:15wt%, R:300rpm)

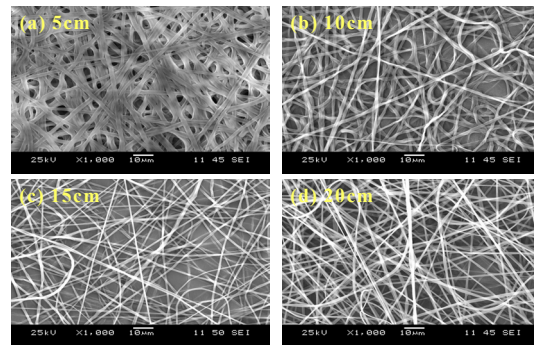


Fig. 4. SEM microphotographs of PVdF-HFP fibers electrospun at various TCDs. (C:12.5wt%, V:16kV, F.R:3ml/h, R:300rpm)

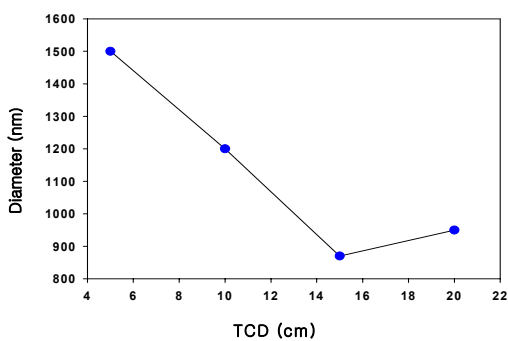


Fig. 5. Average diameters of PVdF-HFP fibers electrospun at various TCDs (C:12.5wt%, V:16kV, F.R:3ml/h, R:300rpm)

### 결론

- \* PVdF-HFP 고분자를 Acetone:DMAc(2:1) 혼합용매에 용해하여 전기방사를 할 경우, 아세톤 단독 용매의 사용으로 발생하는 결정 성장의 문제점이 발생하지 않고 연속방사가 가능하였다.
- \* PVdF-HFP 고분자 용액의 농도는 10wt%, 인가전압 16kV, 용액의 유량 3ml/h, TCD 15cm에서 평균직경이 550nm이고 섬유 직경 분포가 균일한 나노웹을 제조할 수 있었다.
- \* 같은 농도에서 인가전압이 증가할수록 섬유직경이 감소하다가 특정 전압에서 최소 평균직경을 나타내었고, 그 이상에서는 평균직경이 다시 증가함을 나타내었다.
- \* 같은 전압 및 농도에서 용액의 유량이 증가할수록 섬유직경이 증가하는 경향을 보였고, TCD가 증가할수록 평균 섬유직경이 감소하다가 특정 전압에서 최소였고, 그 이상에서는 평균직경이 다시 증가함을 나타내었다.

### 감사의 글

본 연구는 한국생산기술연구원 첨단부품·소재산업육성사업 지원으로 수행되었음.

### 참고문헌

HAIQING LIU, YOU-LO HSIEH, "ultrafine fibrous cellulose membranes from electrospinning of cellulose acetate", Fiber and Polymer Science, 40, 2119(2002)