[논 문] 한국재료학회지
*Kor. J. Mater. Res.*
Vol. 17, No. 5 (2007)

# 전기방사에 의한 PAN 나노섬유의 제조특성

장덕례† · 정은영 · 김호성
한국생산기술연구원 광주연구센터
506-824 광주광역시 광산구 월계동 첨단우체국 사서함 1호

# Characterization of Polyacrylonitrile Nanofibers by Electrospinning

Duk-Rye Chang†, Eun-Young Jeong and Ho-Sung Kim
KITECH Gwangju Research Center, Chumdan P.O. Box #1 Wolye, Gwangsan, Gwangju, 506-824, Korea

(2007년 3월 20일 받음, 2007년 5월 17일 최종수정본 받음)

**Abstract** Polyacrylonitrile nanofibers were fabricated by co-electrospinning technique and were characterized using scanning electron microscopy(SEM). We have evaluated systematically the effects of the important processing parameters affected on the morphology of the formed fibers; voltage, solution concentration and tip to collector distance. PAN nanofibers of about 200 nm~2500 nm in diameter were well fabricated at the polymer concentration of 7.5 wt%~15 wt%. It has been found that the average diameter of PAN nanofibers increased with increasing the concentration of PAN solution due to the reduction of whipping and splitting for the high viscosity solution. we also found an evidence that the applied voltage is strongly correlated with the distribution of nanofibers and the uniformed size of nanofibers were obtained at electrostatic value of 1 kV/cm.

**Key words** Electrospinning, Polyacrylonitrile, Nanofiber.

## 1. 서 론

최근 들어 고유가에 따른 에너지 및 환경 문제의 관심 증가로 에너지 저장장치 중 고용량 캐패시터에 대한 관심이 고조되고 있다. 이러한 초고용량 캐패시터 개발에 대한 연구는 캐패시터의 핵심소재인 활성탄소섬유, 탄소나노튜브 등과 같은 전극재료에 대한 연구가 집중되고 있으며, 최근에는 전기방사를 이용하여 고분자 물질로부터 나노섬유를 제조하는 연구도 활발히 진행되고 있다.[1,2)]

전기방사에 의한 나노섬유의 제조는 매우 광범위한 고분자소재의 적용이 가능하며, 기존의 나노섬유의 제조방법에 비해 간단한 방법으로 수 나노에서 수천 나노의 섬유를 쉽게 제조할 수 있다. 이러한 전기방사에 의해 제조된 나노섬유는 기존섬유에 비해 작은 직경과 높은 비표면적을 가진 3차원적인 웹 형태의 섬유를 얻을 수 있기 때문에 고효율 초기능성 분리기능 소재, 의료재, 인공혈관, 나노복합재료 등 응용이 가능하기 때문에 많은 연구가 진행되고 있다.[2,3-13)]

전기방사에 의한 고분자 물질의 나노섬유 제조는 전기역학적으로 매우 복잡하면서도 유체역학과 상호작용하는 시스템이다. 지금까지 알려진 이론에 의하면 주사기에 넣어진 고분자 용액이나 용융물이 방사구 끝에 있을 때, 고전압을 인가하면 표면장력에 의해 모세관의 끝에서 방울(droplet)이 형성되고, 전압이 증가함에 따라 전하가 유체 표면에 유도되어 방울(droplet)은 흐트러진다. 액체의 표면장력을 넘어서는 임계전압 이상에서 단일 분출물이 분사되고 전기장 내에서 유체의 불안정성이 증대되어 고분자의 굽힘(bending)과 갈라짐(splitting) 등이 발생하여 나노화되고 포집판상에 부직포가 형성되게 된다.[1,2,14)]

전기방사에 의한 나노섬유의 형태학적 특성은 전기방사의 공정조건에 따라 달리 얻을 수 있으며, 전기방사에 의한 나노섬유 제조의 공정조건으로는 전기방사시의 인가된 전압, 팁과 집전체 사이의 거리(Tip to collector distance, TCD) 그리고 고분자 물질의 농도 또는 점도와 표면장력 등 고분자용액 성질과 고분자용액의 공급률(Flow rate)과 같은 내부적 변수와 함께 주변의 온도와 습도 등 외부 환경에도 큰 영향을 받는다.[15-22)]

따라서 본 연구에서는 PAN 고분자 전구체를 DMF 용매에 용해시킨 고분자 용액을 전기방사에 의해 나노섬유를 제조하기 위하여 전기방사 공정조건에 따라 제조된 나노섬유의 형태학적 특성을 조사해 보고자 한다.

†Corresponding author
E-Mail : drchang@kitech.re.kr (D. - R. Chang)

## 2. 실험 방법

### 2.1. 방사용액 제조

PAN(Polyacrylonitrile, Aldrich co., M.W 100,000) 고분자 전구체를 DMF(N,N-dimethyl formamide, 대정화학(주)) 용매에 7.5 wt% ~ 15 wt% 농도로 70°C에서 40분간 가열하여 균일한 고분자 용액을 제조하였다.

### 2.2. 전기방사

전기방사에 의한 나노섬유 제조는 Fig. 1에서 보인바와 같이 7.5 wt% ~ 15 wt% 농도의 PAN/DMF 고분자 용액을 주사기에 넣고 고전압 발생장치(Model NT-PS-35K, NTSEE)를 이용하여 양극은 주사기 바늘(syringe needle)에 음극은 집전체(collector)에 연결하여 사용하였다. 전기방사에 의해 제조된 나노섬유는 집전체에 알루미늄 호일을 부착하여 제조된 나노섬유의 채취가 용이하게 하였다. 전기방사 조건으로는 고분자 용액의 농도를 7.5 wt%~15 wt%, 인가전압을 10 kV~18 kV, 그리고 주사기 바늘과 집전체 사이의 거리(TCD, Tip to Collector Distance)는 7 cm~19 cm로 변화시켰다. 이때 실린지 펌프에 의한 고분자 용액의 주입속도와 집전체의 회전속도는 각각 1 ml, 300 rpm으로 일정하게 유지하였다.

제조된 나노섬유의 형태학적 특성은 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, Model JSM-6460LV)을 사용하여 나노섬유 직경 및 분포 등을 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. PAN 고분자 용액의 농도에 따른 나노섬유의 제조 및 특징

PAN 고분자 전구체를 DMF 용매에 용해시켜 제조된 고분자 용액의 농도에 대한 점도의 변화를 Fig. 2에 도시하였다. PAN 고분자 용액의 농도가 7.5 wt%~15 wt% 범위에서는 고분자 용액의 농도가 증가할수록 점도는 선형적으로 증가하는 뉴톤유체 특성을 보였다. 이러한 고분자 용액의 농도 범위에서 전기방사에 의해 제조된 나노섬유의 제조 특성을 조사하기 위하여 고분자용액의 농도 변화에 의한 제조된 나노섬유의 주사전자현미경 사진을 Fig. 3에 도시하였다. PAN 고분자 용액의 농도가 7.5 wt% 이하에서는 전기방사에 의해 전혀 섬유가 아닌 방울형태로 집적되어 균일한 부직포형태의 나노섬유를 제조할 수 없었다. 반면, PAN 고분자용액의 농도가 15 wt% 이상일 경우에는 나노섬유보다는 필름형태의 부직포를 얻을 수 있었다. 이는 Fong[23] 등이 보고한 바와 같이 고분자 용액의 점도가 낮은 경우 표면장력이 너무 커서 용액이 소구형으로 집적되므로 나노섬유의 제조가 어렵다. 반면 고분자 용액의 농도가 높은 경우에는 고분자 용액 내에서 고분자간 응집력이 매우 높기 때문에 전기방사에 의한 전기장내에서 고분자의 굽힘과 갈라짐이 어렵고 두르침(whipping)의 불안전성이 감소되어 섬유의 직경이 커

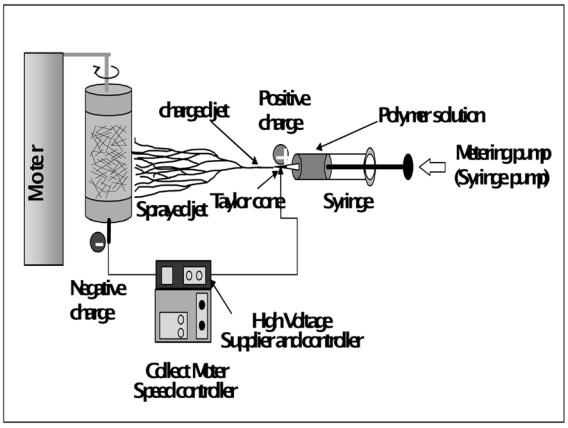


**Fig. 1.** Schematic of the electrospinning equipment.

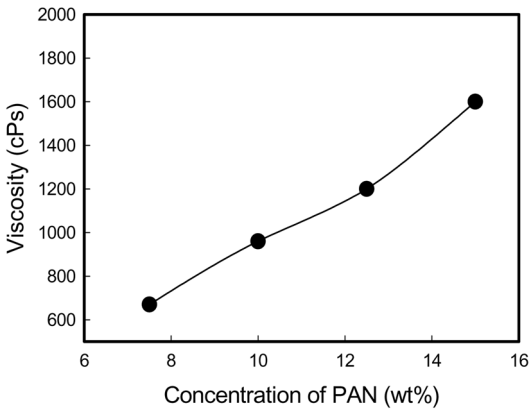


**Fig. 2.** Viscosity change of PAN/DMF solution on the concentration at roon temperature. ( Shear rate : 0.1 $s^{-1}$)

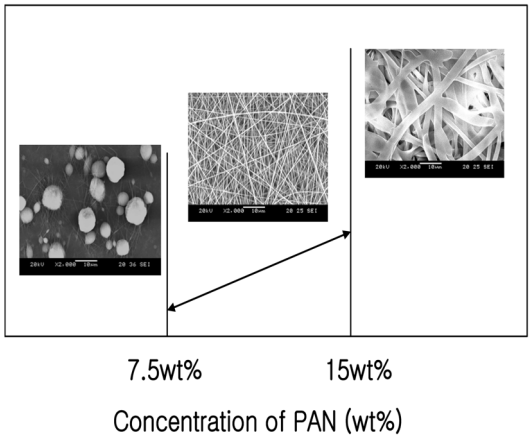


**Fig. 3.** SEM Photographs of PAN nanofiber electrospun at various concentrations. (Applied voltage : 14 kV, TCD : 15 cm, Feeding rate : 1 ml/h)

지는 경향을 보였다. 따라서 PAN 고분자 용액의 전기방사에 의한 나노섬유 제조는 PAN 고분자 용액의 농도가 7.5 wt%에서 15 wt%의 농도범위에서는 전기방사에 의한 나노섬유의 제조가 가능하였다.

Fig. 4에 PAN 고분자 용액의 농도가 7.5 wt%에서 15 wt%의 농도범위에서 전기방사에 의해 제조된 나노섬유의 주사전자현미경 사진이다. 고분자 용액의 농도가 7.5 wt% 일 경우 제조된 나노섬유상내에 섬유축 방향으로 직경이 갑자기 커지는 부분인 비드(Bead)가 형성되어 있음을 볼 수 있으나, 이보다 높은 농도에서는 섬유상내에 비드의 형성은 볼 수 없었다. 이는 Fong[23]등에 따르면 고분자 용액의 점도가 낮은 경우 섬유상내에 비드의 형성이 쉽고, 점차 고분자 용액의 점도가 증가함에 따라 섬유상내 비드의 생성은 줄어듦을 보고한 바 있다. 또한 이러한 고분자 용액의 농도가 7 wt%로 낮은 경우 제조된 나노섬유상내에 비드의 형성은 전기방사시 휘발되지 못한 용매가 섬유상내에 남아있는 부분으로 유추할 수 있다. 또한 Fig. 5에서 보인바와 같이 고분자용액의 농도 변화에 따른 제조된 나노섬유의 평균직경은 고분자 용액의 농도가 증가할수록 증가함을 확인하였다. 즉 고분자 용액의 농도가 7.5 w%에서 15 wt%로 높아질수록 평균섬유직경은 약 200 nm에서 2500 nm로 증가함을 볼 수 있다. 이는 Z. M. Huang[2,24]등이 보고한 바와 같이 고분자용액의 농도가 증가하면 고분자 용액내의 고분자간 응집력이 증가하여 전기장 내에서 두르침(whipping)의 불안정성이 감소되며, 따라서 고분자의 굽힘(bending)과 갈라짐(splitting)이 어렵기 때문에 평균섬유직경은 증가하는 것으로 유추할 수 있다.

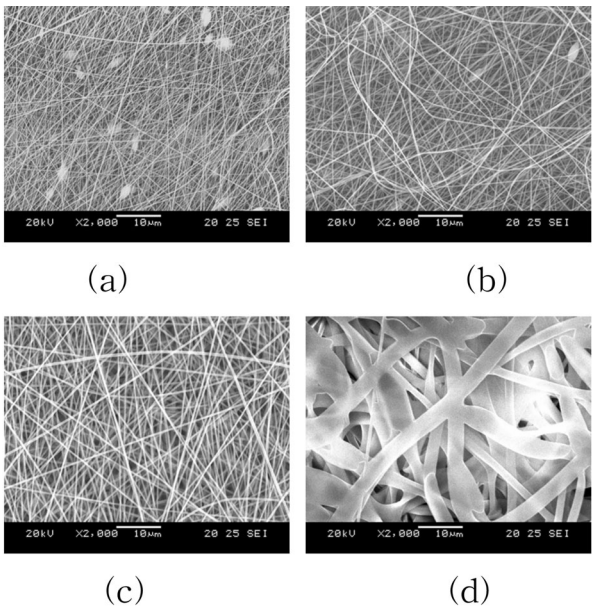


**Fig. 4.** SEM images of PAN nanofiber electrospun at various concentrations(× 2,000). (A) 7.5 wt% (b)10 wt% (c) 12.5 wt% (d) 15 wt% (Applied voltage : 14 kV, TCD : 15 cm, Feeding rate : 1 ml/h)

### 3.2. 전압의 변화에 따른 나노섬유의 특성

일정한 농도의 고분자 용액에서 전압의 변화에 따라 제조된 나노섬유의 특성을 알아보기 위하여 인가된 전압을 10 kV~18 kV로 변화시켜가며, 이때 제조된 나노섬유의 특성을 조사해 보았다.

Fig. 6에서 보인바와 같이 일정농도에서 인가된 전압이 증가됨에 따라 제조된 나노섬유의 평균직경은 감소하다 인가전압이 14 kV 이상일 경우 도리어 평균섬유직경은 증가하는 현상을 볼 수 있다. 이는 가장 작은 섬유직경을 지닌 나노섬유를 제조할 수 있는 최적전압이 존재함을 알 수 있다. 이는 Fig. 7에서 보인바와 같이 일정한 고분자 용액의 농도에서 TCD를 7 cm에서 19 cm로 변화시켜가며 전기방사에 의해 제조된 나노섬유의 특성결과와도 일치함을 알 수 있다. 즉, 동일한 고분자 용

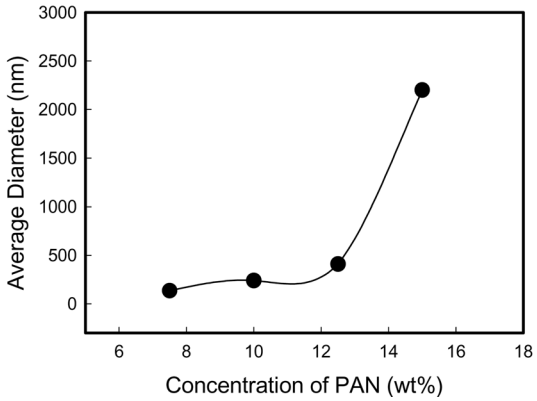


**Fig. 5.** Average diameters of PAN nanofiber electrospun at various concentrations. (Applied voltage : 14 kV, TCD : 15 cm, Feeding rate : 1 ml/h)

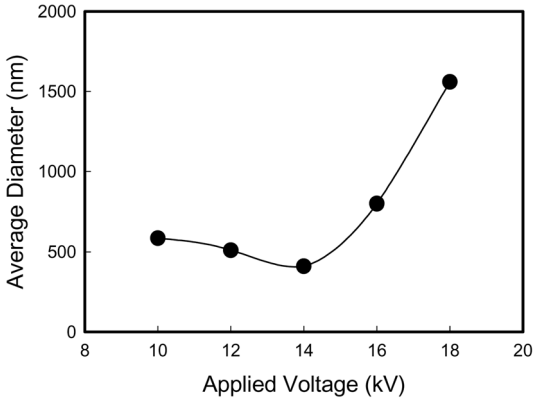


**Fig. 6.** Average diameters of PAN nanofiber electrospun at various applied voltages. (Concentration : 12.5 wt%, TCD : 15 cm, Feeding rate : 1 ml/h)

액의 농도와 전압에서 TCD를 변화시킴에 따른 전기장(kV/cm)의 변화에 대해 제조된 나노섬유의 직경변화를 살펴보면, 전기장(kV/cm) 값이 1 근처일 경우 가장 작은 섬유직경을 지닌 나노섬유를 얻을 수 있었고, 전기장(kV/cm)값이 1 보다 크거나 혹은 작은 경우에는 도리어 나노섬유의 직경은 증가함을 확인할 수 있었다. 이는 전기장(kV/cm) 값이 1 보다 큰 값일 경우 전기방사에 의해 형성된 전기장은 Fig. 8(c)에 도시한바와 같이 전기방사 시 방사에 의한 전기장은 저항이 작은 한쪽부분으로 집중되는 아크방전과 유사한 방전이 형성될 것으로 유추되며, 이때 전기장의 세기는 불안정하고, 전기장의 영역 또한 좁게 형성될 것으로 유추된다. 반면, 전기장(kV/cm) 값이 1 보다 작은 경우에는 Fig. 8(a) 에서와 유사하게 전기방사에 의해 생성된 전기장은 주사기 끝부분에 방전이 국한되는 글로우 방전과 유사한 약한 방전이 형성될 것으로 유추된다. 따라서 전기장(kV/cm) 값이 1 근처인 경우 Fig. 8(b) 에서와 같이 주사기 집전체에 이르는 전기장이 넓게 형성되는 스트리머 방전이 일어나게 되며, 이러한 전기장은 안정되어 있음을 유추할 수 있다.

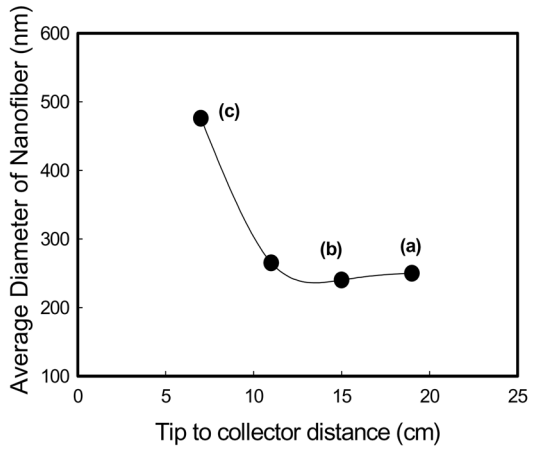


**Fig. 7.** Average diameters of PAN nanofiber electrospun at various TCDs. (Concentration : 12.5 wt%, Applied voltage : 14 kV, Feeding rate : 1 ml/h) (a) kV/cm < 1, (b) kV = 1, (c) kV/cm > 1

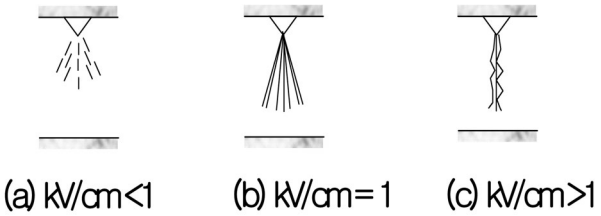


**Fig. 8.** Discharge Profile of electrospinning at Electric Fields. (a) Glow discharge, (b) Streamer discharge, (c) Arc discharge.

또한 Fig. 9 에서 보인바와 같이 제조된 나노섬유의 직경분포와 전기장과의 관계에서도 전기장 (kV/cm) 값이 1 근처일 경우 제조된 나노섬유의 직경은 가장 작고 분포도 역시 좁은 영역을 나타내였다. 반면 전기장 값이 1 보다 큰 경우 보다 굵은 나노섬유가 제조되고 넓은 영역의 섬유직경을 얻을 수 있다. 또한 전기장 값이 1 보다 작은 경우에는 작은 섬유직경의 나노섬유를 얻을 수 있지만 전기장 값이 1 일때 보다는 넓은 분포도를 나타냄을 확인하였다. 이는 앞에서 언급된바와 같이 전기장 값이 1인 경우 가장 안정된 방전이 일어나며, 이때 고분자 물질의 갈라짐, 두르침의 불안전성, 굽힘, 늘어남의 증가로 가장 작은 섬유직경의 나노섬유를 얻을 수 있고, 안정된 방전으로 인한 보다 균일한 섬유를 얻을 수 있음을 유추할 수 있다.

## 4. 결 론

전기방사에 의한 PAN 고분자 전구체를 DMF 용매에 용해시켜 고분자용액의 농도가 7.5 wt%~15 wt% 변화에 따른 나노섬유의 제조 특성 및 인가된 전압 및 팁과 집전체사이 거리의 변화에 따른 나노섬유의 제조특성을 조사해 보았다.

PAN 고분자용액의 농도가 7.5 wt%~15 wt%에서는 전

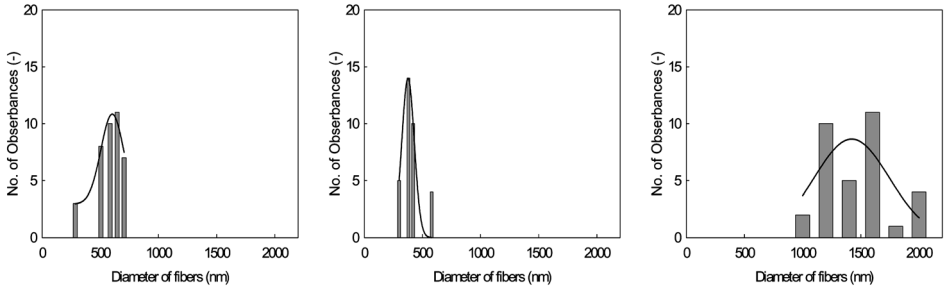


**Fig. 9.** Diameter distributation of PAN nanofiber electrospun at electric fields. (Concentration : 12.5 wt%, TCD : 15 cm, Feedin ıte : 1 ml/h)

기방사에 의해 약 200 nm ~ 2500 nm의 나노섬유를 제조할 수 있으며, 이때 나노섬유는 고분자용액의 농도가 낮을수록 나노섬유의 평균직경은 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 즉 전기방사에 의해 제조된 나노섬유의 평균직경은 고분자용액의 농도가 낮을수록 유리함을 알 수 있다.

또한 일정한 농도 및 일정한 팁과 컬렉터사이에서 전기방사에 의한 나노섬유의 제조는 전기방사가 가장 원활히 일어나는 최적전압, 즉 가장 전기장의 세기가 높은 상태인 전기장 (kV/cm) 값이 1근처에서서 제조된 나노섬유가 가장 작은 섬유직경을 나타내며, 이때 가장 균일한 섬유직경을 지닌 나노섬유를 얻을 수 있었다.

## 감사의 글

본 연구는 광주지역 첨단부품·소재산업육성사업의 일환으로 수행되었습니다.

## 참 고 문 헌

1. A. Frenot, I. S. Chronakis, *Current Opinion in colloid and interface science*, **8**, 64-75 (2003).
2. Z. M. Huang, Y. Z. Zhang, M. Kotaki, S. Ramakrishna, *Composites Science and Technology*, **63**, 2223-2253 (2003).
3. H. Hao and D. H. Reneker, *Adv. Mater.*, **16**, No.1, 69-73 (2004).
4. Y. Dror, W. Salalha, R. L. Khalfin, Y. Cohen, A. L. Yarin, and E. Zussman, *Langmuir*, **19**, 7012-7020 (2003).
5. C. Shao, H.Y. Kim, J. Gong, B. Ding, D. R. Lee, S. J. Park, *Materials Letters*, **57**, 1579-1584 (2003).
6. J. Zeng, X. Xu, X. Chen, Q. Liang, X. Bian, L. Yang, X. Jing, *J. Controlled Release*, **92**, 227-231 (2003).
7. F. Yang, R. Murugan, S. Wang, S. Ramakrishna, *Biomaterials*, **26**, 2603-2610 (2005).
8. H. Yoshimoto, Y. M. Shin, H. Terai, J. P. Vacanti, *Biomaterials*, **24**, 2077-2082 (2003).
9. H. Guan, C. Shao, B. Chen, J. Gong, X. Yang, *Inorganic Chemistry Communications*, **6**, 1409-1411 (2003).
10. H. Guan, C. Shao, S. Wen, B. Chen, J. Gong, X. Yang, *Materials chemistry and Physics*, **82**, 1002-1006 (2003).
11. X. Zong, K. S. Kim, D. Fang, S. Ran, B. S. Hsiao, B. Chu, Polymer, **43**, 4403-4412 (2002).
12. K. J. Pawlowski, H. L. Belvin, D. L. Raney, J. Su. Harrison, E. J. Siochi, *Polymer*, ***44***, 1309-1314 (2003).
13. K. Ohgo, C. Zhao, M. Kobayashi, T. Asakura, *Polymer*, **44**, 841-846 (2003).
14. Dan Li and Younan Xia, *Adv. Mater.*, **16**, No.14, 1151-1170 (2004).
15. S. A. Theron, E. Zussman, A. L. Yarin, *Polymer*, **45**, 2017-2030 (2004).
16. S. Sukigara, M. Gandhi, J. Ayutsede, M. Micklus, F. Ko, Polymer, **44**, 5721-5727 (2003).
17. D. H. Reneker, W. Kataphinan, A. Theron, E. Zussman, A. L. Yarin, Polymer, **43**, 6785-6794 (2002).
18. J. M. Deitzel, J. Kleinmeyer, D. Harris, N. C. Beck Tan, Polymer, **42**, 261-272 (2001).
19. J. Lyons, C. Li, F. Ko, *Polymer*, **45**, 7597-7603 (2004).
10. X. Wu, L. Wang, H. Yu, Y. Huang, *J. Applied Polymer Sci.*, **97**, 1292-1297 (2005).
21. Y. M. Shin, M.M. Hohman, M.P. Brenner, G.C. Rutledge, *Polymer*, **42**, 9955-9967 (2001).
22. S. H. Tan, R. Inai, M. Kotaki, S. Ramakrishna, *Polymer*, **46**, 6128-6134 (2005).
23. H. Fong, I. chum, D.H. Reneke, Polymer, **40**, 4585-4592 (1999).
24. Z. M. Huang, Y. Z. Zhang, S. Ramakrishna, C. T. Lim, *Poymer*, **45**, 5361-5368 (2004).