

생분해성 나노섬유 제작과 성능평가

황경익, 김강민, 차명경, 이경태, 홍영기
건양대학교 의료신소재학과
ymhong@konyang.ac.kr

Biodegradable Nanofiber Manufacturing and Performance Evaluation

Gyeong-Ig Hwang, Kang-Min Kim, Myeong-Gyeong Cha, Gyeong-Tae Lee,
Young-Ki Hong
Dept. of Biomedical Materials, Konyang University

요약

In this study, biodegradable polymers were used to manufacture nano-fibers. Nanofibers have advantages that can be used in various industrial fields due to their high specific surface area and porosity. As a manufacturing method, the simplest and widely known electrospinning method was used to manufacture nano-fibers, and poly lactic acid(PLA) and poly capro lactone(PCL) were blended and used as raw materials for fibers. Fibers were manufactured by establishing optimal conditions by controlling various process variables such as solution concentration and voltage. The fabricated fiber was analyzed for its shape through SEM, and the physical properties and hydrophobicity of the fiber were confirmed through measurement of tensile strength and water contact angle. As a result, it was confirmed that as the ratio of PLA increases, the shape of the fiber becomes more stable, and the possibility of producing a fiber with better physical properties by blending the two biodegradable polymers was confirmed.

1. 서론

최근 섬유산업 연구에서는 나노기술을 접목하여, 직경이 나노 크기인 초극세 섬유를 개발하고 응용하는 것에 많은 연구가 이루어지고 있다. 나노섬유(Nano fiber)는 1000 nm 미만의 섬유 직경과 길이/너비 비율이 50 이상인 나노구조체로 정의된다. 나노소재는 벌크 물질(Bulk Materials)과 같은 형태라 하더라도 부피 대비 표면적의 비가 매우 크기 때문에 매우 높은 비표면적과 다공성을 가지게 된다. 나노섬유는 섬유 내에 기능성 그룹을 도입하거나 이온화 반응, 입자의 흡착 등 여러 다양한 기술의 접목이 가능하고 미세입자 또는 용매를 선택적으로 투과할 수 있어 고효율/고성능 필터로 응용이 가능하다 [1]. 나노섬유를 제조하는 방법으로는 전기방사 법, 멜트블로우, 플래시 방사, 드로잉, 상 분리 및 자가조립 등 다양한 기술이 활용되고 있다. 이 중 상대적으로 방법이 간단하고 다양한 소재에 적용이 가능한 전기방사 법이 가장 널리 사용되고 있다 [1]. 전기 방사법(Electro spinning)은 고분자 용액이나 용융물에 고전압을 인가하여 모세관 팁과 컬렉터 사이에 전기장을 형성시켜 나노 크기를 갖는 섬유를 제조할 수 있는 방사 기술이다 [2]. 고분자 유체에 전기장이 형성되면 유체의 계면에 전

하가 유도되고, 쌍극자 반발로 인해 표면장력과 반대되는 힘이 발생하여 고분자 유체는 테일러 콘(Taylor cone)이라 불리는 원추형 모양을 형성하게 된다. 인가된 전압의 전위가 임계값에 도달하면 정전기력이 표면장력을 극복하여 고분자 용액이 제트(Jet)를 형성하며 방출하게 되고 컬렉터에 증착되어 나노섬유를 형성하게 된다 [3]. 전기장에 의해 형성된 제트는 용액 온도, 방사 거리, 용액의 농도, 전압 등 다양한 공정변수에 노출되고 이는 최종 섬유의 형태를 결정하는 중요한 요인으로 작용한다 [4].

본 연구에서는 섬유의 원료로 자연에서 생분해할 수 있어 여러 산업에서 사용되는 친환경 고분자인 Poly Lactic Acid (PLA)와 Poly-Caprolactone (PCL)을 블렌딩하여 사용하였고, 전기방사법으로 나노섬유를 제조하였다 [5, 6]. 또한 공정변수를 제어하여 가장 이상적인 섬유의 형태를 나타내는 조건을 수립하고 여러 조건에서 섬유를 특성화하여 다양한 분야에 적용할 수 있는 생분해성 나노섬유를 제조하는 것을 목표로 연구하였다 [7].

[표 2] Electro spinning process condition according to composition

Sample name	Voltagea	Flow rate	Tip to Collector Distance	Collector	Tip gauge	Time
CLA0	13 kV	1 ml/hr	10 cm	180 RPM	23	4 hour
CLA10	11.4 kV	1 ml/hr	10 cm	180 RPM	23	4 hour
CLA20	11.4 kV	1 ml/hr	10 cm	180 RPM	23	4 hour
CLA30	11.4 kV	1 ml/hr	10 cm	180 RPM	23	4 hour
CLA40	11.4 kV	1.5 ml/hr	10 cm	180 RPM	23	4 hour
CLA50	11.4 kV	1.5 ml/hr	10 cm	180 RPM	23	4 hour

2. 실험 및 방법

2.1 시약 및 재료

본 연구에서는 전기방사를 통한 생분해성 나노섬유의 제작을 위해 생분해성 고분자로 Polylacticacid (PLA, Mw=50,000, Magerial Science, USA), Polycaprolactone (PCL Mn=80,000, Sigma-Aldrich, USA)를 사용하였고 용매로 Chloroform (CF, Duksan, KOREA)를 사용하였다. 전기방사 기기는 HV power supply (HV generator, NanoNC, KOREA), Spinneret (NE-300, New Era Pump System, NY, USA), Collector (NNC-DC 90H, Nano NC, KOREA)을 사용하였다.

2.2 전기방사 용액 준비

본 연구에서는 나노섬유 용액을 제작하기 전 PLA와 PCL의 고분자 Pellet은 수분을 제거하기 위해 Oven을 통해 건조한 후 사용하였다. PLA-PCL 고분자를 일정한 조성에 따라 블렌딩하여 유기용매(CF)에 24시간 동안 상온에서 교반하여 준비했다. 전기방사 용액 조성비는 표1에 나타내었다.

[표 1] Composition of polymer solution

Sample name	PLA (wt%)	PCL (wt%)	Solvent (wt%)
CLA10	1	9	90
CLA20	2	8	90
CLA30	3	7	90
CLA40	4	6	90
CLA50	5	5	90

2.3 전기방사 나노 섬유 제조

전기방사를 통한 나노섬유를 제작하기 위해 준비한 고분자 용액 10 mL를 syringe에 옮겨 담은 후 syringe pump에 장착하였다. 일정 유속으로 방사 구에서 압출하였으며, 나노섬유를 포집하기 위해서 Collector에서 방사시켰다. 제조한 샘플마다 최적의 공정 조건은 표2에 나타내었다. 포집한 섬유는 30분간 증류수에서 씻은 후 수집체에서 섬유를 떼 내었다. 이후 30 °C Oven에서 24시간 동안 건조한 후 제작하였다.

2.4 SEM분석

제작한 나노섬유의 직경 및 형태를 관찰하기 위해 샘플을 양면 전도성 카본 테이프로 고정하고 표면에 얇은 백금층을 코팅했다. 나노섬유의 형상은 20 kV의 가속 전압 아래에서 주사전자현미경(EM-30P, COXEM)을 이용하여 얻었다.

2.5 기계적 특성 평가

고분자 용액 조성비에 따라 달리 제작된 나노섬유의 기계적 특성을 측정하기 위해 인장강도 실험을 진행하였다. 전기방사 나노섬유는 ASTM D882-95a 시험규격에 따라 0.5 × 6 cm(폭 × 길이)로 작은 조각으로 절단한 후 인장강도 시험기(AGS-X, Shimadzu)를 이용하여 기계적 강도를 3회 측정하였다. 방사 거리 사이의 초기 거리는 40 mm이고 연신 속도는 300 mm/min으로 하였다.

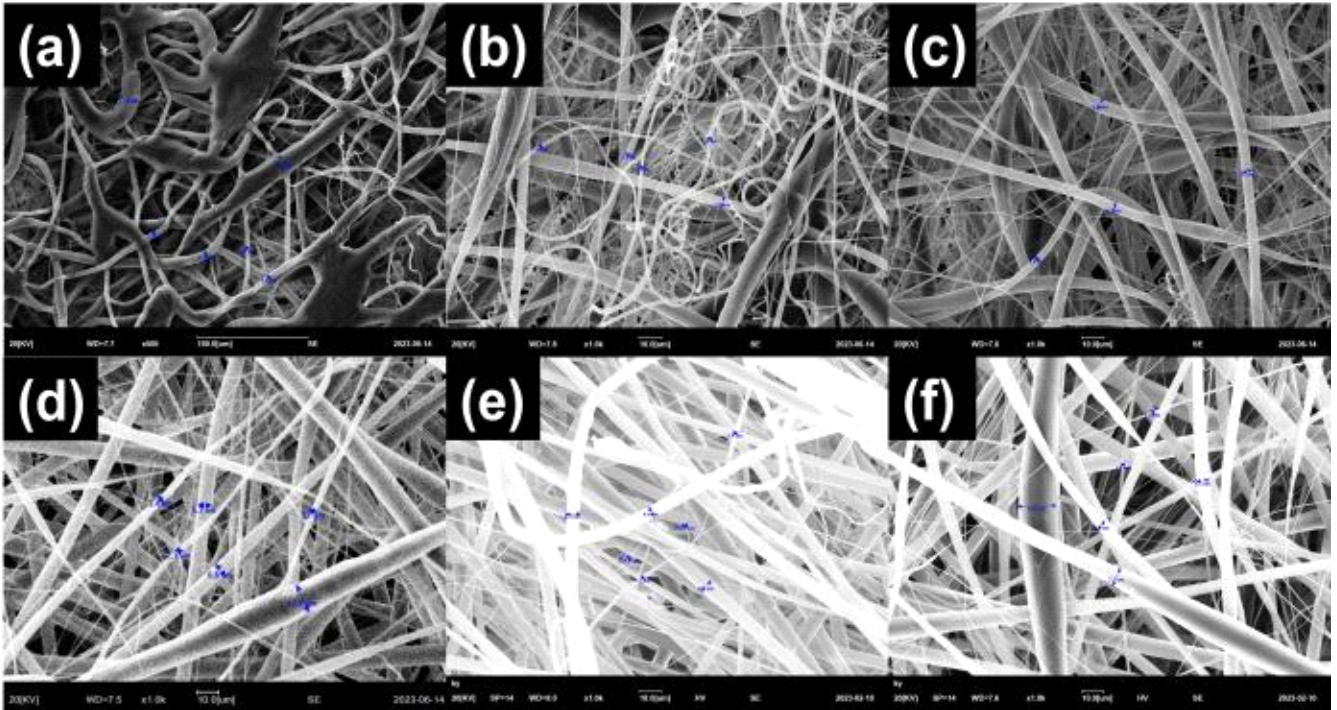
2.6 물 접촉각 시험

제조된 나노섬유의 친·소수성을 측정하기 위하여 접촉각 시험기(Phoenix10, SEO)를 사용하여 관찰하였다. 각 샘플당 3회 측정한 값의 평균치를 취하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 SEM 분석 결과

전기방사를 통한 생분해성 나노섬유의 형상을 관찰하기 위해 SEM 분석을 진행하였다. 그림 1에서 알 수 있는 바와 같이 샘플마다 상이한 차이를 관찰할 수 있었다. CLA 0 섬유의 직경은 일정하지 못하며, 중간 사이에 물방울 형태의 비드와 섬유가 갈라지는 푸즈 등의 현상을 관찰할 수 있었다. 이는 용액의 점도가 낮아 모세관 끝에 매달린 용액의 표면장력이 감소하게 되어 Collector에 도달되기 전에 용매의 증발이 충분하지 못함에 따른 결과이다. CLA 10에서 CLA 50으로 갈수록 PLA의 함량이 증가함에 따라서 섬유의 직경이 고르게 표면이 매끄럽게 방사되었다. 평균 직경은 3~6 μm로 나노 크기로 방사 되지 않았지만 중간마다 1 nm 이하의 직경을 가지는 섬유를 관찰할 수 있었다. 또한 PCL 단일 전기방사 용액과는 다르게 블렌딩 한 샘플의 용액은 점도가 높아져 섬유를 관찰하였을 때 비

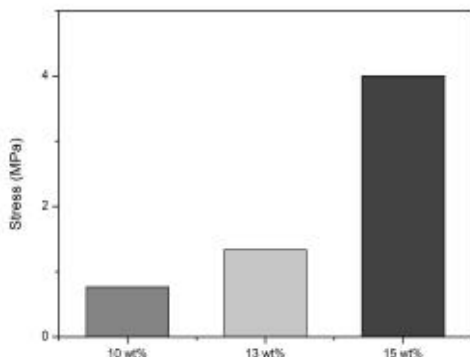


[그림 1] SEM image of nano-fiber. ; (a)CLA0, (b)CLA10, (c)CLA20, (d)CLA30, (e)CLA40, (f)CLA50.

드와 퓨즈 현상이 비교적 덜 하였다. 이렇듯 미세한 직경을 갖는 섬유는 더 높은 비표면적과 다공성을 가지므로 약물방출과 같은 활용성에서 더욱더 효과적이다. 또한 미세직경은 섬유의 밀도를 증가시키기 때문에 높은 기계적 강도로 이어질 수 있기 때문에 나노섬유의 미세한 직경이 선호되고 있다.

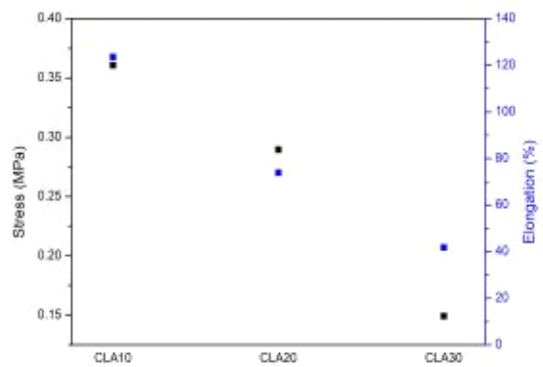
3.2 인장강도 시험 결과

생분해성 고분자 PCL의 유연성을 확인하기 위해 10 wt%, 13 wt%, 15 wt%의 농도별 나노섬유를 제조하여 인장강도를 측정된 결과는 그림 2을 통해 나타내었다. PCL의 함량이 10 wt%에서는 0.767 MPa, 13 wt%는 0.964 MPa, 15 wt%에서 최대인 1.775 MPa로 인장강도가 커짐을 확인할 수 있다.



[그림 2] Tensile strength image of PCL nano-fiber with different compositions.

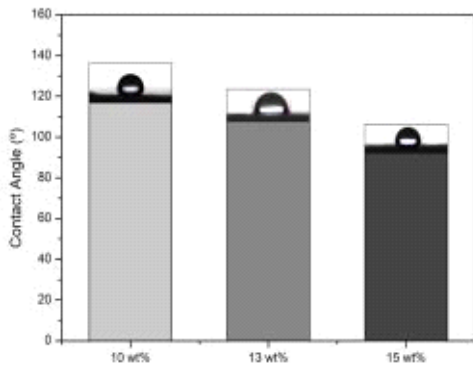
PLA-PCL을 블렌딩한 제품의 경우 그림 3를 통해 인장강도와 연신율을 나타내었다. PLA의 함량이 많아지는 CLA 30으로 갈수록 인장강도가 낮아지며, 신축성 특징을 지닌 PCL의 영향을 받아 CLA 10은 122 %의 연신율을 보였으며, CLA20은 74 %의 연신율, CLA 30은 42 %의 연신율의 결과를 얻었다.



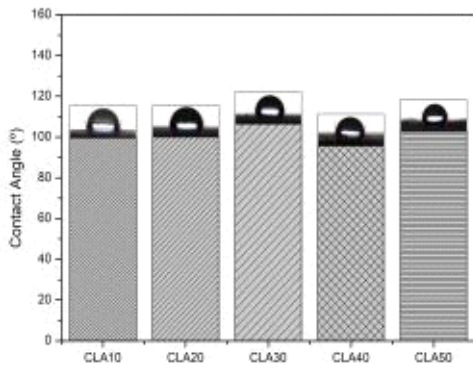
[그림 3] Tensile strength and elongation image of CLA10, CLA20, CLA30.

3.3 물 접촉각 시험 결과

PCL, PLA 두 소재 모두 소수성 고분자로써 그림 4, 5를 통해 결과를 나타내었다. PCL 농도별 샘플 중 10 wt%는 116.94°, 13 wt%는 107.8°, 15 wt%에서는 92.19°의 값이 나왔다. 이 뿐만 아니라 블렌딩한 CLA 10에서는 99.71°, CLA 20은 100.07°, CLA 30은 106.47°, CLA 40은 95.75°, CLA 50은 102.78°로 모든 샘플에서 물 접촉각이 평균 100° 이상의 값을 가져 소수성 표면을 가짐을 확인할 수 있었다. 이는 나노섬유를 의료용 마스크 소재의 필터로 적용되었을 시 비말로 인한 필터 효율이 떨어지는 문제점을 보완할 수 있다.



[그림 4] Water contact angle result of PCL nano-fiber with different compositions



[그림 5] Water contact angle result of CLA10, CLA20, CLA30, CLA40, CLA50.

4. 결론

본 연구에서는 전기방사 방법을 통한 생분해성 고분자 기반 나노섬유의 물성 등 성능평가를 진행하였고 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. SEM 분석 결과 PLA-PCL 블렌딩 용액은 PLA의 함량에 영향

- 을 받아 점도가 높아질수록 표면장력이 높아져 용매의 충분한 증발이 비드와 퓨즈 현상을 감소시키며, 표면이 매끄럽고 직경의 크기가 고르게 방사됨을 확인할 수 있었다.
- 2. 인장강도 시험 측정 결과 높은 유연성을 가지는 PCL소재는 용액의 농도가 높아짐에 따라 인장강도가 커짐을 확인할 수 있었으며, 이렇게 PLA와, PCL을 블렌딩한 샘플은 신축성이 좋은 PCL 소재의 영향을 받아 연신율이 증가했을 것으로 판단했다.
- 3. 물 접촉각 시험 결과 소수성인 소재의 영향을 받아 단일 PCL 샘플과 PLA-PCL 블렌딩 샘플에서는 100°이상의 접촉각을 확인할 수 있었다.
- 4. 제작한 나노섬유의 성능 평가를 기반으로 공정 조건의 최적화 연구를 통한 나노섬유 개발은 필터, 조직공학용 지지체, 약물전달체 등 넓은 분야에서 적용할 수 있는 것으로 기대한다.

참고문헌

- [1]. 이학용, & 이재창. (2022). 전기방사 나노섬유 기술 동향. *접착·코팅기술*,1(3), 93-101.
- [2]. Kumar, T. S. M., Kumar, K. S., Rajini, N., Siengchin, S., Ayrlimis, N., & Rajulu, A. V. (2019). A comprehensive review of electrospun nanofibers: Food and packaging perspective. *Composites Part B: Engineering*, 175, 107074.
- [3]. da Cunha, M. D. P. P., Caracciolo, P. C., & Abraham, G. A. (2021). Latest advances in electrospun plant-derived protein scaffolds for biomedical applications. *Current Opinion in Biomedical Engineering*, 18, 100243.
- [4]. 유호석, & 박진수. (2018). 전기방사 조건에 따른 나노섬유상의 구조 및 응용. *한국수소및신에너지학회논문집*,29(1), 71-80.
- [5]. 박주영, 이인화, 김미진, & 황철호. (2011). 전기방사 PLA 섬유 제조 및 항균 특성. *공학기술논문지*,4(4), 491-495.
- [6]. 강혜정, 박태욱, & 임윤택. (1996). 생분해성 지방족 폴리에스테르에 관한 연구 (II): Copolyesterethylene 의 생분해성 평가. *폴리머*,20(6), 960-970.
- [7]. 정의습. (2013). 전기방사에 의한 이성질 폴리락타이드 블렌드의 섬유제조와 분해거동에 관한연구(Doctoral dissertation, 부경대학교).