

멀티노즐/보조전극-Electrohydrodynamic 공정을 통한 PCL 나노파이버 제작

윤 현*** · 김근형*† · 김완두**

*조선대학교 기계공학과, **자연모사 바이오기계연구팀, 한국기계연구원
(2008년 1월 30일 접수, 2008년 4월 19일 수정, 2008년 4월 20일 채택)

Electrohydrodynamic Process Supplemented by Multiple-Nozzle and Auxiliary Electrodes for Fabricating PCL Nanofibers

Hyeon Yoon***, GeunHyung Kim*†, and WanDoo Kim**

*Department of Mechanical Engineering, Chosun University,
Gwang-ju 501-759, Korea

**Nature-Inspired Bio-Mechanical Team, Division of Nano-Machinery,
Korea Institute of Machinery and Materials, Daejeon 305-343, Korea
(Received January 30, 2008; Revised April 19, 2008; Accepted April 20, 2008)

초록 : 최근 전기방사공정은 다양한 고분자의 마이크로 및 나노 크기 섬유를 만드는 기술로서 널리 사용되어 왔다. 일반적으로 많은 연구자들에 의하면, 다중노즐 전기방사공정은 노즐들 사이의 전기장 간섭효과 때문에 짧은 시간에 높은 생산성을 갖기 어려웠다. 이러한 문제를 극복하기 위하여 본 연구에서는 다양한 보조전극을 이용한 다중노즐 전기방사공정을 개발하였다. 본 연구에서 사용된 물질은 바이오소재로서 많이 사용되고 있는 poly(ϵ -caprolactone) (PCL)을 사용하였다. 다중노즐 시스템의 영향을 확인하기 위하여 전기방사의 안정성, 다중노즐을 사용하였을 때의 생산성 및 제조된 나노섬유의 크기와 안정성을 보조전극을 사용하였을 때와 사용하지 않았을 때를 비교하였다. 결과적으로 보조전극을 사용한 노즐의 안정성이 사용하지 않은 노즐에 비해 전기방사 안정성과 우수한 생산성을 보였다.

Abstract : Recently electrospinning is a widely used simple technique to prepared micro- to nanometer-sized fiber of various polymers. In general, a normal multiple-nozzle electrospinning system has been difficult to achieve high production-rate fabricating micro/nanofibers due to the interference of electric field between individual nozzles in the process. To reduce the interference effect of electric field between nozzles, we developed a multi-nozzle electrospinning system supplemented with auxiliary electrodes. Poly(ϵ -caprolactone) (PCL), which has good mechanical property and biocompatibility, was electrospun by the multi-nozzle electrospinning system. Electrospinnability, product rate, and size uniformity of spun fibers for the system with and without auxiliary electrodes were characterized. As a result, the multi-nozzle electrospinning system supplemented with auxiliary electrodes provides excellently stable processability and showed high mass productivity of PCL-nanofibers relative to a normal multi-nozzle electrospinning system.

Keywords : multiple-nozzle electrospinning, auxiliary electrode, nanofiber, poly(ϵ -caprolactone).

서 론

나노기술은 물질의 크기가 대략 100 nm 이하일 때 나타나는 새로운 현상 및 특성을 이용하는 기술로써 종래의 기술과는 지배법칙 및 발상이 다른 혁신기술이라는 점에서 중요성이 강조되고 있다.

나노기술의 한 응용분야로서 나노 수준의 섬유를 만들어 낼 수 있는 전기방사기술은 1934년 Formhals라는 독일 공학자에 의해 고안되었으며 1970년대부터 본격적인 연구가 시작되었다. 그 후 1990

년대 들어서는 다양한 고분자 재료들이 전기 방사에 이용되었다.¹

전기방사에 의해 만들어진 나노섬유는 직경이 약 20 nm~1 μ m 사이의 섬유로써 방사 방법은 정전기력(electrostatic force)에 의해 낮은 점도 상태의 고분자를 순간적으로 섬유형태로 방사(spinning)하는 것이다. 현재 이러한 기술을 이용하여 대량생산이 가능한 나노 섬유의 적용 분야는 나노소자와 필터 의료 분야이지만 향후 적용 분야는 더욱 확대될 것으로 예상된다.

나노섬유는 기존의 섬유에 비해 큰 표면적을 가지는 것이 특징이며, 이러한 특징으로 인해 필터로서의 기능을 가지게 된다. 또한 방호복, 항균성 드레싱, 약물 전달 물질 등에 이용될 수 있다.

일반적으로 나노섬유는 전기방사에 의해서 주로 가능하며 이로 인

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: gkim@chosun.ac.kr

해 섬유 배열 및 굵기 등을 조절하기 힘든 단점을 가지고 있다. 이러한 문제를 극복하기 위해 회전 집속판의 끝을 날카롭게 만들어 전기장(electric field)이 한 방향으로 모이는 방법을 검토하고 있으며 이 방법을 통하여 집속판에 근접한 전기장과 섬유의 정전하로 인해 상호간극이 생성되며 결과적으로 섬유가 배열을 할 수 있게 되었다.

다양한 제조 공정으로 만들어진 나노섬유는 여러 층의 다른 배열의 섬유를 적층할 수 있으며 이렇게 만들어진 섬유는 다공극률, 다 표면적 등의 특성을 가지고 있다.

전기방사의 원리는 수 kV 이상의 고전압을 통해 생성된 정전기력에 의해서 고분자 용액 혹은 고분자 용융체가 저장소(reservoir)의 노즐을 통해 전기적으로 ground 처리가 되어있는 타겟 기판으로 이동하면서 수십~수백 나노크기의 직경을 갖는 나노섬유를 만들어내는 것이다. 외부에서 가해진 전기장이 특정임계값(critical value)을 넘어 가면 노즐에서 압출된 고분자 용액의 표면에서 발생하는 전하가 고분자 용액의 표면장력(surface tension)보다 커지며 액체 분사물(jet)이 발생된다. 이렇게 발생한 나노크기 분사물들은 전기적으로 초래된 굴곡 불안전성(bending instabilities)을 거쳐서 나노섬유로 연신된다. 이러한 공정에서 전기장의 세기와 고분자 용액의 농도를 변화시킴으로써 다양한 굵기의 나노섬유를 제조하도록 조절할 수 있게 된다.

전기방사로 제조된 나노섬유는 고분자 용액의 성질, 분자사슬 구조, 점도, 탄성, 전도성, 극성 및 표면장력 등 재료상의 요소와 전기장의 세기, 전극 사이의 거리, 고분자 용액의 공급 속도 등의 기계적인 요소에 큰 영향을 받는다.

또한 습도와 온도 등의 주변 환경도 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. Reneker에 의하면 전기방사시의 비드(bead)에 대한 고분자 용액의 영향에 대한 연구에서 용액의 점도와 표면장력, 총 전하밀도 등이 섬유의 표면 형태에 영향을 미치는 것으로 밝혀졌다.^{2,3}

최근 이러한 전기방사에 대한 연구는 균일화된 나노섬유의 안정된 방사와 생산성 증가의 측면에 대한 연구로 진행되고 있다.^{4,5} 이러한 연구는 Yarin, Zussman과 Theron 등에 의해서 진행되었으며, 특히 Theron은 외부에 electric lens와 같은 외부전기장을 도입하여 전기방사되는 나노섬유의 집중화를 유도하였다. 이들의 연구는 노즐에서 방사공정의 안정화와 주변 노즐과의 전하에 의한 방사된 나노섬유 간의 간섭효과를 줄이는 구조적 문제에 접근되어 있다.⁶

일반적인 전기방사방법은 하나의 노즐에서 시간당 수 그램 이하의 용액을 압출하여 섬유를 제조하는 방법으로써 생산속도가 매우 낮아 경제성이 적은 단점이 있다. 특히 나노급 섬유는 매우 적은 용액을 방출시켜 제조하기 때문에 이로부터 제조되는 나노섬유(web)의 생산속도 문제가 뒤따른다.⁵

이러한 문제점을 해결하기 위하여 다중 노즐(multiple nozzle)을 사용하면 생산량의 증가뿐만 아니라 다성분(multi-component) 나노섬유 웹(web)을 만들 수 있다.⁷⁻¹² 그러나 다중의 노즐을 사용함으로써 고전압으로 대전된 나노섬유간의 반발력으로 인해 방사성이 불균일해지고, 이에 따라 다중노즐을 사용하였음에도 불구하고 방사의 안정성과 높은 생산성을 얻기 힘든 문제점을 가지고 있다.⁵

본 연구에서는 기존 연구에서 다루어지지 않은 보조전극(auxiliary electrode)이 다중노즐(multiple nozzle)에 주는 영향과, 다양한 형태의 다중노즐이 전기방사 공정상에서의 안정성과 방사된 섬유의 균일성에 미치는 영향을 분석하였다. 또한 보조전극을 이용한 다중노즐

이 나노섬유의 생산성 측면에 미치는 영향을 시간과 거리변화에 따라 분석하였다.

실 험

재료. 본 연구에서는 PCL($M_w=80000$, Aldrich)을 재료로 사용하였으며 DMF(*N,N*-dimethyl formamide, Junsei Chemical co.)와 MC(methylene chloride, Junsei Chemical co.)를 용매로 사용하였다.

전기 방사를 위한 고분자 용액은 8 wt% PCL, 73.55 wt% MC, 18.45 wt% DMF를 혼합하여 사용하였다.

소재분석. 나노섬유의 초기 방사사진을 촬영하기 위하여 고속카메라(APX-RS, Photron, Japan)를 이용하여 초당 1500프레임으로 방사 시점을 중심으로 앞뒤로 3초씩 총 6초를 촬영하여 각각의 사진을 분석하였다. 전기 방사된 나노섬유의 직경을 측정하기 위하여 sputter coater(SCD005, BAL-TEC)로 60 mA에서 60초 동안 코팅, 15 nm의 백금 코팅을 하였으며 주사전자현미경(SEM, Nova nano SEM200, FEI, Netherlands)을 이용하여 10 kV의 빔으로 1500배에서 관찰하였다. 나노섬유 웹의 무게를 측정하기 위해 방사 전후 타겟(알루미늄 호일)의 무게를 전자저울(electronic balance BL220H, SHIMADZU corp.)을 이용하여 측정하였으며, 그 차이로부터 나노섬유의 무게를 결정하였다.

실험 조건 및 장비. 기본적인 전기방사장치의 구성 요소로 고전압 전원공급장치(high voltage power supply, HVPS), 시린지 펌프(syringe pump), 노즐(nozzle), 콜렉터(collector)를 이용하였으며(Figure 1(a)) 노즐의 위치는 콜렉터에서부터 200 mm 떨어진 곳에 있으며 노즐에 고전압을 걸어주어 전기장에 의해 방사하였다. 각각의 다른 전압과 거리 등의 조건에 의해 방사된 나노섬유는 SEM을 이용

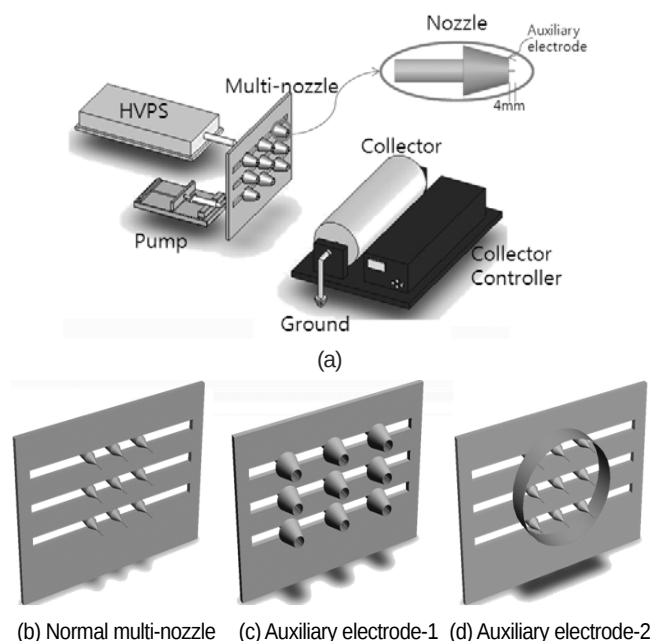


Figure 1. (a) A schematic of a multi-nozzle electrospinning process and (b, c, and d) various auxiliary electrodes.

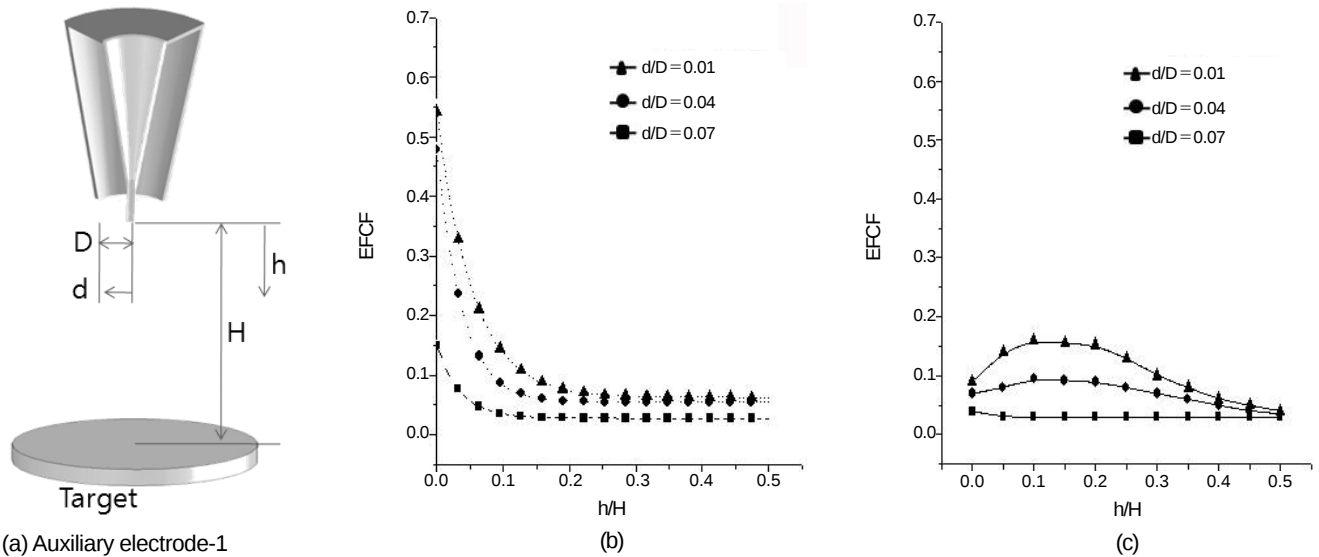


Figure 2. (a) A schematic of single nozzle connected with an auxiliary electrode. Electric field induced concentration factors (EFCFs) for (b) single nozzle, and (c) single nozzle connected with a conical electrode in an electrospinning process. “ d/D ” is a normalized distance between a nozzle and auxiliary electrode, and “ h/H ” is a normalized length from nozzle tip to a ground.

하여 관찰하였다.

9개의 노즐로 보조전극의 형태와 유무에 따라 3가지 조건으로 실험을 하였으며(Figure 1(b)) 각각의 보조전극들은 용액의 테일러콘(taylor cone) 형성과 whipping zone에 영향을 주며, 보다 안정적으로 나노섬유가 방사될 수 있도록 수정되어졌다. 방사의 기본 조건인 고전압 전원은 25~35 kV로 설정하였으며 PCL 용액은 20 G의 노즐을 장착한 10 mL 주사기에 넣은 후 시린지 펌프(model 781220, KD Scientific)를 이용, 0.5~5 mL/h의 속도로 주입하였으며 방사거리를 조절하여 실험을 수행하였다.

노즐과 노즐 사이의 거리는 상하좌우 모두 40 mm 간격을 유지하였으며 보조전극을 사용한 노즐의 경우는 보조전극보다 약 4 mm 정도 앞에 위치시켜(Figure 1(a)) 실험하였다.

결과 및 토론

안정한 전기방사공정을 구현하기 위해서는 기본적으로 노즐 끝에 생성되는 테일러 콘과 초기 방사젯(initial spun jets)의 안정성이 중요한 역할을 하고 있다.

Figure 2(a)는 전기장분포를 계산하기 위한 유한요소모델이며, (b)와 (c)는 계산을 통하여 얻어진 전기장집중계수(EFCF, electric field concentration factor)를 도시한 그래프이다. 전기장 해석을 위하여 ANSYS/Emag, -3D 상용 소프트웨어를 사용하였다. EFCF 값은 “ $E_r / \|E\|$ ”으로 정의되며,⁴ ‘0’에서부터 최대 ‘1’일 때 전기장이 계산된 영역에서 외부로 발산하는 것을 의미하며, ‘0’에서 ‘-1’일 때 방사영역으로 수렴해 들어오는 것을 의미한다. Figure 2(a)의 D 는 노즐에서의 보조전극까지의 거리를 나타내며, h 는 노즐 끝부분에서 콜렉터까지의 거리를 나타낸다. 자세한 내용은 그림에 설명되어 있다.

Figure 2(b), (c)는 실린더 타입의 외부전극에 의한 노즐 끝 부분의 전기장 집중도를 보여주고 있다. 그래프의 x축은 노즐과 콜렉터 사이

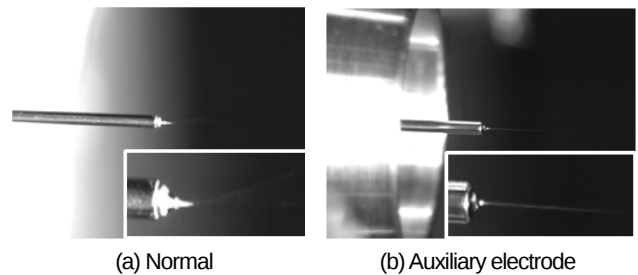


Figure 3. Initial spun jets for (a) a normal electrospinning process and (b) electrospinning process with an auxiliary electrode.

에서의 위치(h/H)이며, y축은 노즐 끝과 외부전극 사이에서의 위치(d/D)로 나타내었다. Figure 2(b)는 외부전극을 장착하지 않은 경우의 노즐과 콜렉터 사이의 전기장 집중도이며, 외부전극을 장착하여 해석한(c)의 결과를(b)와 비교해 볼 때 노즐 끝부분에서 전기장집중계수가 ‘0’에 가까운 결과를 나타내었다. 그림에서 D 값은 노즐에서 보조전극까지의 거리를 나타낸다. 이로서 외부전극은 노즐 끝 부분의 전기장을 보다 안정화시키고, 효과적으로 집중시켜 안정적인 전기방사를 가능케 함을 알 수 있었다.

Figure 3은 전기방사시 초기방사거동을 고속카메라를 이용하여 촬영한 사진을 각각 비교한 것이다. Figure 3(a)은 일반적인 전기방사공정의 노즐부이다. 확대된 그림처럼 전기방사시 노즐 끝부분에서 용액의 방사방향이 외부영향에 의해서 쉽게 불안정하게 됨을 알 수 있었다. 이것은 노즐로부터 생성되는 전기장이 주위환경, 공기흐름, 인근의 전하를 띤 나노섬유 등에 의해서 전기장이 안정화되지 못하고 이들의 영향을 받기 때문이다. 이를 보완하여 일정한 방향으로 안정적인 용액방사를 하기 위해 Figure 3(b)에서와 같이 노즐 주위를 감싸는 형상의 콘타입의 보조전극을 장착하였다. Figure 3(a)의 사진과 비교해 볼 때, 안정적인 방사경향이 보임을 확인할 수 있었다. 또

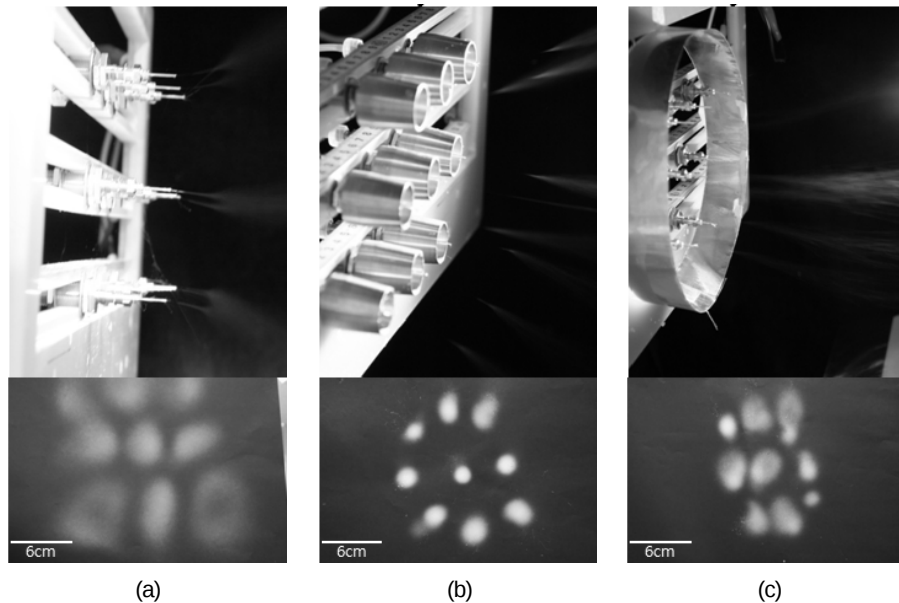


Figure 4. Distribution of initially electrospun jets for multiple nozzles: (a) normal multiple nozzle, (b) auxiliary electrode-1, and (c) auxiliary electrode-2.

한, 노즐 끝에 맺힌 테일러 콘의 크기와 타겟과의 방사 방향이 일정하게 유지되었다. 보조전극을 사용하지 않은 일반 다중노즐의 경우 나노섬유가 초기방사용액을 형성할 때 상하 좌우로 많이 흔들리며 방사되는 것을 확인하였다. 반면에 보조전극을 사용한 노즐의 경우는 큰 흔들림 없이 안정적으로 방사되는 것을 확인하였다. 이러한 실험 결과는 보조전극을 사용하여 얻어진 시뮬레이션 결과와도 일치되는 모습을 보여주고 있으며, 다양한 형태의 다중노즐을 사용하였을 때에도 동일한 경향이 얻어졌다.

보조전극이 다중노즐에 주는 영향을 보기 위하여 두 가지 다른 형태의 보조전극을 사용하였다. 첫 번째 형태는 각각의 노즐에 보조전극을 적용하였고, 두 번째 형태는 다중노즐을 전체로 보조해주는 형태의 보조전극을 사용하였다(Figure 1(c)와 (d)).

Figure 4는 각각 노즐에 대한 보조전극에 따라 방사되는 형태를 비교한 것으로, 보조전극이 없는 일반 노즐의 경우는 방사 형태는 정사각형으로 방사가 되지만 콜렉터의 범위를 벗어나며 집중화가 이루어지지 않았고 테일러 콘이 안정적이지 못하였다. 반면 보조전극이 있는 노즐의 경우는 방사된 나노섬유의 집중화도가 일반 노즐과 비교하여 높았으며 보조전극-1의 경우는 전기장의 영향에 의해 나노섬유의 방사 형태가 원형에 가까운 배열을 나타냈으며 테일러 콘이 가장 안정적이었으며, 집중화도 또한 가장 좋은 것을 볼 수 있다. 보조전극-2의 경우는 일반 노즐에 의해 만들어진 나노섬유보다 집중화되었지만 보조전극-1에 비해서는 낮은 집중도와 안정성을 보이고 있다.

Figure 5는 보조전극의 사용에 따른 방사 시간에 따라 적층된 나노섬유의 무게를 측정한 결과이다. 보조전극이 있는 노즐은 집중화의 영향으로 나노섬유의 손실이 없어 보조전극이 없는 노즐보다 단위시간당 적층량이 많았다. 동일한 실험 조건에서 보조전극을 사용한 다중노즐 전기방사의 경우 많은 나노섬유가 적층됨을 확인할 수 있었다.

Figure 6은 35 kV에서 PCL 용액을 0.5 mL/h의 속도로 3분간 방사한 결과를 나타낸 것으로 동일한 조건에서 노즐과 타겟까지의 거리

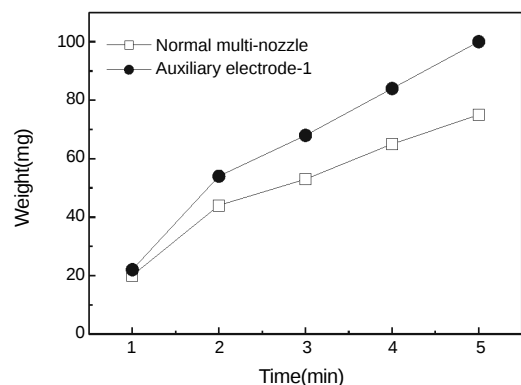


Figure 5. Comparison of weight of nanofibers deposited on a target plate between a normal and a modified electrospinning process supplemented with an auxiliary electrode-1 under applied electric conditions: 30 kV at a nozzle.

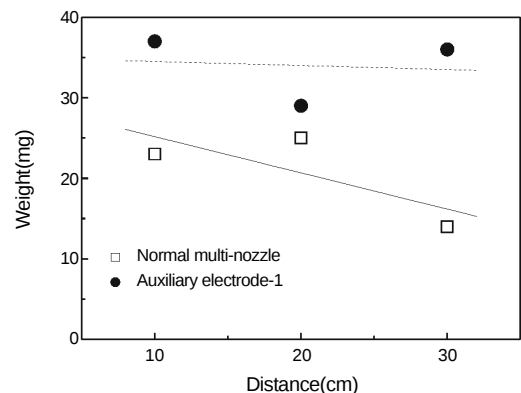


Figure 6. Comparison of weight of nanofibers between a normal and the process with an auxiliary electrode-1 for various distances between a multi-nozzle and a target.

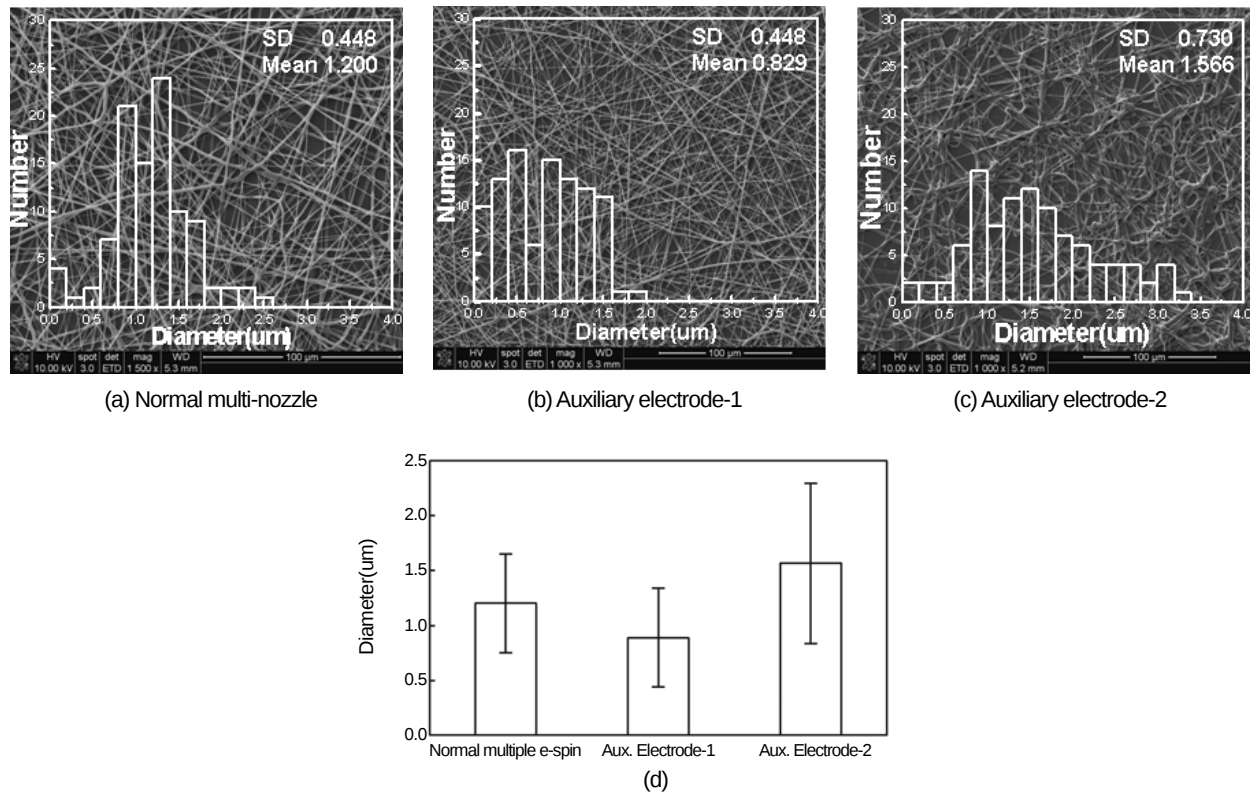


Figure 7. SEM photographs and diameter distributions: (a) nanofibers electrospun with a normal multiple nozzle system, (b) nanofibers electrospun with auxiliary electrode-1, (c) nanofibers electrospun with auxiliary electrode-2, and (d) comparison of nanofiber diameters attained by various electrospinning processes.

를 각각 10, 20, 30 cm의 간격을 두고 측정한 결과로써, 각 노즐에 따라 적층되는 양이 판이하게 다른 것을 확인하였다. 보조전극이 없는 노즐은 적층량이 거리에 따라서 줄어들었으며 반면 보조전극을 사용한 노즐의 경우는 적층량이 많이 줄어들지 않았다.

이것은 보조전극의 집중화에 의한 효과이며 일반 노즐의 경우는 집중화가 되지 않고 넓게 퍼져 방사되므로 거리가 멀어짐에 따라 적층량이 감소하는 것을 알 수 있었으며 보조전극을 사용한 전기방사공정의 집중화도가 좋은 것으로 실험 결과 알 수 있었다.

전압에 따른 나노섬유의 방사에 있어서 전압과 용액의 노즐내 유입 속도(0.5, 1, 1.5, 2, 2.5 mL/h)에 따른 상관관계를 실험하였다. 일반적인 멀티 노즐을 사용하였을 때, 노즐내의 용액 유입속도 0.5 mL/h에 대해서는 나노섬유가 안정적으로 방사되는 최소 voltage는 18 kV였으며, 1, 1.5, 2와 2.5 mL/h 일때는 각각 21.9, 22, 25와 25 kV였다. 하지만, 보조전극을 사용하였을 때는 각각의 주입속도에 대해서 31, 35, 35, 35 그리고 35 kV였다.

이것은 일반 노즐에 비해 약 10 kV 이상의 전압을 더 필요로 하는 것이다. 보조전극-2의 경우는 보조전극-1의 경우보다 더 높은 전압을 필요로 하였다.

Figure 7(a)–(d)은 방사된 나노섬유의 전자현미경 사진과 직경을 측정한 결과이며 일반 노즐은 1.2 ± 0.45 mm, 보조전극-1은 0.83 ± 0.45 mm, 보조전극-2는 1.57 ± 0.73 mm으로 측정되었다. 보조전극-1의 경우 방사된 나노섬유의 크기가 일반 다중노즐에 비해 작은 값을 가짐을 확인하였다. 이러한 이유는 보조전극-1을 사용하였을 때

최적요구전압이 일반 노즐에 비해 더 크기 때문에 얻어진 결과로 예상할 수 있다.

이러한 결과를 통하여 보조전극-1은 높은 안정적 방사전압이 요구되지만 보다 안정적인 방사조건과 방사된 나노섬유의 균일한 크기 및 높은 나노섬유의 생산성을 얻을 수 있었다.

결론

본 연구에서 고안된 보조전극을 이용한 다중 노즐을 통하여 얻어진 나노섬유는 보조전극을 사용하지 않은 일반적인 다중노즐 전기방사공정에 비하여 많은 양의 나노섬유를 제조할 수 있음을 확인하였다. 또한 보조전극을 사용함으로써 더욱 안정화된 초기 방사셋을 얻을 수 있었으며, 나노섬유의 집중화 및 균일한 크기의 나노섬유를 얻을 수 있었다. 향후 보조전극을 이용하여 만들어진 섬유는 다양한 형태의 배향(fiber orientation) 및 가공크기를 조절할 수 있으므로 고기능성 필터 및 바이오 소재로 유용하게 사용될 것으로 예상된다.

참고문헌

1. K. S. Kim, H. J. Choi, and I. J. Chin, *Polymer Science and Technology*, **16**, 458 (2005).
2. J. M. Deitzel, W. Kosik, S. H. McKnight, NCB Tan, J. M. DeSimone, and S. Crette, *Polymer*, **43**, 1025 (2002).
3. D. H. Reneker and I. Chun, *Nanotechnology*, **7**, 216 (1996).

4. G. H. Kim, Y. S. Cho, and W. D. Kimm, *Eur. Polym. J.*, **42**, 2031 (2006).
5. W. S. Chun, J. S. Park, and S. G. Ahn, Korea Patent 0034856 (2000).
6. S. A. Theron, A. L. Yarin, E. Zussman, and E. Kroll, *Polymer*, **46**, 2889 (2005).
7. A. Formhals, US Patent 1975504 (1934).
8. H. L. Simons, US Patent 3280229 (1966).
9. D. J. Smith, D. H. Reneker, A. T. McManus, A. L. Schreuder-Gibson, C. Mello, and M. S. Sennett, US Patent 6753454 (2004).
10. B. Chu, B. S. Hsiao, and D. Fang, US Patent 6713011 (2004).
11. H. Y. Chung, J. R. B. Hall, M. A. Gogins, D. G. Crofoot, and T. M. Weik, US Patent 6743273 (2004).
12. S. A. Park, K. E. Park, H. Yoon, J. G. Son, T. J. Min, and G. H. Kim, *Polym. Int.*, **56**, 1361 (2007).