

〈연구논문(학술)〉

전기방사를 이용한 Poly(vinyl alcohol)/TiO₂ 나노섬유 제조

김영훈 · 도국배¹ · 최재영² · Mohammad Mahbub Rabbani² · 한상익³ · 염정현^{2,†}

(주)이노엑트, ¹(주)메디웨이코리아, ²경북대학교 기능물질공학과, ³국립식량과학원 기능성작물부

Electrospinning Fabrication of Poly(vinyl alcohol)/TiO₂ Nanofibers

Young Hun Kim, Kook Bae Do¹, Jae Young Choi², Mohammad Mahbub Rabbani²,
Sang Ik Han³ and Jeong Hyun Yeum^{2,†}

R&D Center, Innoact Co. Ltd., Daegu, Korea

¹Skin Science R&D Center, Mediway Korea Co. Ltd., Daegu, Korea

²Department of Advanced Organic Materials Science and Engineering, Kyungpook National University, Daegu, Korea

³Department of Functional Crop, National Institute of Crop Science, Miryang, Korea

(Received: March 5, 2013 / Revised: March 19, 2013 / Accepted: June 12, 2013)

Abstract: Poly(vinyl alcohol) (PVA)/titanium dioxide (TiO₂) composite nanofibers were produced at different TiO₂ concentrations (0.5, 1 and 1.5 wt.%) using the electrospinning method. The parameters of electrospinning including polymer contents, voltage and tip-to-collector distance (TCD) were optimized for fabrication process. The study showed that 7.5 wt.% PVA, 15 kV applied voltage and 15 cm TCD are the best condition to obtain uniform PVA/TiO₂ nanofibers. TiO₂ nanoparticles give significant effect in fiber morphology. TiO₂ content increases the diameter of the fibers and roughen the fiber surfaces. The PVA/TiO₂ nanofibers were characterized by scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscope (TEM) and X-ray diffraction (XRD).

Keywords: electrospinning, PVA, TiO₂, nanofiber, nanocomposite

1. 서 론

최근 나노기술이 발달함에 따라 같은 양으로도 더 높은 효과를 낼 수 있는 나노섬유가 여러 분야에 사용되고 있다. 전기방사 기술은 나노섬유 제조에 매우 효율적인 방법이며 공정이 간단해 널리 사용되고 있다. 형성된 나노섬유는 높은 표면적과 기공성을 가지고 있어 지지체, 센서, 방호의류 및 촉매제 등 다양한 분야에 사용이 가능하다¹⁻³⁾. 특히 의료분야는 나노섬유가 널리 사용되는 분야로 나노구조체를 이용하여 조직공학, 약물전달 및 지지체로 사용하고 있다. 일반적인 전기방사 공정은 높은 전압을 용액에 가해 jet을 형성하게 되는데, 이렇게 형성된 jet은 정전기적 반발력에 의해 연신되어 나노섬유가 제조된다^{4,5)}. 전기방사는 공정 중 다양한 변수들이 존재하는데, 이러한 변수들을 조절하면

다양한 형태의 섬유가 제조 가능하다. 이들 변수 중 고분자 용액의 농도, 전압, 팁과 콜렉터 사이의 거리(TCD)는 제조되는 섬유의 형태를 결정하는 중요한 요인들이다. 용액의 농도 및 전압, TCD가 최적화되지 못할 경우 섬유의 직경이 불규칙하고 형태가 불안정하며 비드가 형성될 수 있다¹⁻³⁾.

Poly(vinyl alcohol) (PVA)은 친수성을 띠는 반결정성 고분자로서 열과 화학약품에 강한 특성을 가지고 있다. 인체친화성을 가지며 비독성으로써 흡습성이 매우 뛰어나다. 다양한 특성을 가진 PVA는 응용범위가 매우 넓은데 석면 대체용 고탄성률 유기섬유, 분리용 필터, 포장지, 호제, 코팅제, 현탁안정제, 시멘트 보강제, 약물전달 시스템, 수술용 봉합사, 인공장기 대체용 하이드로 겔 등으로도 사용되고 있다⁵⁾. 이러한 PVA는 표면활성도와 용해도가 높으며, 수산기를 함유하고 있어 타 고분자와 블렌드 시 혼화성이 우수하다^{1,2)}. 우수한 혼화성은 다양한 고분자들 뿐만 아니라 여러 가지 무기재료와의

[†]Corresponding author: Jeong Hyun Yeum (jhyeum@knu.ac.kr)

Tel.: +82-53-950-5739 Fax.: +82-53-950-6744

©2013 KSDF 1229-0033/2013-06/118-125

접목도 가능하게 한다.

PVA/무기재료 복합체는 PVA가 갖는 장점들과 무기재료의 특성을 동시에 발현할 수 있으며, 소량의 무기재료만으로도 그 특성이 확연히 드러나게 된다. 현재 여러 분야에서 PVA와 무기재료를 혼합한 복합체가 연구 및 개발되고 있다¹⁻⁸⁾.

TiO₂는 친환경적이고, 생물학적으로 반응을 하지 않아 환경 및 인체에 무해하며 산화력이 커서 항균성이 크고, 악취제거 및 살균력이 있으며 비용이 매우 저렴하다. TiO₂가 함유된 PVA 나노섬유의 경우 PVA의 다양한 특성에 항균성 및 화학적 안정성이 부가되어 기존에 사용되고 있던 공기정화 및 분리용 필터 등에 효율을 증가시킬 수 있다⁹⁻¹⁴⁾. Deniz 등은 전기방사된 polyvinylpyrrolidone/TiO₂ 나노섬유를 소결반응을 통해 나노미터 길이의 TiO₂ 단섬유를 제조한 후, 다양한 고분자 용액에 나노미터 길이의 TiO₂ 단섬유를 혼합하여 전기방사를 실시한 후 광촉매 효과를 비교한 바 있다¹⁵⁾.

PVA/TiO₂ 나노섬유의 광촉매 효과를 살펴보기에 앞서, 본 연구에서는 전기방사를 이용한 PVA 나노섬유 제조시 최적 방사조건을 확립하고, PVA/TiO₂ 나노섬유 제조시 사용된 TiO₂ 나노입자의 함량에 따른 PVA/TiO₂ 나노섬유의 형태 및 구조 변화에 관한 연구를 진행하였다.

2. 실험

2.1 실험재료

본 실험에서 사용된 PVA(DC Chemical Co., Seoul, South Korea)는 수평균 중합도 1700, 비누화도가 99.9%인 것을 사용하였다. 또한 사용된 TiO₂ (Advanced Polymer, Inc. New Jersey, USA)는 미세분말 형태의 제품을 사용하였다. 방사용매로 사용된 증류수는 2번 정제된 2차 증류수를 사용하였다.

2.2 전기방사

TiO₂ 나노입자를 PVA 수용액에 고르게 분산시키기 위해 초음파분산기(Ultrasonic Processor, VC-505)를 이용하여 상온에서 4시간 동안 분산시킨 후 TiO₂ 나노입자가 PVA 수용액에 안정적으로 분산된 것을 확인한 후 전기방사를 실시하였다. PVA 및 PVA/TiO₂ 나노섬유 제조를 위해 사용된 전기방사장치의 고전압 발생장치는 CPS-60K02VIT(CHUNGPA

EMT Co., Seoul, Korea)를 사용하였으며, 이 장치는 사용된 주사기의 팁에 5~20 kV의 전압을 공급하게 된다. 주사기에 담겨있는 용액은 syringe pump에 의해 일정한 속도(0.5 ml/min)로 주사기 바늘의 끝으로 이동하게 된다. 주사기 바늘 끝에 맺힌 용액은 전압에 의해 jet을 형성하게 되며 이 jet은 원통형의 알루미늄 호일에 감겨있는 콜렉터에 누적된다. TCD는 5~20 cm로 조절하여 실험을 진행하였다.

2.3 특성분석

TiO₂ 나노입자의 분포도를 측정하기 위해 electrophoretic light scattering(Phal, ELS-8000)을 이용하였다. 전기방사를 이용하여 제조된 나노섬유의 형태 변화 및 나노섬유 내부에 함유된 TiO₂ 입자를 확인하기 위해 Field Emission Scanning Electron Microscope(FE-SEM, Hitachi, S-4800)와 Transmission Electron Microscopy(TEM, HITACHI, H-7600)를 이용하였다. PVA/TiO₂ 나노섬유의 직경은 FE-SEM으로 촬영된 나노섬유를 Adobe Photoshop 5.0 프로그램을 이용하여 측정하였다. PVA/TiO₂ 나노섬유의 구조분석을 위해 X-ray diffractometer(Rigaku III, Rigaku Co., Japan)를 사용하였으며, CuK α radiation에서 40 kV, 30mA에서 scan range는 2 θ 3~50 $^\circ$ 에서, scan speed는 2 $^\circ$ /min로 설정하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Figure 1은 실험에 사용된 TiO₂ 나노입자의 평균 직경 분포를 나타낸 그래프이다. 나노입자의 경우 20~60 nm의 분포를 가지고 있으며 40 nm 크기의 입자 분포가 두드러지는 것을 알 수 있다.

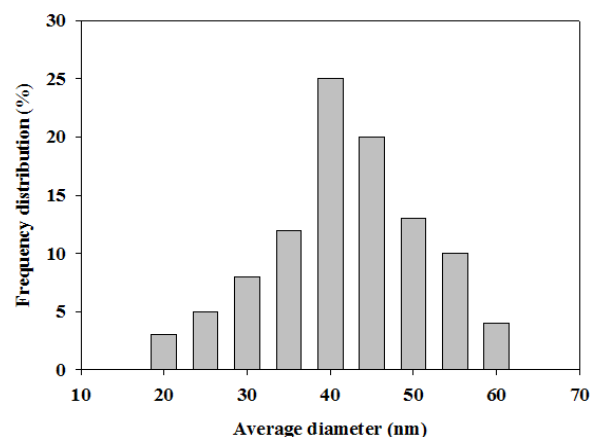


Figure 1. Particle size distribution of TiO₂ powders.

또한 분포된 나노입자 전체 평균값을 구한 결과 평균 직경은 약 40 nm였다.

3.1 농도 변화에 따른 섬유 형태 변화

PVA의 최적방사 조건을 찾기 위해 PVA의 농도, 전압 및 TCD를 조절하여 전기방사를 실시하였다. 전압 및 TCD를 고정한 후 PVA의 농도를 조절하여 전기방사된 나노섬유의 형태 변화를 Figure 2에 나타내었다. PVA 농도가 증가함에 따라 섬유의 형태가 변화하게 되는데, PVA의 농도가 낮은 경우 섬유의 직경이 작고 불균일하며 비드를 포함하고 있다. 반면 PVA의 농도가 증가함에 따라 섬유의 직경 또한 증가하게 되는데, PVA의 농도가 적정조건 이상으로 증가할 경우 섬유의 직경이 불규칙하며 섬유가 고르게 형성되지 못하게 된다. 섬유의 직경이 작고 고른 형태의 나노섬유를 제조하기 위한 최적의 PVA 농도 조건은 7.5 wt.%로 보여진다.

3.2 전압 변화에 따른 섬유의 형태 변화

Figure 3은 전기방사를 이용한 PVA 나노섬유 제조 시 적정 전압을 찾기 위해 PVA 농도 7.5 wt.%, TCD

15 cm 일때 전압에 따른 나노섬유의 형태 변화를 나타낸 것이다. 전압이 증가함에 따라 섬유의 형태가 변화하는데, 전압이 낮은 경우 다수의 비드를 포함한 나노섬유가 제조된 반면 전압이 증가함에 따라 비드가 감소하게 된다.

적정 전압인 15 kV의 경우 섬유의 직경이 고르고 비드를 포함하지 않으며, 전압이 더 증가할 경우 섬유의 형태를 띄지 못하고 불균일한 섬유가 형성된다.

3.3 TCD에 따른 섬유의 형태 변화

PVA 나노섬유 제조의 최적방사 조건을 찾기 위해 PVA 농도 7.5 wt.%, 전압 15 kV로 할 때 TCD에 따른 나노섬유의 형태를 Figure 4에 나타내었다.

TCD 5 cm의 경우 거리가 충분하지 못해 방사시 사용된 용매가 휘발될 시간이 부족하기 때문에 직경이 불규칙하고 섬유의 형태를 띄지 못한 부분을 포함하게 되며, TCD가 증가함에 따라 섬유의 직경은 감소하고 곧은 섬유가 형성되며, 15 cm를 기준으로 다시 섬유의 직경이 증가하게 된다.

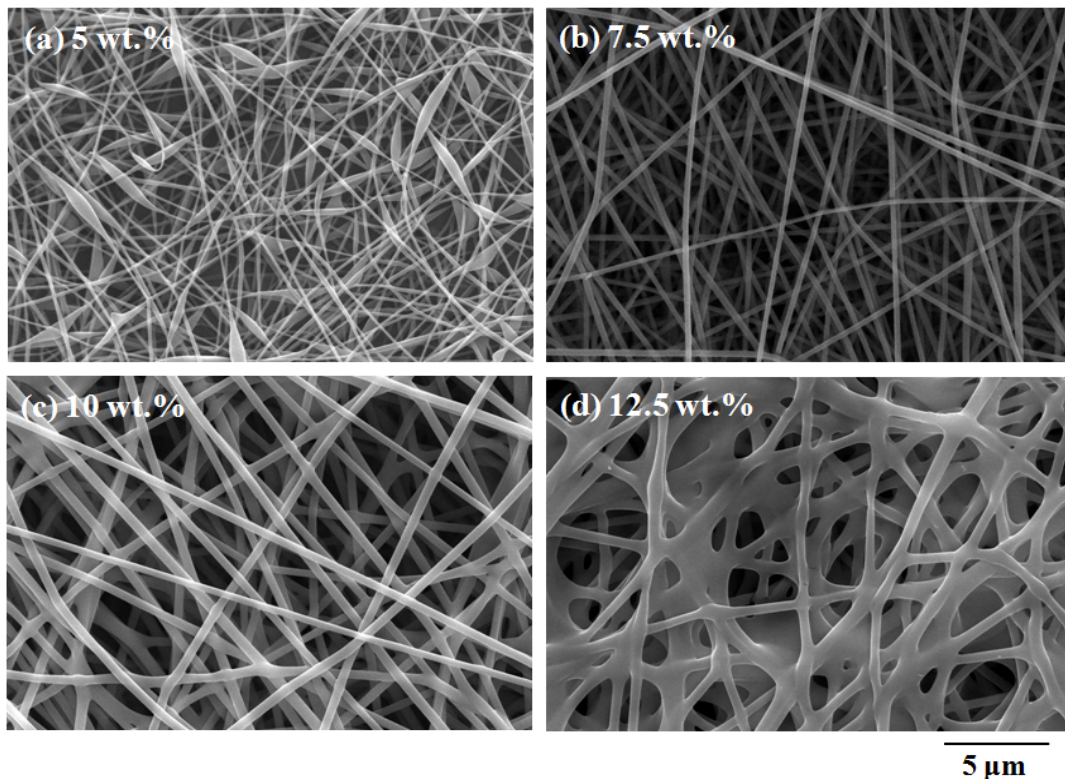


Figure 2. FE-SEM images of PVA nanofiber mats prepared by using various PVA concentrations of (a) 5 wt.%, (b) 7.5 wt.%, (c) 10 wt.%, and (d) 12.5 wt.% (Voltage: 15 kV and tip-to-collector distance: 15 cm).

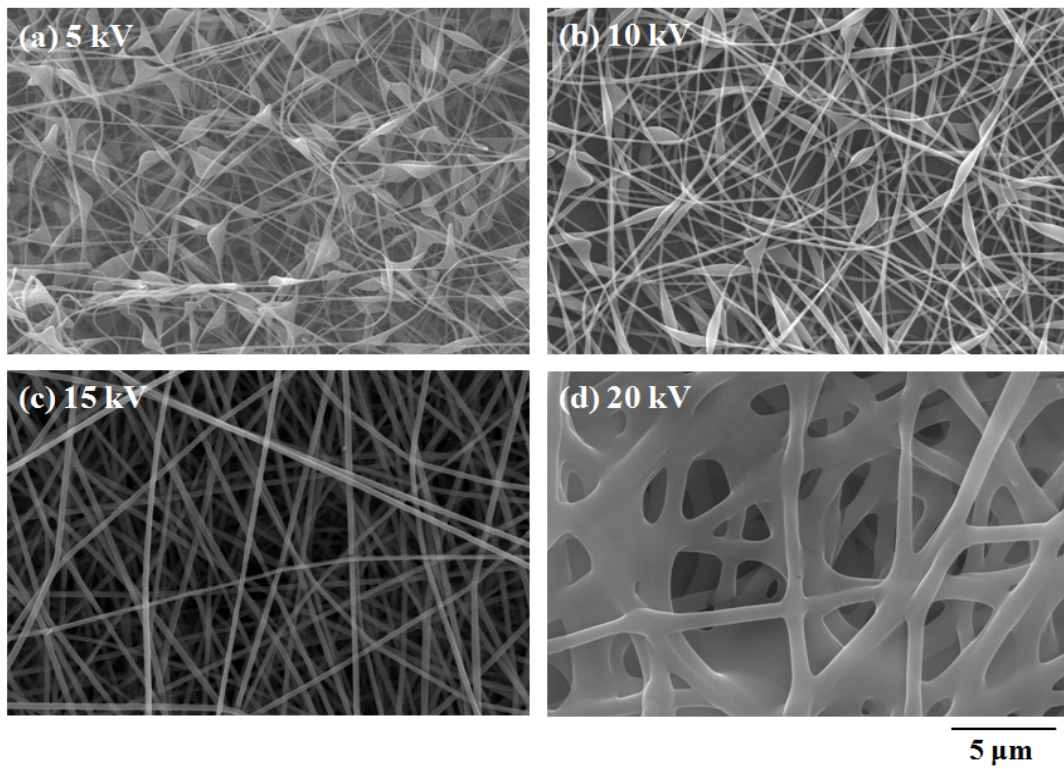


Figure 3. FE-SEM images of PVA nanofiber mats prepared by using various voltages of (a) 5 kV, (b) 10 kV, (c) 15 kV, and (d) 20 kV (PVA solution concentration: 7.5% and tip-to-collector distance: 15 cm).

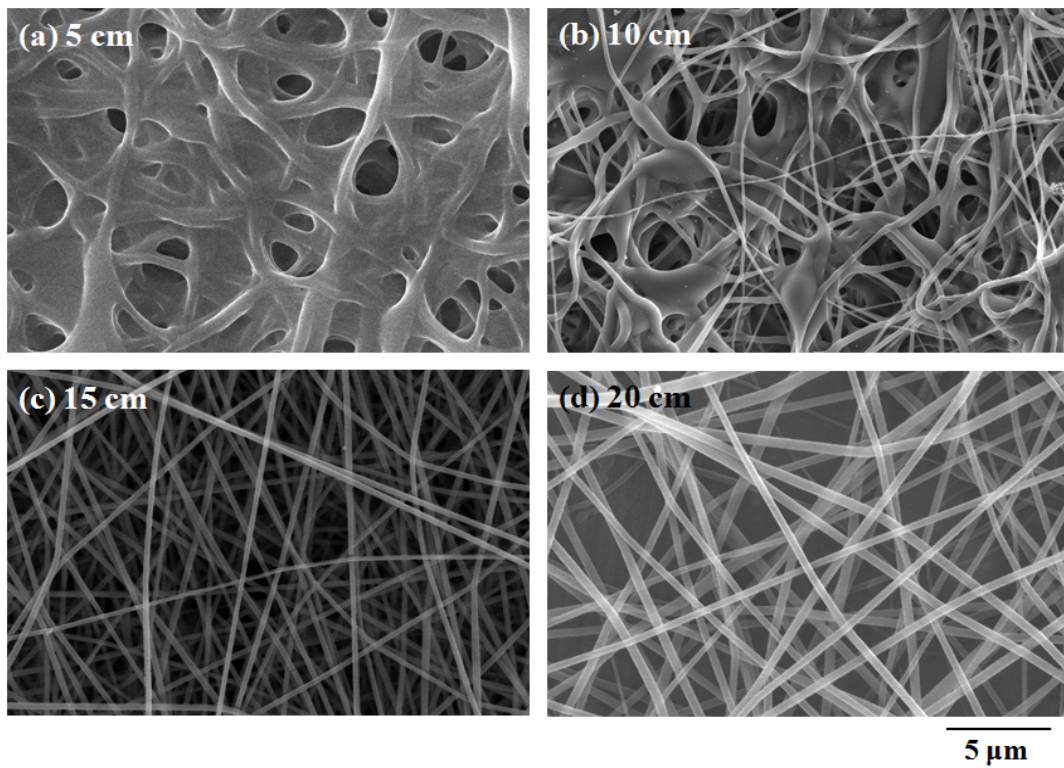


Figure 4. FE-SEM images of PVA nanofiber mats prepared by using various tip to collector distances of (a) 5 cm, (b) 10 cm, (c) 15 cm, and (d) 20 cm (PVA solution concentration: 7.5% and Voltage: 15 kV).

3.4 TiO₂ 함량에 따른 나노섬유의 형태 변화

Figures 2-4에서 전기방사를 이용한 PVA 나노섬유 제조 시 최적 방사조건은 PVA 농도 7.5 wt.%, 전압 15 kV 및 TCD 15 cm임을 확인하였다. 이렇게 확립된 조건을 이용하여 TiO₂ 함량에 따른 나노복합섬유의 형태 변화를 관찰하였다. Figure 5는 PVA 농도 7.5 wt.%, 전압 15 kV 및 TCD를 15 cm로 전기방사 할 때 TiO₂ 함량에 따른 나노섬유의 형태 변화를 나타낸 것으로 TiO₂의 함량 낮은 경우 TiO₂가 함유되지 않는 나노섬유와 직경 차이는 보이지 않지만 비드를 포함하였다. TiO₂의 함량이 증가함에 따라 비드를 포함한 나노섬유의 직경은 더욱 증가하게 되며 TiO₂ 함량이 1.5 wt.%인 경우 섬유의 직경이 TiO₂를 함유하지 않는 나노섬유보다 두배 이상 커진 것을 확인할 수 있다. PVA/TiO₂ 나노복합섬유에 함유된 TiO₂ 나노입자의 분포를 확인하기 위해 TEM을 이용하여 분석하였다. Figure 6은 TiO₂ 함량에 따른 나노섬유의 내부형태를 나타낸 것이다. 나노섬유에 검게 분포된 것이 TiO₂ 나노입자이며 TiO₂ 함량이 증가함에 따라 나노섬유의 직경과 분포된

TiO₂ 입자가 증가함을 알 수 있다. TiO₂ 함량이 적은 경우 섬유의 직경은 가늘지만 TiO₂ 나노입자가 균일한 형태로 분포되어 있지 않다. 따라서, TiO₂ 나노입자가 PVA 나노섬유에 고르게 분산된 형태의 나노복합섬유를 얻기 위해서는 일정량 이상의 TiO₂ 나노입자가 사용되어야 한다. 나노복합섬유로서의 기능을 발현하기 위해서는 TiO₂ 함량이 최소 1 wt.% 이상 함유되어야 할 것으로 판단된다.

3.5 TiO₂ 함량에 따른 나노섬유의 직경변화

PVA 농도 7.5 wt.%, 전압 15 kV 및 TCD 15 cm 일 때 TiO₂ 함량을 달리하여 나노섬유를 제조한 후 나노섬유의 직경을 측정하였다. Figure 7은 TiO₂ 함량에 따른 나노섬유의 직경 변화를 나타낸 것으로 TiO₂ 함량이 0.5 wt.% 이하일 때 섬유의 직경변화는 미미하며 평균 직경 또한 220~230 nm 정도로 매우 가늘다. 하지만 TiO₂ 함량이 증가함에 따라 나노섬유의 직경은 크게 증가하게 되는데 나노섬유의 직경이 가장 클 때는 TiO₂ 함량이 1.5 wt.%인 경우로 나노섬유의 직경이 약 670 nm이며 TiO₂ 함량이 0.5 wt.% 이하일 때 나노섬유 직경의 약 3배였다.

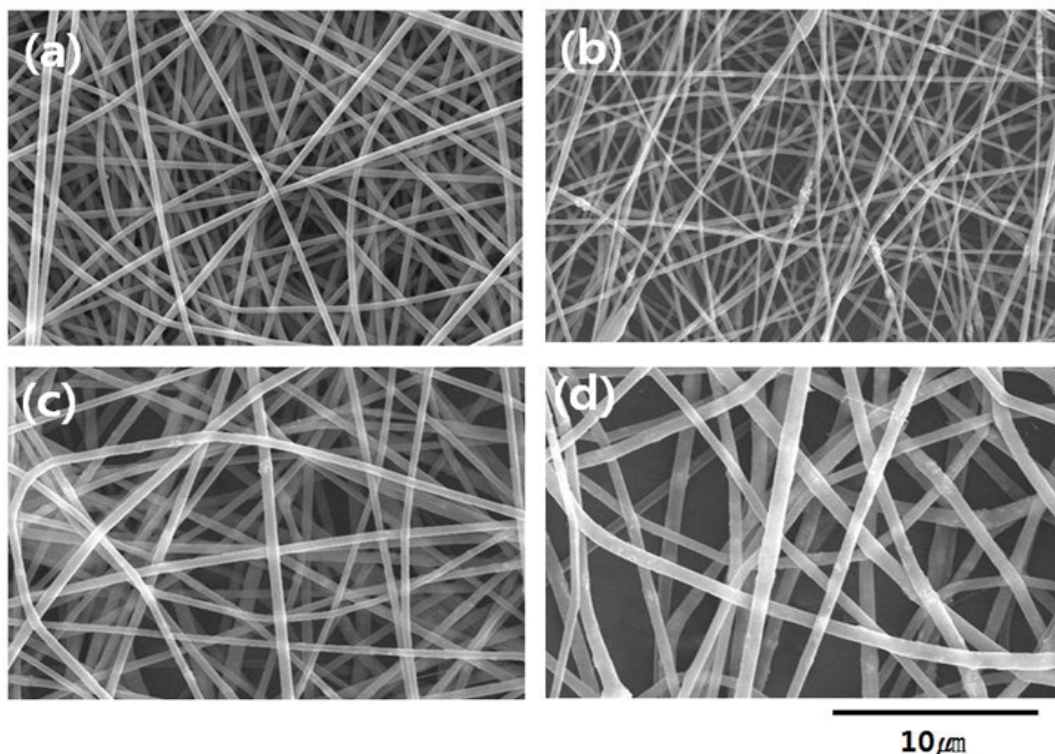


Figure 5. FE-SEM images of PVA/TiO₂ nanofiber mats prepared by using various TiO₂ contents of (a) 0 wt.%, (b) 0.5 wt.%, (c) 1 wt.%, and (d) 1.5 wt.% (PVA solution concentration: 7.5 wt.%, Voltage: 15 kV and TCD: 15 cm).

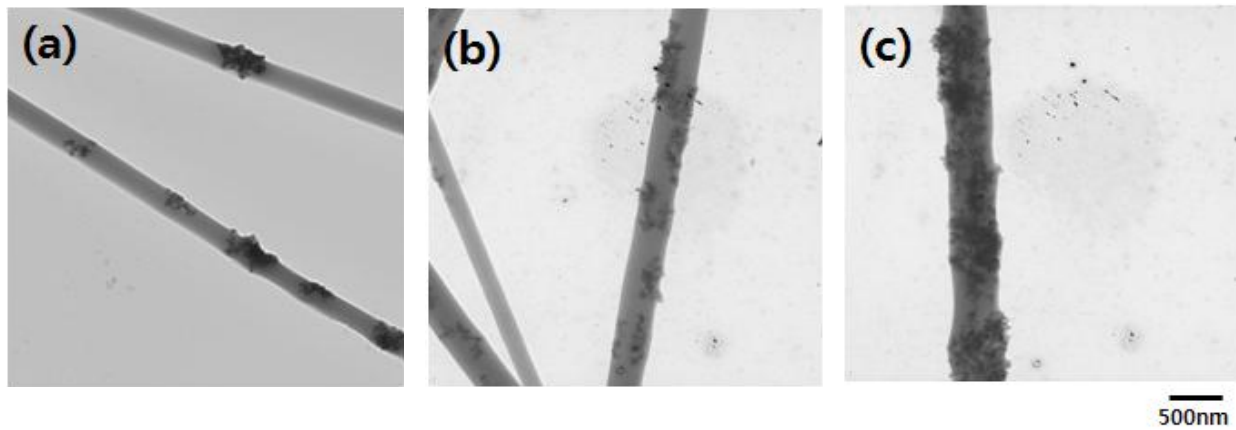


Figure 6. TEM images of PVA/TiO₂ nanofiber mats prepared by using various TiO₂ contents of (a) 0.5 wt.%, (b) 1 wt.%, and (c) 1.5 wt.% (PVA solution concentration: 7.5 wt.%, Voltage: 15 kV and tip-to-collector distance: 15 cm).

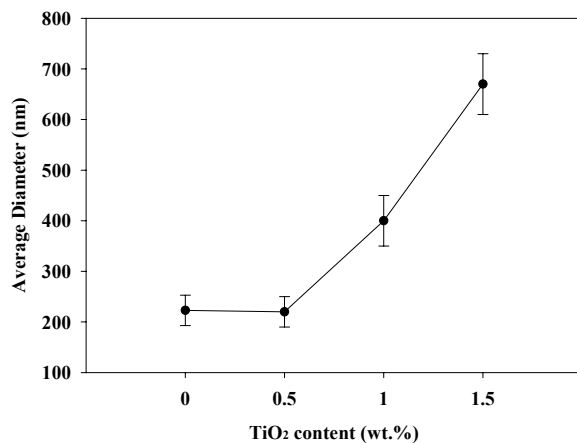


Figure 7. Average diameter of PVA/TiO₂ nanofiber mats syntheses by using various TiO₂ contents of (a) 0.5 wt.%, (b) 1 wt.%, and (c) 1.5 wt.% (PVA solution concentration: 7.5 wt.%, Voltage: 15 kV and tip-to-collector distance: 15 cm).

3.6 PVA/TiO₂ 나노복합섬유의 구조분석

최적의 전기방사 조건에서 제조된 PVA/TiO₂ 나노복합섬유의 결정구조를 분석하기 위해 XRD를 측정하여 Figure 8에 나타내었다. PVA의 특정피크가 20° 근처에서 나타난 것을 확인할 수 있었고, TiO₂ 함량이 증가함에 따라 약 27°와 36°에서 TiO₂ 특정피크가 증가하는 것을 확인할 수 있다. TiO₂ 함량이 0.5 wt.%인 경우 XRD 측정결과 TiO₂ 특정피크가 나타나지 않았다. 안정적인 PVA/TiO₂ 나노복합섬유를 제조하기 위해서는 TiO₂ 함량이 1 wt.% 이상이어야 함을 알 수 있다. 따라서 본 연구에서 제조된 PVA/TiO₂ 나노섬유가 안정적인 나노복합체를 형성하였음을 알 수 있다.

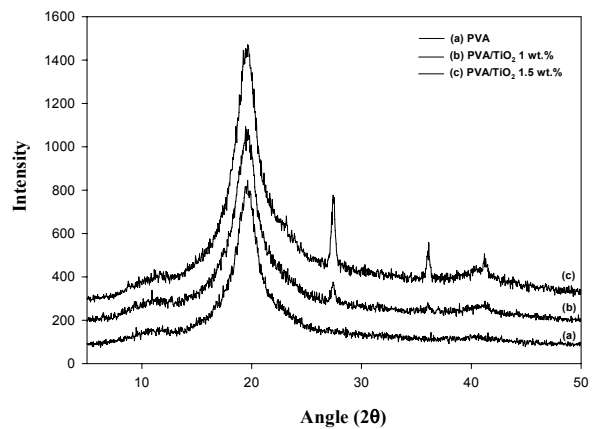


Figure 8. XRD data of (a) PVA nanofiber and different TiO₂ contents of (b) 1 wt.%, and (c) 1.5 wt.% (PVA solution concentration: 7.5 wt.%, Voltage: 15 kV and tip-to-collector distance: 15 cm).

4. 결 론

본 연구에서는 여러 실험들을 거쳐 전기방사를 이용한 PVA 나노섬유 제조 시 최적조건을 확립하였으며, 확립된 조건에서 TiO₂ 함량에 따른 나노복합섬유의 특징을 분석하였다. 제조된 나노섬유 형태 변화 및 직경 분포에 대한 결과는 다음과 같다.

1. 최적 전기방사 조건을 찾기 위해 PVA의 농도, 전압 및 TCD를 달리하여 방사된 나노섬유의 형태를 비교하였으며, 농도, 전압 및 TCD가 변함에 따라 섬유의 형태가 달라짐을 확인할 수 있었다. 최적 전기방사 조건보다 높거나 낮은 조건의 경우 대부분 비드나 포함된 섬유가 형성되었으며, 섬유의 형태를 갖추지 못한 경우도 발

- 생하였다. 이러한 실험 결과를 바탕으로 얻은 PVA 나노섬유 제조의 최적 전기방사 조건은 PVA 농도 7.5 wt.%, 전압 15 kV, TCD 15 cm로 직경이 작고 균일한 섬유를 얻을 수 있었다.
2. 섬유의 직경이 가늘고 균일한 PVA 나노섬유의 최적조건에서 TiO₂ 함량에 따라 나노복합섬유의 형태를 비교하였다. TiO₂ 함량이 낮은 경우 비드를 포함하고 있고 섬유의 직경이 작은 나노섬유가 제조되었으며, TiO₂ 함량이 증가함에 따라 나노섬유의 직경이 증가하였다.
 3. 최적조건에서 제조된 PVA/TiO₂ 나노복합섬유를 TEM을 이용하여 관찰한 결과 TiO₂ 함량이 낮은 경우 TiO₂ 나노입자가 전기방사된 나노섬유에 균일하게 분산되지 못하였다. 따라서, TiO₂ 나노입자가 균일하게 분산된 PVA/TiO₂ 나노복합섬유를 얻기 위해서는 TiO₂ 함량이 1 wt.% 이상 함유되어야 한다.
 4. TiO₂ 함량에 따른 PVA/TiO₂ 나노복합섬유의 직경을 분석한 결과 TiO₂ 함량이 낮은 0.5 wt.%의 경우 평균직경이 230 nm로 매우 가늘었으며, TiO₂ 함량이 증가함에 따라 나노복합섬유의 평균직경이 증가하여 TiO₂ 함량이 각각 1 wt.% 및 1.5 wt.%일 때 나노섬유의 평균직경은 각각 400 nm 및 670 nm로 측정되었다. 또한, PVA/TiO₂ 나노복합섬유의 XRD 측정결과 안정적인 나노복합체를 형성하였음을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 농촌진흥청 Agenda 사업(PJ009204022013) 및 교육부의 일반연구지원사업(NRF-2011-0009602)으로 수행된 연구결과입니다.

References

1. I. K. Kim and J. H. Yeum, Electrospinning Fabrication and Characterization of Poly(vinyl alcohol)/Waterborne Polyurethane/Montmorillonite Nanocomposite Nanofibers, *Polymer(Korea)*, **35**(6), 553(2011).
2. J. H. Park, M. R. Karim, I. K. Kim, I. W. Cheong, J. W. Kim, D. G. Bae, J. W. Cho, and J. H. Yeum, Electrospinning Fabrication and Characterization of Poly(vinyl alcohol)/Montmorillonite/Silver Hybrid Nanofibers for Antibacterial Applications, *Colloid. Polym. Sci.*, **288**(1), 115(2010).
3. J. H. Yang, N. S. Yoon, J. H. Park, I. K. Kim, I. W. Cheong, Y. Deng, W. Oh, and J. H. Yeum, Electrospinning Fabrication and Characterization of Poly(vinyl alcohol)/Waterborne Polyurethane Nanofiber Membranes in Aqueous Solution, *J. Appl. Polym. Sci.*, **120**(4), 2337(2011).
4. S. Chuangchote and P. Supaphol, Fabrication of Aligned Poly(vinyl alcohol) Nanofibers by Electrospinning, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **6**(1), 125(2006).
5. K. H. Hong, Preparation and Properties of Electrospun Poly(vinyl alcohol)/Silver Fiber Web as Wound Dressings, *Polym. Eng. Sci.*, **47**(1), 43(2007).
6. H. W. Lee, M. R. Karim, H. M. Ji, J. H. Choi, H. D. Ghim, S. M. Park, W. Oh, and J. H. Yeum, Electrospinning Fabrication and Characterization of Poly(vinyl alcohol)/Montmorillonite Nanofiber Mats, *J. Appl. Polym. Sci.*, **113**(3), 1860(2009).
7. J. Y. Choi and J. H. Yeum, Effect of Inorganic Nanomaterials on the Morphology and Thermal Properties of PVA Nanocomposite Nanowebs, *Textile Coloration and Finishing*, **23**(2), 83(2011).
8. J. H. Yang, N. S. Yoon, I. K. Kim, and J. H. Yeum, Fabrication of Waterproof and Moisture-permeable Polyurethane Nanofiber Multi-Membrane, *Textile Coloration and Finishing*, **23**(2), 107(2011).
9. B. Ding, H. Y. Kim, S. C. Lee, D. R. Lee, and K. J. Choi, Preparation and Characterization of Nanoscaled Poly(vinyl alcohol) Fibers via Electrospinning, *Fiber. Polym.*, **3**(2), 73(2002).
10. N. T. B. Linh, K. H. Lee and B. T. Lee, Fabrication of Photocatalytic PVA-TiO₂ Nanofibrous Hybrid Membrane using the Electrospinning Method, *J. Mater. Sci.*, **46**(17), 5615(2011).
11. Y. H. Yun, Y. N. Youn, S. D. Yoon, and J. U. Lee, Preparation and Physical Properties of Starch-based Nanocomposite Films with the Addition of Titanium Oxide Nanoparticles, *J. Ceram. Process. Res.*, **13**(1), 59(2012).
12. B. Y. Kadem, Study of Some Mechanical Properties of PVA/TiO₂ Composite by Ultrasonic Technique, *Int. J. Sci. Technol.*, **1**(5), 183(2011).
13. K. R. Bae, C. H. Ko, Y. Park, Y. Kim, J. S.

- Bae, J. H. Yeum, I. S. Kim, W. J. Lee and W. Oh, Structure Control of Nanocrystalline TiO₂ for the Dye-sensitized Solar Cell Application, *Curr. Appl. Phys.*, **10**(3), 406(2010).
14. R. Venckatesh, K. Balachandaran, and R. Sivaraj, Synthesis and Characterization of Nano TiO₂-SiO₂: PVA Composite - a Novel Route, *International Nano Letters*, **2**(15), 1(2012).
15. A. E. Deniz, A. Celebioglu, F. Kayaci and T. Uyar, Electrospun Polymeric Nanofibrous Composites Containing TiO₂ Short Nanofibers, *Mater. Chem. Phys.*, **129**(3), 701(2011).