

이중 전기방사로 제작된 TPU/PVDF-HFP 복합 멤브레인의 인장 특성

Tensile Properties of TPU/PVDF-HFP Hybrid Membranes Fabricated by Dual-Electrospinning

이 봉 기(Bong-Kee Lee), 노 재 관(Jae-Gwan Rho), 허 은 정(Eun-Jeong Heo), 오 채 은(Chae-Eun Oh)

School of Mechanical Engineering
Chonnam National University
{b.lee}@chonnam.ac.kr

요 약

전기방사는 고분자 용액을 대전하여 정밀한 마이크로 및 나노섬유들을 손쉽게 제조하는 공정이다. 여러 장 점들로 인하여 전기방사는 고분자 혹은 고분자 복합체 섬유들로 구성된 기능성 멤브레인의 제조에 적용이 되어 오고 있다. 본 연구에서는 이중 전기방사 공정을 이용하여 서로 다른 고분자 소재로 이루어진 복합체 섬유 멤브레인을 제작하였다. 제작된 멤브레인은 탄성 특성이 큰 열가소성 폴리우레탄과 강도가 높은 폴리비닐리덴 플루오라이드 헥사플루오르프로필렌 공중합체로 구성이 되었다. 이와 같은 구성된 멤브레인의 기계적 물성을 평가하기 위하여 인장 시험을 수행하였다. 이를 통하여 각 소재의 비율을 조절함으로써 멤브레인의 겉보기 물성을 제어할 수 있음을 확인하였다.

키워드: 이중 전기방사, 멤브레인, 인장 시험, 열가소성 폴리우레탄, 폴리비닐리덴 플루오라이드 헥사플루오르프로필렌 공중합체

Abstract

Electrospinning is a process that uses an electrical charge to induce precise micro/nano-scale fibers from a polymer solution. Owing to its several advantages, electrospinning has been widely used to manufacture various functional polymer and polymer composite membranes. In this study, we fabricate a composite fibrous membrane with two different polymers via dual-electrospinning. The membrane mainly consists of elastic thermoplastic polyurethane and strong polyvinylidene fluoride-hexafluoropropylene fibers. In order to evaluate the mechanical properties of the composites with different material ratios, the tensile test is carried out. The present results show that the apparent tensile properties of the fibrous composite can be easily manipulated by controlling the material ratio.

Key words: Dual-Electrospinning, Membrane, Tensile Test, Thermoplastic Polyurethane, Polyvinylidene Fluoride-Hexafluoropropylene

* 이 성과는 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임 (No. 2020R1A2C2007603).

1. 서론

전기방사(electrospinning) 공정은 고분자 용액이 분주되는 노즐(nozzle)과 집진판(collector) 사이에 큰 전기장을 인가함으로써 수 마이크로 혹은 수십에서 수백 나노미터 수준의 지름을 가지는 고분자 섬유를 효과적으로 제작하는 공정이다[1]. 일반적으로 전기방사 장치는 주사기 펌프(syringe pump)를 이용하여 일정한 속도로 고분자 용액을 고전압이 걸린 모세관 노즐 팁으로 토출시킨다. 이때, 용액은 고전압의 전기장으로 인해 많은 전하를 가지며 이온화된다. 모세관 끝의 고분자 용액은 중력과 표면장력 사이에서 평형을 이루며 반구형 방울로 매달려 있다. 전기장에 의해 방울 표면에 전하 또는 쌍극자 배향이 공기층과 용액의 계면에 유도되고, 전하 또는 쌍극자 반발로 표면장력과 반대되는 힘을 발생시킨다. 따라서 모세관 끝에 매달려 있는 용액의 표면에는 양이온들이 축적된다. 축적된 양이온에 의해 생긴 전기력이 표면장력에 영향을 주어 증가할 때, 분출된 용액은 전기장 및 압력장 기울기를 따라 집진판 방향으로 이동하여 테일러 콘을 형성한다. 용액이 집진판로 이동하는 중에 이온 내의 용매들이 증발하고 그에 따른 이차 분열로 더 작은 크기로 변하며 궁극적으로 나노 단위의 섬유를 형성하게 된다.

서로 다른 고분자 용액을 동시에 방사하는 이중 전기방사(dual-electrospinning) 공정은 이중 소재의 조합과 이를 통한 다양한 기능성 부가가 가능하다는 특징을 가진다. 이를 바탕으로 이중 전기방사 공정을 이용하여 전기화학용 기능성 구조[2], 조직공학용 지지체[3], 방오 필름[4] 등의 제작과 성능 평가가 보고되고 있다.

본 연구에서는 기계적 물성의 차이가 큰 두 개의 고분자 물질을 이중 전기방사하여 복합체 멤브레인을 제작하고 질량 분율에 따른 인장 특성을 평가하였다. 이를 위하여 높은 탄성 변형과 유연성을 가지는 TPU(thermoplastic polyurethane)와 압전 특성과 우수한 화학 안정성을 가지는 PVDF-HFP(polyvinylidene fluoride-co-

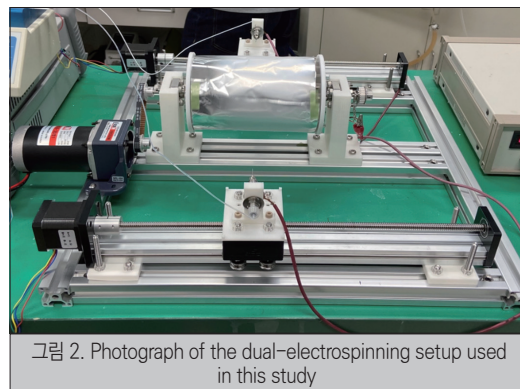
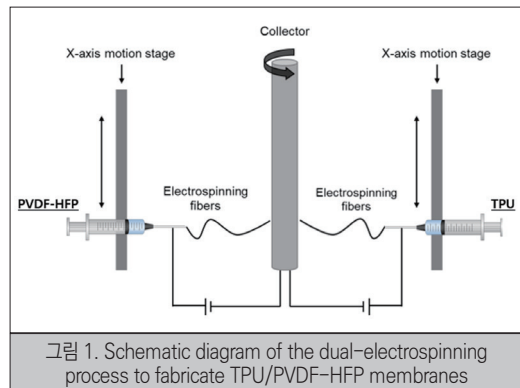
hexafluoropropylene)를 이용한 이중 전기방사 공정을 진행하였다. 이를 통하여 질량 분율의 조절을 통한 복합체 멤브레인의 기계적 특성의 조절이 가능함을 확인하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 이중 전기방사 장치

본 연구에서 이용된 이중 전기방사 장치는 [그림 1]과 같은 주요 요소들로 구성이 되어 있다. 집진판은 회전하는 드럼 형태를 이용하였으며 회전 각속도의 조절이 가능하도록 설계된다. 또한 전기방사 공정 중 0 V의 전압이 인가되어 노즐에서 분사되는 고분자 용액 제트가 집진판으로 효과적으로 유도될 수 있도록 하였다.

이중 전기방사 공정의 수행을 위하여, 동일한 사양을 가지는 두 개의 노즐부를 구성하였다. 각 노즐은



일정한 속도로 이송이 되는 스테이지 위에 설치되었으며, 주사기 펌프와 연결이 되어 전기방사 공정 중 일정한 유량으로 고분자 용액이 분사되도록 하였다. 그리고 노즐의 끝단에 고전압이 인가되도록 구성하였다. [그림 2]는 실제 실험에 이용된 이중 전기방사 장치를 보여주고 있다.

2.2. 이중 전기방사 실험

이중 전기방사 공정에는 TPU와 PVDF-HFP가 소재로 이용이 되었으며, 각 고분자 소재를 용매에 녹여 고분자 용액을 준비하였다. 기초 실험을 통하여 효과적인 용매의 조합과 질량 분율을 선정할 수 있었으며, 그 결과 TPU의 경우 tetrahydrofuran(THF)과 dimethylformamide(DMF)를 용매로 이용하여 15 wt%의 TPU 용액을 제작하였다. 그리고, DMF와 Acetone을 용매로 이용하여 20 wt%의 PVDF-HFP 용액을 제작하고 전기방사 실험에 이용하였다.

인가 전압 13 kV, 분주 유량 0.5 mL/h의 조건으로 10 cm 떨어진 드럼 집진판으로 전기방사가 진행되었다. 드럼 집진판은 100 rpm의 회전 각속도로 회전하고 각 노즐은 4 mm/s의 속도로 반복 이송되도록 설정하였다.

각 용액의 전기방사 시간을 조절함으로써 제작되는 멤브레인 복합체의 TPU 및 PVDF-HFP의 질량 분율을 변화시켰다. 이를 통하여 지름 약 939 ± 165 nm인 TPU 섬유와 지름 약 358 ± 80 nm인 PVDF-HFP 섬유, 그리고 이들의 복합체를 제작할 수 있었다. 제작된 섬유의 직경은 ImageJ를 이용하여 측정되었다. 1시간의 이중 전기방사로 제작된 멤브레인의 두께는 마이크로미터를 이용하여 측정되었으며 평균적으로 $10 \mu\text{m}$ 수준으로 나타났다.

2.3. 인장 시험

이중 전기방사로 제작된 멤브레인은 인장시험을 위하여 40×5 mm²의 크기의 시편으로 절단하였다. 이후 40×40 mm²의 크기를 가지는 종이 프레임에 부착하여 인장시험을 수행하였다. 인장시험 중 인장 속도는 10 mm/min을 적용하였다. [그림 3]과 같은

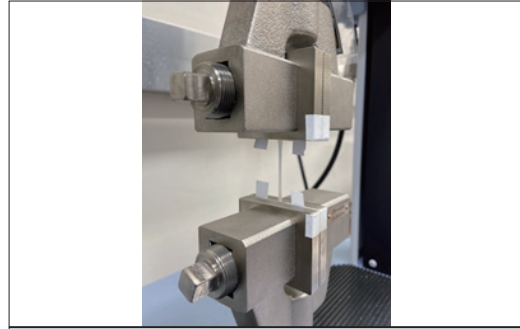


그림 3. Photograph of the present tensile test experiment

인장시험을 통하여 응력-변형률 곡선(stress-strain curve)를 구하고, 인장 강도(tensile strain)와 파단 연신율(elongation at break)을 평가하여 인장 물성의 변화를 확인하였다. 수집된 데이터의 노이즈는 백분위수 필터(percentile filter)를 적용하여 처리하였다.

3. 결과 및 토의

3.1. 멤브레인의 형태학적 특성

제작된 멤브레인은 광학 현미경을 이용하여 형태학적 특성을 확인하였다. [그림 4] 및 [그림 5]와 같이 TPU 및 PVDF-HFP를 독립적으로 전기방사한 경우, 고분자 섬유들로 안정적으로 형성이 되었으며 이들로 멤브레인이 구성되고 있음을 확인할 수 있다. 전기방사 공정 중 공정 조건이 적절하게 적용되지 않았을 때 형성되는 비드(bead)가 확인되지 않았으며, 이를 통하여 현재 적용된 공정 조건의 적합성을 확인할 수 있다.

전기방사 공정 중 드럼 집진판이 회전하고 있었으나, 적용된 회전 각속도가 크지 않아서 전기방사된 섬유들은 한 방향으로 정렬되지 않고 불규칙한 방향성을 가지는 것으로 나타났다. 이를 통하여 현재의 조건에서는 등방성(isotropic) 특성을 가지는 멤브레인의 제작이 이루어졌음을 확인할 수 있다. 또한 드럼 집진판의 회전 각속도를 증가시킬 경우, 드럼의 회전 방향으로 정렬된 섬유들로 구성된 이방성(anisotropic) 멤브레인의 제작이 가능할 것으로 판단된다.

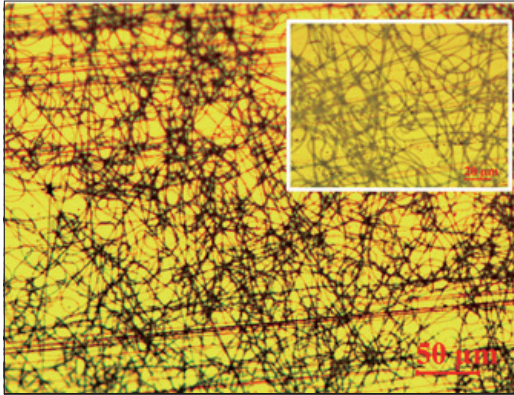


그림 4. Microscopic views of electrospun TPU membrane

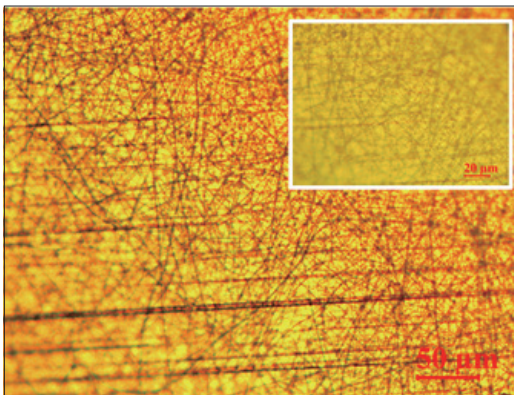


그림 5. Microscopic views of electrospun PVDF-HFP membrane

이와 같은 광학 현미경 측정을 ImageJ에 이용하여 이미지 처리를 수행하였으며, 이를 통하여 제작된 섬유 직경을 측정하였다. 측정 결과는 [표 1]과 같으며, TPU 섬유에 비하여 PVDF-HFP 섬유가 매우 작은 직경과 균일도를 가지는 것으로 나타났다. 이는 전기방사 공정을 위하여 준비된 고분자 용액의 점도 차이에 따른 결과로 판단할 수 있다.

표 1. Diameter of the electrospun TPU and PVDF-HFP fibers

	Diameter (nm)		
	Average	Minimum	Maximum
TPU fibers	939 ± 165	693	1233
PVDF-HFP fibers	358 ± 80	228	495

[그림 6]은 TPU와 PVDF-HFP를 동시에 전기방사하여 제작된 멤브레인의 광학 현미경 측정 결과를 나타내고 있다. TPU 섬유와 PVDF-HFP 섬유를 명확하게 구별하는 것은 어려우나 전체적으로 이전의 결과와 동일하게 고분자 섬유들이 불규칙적으로 배열되어 있는 것을 확인할 수 있다. 또한 확대된 결과에서 확인할 수 있듯이 직경의 차이가 큰 섬유들이 공존하고 있으며, 이는 이중 전기방사 공정이 성공적으로 수행되었음을 나타내고 있다.

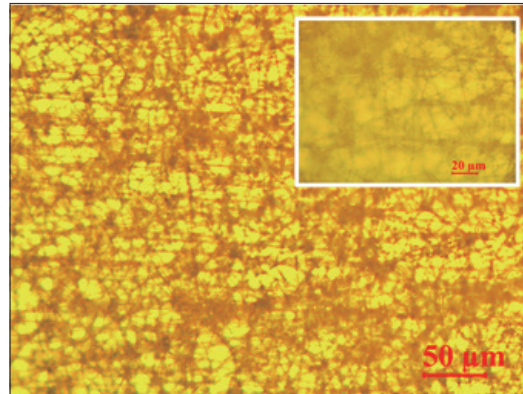


그림 6. Microscopic views of dual-electrospun TPU/PVDF-HFP membrane (TPU:PVDF-HFP=46%:54%)

3.2. 인장 시험

TPU와 PVDF-HFP의 질량 분율을 조절하여 제작된 다양한 복합체 멤브레인의 인장시험을 통하여 [그림 7]과 같은 응력-변형률 곡선을 구하였다. 그리

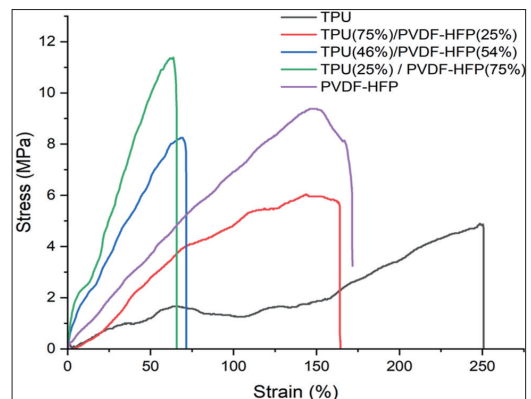


그림 7. Stress-strain curves for various membranes fabricated in this study

고 이 결과들을 바탕으로 인장 강도와 파단 연신율을 계산하였다(표 2).

표 2. Tensile strength and elongation at break of TPU/PVDF-HFP membranes

wt%		Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)
TPU	PVDF-HFP		
100	0	5.47 ± 0.359	245.7 ± 6.85
75	25	6.52 ± 0.442	162.7 ± 1.89
46	54	9.38 ± 0.709	74.3 ± 2.49
25	75	11.50 ± 1.811	69.0 ± 2.05
0	100	10.10 ± 0.630	167.0 ± 5.19

측정 결과와 같이 TPU 멤브레인은 PVDF-HFP 멤브레인에 비하여 낮은 인장 강도를 가지고 있다. 하지만 파단 연신율은 TPU 멤브레인이 더 크게 나타났으며, 이와 같은 인장 강도와 파단 연신율 결과는 TPU 및 PVDF-HFP 소재 자체의 기계적 물성과 유사하게 확인이 되었다.

[표 2]의 결과와 같이, 복합체 멤브레인에서 PVDF-HFP의 질량 분율이 증가할수록 인장 강도는 전반적으로 증가하는 것으로 확인되었다. 다만 TPU:PVDF-HFP = 25%:75% 멤브레인의 경우에는 PVDF-HFP 멤브레인보다 다소 큰 인장 강도를 가지는 것으로 측정이 되었는데, 이는 인장 강도의 계산에 사용된 멤브레인 두께의 측정 오류 혹은 다공성 멤브레인의 공극 분포 균일도 등에서 기인한 것으로 판단된다.

파단 연신율의 경우, PVDF-HFP의 질량 분율이 증가할수록 복합체 멤브레인의 파단 연신율이 감소하는 경향을 보인다. 하지만 그 값이 PVDF-HFP 멤브레인의 파단 연신율 보다 더 낮게 측정이 되었으며, 이에 대한 추가적인 연구가 필요할 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 이중 전기방사 공정을 이용하여 서로 다른 고분자 섬유들로 구성된 복합체 멤브레인의

제작과 멤브레인의 기초 인장 특성을 확인하였다. 이를 위하여 인장 강도와 파단 연신율에서의 특성 차이를 보이는 TPU와 PVDF-HFP를 복합체 소재로 선정하고 질량 분율을 조절하여 이중 전기방사 공정을 수행하였다. 제작된 TPU/PVDF-HFP 멤브레인은 불규칙하게 배열된 마이크로 및 나노 섬유들로 구성이 되었다. 인장 강도의 경우, TPU 멤브레인 및 PVDF-HFP 멤브레인 사이의 물성치를 가지는 복합체 멤브레인의 제작이 가능함을 확인할 수 있었다.

참고 문헌

- [1] S. Li and B.-K. Lee, "Hydrodynamic and electrical interactions in electrospinning of polymer fibers over a liquid collector," *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 138, No. 43, pp. e51271, 2021.
- [2] E. Al-Dhubhani, H. Swart, Z. Borneman, K. Nijmeijer, M. Tedesco, J. W. Post and M. Saakes, "Entanglement-enhanced water dissociation in bipolar membranes with 3D electrospun junction and polymeric catalyst," *ACS Applied Energy Materials*, Vol. 4, No. 4, pp. 3724-3736, 2021.
- [3] C. Wang and M. Wang, "Dual-source dual-power electrospinning and characteristics of multifunctional scaffolds for bone tissue engineering," *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, Vol. 23, No. 10, pp. 2381-2397, 2012.
- [4] J. Vergara-Figueroa, S. Alejandro-Martin, F. Cerda-Leal and W. Gacitúa, "Dual electrospinning of a nanocomposite biofilm: Potential use as an antimicrobial barrier," *Materials Today Communications*, Vol. 25, pp. 101671, 2020.