

열매유형 용융전기방사장치를 이용한 폴리에틸렌 혼합물의 용융점도와 섬유직경의 상관관계 연구

양희성 · 김효선 · 나종성 · 서영수[†]

세종대학교 나노공학과

(2014년 2월 4일 접수, 2014년 2월 21일 수정, 2014년 2월 21일 채택)

Effects of Melt-viscosity of Polyethylene Mixtures on the Electrospun-fiber Diameter Using a Oil-circulating Melt-electrospinning Device

Hee-Sung Yang, Hyo-Sun Kim, Jong-Sung Na, and Young-Soo Seo[†]

Department of Nano Science and Technology, Sejong University, 98 Gunja-dong, Gwangjin-gu, Seoul 143-747, Korea

(Received February 4, 2014; Revised February 21, 2014; Accepted February 21, 2014)

초록: 용융전기방사법은 유기용매를 사용하지 않아 용액전기방사법에 비하여 친환경 기술로 관심을 받고 있다. 그러나 용융전기방사법으로 제작된 섬유의 직경은 수 마이크로에서 수십 마이크로에 이르고 있어 그 응용성에 제한을 받고 있다. 본 연구에서는 자체 제작한 용융전기방사 장비를 사용하여 용융점도에 따른 방사섬유의 직경의 변화를 체계적으로 연구하였다. 장비가 허용하는 온도 범위에서 방사 가능한 용융점도를 갖도록 저밀도 폴리에틸렌에 폴리에틸렌모노알콜과 폴리에틸렌 왁스를 혼합하여 실험에 사용하였다. 이 고분자 혼합물들을 사용하여 용융점도의 변화에 따라 수 마이크로에서 수십 마이크로까지의 크기를 가진 고른 표면의 섬유를 제조할 수 있었다. 또한 산화된 폴리에틸렌 왁스를 혼합물에 사용하여 고분자의 극성에 따른 직경의 변화를 관찰하였다. 부가적으로 인가 전압과 방사 거리 등이 방사섬유의 직경에 미치는 영향을 조사하였다.

Abstract: Electrospinning has gained interests as a polymer processing technique for nanofiber fabrications. It is well known that both polymer solutions and polymer melts can be electrospun. Among them, melt electrospinning is environmentally friendly technique due to the absence of solvent. However, the diameter of melt-electrospun fibers is typically thicker than solution-electrospun fibers. By using a home-made melt-electrospinning device, micron-sized fibers with smooth and even surfaces were electrospun successfully. We demonstrate that low-density polyethylene fibers can be reduced in diameter with a viscosity-reducing additive such as low molecular weight polyethylene monoalcohol and polyethylene wax. The diameter was further reduced by blending it with oxidized polyethylene wax due to polarity increment. Additionally, parameters affecting the diameter were analyzed such as an applied voltage and a spinning distance.

Keywords: melt electrospinning, melt-electrospun fiber, polyethylene mixture, melt-viscosity.

서 론

약 100년 전에 개발된 전기방사법은 고분자를 수 백 나노미터부터 수 마이크로까지의 미세섬유로 제조할 수 있는 매우 효율적인 제조기술이다.¹⁻⁵ 일반적으로, 유기용매를 사용하는 용액전기방사는 장치가 단순하고 섬유직경 조절이 용이한 장점이 있어 많이 연구되고 있다.⁴ 하지만, 최근에 들어서 휘발성 용매의 사용으로 인한 작업장의 안전문제와 환경문제가

대두되고 최근의 관심분야인 전기방사섬유를 이용한 약물전달시스템, 인공피부, 상처치료용 부직포 등의 생체재료의 잔류용매 문제 등으로 인해 용액전기방사의 응용성에 우려가 있고, 생산성의 측면에서 볼 때도 전기방사 시 전체 부피의 90% 이상을 차지하는 용매의 휘발로 인한 낮은 생산성이 용액전기방사의 단점으로 인식되고 있다.^{6,7}

이러한 용액전기방사와 달리, 용융전기방사는 유기용매를 사용하지 않고 고분자에 직접 열을 가해 용융상태로 섬유제조가 가능하므로 보다 친환경적이고 경제적인 섬유제조기술이다. 하지만, 이러한 장점에도 불구하고 용융전기방사공정을 상용화하기 위해서는 해결해야 할 몇 가지 문제점이 있다. 우

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: ysseo@sejong.ac.kr

선, 용융고분자의 점도가 고분자용액의 점도에 비하여 매우 높아 직경이 수·수십 마이크로 이상의 크기를 갖는 섬유가 형성된다는 점이다.^{6,8,9} 이는 용액전기방사로 제조할 수 있는 섬유의 직경인 수·수십 나노미터에 비해 약 10에서 100배 정도 크다. 두 번째로, 용융전기방사 장치구성에서 고분자를 용융시키는 가열 장치와 고전압 인가장치 사이의 간섭으로 인한 영향으로 인해 장비 개발에 어려움이 있다.¹⁰ 세 번째로는 무극성 고분자를 사용하는 경우 액적의 표면에 전압의 인가로 형성되는 전하 밀도가 낮아 섬유 직경 제어에 어려움이 있다.¹¹

전기방사에서 섬유 직경의 크기를 결정짓는 기본적인 요소는 방사액의 표면장력과 점도, 표면전하밀도(surface charge density), 고분자의 분자량과 극성(polarity), 용매의 종류와 증발속도 등으로 다양하다. 용액전기방사의 경우는 이러한 대부분의 인자를 용매의 선택으로 조절할 수 있으나, 용매를 사용하지 않는 용융전기방사의 경우는 사용할 고분자가 정해질 경우 고분자 용융액의 점도가 섬유직경에 미치는 영향이 가장 크다고 할 수 있다. 따라서 고분자 용융액의 점도와 섬유 직경과의 상관관계를 보다 체계적으로 연구하는 것이 필요하다.

최근 연구 동향을 보면 용융전기방사 장치의 성능을 결정하는 핵심기술은 방사도중 고분자 용융액의 점도를 충분히 낮게 유지하기 위한 가열장치의 개발에 있다.^{2,3,6,8,9,12,13} 가열 장치는 크게 두 부분으로 구분할 수 있는데, 고분자의 용융을 위한 용융장치와 전기방사 후 섬유가 고온 상태를 유지하도록 하는 보온장치로 나눌 수 있다. 용융장치는 방사가능한 정도로 고분자의 점도를 충분히 낮출 수 있도록 장치의 온도를 수백 도 수준으로 유지할 수 있어야 하며 특히 섬유방사를 위해 인가한 전기장과 간섭이 일어나지 않아야 하고, 보온 장치는 전기방사 후 섬유가 충분히 늘어날 수 있도록 주변의 온도를 충분히 고온으로 유지시킬 필요가 있다. 하지만, 주로 보온할 수 있는 오븐의 형태를 가지고 있으면 되므로 기술적인 어려움은 크지 않다. 따라서 최근에 연구되는 용융 전기방사용 가열장치는 모두 고분자의 용융을 위한 용융장치를 개발하는데 중점을 두고 있으며 그 예로는, 전기식 가열,⁶ laser 가열,^{8,9} heat gun을 사용한 가열,¹² oil과 같은 열매유형 순환식 가열 시스템¹³ 등이 있다. 전기식 가열장치는 전기장의 간섭으로 인한 문제, heat gun 사용시에는 생성되는 바람에 의해 섬유의 형성에 영향, 레이저 가열은 생산성 문제, 순환식 가열은 최대가열온도의 제한 등의 문제점이 있어 지속적인 연구개발이 진행되고 있는 중이다.

본 실험에서는 열매유형 용융전기방사장치를 제작하고 이를 이용하여 대표적인 무극성 고분자인 폴리에틸렌(polyethylene, PE)의 용융 점도와 방사섬유 직경과의 상관 관계를 조사하였다. 상업적인 PE는 용융점도가 매우 높아 사용하는 데 어려움이 있으므로 시약급으로 구입할 수 있는 저분자량 PE중 말단에 한 개의 수산화기를 가진 polyethylene monoalcohol(PEOH)을 이용하고, 점도를 보다 다양하게 조절

하기 위해 상업적으로 생산되는 low-density polyethylene(LDPE)을 혼합하여 사용하였다. 또한 제작한 방사장비의 성능 평가를 위해 방사거리와 인가전압의 변화에 따른 섬유의 직경을 분석하였다. 마지막으로 PEOH 대신에 산화 PE를 사용하여 고분자 극성에 따른 직경 조절 효과도 조사하였다.

실 험

재료. 본 연구에서 주재료로 사용한 polyethylene monoalcohol($M_n=700$)은 Sigma-Aldrich에서 구입하여 사용하였다. Low-density polyethylene은 LG화학(LDPE, Lutene MB9500)의 제품으로 밀도가 0.916 g/cm^3 , 용융점이 $100\sim104^\circ\text{C}$ 이다. 고분자 용융액의 극성의 영향을 확인하기 위해 사용한 물질로는 drop point 125°C 를 갖는 PE wax와 drop point 125°C 와 평균 산가 3.5(acid value, mgKOH/g)를 갖는 부분 산화된 PE wax를 사용하였다.

분석. Differential scanning calorimetry(DSC, Mettler Toledo)를 사용하여 시료의 열적 거동을 분석하였고, Digital viscometer(Brookfield, LVDV-E)를 사용하여 시료들을 180°C 에서 220°C 까지 10°C 간격으로 가열시키고 일정한 시간 동안 유지한 후 점도를 측정하였다. 제조된 섬유의 직경은 주사전자현미경(SEM, JSM-6390, JEOL)을 사용하여 측정하였다.

결과 및 토론

용융전기방사 장치의 구성. Figure 1과 같이 실용적인 용융전기방사 장비를 제작하여 사용하였다. 기본적인 장치 구성은 시린지 펌프(syringe pump)와 DC전압공급장치(DC voltage power supply), 콜렉터(collector), 보온 chamber 등이다. Syringe는 열매유인 silicone oil의 순환에 의해 최고 250°C 까지 가열할 수 있다. Syringe의 외부는 고내열성 수지인 polyetheretherketone(PEEK) 재질이고 내부는 고온의

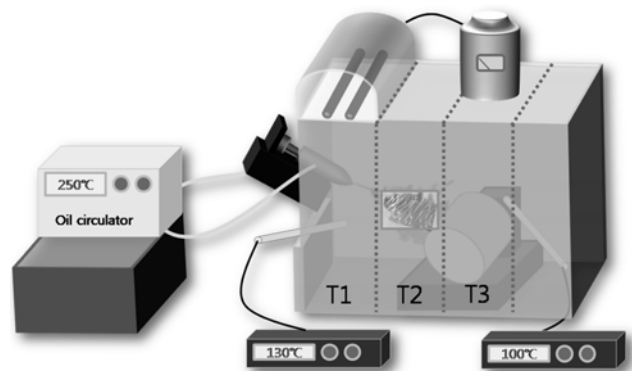


Figure 1. Schematic drawing of home-made melt-electrospinning device.

silicone oil이 순환할 수 있도록 금속재질로 구성하였다. 방사 시 온도의 급격한 변화로 인한 용융고분자의 고화를^{14,15} 막기 위해 주변 온도를 고온으로 유지시킬 수 있도록 보온 chamber를 제작하였고, 온도를 정밀하게 조절 가능하게 구성하였다.

Chamber 내의 석영관 heater는 표면온도가 최대 400 °C로 전압조정기를 통하여 온도조절이 가능하며 chamber 내부온도를 10 °C 간격으로 조절이 가능하였다. 고전압 인가에 따른 누전이 일어나지 않도록 충분한 거리를 두고 heater의 복사열이 노즐 부위에 집중되도록 노즐 상부에 heater의 위치를 설정하였다. Chamber 내부는 고온용 보온재로 처리하여 보온하였고, 유리창을 통해 실험 상황을 관찰할 수 있도록 하였다. T1과 T3에 각각 digital 온도계를 설치하여 내부온도를 측정하였다. 석영관 heater의 복사열을 직접적으로 받는 syringe 부근(T1)은 최대 130 °C까지 조절되도록 구성하였고, collector에 가까워질수록 주변온도가 고분자의 melting point보다 낮은 ~90 °C로 유지되도록 구성하였다.

점도의 효과. 일반적으로 용융전기방사로 제조된 섬유의 직경이 용액전기방사 섬유에 비해 큰 가장 중요한 이유는 용매의 사용 여부 이외에 방사액의 높은 점도이다. 용융전기방사와 관련한 최근까지 발표된 논문들을 보면, 열풍을 이용한 장치의 경우 섬유의 직경을 약 1 µm까지 줄인 경우도 발표되었으나, 대부분의 경우 극성 고분자를 사용하여 직경이 약 수십 µm 정도의 섬유를 제조한 것으로 발표되었다.^{6-8,14,15} 섬유의 직경을 낮추기 위해서는, 2004년에 Lyons의 박사학위논문에서는 발표한 바와 같이 사용한 고분자의 분자량을 줄이는 방법이³ 있으며, 극성을 갖는 저분자량의 첨가제를 혼합하여 사용하는 방법이 제시되었다. 2009년에 발표된 논문에서 stearic acid와 oleic acid 등의 첨가제를 polyamide 6과 혼합하여 용융전기방사 공정으로 섬유의 제조하였고, 약 10%의 첨가제를 첨가했을 때 섬유의 직경이 약 40배로 감소되었고 이때 용융고분자의 점도가 60배로 감소되었다고 발표하였다.¹⁶ 이와 같이 최근 연구 결과를 보면, 고분자의 점도가 섬유 직경 결정에 매우 중요한 영향을 미침을 알 수 있다.

본 연구에서는 무극성 고분자의 용융액의 점도와 섬유직경과의 관계를 보다 체계적으로 분석하기 위해서, 고온 점도가 낮은 PEOH에 용융 점도가 매우 높은 LDPE를 혼합하여 점도를 조절하여 사용하였다. PEOH와 LDPE를 4:1, 3:1, 2.5:1, 2:1의 비율로 섞고 두 고분자의 용융점보다 높은 온도인 180 °C에서 녹인 후 혼합하고 급랭하여 각각의 sample을 제조하였다. 각 sample은 순서대로 sample 1, sample 2, sample 3, sample 4로 명명하였다. LDPE의 함량이 높은 시료의 경우는 사용한 oil circulator의 가열가능 온도와 syringe의 재질인 PEEK의 내열성의 한계로 인해 전기방사가 가능한 점도를 초과하여 사용이 불가능하였다. 각 시료의 열적 거동은 Figure 2의 열분석 그래프에서 보이는 바와 같이, PEOH는 약 90 °C 부근에서 녹기 시작하고 LDPE의 용융점은 약 100 °C로 측

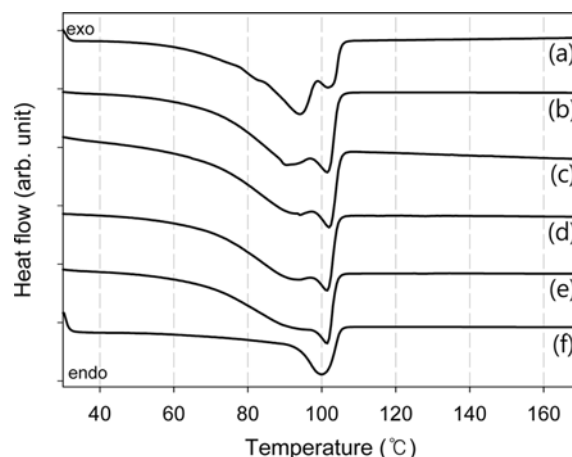


Figure 2. DSC thermograms of (a) polyethylene monoalcohol (PEOH); (b) sample 1; (c) sample 2; (d) sample 3; (e) sample 4; (f) low density polyethylene (LDPE).

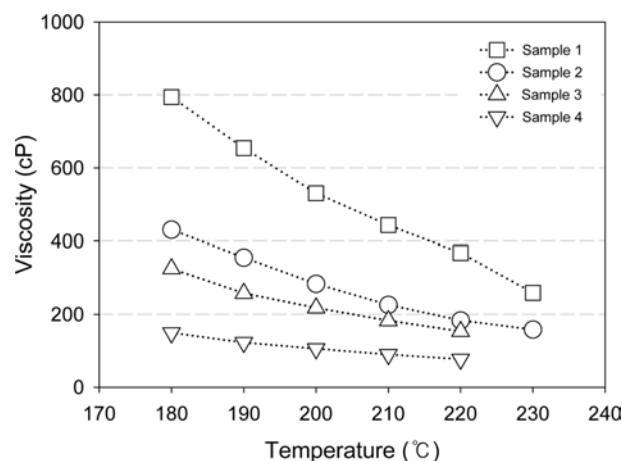


Figure 3. Temperature-dependent viscosity of melt-electrospinning samples.

정되었다. 이 두 가지 성분을 용융, 혼합하여 만든 시료의 열적 거동을 보면 두 시료의 열적 거동은 성분비로 혼합한 형태를 그대로 보이고 있었으며, 실제로 잘 혼합되어 제작한 장치를 사용하여 용융전기방사가 가능하였다.

각 혼합 시료의 점도를 측정한 결과, Figure 3에서 보이는 바와 같이 PEOH의 양이 증가할수록 용융점도가 급격하게 감소하고 있음을 알 수 있다. 또한 180에서 230 °C까지 온도가 증가함에 따라 용융점도가 감소하고 있으며 PEOH 양이 증가함에 따라 측정온도구간에서 점도의 변화량이 감소하고 있다. PEOH의 양이 상대적으로 적은 sample 1의 경우 다른 시료에 비하여 상대적으로 큰 점도를 나타내었다.

먼저, 혼합물의 조성과 방사섬유 직경과의 상관관계를 조사하기 위해 온도를 210 °C로 고정하여 용융방사하였다. 기타 실험 조건은 인가전압 17 kV, 방사거리 8 cm, 방사액 토

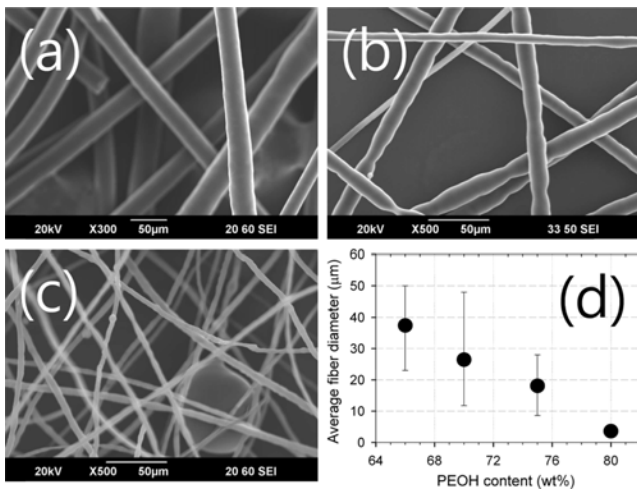


Figure 4. SEM images of melt electrospun fibers: (a) sample 1; (b) sample 3; (c) sample 4; (d) average fiber diameters as a function of PEOH content.

출속도(flow rate) 2 mL/hr로 설정하였다. 방사된 섬유는 알루미늄 박막을 감은 collector 위에 적층한 후 회수하였다. Figure 4는 방사 섬유의 SEM 사진(a-c)과 평균 직경(d)을 나타내고 있다. 예상한 대로, PEOH의 양이 증가함에 따라 섬유의 직경이 매우 빠르게 감소하고 있음을 알 수 있다. PEOH의 함유량이 66%일 때 $38 \pm 15 \mu\text{m}$, 71.5%일 때 $26 \pm 20 \mu\text{m}$, 75%일 때 $18 \pm 10 \mu\text{m}$, 80%일 때 $4.3 \pm 2.5 \mu\text{m}$ 이고 최소 직경은 약 $1.2 \mu\text{m}$ 까지로 측정되었다. 굵은 섬유의 표면은 매끄러우나 섬유직경이 감소함에 따라 표면에 요철이나 비드(bead)가 생성되는 것이 관찰되었다. 이는 LDPE와 PEOH의 혼합물의 상분리에 의한 것으로 생각되며, 방사 도중 발생한 분리상이 섬유직경이 감소하면서 표면으로 노출된 것으로 생각된다.

또한 200 °C 전후에서 온도에 따른 방사섬유의 직경을 조사하였다. 사용한 시료는 sample 3이며 syringe의 온도 조건은 190, 210, 230 °C이었다. 기타 실험조건은 인가전압 17 kV, 거리 10 cm, 토출속도 2 mL/hr이다. 제조한 섬유의 SEM 이미지는 Figure 5에 보이고 있다. 섬유의 직경은 온도가 증가함에 따라 $\sim 40 \mu\text{m}$ 에서 수 μm 로 감소하고 있음을 알 수 있다. 이와 같은 직경의 감소는, Figure 3에서 보인 결과와 같이, syringe 온도가 증가함에 따라 용융고분자의 점도가 감소하기 때문이다.

상기의 두 실험으로 얻은 섬유의 직경은 기 발표된 PE 용융전기방사 섬유 직경과 유사한 수치를 보이고 있다. 2008년에 발표된 논문에서 LDPE를 사용하여 LDPE의 열분해가 발생할 정도로 높은 온도인 355 °C에서 최소직경이 $1.48 \mu\text{m}$ 의 섬유를 제조하였다고 보고하였다.⁶ 반면에, Larrondo와 Manley가 발표한 논문에서는 용융지수(MFI, melt flow index)가 낮은 high-density polyethylene(HDPE)을 사용하여 용융전기방사하여 수백 마이크로미터 크기의 직경을 갖는 섬유를 제작하

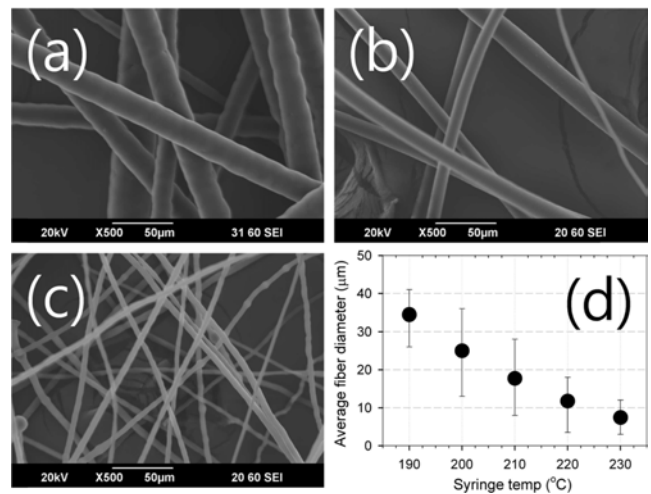


Figure 5. SEM images of (sample 3) melt-electrospun fibers produced at (a) 190 °C; (b) 210 °C; (c) 230 °C; (d) average fiber diameters as a function of syringe temperature.

였다.¹⁷ 결국 섬유의 직경을 감소시키기 위해, 방사액의 점도를 낮추는 방법으로 노즐의 온도를 높이는 방법과 분자량을 낮추는 방법 등이 효율적임을 알 수 있다. 따라서 상기의 두 실험 즉, PEOH 첨가량을 조절하여 점도를 낮추는 것이 효과적임을 알 수 있다.

PEOH의 함량이 증가에 의한 점도 감소가 방사 섬유 크기에 미치는 영향을 보다 체계적으로 분석하기 위해 용융액의 점도와 방사된 섬유 직경과의 관계를 조사하였다. 각 시료를 사용하여 syringe 온도를 10 °C 간격으로 변화시키면서 방사 조건을 전압 17 kV, 방사거리 8 cm, 토출 속도는 2 mL/hr로 하여 섬유를 제조하였다. Figure 6은 각 시료의 syringe의 온도 변화에 의한 점도에 따른 방사섬유의 지름을 도시하였다. 각 온도에서 시료의 점도는 Figure 3의 결과를 이용하였다.

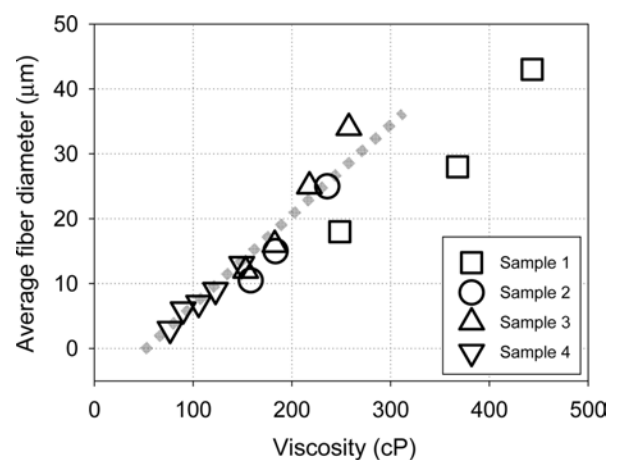


Figure 6. Average fiber diameter depending on polarity and viscosity of each sample.

점선으로 표시한 바와 같이 200 cP 이하의 점도에서는 PEOH의 함량에 무관하게 점도와 방사섬유 지름이 서로 비례하는 것으로 나타났으며, 그 이상의 고점도에서는 그 상관관계에서 벗어나는 현상을 보였다. 고점도의 경우는 방사된 섬유의 지름의 편차가 커서 나타난 측정 오차로 생각된다. 특히 PEOH 함량이 가장 낮은 sample 1의 경우 편차가 매우 큰 것으로 보이는데 이것은 방사된 섬유가 방사도중 순간 가늘어지는 현상이 발생하여 통계적으로 볼 때 평균 굵기가 작게 측정되는 결과를 가져왔다. 결론적으로, 전기방사에 적합한 수준의 점도에서는 점도와 섬유 굵기 사이에 일차원적인 상관관계가 있는 것으로 보인다.

최근 보고된 용융전기방사연구 결과를 보면 유전상수가 2.3 정도인 PE에 비하여 큰 유전상수를 갖는 polypropylene(PP),^{2,3} polyethylene terephthalate(PET),³ polylactic acid(PLA),^{14,18} poly(methyl methacrylate) (PMMA)와¹⁹ 같은 고분자에서 보다 작은 지름의 방사섬유를 얻고 있는 데 이는 용융액 유전율의 증가로 인해 인가전압에 의한 노즐 끝의 용융액 표면에 전하량이 증가하여 보다 날렵한 테일러 콘의 형성에 기여하여 방사섬유 직경이 감소되고 있음을 알 수 있다.

하지만, 본 실험에서 시료의 PEOH의 함량이 증가함에 따라 분자당 한 개씩 존재하는 hydroxyl 기에 의해 혼합물의 유전율이 증가하여 섬유의 지름에 영향을 미칠 수 있으나, 고온의 조건에서 즉, 저점도의 경우는 방사섬유의 지름이 점도에만 의존성이 있는 것으로 보아 PEOH 함량의 변화에 의한 용융액의 유전율은 상기 실험의 결과에 관찰될 만한 영향을 미치고 있지 않은 것으로 파악된다.

Figure 6의 결과를 생산성의 관점에서 보면, 저분자량의 PEOH 함량을 늘리는 것은 섬유의 직경을 감소시키는데 도움이 되지만 섬유 생성량에는 문제가 있다. 즉, Figure 4(c)에 보이는 바와 같이 PEOH의 함유량이 증가할수록 섬유상이 아닌 수십 마이크로 크기의 고분자 덩어리가 알루미늄 타겟에서 관찰되는 경향이 보이고 있다 이는 용융전기방사 공정 중 PEOH의 함유량에 따라 방사되는 고분자 jet가 저점도나 상분리 등에 의해 신장하지 못하고 덩어리로 수집되기 때문으로 파악된다. 그러므로 섬유의 직경감소를 위해 저분자량의 고분자를 혼합해 사용하는 데에 한계가 있음을 알 수 있다.

인가 전압 및 방사거리의 효과. Nozzle에 가해주는 전압은 전기방사 공정에서 매우 중요한 인자 중의 하나이다. 용융된 고분자의 점도와 표면장력을 극복할 만한 충분한 전기장이 가해져야만 용융고분자가 jet 형태로 방출되고 또한 전기장의 세기가 증가함에 따라 jet의 크기가 결정되므로 전기방사 섬유의 직경이 인가한 전기장의 세기에 의해 조절된다.¹⁹ 하지만, 가열장치로 전기방전 현상이 일어나지 않도록 최대값을 조절하여야 한다. 본 연구에서는 방사거리(spinning distance)를 고정하고 전압을 변화시키거나 고정된 전압에 방사거리를 변화시켜 전기장의 세기를 조절하였고 이를 통해

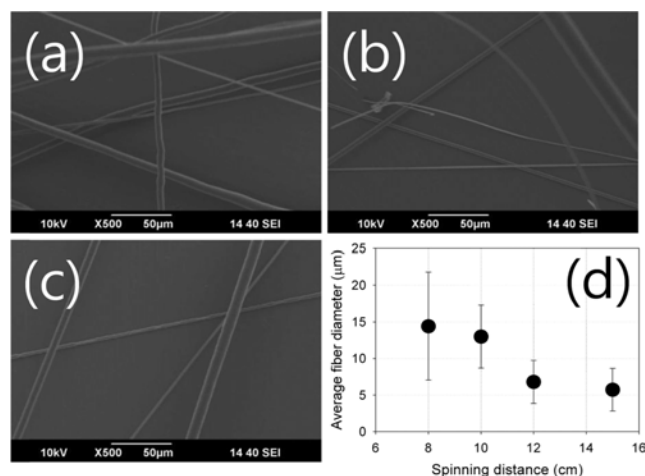


Figure 7. SEM images of sample 3 melt electrospun fibers produced at applied voltages of (a) 17; (b) 20; (c) 23 kV at a distance of 8 cm; (d) at fixed voltage of 17 kV, average fiber diameters in terms of a spinning distance.

섬유의 직경의 변화를 확인하였다. 제작된 가열장치와 전압 조절장치를 이용하여, 방사거리를 8 cm로 고정시키고 전기적으로 안정적인 17~23 kV 범위 내에서 실험을 진행하였고, 제조된 섬유의 SEM 이미지를 Figure 7에 나타내었다.

본 실험에서는 전압이 15 kV 이상이 되어야만 방사가 가능하였다. 먼저 17 kV의 전압을 인가한 경우를 보면, 이 경우 용융고분자의 jet의 움직임은 상대적으로 느리게 나타났고 Figure 7(a)와 같이 직경이 매우 불균일한 섬유들이 생성되었다. 반면에, 가해진 전압이 20과 23 kV로 증가함에 따라 용융고분자 jet가 collector 근처에서 whipping motion이 활발해지는 현상이 관찰되었다. 생성된 섬유를 측정된 결과, 17 kV에 비해서 섬유의 직경이 작아지고 균일해지는 것을 확인할 수 있었다(Figure 7(b)와 (c)). 그러나, 전압이 증가함에 따라 용융고분자가 collector에서 마이크로 크기의 고분자덩어리로 생성되고 그 양도 많아지는 현상도 관측되었다.

Figure 7(d)는 17 kV로 전압을 고정하고 방사거리를 7에서 15 cm로 증가하면서 생성한 방사섬유의 직경 변화를 나타낸 그래프이다. 이 때 syringe의 온도는 210 °C, 토출 속도는 2 mL/hr로 고정시키고 실험을 진행하였다. Figure 8을 보면, 방사거리가 8에서 10 cm로 증가하여 인가된 전기장의 세기가 감소하였음에도 섬유직경이 거의 변화하지 않았고 오히려 12 cm로 증가한 결과 섬유직경이 감소하고 있다. 이 결과는 방사거리가 증가함에 따라 용융고분자 jet의 whipping motion 증가 혹은 신장할 수 있는 시간이 늘어나 생긴 결과로 생각된다. 또한 12 cm 이상에서는 용융고분자의 jet가 고화되어 신장이 더 이상 유도되지 못하고 약 6 μm의 섬유가 collector에 수집되었다. 이 실험을 통해, 용융전기방사 공정으로 높은 질의 섬유를 제조하기 위해 최적의 방사거리가 존재한다고

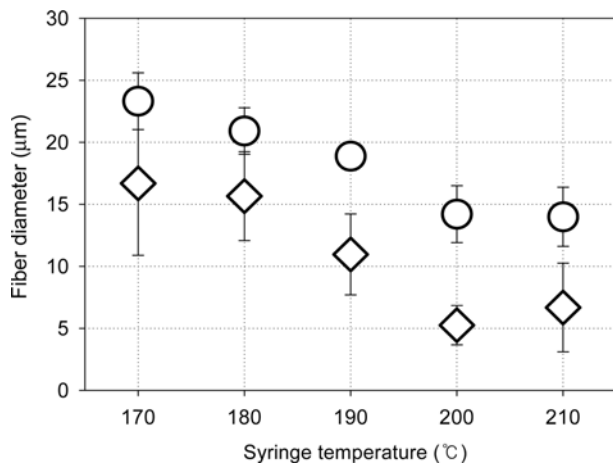


Figure 8. Temperature-fiber diameter relationship of 3:1 mixture of PE wax:LDPE (○) and 4:1 mixture of oxidized PE wax:LDPE (◇) under the condition of a spinning distance of 8 cm, flow rate of 2 mL/hr and voltages of 19 kV.

생각할 수 있다.

극성 고분자 첨가의 효과. 상기의 실험에서 저분자량 고분자 첨가 효과를 보기 위하여 PEOH와는 달리 상업적으로 대량생산하는 PE wax는 분자량 분포가 넓어 용융 점도가 낮아 용융전기방사의 첨가제로 사용하기에 적합하다. 또한 일부 산화된 형태로도 얻을 수 있어 극성 고분자 첨가 효과를 볼 수 있었다. 산가가 3.5인 산화 PE wax는 같은 온도에서 산가가 0인 PE wax에 비하여 용융점도가 높아서 LDPE와 혼합하여 실험에 사용할 때 PE wax는 PE wax:LDPE=3:1, 산화 PE wax는 4:1로 혼합하여 두 혼합물의 점도를 유사하게 조절하여 사용하였다. 두 혼합물을 사용하여 syringe의 온도에 따른 방사 섬유 크기를 조사하였다. 실험 조건은 syringe 온도를 10 °C 간격으로 변화시키면서 방사조건을 전압 19 kV, 방사거리 9 cm, 토출 속도는 2 mL/hr이다. Figure 8은 각 시료의 syringe의 온도 변화에 따른 방사섬유의 지름을 도시하였다.

산화 PE wax를 사용한 경우가 PE wax를 사용한 경우에 비하여 섬유 직경이 전 온도구간에서 작게 측정되었다. 특히, syringe 온도가 200 °C 경우 섬유의 직경이 거의 3분의 1 수준으로 감소하는 것으로 관찰되었다. 이는 산화 PE wax의 극성 성분에 의해 증가한 용융액 유전율에 의해 테일러 콘에 대전된 전하량 증가가 방사 섬유의 직경을 감소하게 하였음을 알 수 있다. 이 결과는 무극성 고분자의 용융전기방사 시 적정량의 극성 고분자를 첨가함으로써 섬유의 직경을 쉽게 조절할 수 있음을 의미한다.

결 론

오일순환방식으로 syringe 온도를 조절하고, 온도조절이 가능한 석영관 heater를 이용하여 전기방사 chamber 내의 온도

를 일정하게 유지할 수 있는 간편한 용융전기방사 장치를 구성하였다. 이 장치를 이용하여 폴리에틸렌과 저분자량 고분자인 폴리에틸렌모노알콜 혼합물의 용융점도와 방사섬유직경과의 상관관계를 체계적으로 연구하였다. 이 혼합물의 조성 과 온도에 따라 방사섬유직경을 최대 50 μm에서 최소 1.25 μm 까지 조절하였고, 상대적으로 낮은 용융점도 범위에서는 방사섬유직경이 용융점도와 일차원적인 의존관계가 있음을 밝혔다. 또한 폴리에틸렌에 폴리에틸렌 왁스와 산화 폴리에틸렌 왁스를 혼합하여 만든 두 종류의 무극성과 극성 혼합물의 온도에 따른 방사섬유직경을 비교하여 소량의 극성을 갖는 고분자 혼합물이 무극성 혼합물에 비해서 최대 1/3 작은 직경을 가지는 방사섬유를 제조할 수 있음을 보였다. 하지만, 저분자량 혼합물의 양이 증가함에 따라 전기방사 도중에 섬유화하지 않고 덩어리로 형성될 가능성이 커지는 문제점이 발견되었으므로 이를 해결하기 위해서 재료의 선정이나 장치의 한계 온도를 개선하는 등의 추가적인 개선이 필요할 것으로 생각된다.

감사의 글: 본 연구는 LG하우시스의 지원과 지식경제부의 지원(No. 10035274), Nuclear R&D 프로그램(2012M2A2A-6004261)으로 수행된 연구결과임.

참 고 문 헌

1. S. Ramakrishna, K. Fujihara, W. E. Teo, T. C. Lim, and Z. Ma, *An introduction to electrospinning and nanofibers*, World Scientific, Singapore, 2005.
2. P. D. Dalton, D. Gragahrend, K. Klinkhammer, D. Klee, and M. Möller, *Polymer*, **48**, 6823 (2007).
3. J. M. Lyons, *Melt-electrospinning of Thermoplastic Polymers: An Experimental and Theoretical Analysis*, Drexel University, USA, 2004.
4. S. Megelski, J. S. Stephens, D. B. Chase, and J. F. Rabolt, *Macromolecules*, **35**, 8456 (2002).
5. W. J. Kim, Y. M. Shin, J. S. Park, H. J. Kwon, Y. S. Kim, H. S. Shin, Y. C. Nho, Y. M. Lim, and M. S. Chong, *Polymer(Korea)*, **36**, 124 (2012).
6. R. Deng, Y. Liu, Y. Ding, P. Xie, L. Luo, and W. Yang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **114**, 166 (2009).
7. O. Hardick, B. Stevens, and D. G. Bracewell, *J. Mater. Sci.*, **46**, 3890 (2011).
8. N. Ogata, S. Yamaguchi, N. Shimada, G. Lu, T. Iwata, K. Nakane, and T. Ogihara, *J. Appl. Polym. Sci.*, **104**, 1640 (2007).
9. I. Hassounah, *Melt Electrospinning of Thermoplastic Polymers*, Aachen, Germany, 2012.
10. H. Zhou, *Electrospun fibers from both solution and melt: Processing, structure and property*, Cornell University, USA, 2006.
11. J. Fang, L. Zhang, D. Sutton, X. Wang, and T. Lin, *J. Nanomater.*,

- 2012, 9 (2012).
12. P. D. Dalton, J. L. Calvet, A. Mourran, D. Klee, and M. Möller, *Biotechnol. J.*, **1**, 998 (2006).
13. S. N. Malakhov, A. Y. Khomenko, S. I. Belousov, A. M. Prazdnichnyi, S. N. Chvalun, A. D. Shepelev, and A. K. Budyka, *Fibre Chem.*, **41**, 355 (2009).
14. E. Zhmayev, D. H. Cho, and Y. L. Joo, *Polymer*, **51**, 274 (2010).
15. H. Zhou, T. B. Green, and Y. L. Joo, *Polymer*, **47**, 7497 (2006).
16. L. Larrondo and R. S. J. Manley, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **19**, 909 (1981).
17. E. Zhmayev, D. H. Cho, and Y. L. Joo, *Polymer*, **51**, 4140 (2010).
18. Y. Liu, S. Chen, E. Zussman, C. S. Korach, W. Zhao, and M. Rafailovich, *Macromolecules*, **44**, 4439 (2011).
19. W. E. Teo, R. Inai, and S. Ramakrishna, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **12**, 013002 (2011).