

초고속 용융 원심방사를 이용한 폴리에틸렌 마이크론 섬유의 제조

Preparation of Polyethylene Micro-fibers by High Speed Centrifugal Melt Spinning

*Corresponding author

Jeong Hyun Yeum
(jhyeum@knu.ac.kr)

양성백, 이정언, 지병철¹, 주남식², 염정현*

경북대학교 바이오섬유소재학과, ¹경북대학교 섬유시스템공학과, ²㈜엔오엔그리드

Seong Baek Yang, Jungeon Lee, Byung Chul Ji¹, Nam Sik Joo² and
Jeong Hyun Yeum*

Department of Biofibers and Biomaterials Science, Kyungpook National University, Daegu, Korea

¹Department of Textile System Engineering, Kyungpook National University, Daegu, Korea

²NON GRID Co., Ltd., Cheonan, Korea

Received_November 02, 2020

Revised_November 09, 2020

Accepted_November 16, 2020

Textile Coloration and Finishing

TCF 32-4/2020-12/239-244

© 2020 The Korean Society of
Dyers and Finishers

Abstract Polyethylene (PE) micro-fiber have been prepared at different hot air temperature (60, 80 and 100 °C) and different pressure (20, 40, 60 and 80 kPa) by melt centrifugal spinning technique. The parameters of melting centrifugal spinning including polymer contents, rotational velocity, temperature of hot air and pressure were optimized for the fabrication process. The study showed that 8000 rpm rotational velocity, 80 °C heated hot air and 40 kPa air pressure are the best condition to obtain uniform and strong PE fiber. The prepared PE fibers were analyzed by field emission scanning electron microscope and universal testing machine and found that fibers with reduced diameter and improved tensile strength are obtained at hot air condition.

Keywords high speed centrifugal melt spinning, polyethylene, thermoplastic polymer, micron fiber, hot air

1. 서 론

최근 나노기술이 발달함에 따라 우수한 비표면적에 의해 같은 양으로도 더 높은 효과를 낼 수 있는 나노섬유가 여러 분야에 적용되고 있다¹⁾. 특히 고분자 섬유의 경우, 마이크로미터에서 나노미터로 직경이 바뀔 때 따라, 비표면적이 대폭 향상되어 초미립자 및 미생물에 대해 매끄러운 피복을 형성한다²⁾. 나노섬유를 제조하는 방식에는 주형합성법³⁾, 상 분리법⁴⁾, 자가조립법⁵⁾, 전기 방사법⁶⁾ 및 초고속 원심방사법⁷⁾ 등이 있으며, 그 중에서도 전기방사 기술은 나노섬유 제조에 매우 효율적이며 공정이 간단하여 널리 사용되는 방법이다. 하지만 전기방사법은 용융방사법으로 사용하기에 섬유형성능이 낮고 가용성 고분자에 한정되며, 전기전도성 고분자에 제한된다는 단점을 보인다⁸⁾.

반면 비교적 최근에 연구되는 초고속 원심방사법은 모터회전에 의하여 방사디스크가 회전하면서 발생하는 원심력을 이용해

고분자 jet를 형성하여 나노 크기에서 마이크론 크기의 섬유를 제조할 수 있는 방사법으로, 간단한 공정과 빠른 방사 속도를 가지며 비전도성 고분자의 방사도 가능한 것이 특징이다⁹⁻¹¹⁾. 초고속 원심방사는 방사액의 상태에 따라 용액 원심방사와 용융 원심방사로 구분할 수 있다. 용액 원심방사는 고분자 용액을 원심방사법으로 마이크론 및 나노섬유를 제조하는 방식이고, 이때 사용된 용매는 적절한 증기압, 점도 및 표면장력을 가져야 한다¹²⁾. 원심방사 관련 선도연구 그룹인 Badrossamay 연구팀은 젤라틴, polyethylene oxide, poly(lactic acid)를 용액 원심방사법을 사용하여 섬유화하는데 성공하였으며¹³⁾, McEachin 연구팀에서는 polycaprolactone을 용액 원심방사 하여 나노섬유를 제조한 바 있다¹⁴⁾.

용융 원심방사는 열가소성 고분자를 열로 녹인 용융체를 방사하여 마이크론 및 나노섬유를 제조하는 방식으로, 방사 공정에서 독성 용매 제거과정이 불필요하고, 비전도성 고분자의 방사도 가능해 넓은 범위의 고분자에 대하여 효율적으로 방사를

할 수 있다는 장점을 가진다. 용융 원심방사의 공정 변수에는 디스크의 회전속도가 가장 큰 영향을 미치며, 그 이외에도 용융 온도, 팁과 컬렉터 사이의 거리, 점도 등이 나노섬유 형성에 영향을 미친다. Zander 연구팀은 다양한 회전속도와 온도 조건에서 용융 원심방사법으로 polycaprolactone 섬유를 제조하였으며¹⁵⁾, Sarkar 연구팀은 용융 원심방사법으로 polypropylene 섬유를 제조한 바 있다¹⁶⁾.

폴리에틸렌(Polyethylene, PE)은 대표적인 열가소성 고분자로서, 내약품성, 인성, 전기전도성, 낮은 마찰계수 및 우수한 내마모성을 가진다^{17,18)}. 가장 흔한 고분자 재료인 PE는 건식 공정 또는 습식 공정을 통해 미세 다공성의 제조가 용이하다고 알려져 있다^{19,20)}.

본 연구에서는 초고속 용융 원심방사(high speed centrifugal melt spinning)를 이용하여 PE 섬유의 나노화를 위한 준비단계의 연구로서 마이크로 크기의 섬유를 제조하는 연구를 진행하였다. 특히 PE 섬유를 제조하는 최적조건을 찾고, 열풍 변수를 추가함으로써, 초고속 용융원심방사에 의해 제조된 섬유의 물리적 강도 증진에 요점을 두고 있다.

2. 실험

2.1 재료

본 연구에서 사용된 PE(Sigma-Aldrich Inc., USA)는 펠렛 형태이며, 사용 전까지 진공상태에서 건조, 보관하였다. PE는 용융지수(melt index)가 25 g/10min, 용융온도(T_m)가 116 °C 이고, 밀도(ρ)가 0.925 g/mL인 것을 사용하였다.

Table 1. Specification of slide-AC

Contents	Subsection
Rated voltage	220 V
Rated capacity	3 kVA
Rated current	12 A
Rated frequency	60 Hz

2.2 원심방사

원심방사 장치는 (주)엔오엔그리드에서 제작한 장치를 사용하였고, 슬라이드스(Slide-AC, SD-3000, Daesung Electronics Co. Ltd., Korea)를 장착하여 모터의 회전속도를 조절하여 방사디스크의 회전속도를 조절하였다. 슬라이드스 용량에 대한 상세 내용은 Table 1에 명시하였다. 방사디스크의 크기는 15 cm의 직경을 가지고, 방사디스크의 팁의 높이는 10 cm이다. 방사디스크는 방사디스크의 말단 부분으로부터 15 cm 떨어진 곳에 금속 재질의 컬렉터를 설치하였다.

원심방사는 용융온도를 130 °C로 고정하여 초고속 용융원심방사를 진행하였고, 회전속도를 6000 rpm, 8000 rpm 및 10000 rpm으로 설정하였다. 초고속 용융원심방사 공정에서 열풍의 영향을 확인하기위해 방사 중에 60 °C, 80 °C 및 100 °C의 열풍을 불어주었으며, pneumatic hot air gun(Hermann Zerver GmbH & Co., KG, Germany)을 사용하여 열풍을 불어주었다.

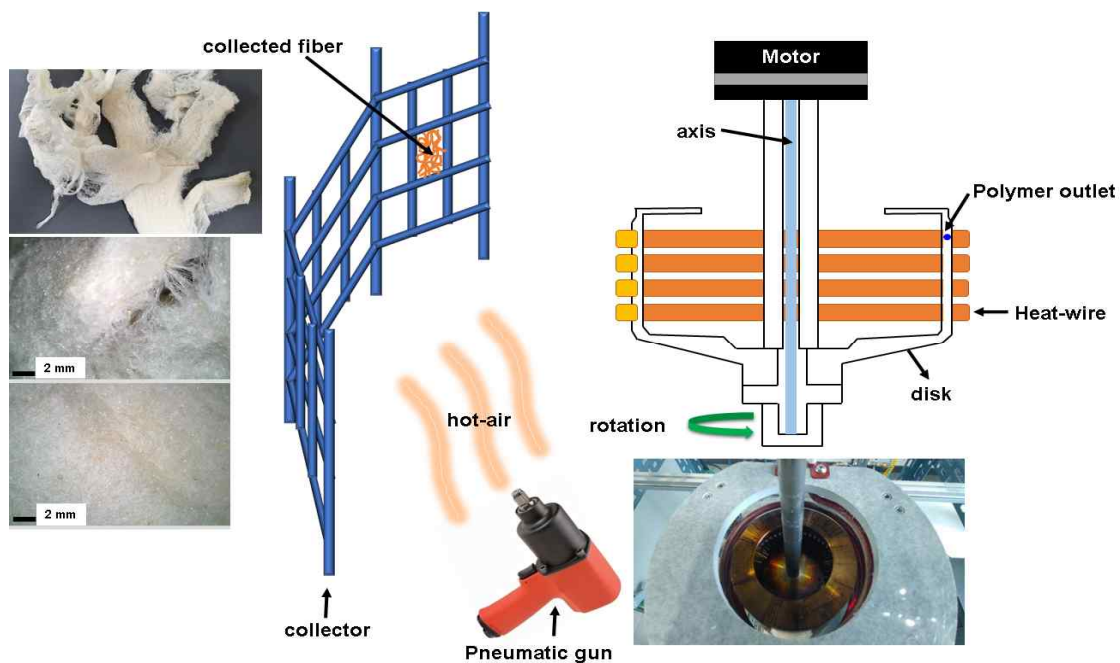


Figure 1. Schematic diagram of centrifugal melt spinning with hot-air.

2.3 섬유의 형태학적 특성 평가

초고속 용융 원심방사에 의해 제조된 섬유의 형성원리 및 열풍에 의한 섬유의 형태 변화를 관찰하기 위해 주사전자현미경(Field emission scanning electron microscope, FE-SEM, Hitachi, S-4800, Japan)을 이용하여 분석하였다. 섬유의 형태를 관찰하기 위하여, 5×5 mm의 크기로 잘라 백금으로 코팅하여 주사전자현미경을 이용하여 표면을 관찰하였다. 섬유의 평균직경 및 분포는 FE-SEM으로 촬영된 섬유를 포토샵 프로그램을 이용하여 무작위로 채택하여 평균값으로 계산하였다.

2.4 초고속 용융원심방사 섬유의 역학적 특성

열풍의 온도 및 세기에 따른 기계적 물성 변화를 측정하기 위해 만능시험기(Universal testing machine, UTM, QMESYS, QM100TM, Korea)를 이용하여 인장강도를 측정하였다. 인장강도는 ASTM D 3822를 인용하여 인장강도 시험방법에 따라 측정하였다. 시험분석을 위하여 초고속 용융 원심방사에 의해 제조된 섬유를 상온에서 24시간 안정화 및 건조시킨 후 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 열융착용 필름의 DSC 열적 특성 분석

Figure 1은 초고속 용융 원심방사에 의한 섬유 제조 시 열풍의 영향을 확인하기 위한 실험의 모식도를 나타낸 것이다. 열풍을 불어주기에 앞서, 섬유형성에 최적화된 조건을 확인하기 위해 방사디스크의 회전속도 조건을 달리하여 방사를 진행하였다. 고분자를 용융시키기 위해 적합하도록 방사디스크에 열선을 연결하여 방사장치를 설치하였다. 열선의 온도는 130 °C로 설정하였고, 섬유형성 최적조건을 확립한 후 pneumatic gun을 이용하여 다양한 압력(2 kPa, 4 kPa, 6 kPa 및 8 kPa)으로 열풍을 불어주어 방사를 진행하였다.

디스크의 회전속도에 따른 섬유 직경 및 직경의 분포를 Figure 2에 나타내었고, 6000 rpm으로 방사한 경우 섬유의 평균직경이 약 31.8 μm에서 형성된 것을 확인할 수 있었다. 8000 rpm으로 방사한 경우 평균직경이 약 28.7 μm으로 소폭 감소하였고, 10000 rpm으로 방사한 경우 평균직경이 약 24.8 μm으로 나타나 디스크 회전속도가 증가함에 따른 섬유의 직경 감소가 확인되었다. 또한 방사디스크의 회전속도가 6000 rpm일때 섬유의 평균직경이 31.8 μm로 나타났고, 이때 28%의 분포도를 보였다. 10000 rpm일때 섬유 평균직경이 24.8 μm로 나타났고, 38%의 분포도를 보였다. 회전속도가 증가함에 따라 섬유직경의 분포가 좁은 범위에서 나타났고, 이는 섬유의 평균 직경이 균일해지는 것을 의미한다.

디스크 회전속도를 6000 rpm으로 고정한 후 방사를 진행하였을 때 제조된 섬유의 형태를 Figure 3의 FE-SEM 사진을 통해 확인할 수 있었고, 또한 초고속 용융 원심방사에 의한 섬유형성 메커니즘을 확인할 수 있었다. 방사구로부터 토출된 용융액이 원심력에 의하여 수백 마이크론 직경의 섬유가 형성된

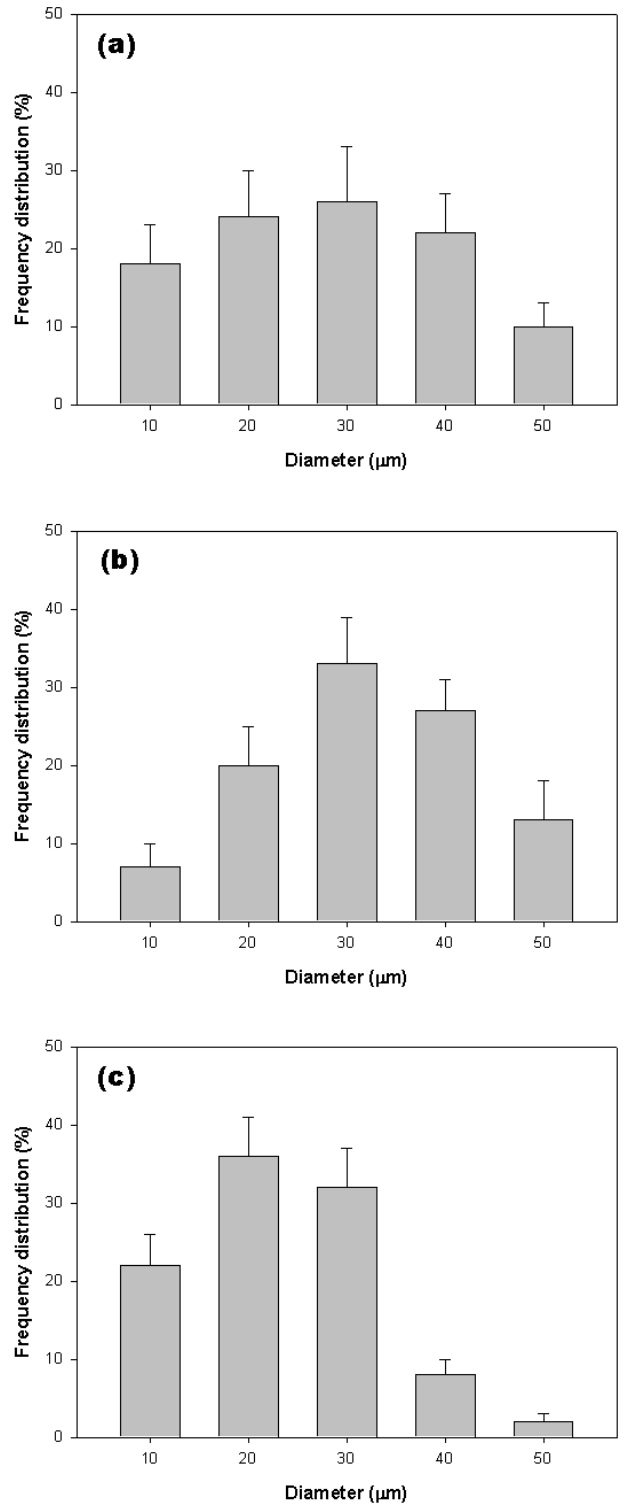


Figure 2. Diameter of fibers according to disk rotational velocity; (a) 6000 rpm, (b) 8000 rpm, and (c) 10000 rpm.

다. 특히 초고속 원심방사법에 의하여 제조된 섬유는 Figure 3(a)와 같이 일렬로 배향되는 형태로부터 섬유가 제조된다. 방사디스크의 회전속도가 증가함에 따라 고분자 jet에 작용하는

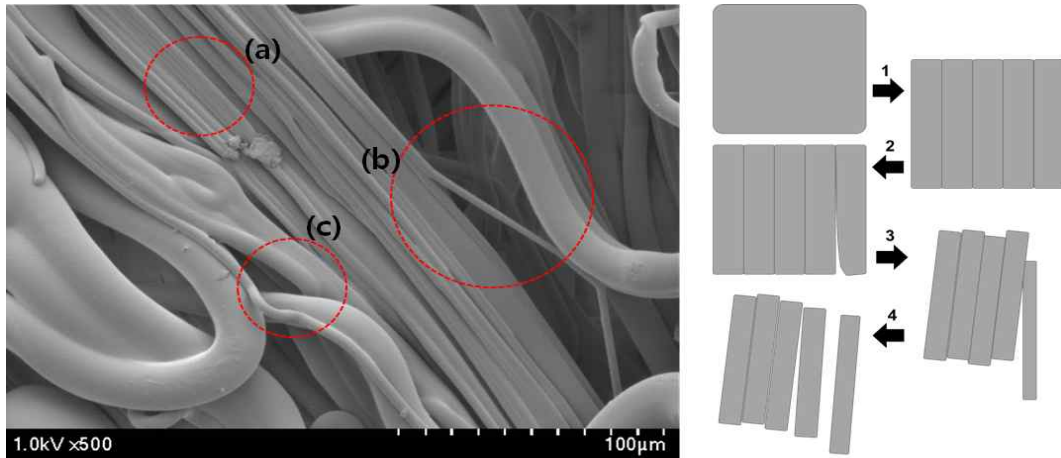


Figure 3. Schematic diagram of fibrous formation stage by centrifugal melt spinning; (a) non-separation, (b) partial separation, and (c) separation.

원심력이 증가하게 되면서 고화와 동시에 수백 마이크로 직경의 용융체가 분리되기 시작하고(Figure 3(b)), 분리된 섬유는 수~수십 마이크로 직경의 섬유형태로 분리되어(Figure 3(c)), 최종적으로 비표면적이 향상된 부직포를 형성하게 된다. 원심력이 증가함에 따라 빠른 속도로 섬유형성이 진행되지만, 너무 높은 회전속도에서는 섬유에 작용하는 원심력이 너무 크기 때문에 섬유가 끊어지는 현상이 발생하였다.

3.2 열풍의 영향

초고속 용융 원심방사의 용융액이 토출되는 방사 단계에서 열풍을 불어주면 섬유간의 고착을 막아주어 균일한 섬유를 얻을 수 있다고 보고된 바 있다²⁰⁾.

본 연구에서는 초고속 용융 원심방사에서 열풍의 영향을 확

인하기 위해 회전속도 및 가하는 열풍의 온도를 각각 10000 rpm, 80 °C로 고정하고 초고속 용융 원심방사를 진행하였으며, 열풍을 불어주어 방사한 섬유의 형태를 확인하기 위해 FE-SEM 사진 및 채집된 섬유 사진을 Figure 4에 나타내었다. 열풍을 불어주어 초고속 용융 원심방사를 진행한 경우, 동일한 회전속도로 상온에서 방사를 진행한 경우에 비하여 섬유 형성 단계가 더 많이 진행된 것을 확인할 수 있다. 이는 열풍이 방사된 용융체 간 고착을 방지하고 고화 속도를 지연시켜 고분자 jet가 이동하는 단계에서 전단응력에 의한 연신이 더 많이 진행된 결과로 보인다.

3.3 열풍 온도에 따른 섬유의 형태 및 물성

초고속 용융 원심방사를 이용하여 PE 섬유 제조할 때, 최적

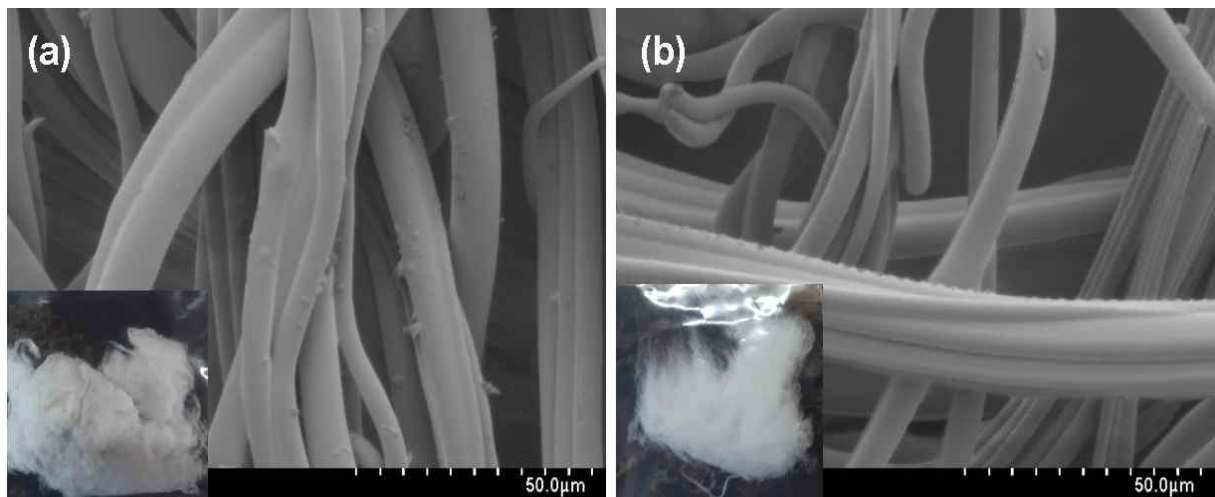


Figure 4. FE-SEM images of centrifugal spun PE nonwoven web; (a) non-treated, (b) treated by 80 °C heated air.

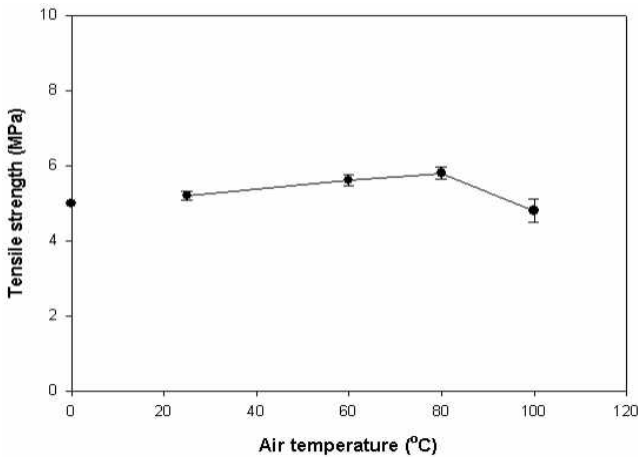


Figure 5. Tensile strength of centrifugal melt spun PE fiber mats fabricated at various air temperatures(25-100 °C).

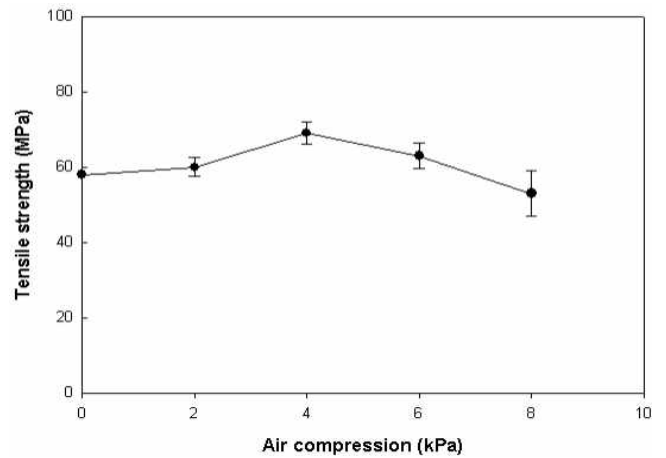


Figure 6. Tensile strength of centrifugal melt spun PE fiber mats fabricated at various air pressure(2-8 kPa).

열풍온도를 확인하기 위해 열풍 온도 조건을 달리 조절하여 실험을 진행하였다. 디스크의 회전속도를 10000 rpm으로 고정하고, 불어주는 열풍 온도 조건을 각각 상온, 60 °C, 80 °C 및 100 °C로 설정하여 초고속 용융 원심방사를 진행하였다.

Figure 5는 열풍의 온도에 따른 섬유의 물성 변화를 알아보기 위해 인장강도 시험을 실시한 것으로, 측정 속도는 250 mm/min으로 고정하였다. 80 °C이하의 열풍에서는 온도가 증가함에 따라 인장강도가 향상되는 결과를 나타내었으며, 그 이상의 온도에서는 인장강도가 급격하게 저하되는 경향을 확인할 수 있었다. 이 결과는 초고속 용융 원심방사법에 의하여 섬유를 제조할 때, 방사구부터 컬렉터까지 고분자 jet가 이동되는 중 연신 후 고화되는 단계를 고온의 열풍(100 °C)이 고화되는 속도를 지연시킨 결과로 보인다.

3.4 열풍의 압력에 따른 섬유의 물성

초고속 용융 원심방사에서 불어주는 열풍의 압력에 따른 영향을 확인하기 위해 디스크 회전속도와 열풍의 온도를 10000 rpm, 80 °C로 고정하고, 열풍의 압력을 달리하여 방사하였다.

80 °C의 온도에서 방사를 진행하였을 경우, 물성이 우수한 섬유를 얻을 수 있었다. 80 °C 열풍은 각각 2 kPa, 4 kPa, 6 kPa 및 8 kPa로 불어주며 초고속 용융 원심방사를 실시했으며, 물성 변화를 확인하기 위해 인장강도를 측정 후 Figure 6에 나타냈다.

열풍의 압력이 증가할수록 인장강도가 증가하여 4 kPa의 압력에서 가장 강한 물성을 나타냈으며, 이후 점차 감소하다가 8 kPa에서는 상온에서 방사한 결과보다 더 낮은 물성을 보이는 것을 확인할 수 있었다. 이는 적당한 압력(4 kPa)의 열풍에서는 고분자 jet의 용착을 방지하고 더 높은 전단 응력을 가하여 기존 대비 연신된 섬유가 형성되지만, 강한 압력(8 kPa)의 열풍을 가하게 되면 고분자 jet가 이동할 때 섬유로 형성되는 것을 방해하여 물성이 저하된 것으로 보인다.

4. 결 론

본 연구에서는 초고속 용융 원심방사법을 이용한 PE 마이크론 섬유 제조 시 최적 조건을 확인하였다. 방사디스크의 회전속도, 열풍의 유무, 열풍 온도 및 열풍의 압력에 따른 초고속 용융 원심방사를 진행하였으며, 실험결과로 다음과 같은 결론을 얻게 되었다.

1. 초고속 용융 원심방사 공정에서 PE 마이크론 섬유 제조 시 최적의 디스크 회전속도를 확인하기 위하여, 회전속도를 달리하였을 때 방사된 섬유의 형태를 비교하였다. 디스크의 회전속도가 증가함에 따라 더 가늘고 균일한 섬유가 형성되는 것을 확인할 수 있었으며, 방사디스크의 최적 회전속도는 10000 rpm임을 확인할 수 있었다.
2. 직경이 가늘고 균일한 PE 마이크론 섬유 제조 시 초고속 용융 원심방사의 최적 조건 중 열풍 조건을 확인하기 위하여, 열풍 온도에 따른 섬유의 형태 및 물성을 비교하였다. 열풍을 불어주었을 때 더 가늘고 균일한 섬유가 형성되는 것은 FE-SEM 사진을 통해 확인하였고, 80 °C의 열풍을 불어주었을 때 기계적 강도가 가장 우수한 것을 확인하였다.
3. 초고속 용융 원심방사에서 불어주는 열풍의 압력에 따른 섬유의 물성을 비교하였다. 열풍의 세기가 증가함에 따라 인장강도가 증가하는 경향을 보이고, 특히 4 kPa에서 가장 높은 기계적 강도가 나타남을 확인하였고, 그 이상의 압력에서는 기계적 강도가 오히려 감소하는 것을 확인하였다.

감사의 글

이 논문은 2018년도 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No.2016R1A2B4010329).

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. Z. M. Huang, Y. Zhang, S. A. Ramakrishna, and C. T. Lim, Electrospinning and Mechanical Characterization of Gelatin Nanofibers, *Polymer*, **45**(15), 5361(2004).
3. L. Feng, S. Li, H. Li, J. Zhai, Y. Song, L. Jiang, and D. Zhu, Super-hydrophobic Surface of Aligned Polyacrylonitrile Nanofibers, *Angewandte Chemie International Edition*, **41**(7), 1221(2002).
4. P. X. Ma and Z. Ruiyun, Synthetic Nano-scale Fibrous Extracellular Matrix, *Journal of Biomedical Materials Research*, **46**(1), 60(1999).
5. G. Liu, J. Ding, L. Qiao, A. Guo, B. P. Dymov, J. T. Gleeson, T. Hashimoto, and K. Saijo, Polystyrene-block-poly (2-cinnamoyl ethyl methacrylate) Nanofibers-Preparation, Characterization and Liquid Crystalline Properties, *Chemistry-A European Journal*, **5**(9), 2740(1999).
6. D. H. Reneker and I. Chun, Nanometre Diameter Fibres of Polymer, Produced by Electrospinning, *Nanotechnology*, **7**(3), 216(1996).
7. M. A. Hammami, M. Krifa, and O. Hazallah, Centrifugal Force Spinning of PA6 Nanofibers-Processability and Morphology of Solution-spun Fibers, *Journal of the Textile Institute*, **105**(6), 637(2014).
8. Z. McEachin and K. Lozano, Production and Characterization of Polycaprolactone Nanofibers via Forcespinning™ Technology, *Journal of Applied Polymer Science*, **126**(2), 473(2012).
9. R. T. Weitz, L. Harnau, S. Rauschenbach, M. Burghard, and K. Kern, Polymer Nanofibers via Nozzle-Free Centrifugal Spinning, *Nanoletters*, **8**(4), 1187(2008).
10. S. B. Yang, S. Yeasmin, D. Yulin, and J. H. Yeum, Variation in Nanofiber-collection Location Depending on Process Variables for Centrifugal Spinning System, *Nanoscience and Nanotechnology Letters*, **10**, 1046(2018).
11. S. B. Yang and J. H. Yeum, Morphological Comparison of Aligned Poly(vinyl alcohol) Nanofibers Fabricated by Modified Electrospinning and Centrifugal Jet Spinning Techniques, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **17**, 9056(2017).
12. L. Wang, J. Shi, L. Liu, E. Secret, and Y. Chen, Fabrication of Polymer Fiber Scaffolds by Centrifugal Spinning for Cell Culture Studies, *Microelectronic Engineering*, **88**(8), 1718(2011).
13. M. R. Badrossamay, H. A. Mcilwee, J. A. Goss, and K. K. Parker, Nanofiber Assembly by Rotary Jet-spinning, *Nanoletters*, **10**(6), 2257(2010).
14. Z. McEachin and L. Karen, Production and Characterization of Polycaprolactone Nanofibers via Forcespinning™ Technology, *Journal of Applied Polymer Science*, **126**(2), 473(2012).
15. N. E. Zander, Formation of Melt and Solution Spun Polycaprolactone Fibers by Centrifugal Spinning, *Journal of Applied Polymer Science*, **132**(2), 41269(2015).
16. K. Sarkar, C. Gomez, S. Zambrano, M. Ramirez, E. D. Hoyos, H. Vasquez, and K. Lozano, Electrospinning to Forcespinning™, *Materials Today*, **13**(11), 12(2010).
17. S. Shen, A. Henry, J. Tong, R. Zheng, and G. Chen, Polyethylene Nanofibres with Very High Thermal Conductivities, *Nature Nanotechnology*, **5**(4), 251(2010).
18. N. J. A. Gerrits and J. L. Piet, Porous Biaxially Drawn Ultra-high Molecular Weight Polyethylene Films, *Polymer*, **32**(10), 1770(1991).
19. D. W. Ihm, J. G. Noh, and J. Y. Jim, Effect of Polymer Blending and Drawing Conditions on Properties of Polyethylene Separator Prepared for Li-ion Secondary Battery, *Journal of Power Sources*, **109**(2), 388(2002).
20. L. Meszaros, Y. Kara, T. Fekete, and K. Molnar, Development of Self-reinforced Low-density Polyethylene Using γ -irradiation Cross-linked Polyethylene Fibres, *Radiation Physics and Chemistry*, **170**, 108655(2020).

Authors

- 양성백** 경북대학교 바이오섬유소재학과 박사후 연구원
이정언 경북대학교 바이오섬유소재학과 석사과정 학생
지병철 경북대학교 섬유시스템공학과 교수
주남식 (주)엔오엔그리드 회장
엄정현 경북대학교 바이오섬유소재학과 교수