

전기방사한 폴리아미산 나노섬유 매트와 등온 열이미드화에 의한 나노섬유상 폴리이미드 부직포의 제조

김병남 · 이승욱 · 고영광 · 정경혜* · 권오형†

금오공과대학교 고분자공학과, *대구가톨릭대학교 신소재화학공학과
(2016년 7월 3일 접수, 2016년 8월 25일 수정, 2016년 9월 5일 채택)

Fabrication of Nanofibrous Polyimide Non-wovens by Isothermal Heat Treatment from Electrospun Poly(amic acid) Nanofiber Mats

Byung Nam Kim, Seung Wook Lee, Young-Gwang Ko, Kyung Hye Jung*, and Oh Hyeong Kwon†

Department of Polymer Science and Engineering, Kumoh National Institute of Technology, Gumi 39177, Korea

*Department of Advanced Materials and Chemical Engineering, Catholic University of Daegu, Gyeongsan 38430, Korea

(Received July 3, 2016; Revised August 25, 2016; Accepted September 5, 2016)

초록: 전기방사공정에서 고분자용액의 구성은 나노섬유의 방사성 및 직경을 제어하는 중요한 요소이다. 전압, 방사 거리, 토출속도 및 폴리아미산(PAA)-디메틸아세트아미드(DMAc)/아세톤 용액농도의 변화에 따른 섬유형태를 고려하여 고효율 필터미디어소재로서 최적의 방사조건을 확립하였으며 제조된 나노섬유의 평균직경은 약 440 nm임을 확인하였다. PAA 나노섬유 매트는 200 °C의 오븐에서 각각 10, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240분 동안 등온 열처리하여 이미드화시켰으며, 열이미드화 정도 및 열중량 특성은 ATR-FTIR과 TGA 측정을 통하여 확인하였다. ATR-FTIR을 이용하여 분석해 본 결과, 최소 30분 이상 열처리하였을 때 이미드화가 진행되었으며 그 이상 열처리 시간이 증가하더라도 열이미드화의 현저한 변화는 없었다. 열처리한 폴리이미드 부직포를 200 °C 오븐에서 4주간 정치하였으나 중량감소는 보이지 않았다. 폴리아미산 나노섬유의 최적화된 전기방사 및 등온열처리 이미드화 조건은 효율적인 내열성 폴리이미드 나노섬유 필터미디어 제조에 유용할 것으로 기대된다.

Abstract: Composition of polymer solutions on electrospinning process is an important factor to control spinnability and diameter of nanofibers. The optimum electrospinning conditions on fiber morphology as a high-efficiency filter media were established by adjusting applied voltage, distance, feed rate and concentration of poly(amic acid) (PAA)-dimethylacetamide (DMAc)/acetone solutions. The average diameter of PAA nanofiber was 440 nm. Isothermal heat treatment of the PAA nanofiber mats was carried out using an electric oven (at 200 °C) for 10, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210, and 240 min, respectively. Imidization degree and the thermogravimetric property of PAA mats were confirmed by ATR-FTIR and TGA measurement. Imidization of nanofiber mats occurred after 30 min of heat treatment. There was not significant variation of ATR-FTIR intensity after heat treatment longer than 30 min. Weight loss of the polyimide mats was negligible for 4 weeks incubation at 200 °C. Optimized conditions of electrospinning and isothermal heat treatment of nanofibrous poly(amic acid) mats might useful for fabrication of efficient polyimide non-wovens as a heat-resistance filter media.

Keywords: poly(amic acid), electrospinning, nanofiber, imidization, polyimide.

서 론

폴리이미드(polyimide, PI)는 방향족 디아민과 방향족 2무수물로 합성된 고분자로 우수한 절연특성, 내후성을 나타내

며, 금속보다 월등히 가벼우면서도 강한 기계적 특성과 낮은 열팽창성을 갖는 고내열성 엔지니어링 플라스틱의 대표적 물질이다.¹⁻⁵ 이러한 폴리이미드의 열기계적 특성으로 인해, 현재 우주항공, 자동차, 접착제, 코팅제 및 전자재료 등 광범위한 산업분야에서 사용되고 있으며,^{6,7} 최근에는 질은 갈색을 띠는 기존 폴리이미드의 광학적 특성의 문제를 해결하기 위해서 투명 폴리이미드가 개발되어 플렉서블 디스플레이 분야의 적용가능성도 기대되고 있다.⁸⁻¹⁰

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ohkwon@kumoh.ac.kr

©2017 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

한편, PI를 소재로 하여 섬유를 제조하기 위해서는 일반적으로 용융된 고분자나 고분자 용액을 압출기를 사용하여 노즐을 통하는 등의 기계적인 힘에 의하여 섬유를 제조하는 방법인 용융방사, 건식방사, 습식방사와 같은 방법이 사용된다.¹¹ 특히, 폴리이미드를 고효율 필터미디어로 응용하기 위해서는 나노스케일의 극세섬유의 형태로 방사할 수 있는 공정이 필수적이다. 전기방사는 전기장에 의하여 섬유를 제조하는 방법으로, 다양한 소재를 간단한 공정을 통해 비표면적이 큰 나노섬유를 제조할 수 있는 방법이다. 전기방사는 고분자 용액에 (+)전위를 가하고 방사된 섬유를 집속하는 롤러에 (-)전위를 가하여 집전롤러와 용액이 담긴 관의 틈 사이에 전기장을 형성시켜 방사를 하는 방법으로, 전하를 띤 기류들의 반발 작용에 의해 발생하는 신장효과에 의하여 나노섬유가 형성된다. 또한 용매가 증발되면서 전하를 띤 기류의 표면 전하밀도가 증가하게 되어 겹가지 형태로 기류가 분리되면서 극세섬유로 방사된다.¹²⁻¹⁵ 전기방사는 비표면적이 높은 극세섬유를 생성할 수 있고, 고분자의 응용 범위가 매우 넓고, 설비가 저렴하고, 장치가 간단하며, 방사 공정이 복잡하지 않은 장점을 가지고 있다. 이러한 이유로, PI의 전기방사와 관련된 연구는 많이 보고되어 있으나,^{16,17} 고효율 필터미디어소재로 대량생산하기 위해서는 폴리아미산(PAA)의 점도를 감소시켜 방사성이 양호하고 균일한 직경의 극세나노섬유를 제조할 수 있는 기술이 요구된다.

제조된 PI 섬유의 가공방법으로는 크게 PAA로부터 피리딘과 같은 수화물 형성에 도움을 주는 용매를 사용해 이미드화시키는 화학적 이미드화 방법,¹² 열처리를 통해 이미드화시키는 열적 이미드화 방법이 있는데, 일반적으로 열처리를 통한 탈수 고리화반응으로 이미드를 형성시키는 방법이 광범위하게 사용되고 있다(Figure 1).^{18,19} 하지만, 열적 이미드화 반응은 기본적인 반응을 포함하는 전체적인 과정이기 때문에 간

단한 메커니즘으로 표현하는 데에는 종종 어려움이 있으며 환산율, 사슬의 운동성, 용매의 산도와 같은 환경에 의해서도 PI의 고유특성이 현저하게 변화하기 때문에 메커니즘을 명확하게 규명하기가 힘들다. 또한 PAA 용액제조 시 비점이 높은 용매를 사용하게 됨으로써, 높은 온도에서 이미드화 과정을 수행해야 하고 이미드화 후에는 성형이 어렵다는 단점이 있고, 실제 공정으로 적용하여 이미드화도를 제어하는데 어려움이 있다. 그렇기 때문에 이를 규명하여 문제점을 극복하려는 노력으로 열처리온도와 시간에 따른 이미드화에 관한 연구들이 오래 전부터 진행되어 왔다.^{18,19} 기존의 연구에 의하면 단계적 열처리를 행하면 이미드화에는 유리하지만 과도한 에너지와 처리시간이 소요되므로 대량생산공정에서는 생산비용 상승을 초래하게 된다는 단점이 있다.

그래서 본 연구에서는 전기방사공정을 이용하여 폴리아미산(PAA)-디메틸아세트아미드(DMAc) 용액을 유전율상수가 높은 아세톤으로 희석시켜 낮은 점도에서 방사성을 향상시키고 직경이 균일한 나노섬유의 제조조건을 확립하고자 하였다. 또한 제조한 PAA 나노섬유 매트는 내열성을 부여하기 위해, 200 °C의 고정된 온도에서 반응시간을 10-240분으로 달리하여 등온열이미드화 하였으며, 각 나노섬유 부직포 매트 의 이미드화 정도와 열안정성을 ATR-FTIR 및 TGA를 이용하여 조사하였다. 이러한 연구결과는 대량생산 공정에서의 PAA 나노섬유와 PI 나노섬유 부직포 필터미디어 제조공정의 기술적 향상에 기여할 수 있을 것으로 사료된다.

실 험

방사용액의 제조. 폴리아미산-디메틸아세트아미드(PAA-DMAc)(농도: 18 wt%, 점도: 87000 cP) 용액은 (주)상아프론테크(Korea)로부터 취득하였다. 점도가 높은 원액을 유전율상수와 상용성이 높은 아세톤으로 희석시켜 5~18 wt%의 농도를 갖는 PAA-DMAc/acetone 혼합용액을 제조하였으며, 상온에서 24시간 동안 교반 후 전기방사에 적용하였다. 희석된 용액의 점도는 브룩필드점도계(LV3, DV-II+Viscometer, Brookfield, USA)를 이용하여 측정하였다.

전기방사 장치와 방사조건. 본 연구에서 사용한 전기방사 장치는 0~40 kV의 전압공급이 가능한 직류 고전압 발생장치(DC High voltage generator, 40 kV/3 mA, NanoNC Co., Ltd., Korea), 원통형태의 회전이 가능한 집전판(NNC-DC90, drum type, NanoNC Co., Ltd., Korea), 고분자용액을 일정한 유량(volume)과 토출속도(feed rate)로 제어하는 주사기 펌프(syringe pump, KDS220, KD Scientific Inc.)와 주사기(norm-ject, luer lock type, 12 mL, Air-Tite Products Co., Inc., USA), 금속 주사기 바늘(21G, Hamilton Company, USA)로 구성하였다.

최적의 방사조건을 확립하기 위해서 PAA-DMAc/acetone

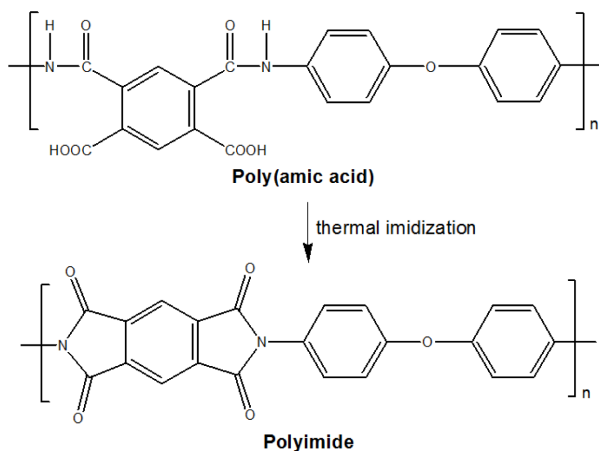


Figure 1. Thermal imidization of poly(amic acid) by ring closure and dehydration.

용액의 농도(5-18 wt%)에 따른 3가지 변수를 변화시키면서 전기방사하였다. 전압은 15, 20 kV, 토출속도는 0.5, 1.0, 1.5 mL/h, 방사거리는 10, 15 cm로 변화를 주면서 최적방사조건을 확립하였다. 각 변수를 변화시키면서 집전판에는 호일을 사용하여 포집된 섬유를 쉽게 분리해 내도록 하였다. 전기방사는 목재 챔버 안에서 수행하였으며 수시로 방사 상태를 확인하였다. 방사가 완료되면 나노섬유 매트를 24시간 이상 진공건조하여 잔류용매를 제거하였다.^{16,17}

PAA 나노섬유의 형태분석. 전기방사법으로 제조된 나노섬유는 주사전자현미경(SEM, JSM-6380, JEOL, Japan)으로 섬유형태를 분석하여 최적의 방사조건을 설정하였다. 모든 샘플은 공기 중의 수분이나 여러 요인의 영향을 방지하기 위해 밀봉하여 운반하였고, 주사전자현미경으로 시료표면을 관찰하기 위해 sputter coater(cressington scientific instruments Inc., UK)를 이용하여 백금코팅 처리하였으며 가속전압은 11 kV로 고정하였다.

섬유의 직경 및 직경분포를 조사하기 위하여 영상분석기(IMT I-solution, Image & Microscope Technology Inc., Korea)를 이용하였다. 먼저 SEM을 통해 얻어진 나노섬유의 이미지는 영상분석 프로그램으로 scale bar를 보정하여 평균 직경을 분석하였다. 샘플은 영상분석기로 각각 100개의 다른 섬유직경을 측정하여 평균직경을 계산하였고, 전체적으로 섬유직경이 가늘고 균일한 나노섬유를 최적 조건으로 선정하여 차후 실험에 적용하였다.

PAA 나노섬유 매트와 등온 열이미드화. 일반적으로 PAA는 고온 열처리를 통해 분자구조체 내부에서 쉽게 탈수 고리화반응으로 최종생성물인 PI를 형성시킬 수 있다(Figure 1).^{20,21} PAA의 이미드화 방법 중에서는 열처리 온도를 단계적으로 상승시켜 최적의 이미드화 조건을 확립하는 연구가 많이 보고되어 있다. 그러나 본 연구에서는 PAA 나노섬유의 열처리 온도는 200 °C로 고정하고 처리시간(10, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210 및 240분)을 달리하여 열이미드화 거동을 확인하고자 하였다. 200 °C까지 오븐(SH-HVD030 50 Hz, Sam Heung, Korea)의 온도를 상승시킨 후, 바닥에 aluminium plate를 놓아두고 온도가 안정화되면, plate 위에 샘플을 배치하고 열처리를 진행하였다. 설정한 시간이 경과되면 샘플을 오븐에서 회수하여 밀봉하였으며 열처리 시간에 따른 상대적 변색정도를 분석하기 위하여 디지털 사진을 촬영하였다.

ATR-FTIR을 통한 이미드화 분석. 이미드화 정도를 확인하기 위해 attenuated total reflection-fourier transform infrared spectroscopy(ATR-FTIR, Vertex 80v, Bruker, USA)를 사용하여 각 시료의 특성피크를 분석하였다. FTIR 분광분석법은 물질에 적외선 영역의 빛을 조사하여 분자의 진동이나 화학적 분자 결합 구조를 확인하는데 결정적인 정보를 제공한다. ATR 부속품의 crystal은 Ge를 이용하였고, 측정범위는 4000~600 cm⁻¹까지로 하였으며, 진공에서 측정하여 외부환경

요인의 영향을 배제하고자 하였다. 각 시료의 이미드그룹의 C-N 피크(1370 cm⁻¹)와 PAA 및 PI 모두 포함하는 C-O-C 피크(1012 cm⁻¹)의 intensity 값을 비교하여 이미드화도를 정량 분석하였다.^{22,23}

TGA를 통한 내열특성 분석. 등온 열처리된 각 시료의 열중량감소를 측정하기 위해서 thermogravimetric analyzer(TGA, Auto-TGA Q500, TA Instruments, USA)를 이용하였다. TGA는 특정가스분위기 상태에서 시료에 온도를 순차적으로 가하여 시료의 중량변화를 측정하는 기기로 온도-중량 변화량의 곡선으로부터 물질의 열적 특성을 분석하는 기기이다. TGA를 이용하여 열처리 시간에 따른 열적 안정성을 알아보기 위해 질소분위기 하에 0~900 °C까지 분당 10 °C씩 승온속도로 열처리를 진행하지 않은 샘플과 시간별로 열처리한 샘플을 이용하여 측정하였다.

PI 나노섬유 부직포의 단기적 열안정성과 달리, 고온상에서 장시간 사용될 샘플일 경우의 안정성 유지여부를 확인하기 위해 200 °C에서 30분간 열처리한 직경 21 mm의 샘플 10개를 제조하여 200 °C의 오븐에서 4주일간 정치한 후 시간에 따른 중량을 측정하였다.

결과 및 토론

PAA 나노섬유의 형태분석. 18 wt%의 PAA-DMAc 용액을 공용매인 아세톤으로 희석시켜 5~18 wt%까지 용액을 제조한 뒤 각 용액별로 전압, 방사거리, 토출속도를 변화시키면서 전기방사를 진행하였다. 전압이 20 kV일 때 5~18 wt%까지 원활하게 전기방사가 이루어졌으나 전압이 15 kV 이하이고, 농도가 높아질수록 나노섬유의 방사성이 저하되었다. 방사거리가 10 cm 이하로 짧아질수록 섬유의 직경이 굵어지고 직경의 균일함이 떨어지는 점으로부터 방사거리는 15 cm로 고정하였다. 용액의 토출속도는 각각 0.5, 1.0, 1.5 mL/h에서 방사하였으나 섬유의 직경분포가 0.5 mL/h에서 가장 균일하였다. 이러한 결과로부터 전압 20 kV, 방사거리 15 cm, 토출속도 0.5 mL/h의 조건에서 각각 5~18 wt%의 PAA 용액을 전기방사하였다. Figure 2의 SEM 사진에서와 같이, 각각의 농도에서 나노섬유가 비교적 균일하게 얻어진 것을 확인하였으나, 5 wt% PAA 용액의 경우 점도가 너무 낮아서 간헐적으로 비드가 나노섬유에 형성되었다. 15 혹은 18 wt% 용액의 경우 1000 nm 이상의 직경을 가진 섬유가 간헐적으로 형성되었다. 반면, 10 wt% 용액은 비드가 발생하지 않았고, 섬유직경을 분석한 결과 Figure 3에서 나타난 바와 같이 평균직경이 438±114 nm이고, 표준편차 범위가 좁은 상대적으로 균일한 나노섬유가 형성되었다. 이와 같은 결과로부터, 10 wt%를 최적의 방사용액 농도로 결정하고 이후의 실험을 진행하였다. 전기방사에 사용되는 고분자용액은 점도가 너무 높을 경우 표면장력이 높아지고 유체의 흐름성이 현저히 낮아져 방사가

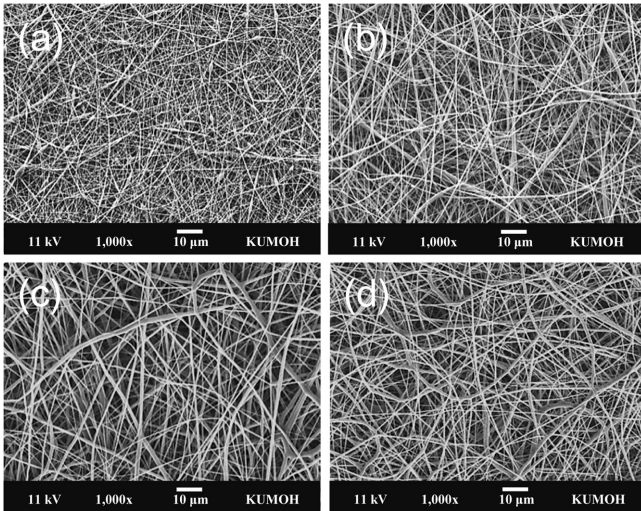


Figure 2. SEM images of electrospun poly(amic acid) (PAA) nanofibers using 5 (a); 10 (b); 15 (c); 18 wt% (d) solutions (electrospinning condition; 20 kV, 15 cm, 0.5 mL/h). Scale bars are 10 μ m.

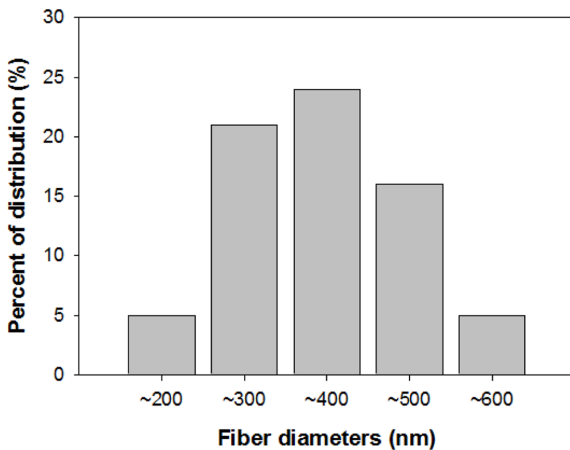


Figure 3. Fiber diameter distribution of PAA nanofibers (10 wt%).

어렵고, 너무 낮을 경우 고분자 사슬의 얽힘에 의한 섬유형성이 어려워 나노섬유 부직포를 제조하기 어려운 특성이 있다. 본 연구에서는 대량방사공정에서의 생산성을 고려하여 낮은 점도를 가지면서 직경이 균일한 극세섬유의 형성이 가능한 농도를 최적방사용액으로 설정하고자 하였다. 아세톤을 공

용매로 희석하여 점도를 10 wt%로 낮추었을 때 방사용액의 점도는 약 1854 cP였다. 18 wt%의 PAA/DMAc 용액의 점도가 87000 cP였음을 고려하면 상대적으로 아주 낮은 점도에서 재현성 높게 섬유형성이 가능하였으며 이는 대량생산공정에 있어서 생산성과 비용절감에 유익할 것으로 예상된다.

PAA 나노섬유 매트와 등온 열이미드화. PAA의 이미드화는 주로 화학적 처리와 열적 처리를 통해서 이루어진다. 먼저 화학적 처리를 통한 방법은 피리딘과 같은 수화물 형성에 도움을 주는 용매를 사용해 이미드화시키는 방법이 있다.²⁴ 한편, 열처리를 통한 방법은 유기용매를 사용하지 않고 간단히 열처리에 의해서만 이미드화가 가능하므로 널리 이용되고 있는 방법이다.

열처리를 통한 이미드화에는 열처리 온도를 단계적으로 상승시켜 최적의 이미드화 조건을 확립하는 연구가 많이 보고되었으나, 이처럼 단계적으로 열처리를 행하면 이미드화에는 유리하나 많은 에너지와 시간이 소모되어 상업적인 대량생산을 위해서는 생산비용상승으로 이어지게 된다. 예비실험으로, 100 °C에서 PAA 나노섬유를 등온열처리하였으나 처리시간에 비하여 이미드화도가 현저히 낮았고, 300 °C에서 등온열처리 시 200 °C에서의 이미드화도와 유사하였다. 따라서 본 연구에서는 200 °C에서 등온열처리 시간을 달리하여 충분히 이미드화가 일어나는데 필요한 최소한의 열처리시간을 확인하고자 하였다.

본 연구에서는 열처리 온도를 200 °C로 고정하고 10, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 그리고 240분 동안 오븐에서 PAA 나노섬유 매트를 열처리하여 이미드화 정도를 분석하였다. 열처리를 통해 초기의 이미드화가 진행이 될수록 폴리아믹산 나노섬유 부직포는 옅은 황색에서 옅은 갈색으로 색상이 짙어졌으나 열처리 시간 30분 이상의 샘플은 색상이 일정함을 육안으로 확인할 수 있었다(Figure 4).

ATR-FTIR을 통한 이미드화 확인. 200 °C에서의 등온열처리 시간에 따른 PAA의 이미드화 정도를 알아보기 위해 ATR-FTIR을 측정하였다(Figure 5). 먼저 Figure 5(a)는 열처리시간에 따른 전체 샘플의 스펙트럼을 나타내었다. PAA의 특성피크를 Figure 5(b)에 나타내었으며, 3400~2800 cm^{-1} 파장대에서 카복실산 -OH 피크에 기인하는 흡광도를 관찰할 수가 있었다. PAA의 카복실산 -OH 부분은 이미드화 과정에서 아미드 그룹의 수소와 결합하여 탈수 고리화 반응으로 이미드화

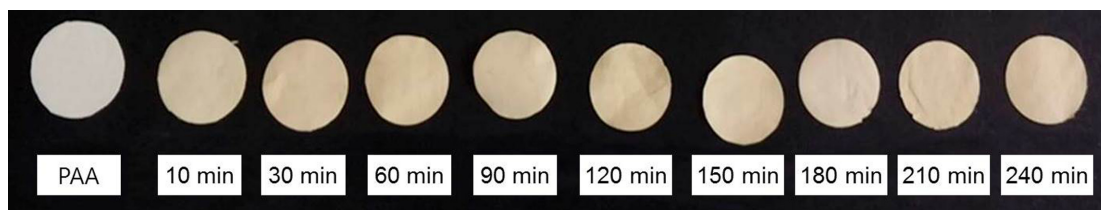


Figure 4. Color change of PAA and PI nanofiber mats as a function of heat treatment time at 200 °C.

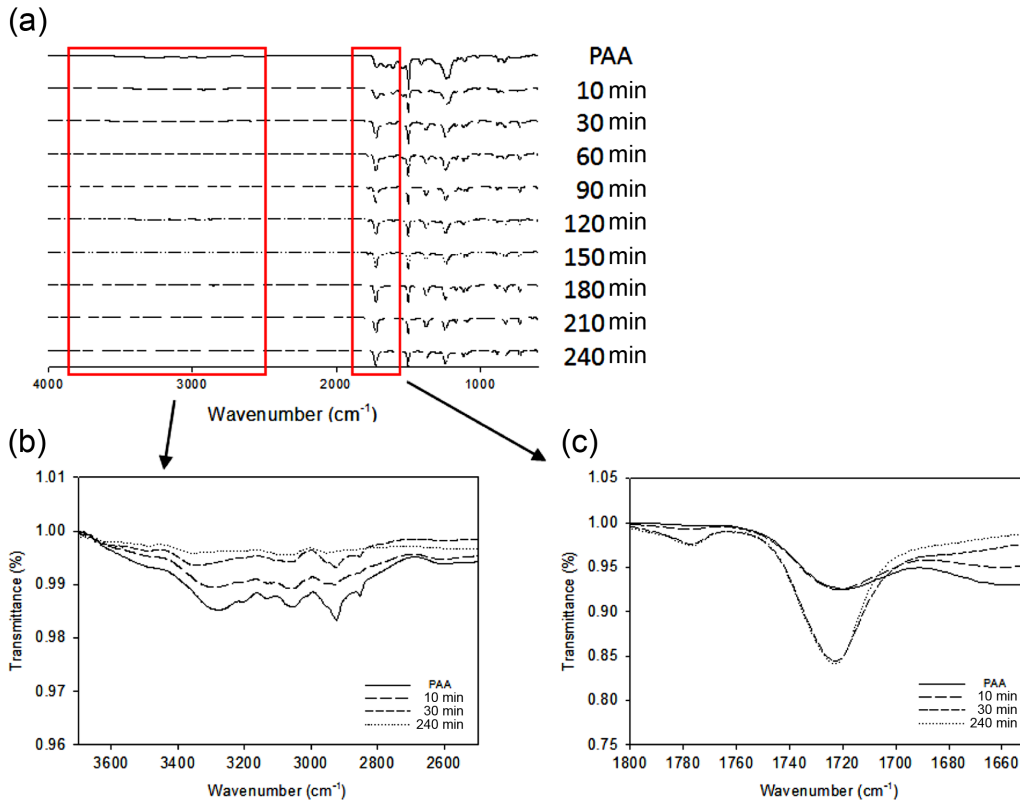


Figure 5. ATR-FTIR spectra of PAA and PI nanofiber mats as a function of heat treatment time (a); their magnified -OH (b); C=O peak intensity (c).

가 진행이 되며, -OH기의 감소율로 이미드화 정도를 파악할 수 있다.²⁵⁻²⁷ Figure 5(b)에서 보면 30분 열처리에 의해 현저하게 -OH 피크가 감소하는 것을 관찰할 수 있다. 또한 30분과 240분을 비교하였을 때 피크 강도의 변화가 미미한 것을 보아 30분 정도만 열처리를 해주어도 200 °C의 열처리 온도에서는 충분히 이미드화가 진행이 된다는 것을 확인할 수 있었다. 한편, Figure 5(c)에서는 1775와 1720 cm⁻¹ 부근에서 나타나는 C=O 피크가 이미드화가 진행됨에 따라 증가한다는 결과를 보여준다. 1660 cm⁻¹에서 관찰되는 -CONH 피크가 열처리 시간이 길어질수록 크게 감소하였으며, 1356 cm⁻¹ 부근에서 관찰되는 C-N stretch 피크가 이미드화가 진행되면서 증가하는 경향을 보였다. 한편, 1370 cm⁻¹ 부근의 C-N 피크와 1012 cm⁻¹ 부근의 C-O-C 피크의 intensity를 비교하여 이미드화도를 계산하였다. Figure 6에서와 같이, 200 °C에서 약 30분의 등온 열처리를 통하여 약 60%의 이미드화도를 얻을 수 있었으며, 30분의 열처리로 최대의 이미드화도를 얻을 수 있음을 확인할 수 있었다. 60분 이상으로 열처리 시간이 증대될수록 오히려 이미드화도가 서서히 감소하는 것은 등온 이미드화 시간이 지속되는 과정에서의 산화반응으로 인한 것으로, 기존연구와 유사한 경향을 보여주었다. 질소분위기에서의 열이미드화 연구에서는 열처리 시간이 증대되어도 이미드화

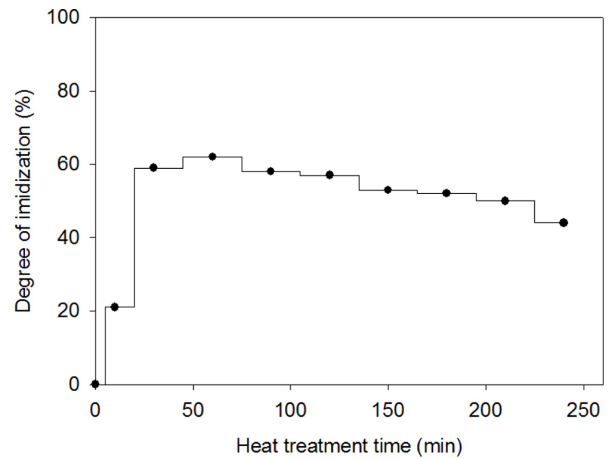


Figure 6. Imidization degree of PAA and PI nanofiber mats as a function of heat treatment time.

도의 감소는 발생하지 않는 것으로 보고되어 있다.²⁸

TGA를 통한 이미드화 분석. PI는 높은 내열성을 가지기 때문에 PAA의 열처리를 통해서 이미드화가 충분히 일어났다면 열분해온도 또한 상승한 값을 가진다. Figure 7의 그래프에서와 같이, 열이미드화 처리된 PI의 분해온도는 약 600 °C

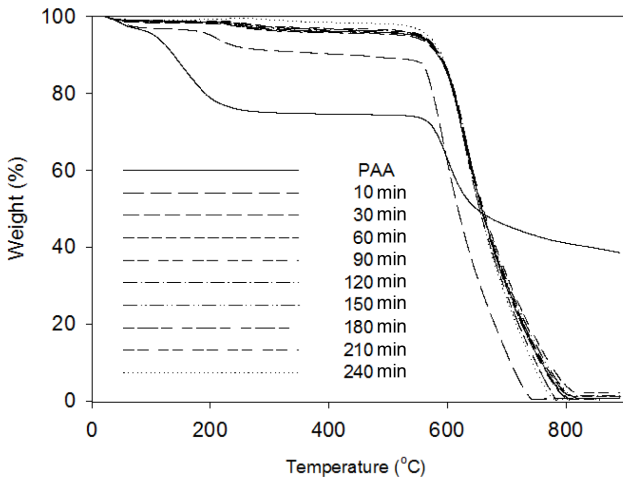


Figure 7. TGA thermogram of PAA nanofiber mats as a function of heat treatment temperature.

에서 관찰되었으며 높은 열안정성을 가짐을 알 수 있었다. 100 °C 이하의 온도에서 관찰되는 초기중량감소는 PAA 나노섬유에 함유되어 있는 잔류용매가 휘발하면서 생긴 중량감소로 볼 수 있다. 그리고 PAA 나노섬유의 두 번째 중량감소가

일어나는 150 °C 부근에서 약 20%의 감소가 나타나는데 이는 이미드화가 진행되어 탈수반응에 의한 중량감소가 이루어진 것으로 추측된다. 또한 10분 동안 열처리를 한 시료의 경우도 200 °C 부근에서 약간의 중량감소가 이루어지는 것이 보인다. 10분 동안 열처리한 PAA 나노섬유는 충분한 이미드화가 진행되지 않아 초기에 중량감소가 발생한 것으로 추측된다. 마지막으로 모든 종류의 나노섬유 부직포가 600 °C 부근에서 큰 중량감소를 보이는데 이는 200 °C에서 열이미드화된 PI 나노섬유 시료들의 열분해 온도를 의미한다.²⁹

한편, 열처리하지 않은 PAA 나노섬유 부직포를 일정한 승온속도로 열중량분석을 측정하였을 때의 데이터와 열처리를 통하여 PI로 변화시킨 나노섬유 부직포의 TGA 데이터는 600 °C 이후부터 큰 차이를 보였다. 800 °C 이상의 온도에서 PAA 나노섬유 부직포 시료의 최종 잔여물의 무게가 약 40% 남아있는데 반해 200 °C 열처리에 의해 폴리이미드화된 나노섬유는 잔여물이 거의 남아있지 않음을 알 수 있다. 이러한 차이가 나는 이유를 알아보기 위해서 PI의 열분해 온도보다 낮은 500 °C까지만 TGA로 측정 후 각 샘플을 회수하여 시료별 ATR-FTIR을 측정하여 Figure 8에 나타내었다. 앞서 설명한 Figure 5의 데이터와 비교하면 3400~2800 cm⁻¹대에서

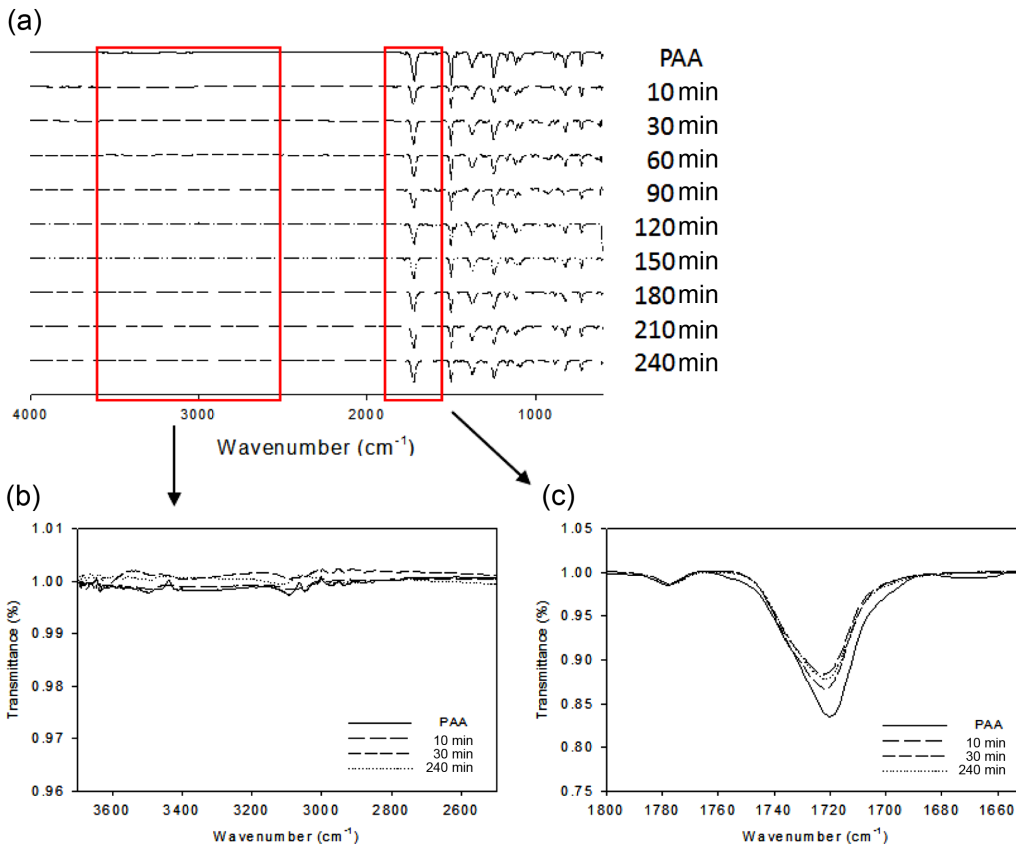


Figure 8. ATR-FTIR spectra of PAA nanofiber mats as a function of heat treatment time at 500 °C (a); their magnified -OH (b); C=O peak intensity (c).

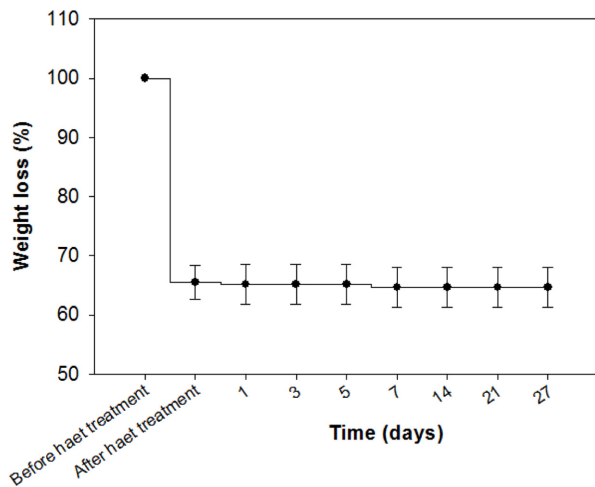


Figure 9. Weight loss of PAA and PI nanofiber mats for 4 weeks under 200 °C after heat treatment.

나타나는 -OH 피크에 기인하는 흡광도는 시료별로 큰 차이가 없었으며(Figure 8(b)), 1720 cm^{-1} 부근에서 나타나는 C=O 피크의 강도는 약간의 차이를 보였다(Figure 8(c)). 등온열처리를 하지 않고 TGA에서 500 °C까지 열처리한 샘플의 피크가 가장 크게 나타났고, 열처리를 거쳐 이미드화시킨 시료들은 이보다 더 낮은 피크강도를 나타냄을 확인할 수 있었다. 그러므로, 200 °C 오븐에서 열이미드화 과정을 거친 후 다시 500 °C까지 열처리한 시료보다, 초기부터 TGA에서 일정한 승온속도에 따른 연속적 열이미드화를 거친 PAA 시료의 이미드화가 더욱 안정하게 이루어졌음을 확인할 수 있었다.²⁹

장시간 열적안정성 나노섬유의 열중량분석을 통해 PAA 나노섬유가 200 °C 열처리를 통해 PI로 변하면서 높은 열안정성을 가진다는 것은 확인하였으나 열이미드화 처리된 PI 나노섬유를 고온에서 장기간 정치하였을 경우, 나노섬유상의 부직포형태를 유지할 수 있는지 확인하기 위해 시료들을 200 °C 오븐에 정치하여 4주일간 중량변화를 관찰하였다(Figure 9). 열처리를 하지 않은 PAA 나노섬유 부직포는 열이미드화에 동반하여 약 35%의 무게감소가 관찰되었다. 이는 이미드화 과정에서 일어나는 탈수반응에 기인하는 것으로 보인다. 반면, PI 나노섬유는 200 °C에서 약 4주일간의 추가적인 열처리에도 중량이 감소하지 않았다. 이로써 제조한 PI 나노섬유 부직포는 200 °C의 고온환경에서 사용하여도 나노섬유상 부직포의 형태를 유지할 수 있을 정도의 내열성을 가진다는 것을 알 수 있다. 이는 PI 나노섬유 부직포를 200 °C 이하의 작업환경에서 필터소재로 안전하게 적용가능하다는 것을 시사한다.

결 론

PAA-DMAc 용액을 아세톤으로 희석한 후 낮은 점도에서

최적의 방사조건을 확립하여 방사성이 우수하고 직경이 상대적으로 균일한 나노섬유 부직포를 제조하였다. 얻어진 나노섬유는 등온열처리에 의해 이미드화하였으며 열처리 시간을 달리하여 이미드화 반응의 정도를 알아보았다. 그 결과 200 °C에서 30분 이상 열처리함으로써 최대 약 60%의 이미드화도를 얻을 수 있었다. 열처리 시간이 30분 이상에서도 이미드화 정도가 증가하지 않았다. TGA를 통하여 열처리하여 얻은 PI 나노섬유 부직포가 600 °C 부근에서 분해되었으며, 약 550 °C까지 매우 우수한 열안정성을 나타내었음을 알 수 있었다. PI 나노섬유를 200 °C에서 4주일간 정치하여도 무게변화가 거의 없다는 점을 확인하였으며, 이 결과로부터 200 °C에서 30분간 등온 열이미드화 공정을 통해 제조한 PI 나노섬유 부직포가 200 °C 이하의 작업환경에서 사용되는 내열성 필터소재로의 적용이 기대된다고 할 수 있다.

감사의 글: 이 연구는 산업통상자원부 글로벌첨단기술개발사업(10048547)의 지원으로 이루어진 것으로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. C.-L. Chung and S.-H. Hsiao, *Polymer*, **49**, 2476 (2008).
2. G. P. Wang, T. C. Chang, Y. S. Hong, and Y. S. Chiu, *Polymer*, **43**, 2191 (2002).
3. J.-H. Chang, K. M. Park, S.-M. Lee, and J. B. Oh, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **38**, 2537 (2000).
4. K. S. Yang, D. D. Edie, D. Y. Lim, Y. M. Kim, and Y. O. Choi, *Carbon*, **41**, 2039 (2003).
5. H.-W. Wang, R.-X. Dong, H.-C. Chu, K.-C. Chang, and W.-C. Lee, *Mater. Chem. Phys.*, **94**, 42 (2005).
6. W. Jang, D. Shin, S. Choi, S. Park, and H. Han, *Polymer*, **48**, 2130 (2007).
7. J. He, K. Horie, R. Yokota, and F. He, *Polymer*, **42**, 4063 (2001).
8. I. H. Choi and J.-H. Chang, *Polym. Adv. Technol.*, **22**, 682 (2009).
9. Y.-H. So and J. P. Heesch, *J. Org. Chem.*, **62**, 3552 (1997).
10. C. H. Ju and J.-C. Kim, and J.-H. Chang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **106**, 4192 (2007).
11. Y. S. Kang, H. Y. Kim, Y. J. Ryu, D. R. Lee, and S. J. Park, *Polym. Korea*, **26**, 360 (2002).
12. H. G. Boston, A. K. S. Clair, and J. R. Pratt, *J. Appl. Polym. Sci.*, **46**, 243 (1992).
13. I. D. Norris, M. M. Shaker, F. K. Ko, and A. G. MacDiarmid, *Synth. Met.*, **114**, 109 (2000).
14. A. L. Yarin, S. Koombhongse, and D. H. Reneker, *J. Appl. Phys.*, **89**, 3018 (2001).
15. S. Zarkoob, D. H. Reneker, D. Ertley, R. K. Eby, and S. D. Hudson, U. S. Patent 6,110,590 (2000).
16. C. Nah, S. H. Han, M.-H. Lee, J. S. Kim, and D. S. Lee, *Polym. Int.*, **52**, 429 (2003).
17. Y.-E. Miao, G.-N. Zhu, H. Hou, Y.-Y. Xia, and T. Liu, *J. Power*

- Sources*, **226**, 82 (2013).
18. F. Chen, X. Peng, T. Li, S. Chen, X.-F. Wu, D. H. Reneker, and H. Hou, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **41**, 025308 (2008).
 19. H.-S. Jin and J.-H. Chang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **107**, 109 (2008).
 20. M.-H. Park, S.-J. Yang, W.-B. Jang, and H.-S. Han, *Korean Chem. Eng. Res.*, **42**, 305 (2005).
 21. S. B. Warner, A. Buer, M. Grimler, S. C. Ugbolue, G. C. Rutledge, and M. Y. Shin, *National Textile Center Annual Report*, M98-D01 (1999).
 22. J. Liu, Y. Min, J. Chen, H. Zhou, and C. Wang, *Macromol. J.*, **28**, 215 (2007).
 23. T. Tanaka, S. Nagao, and H. Ogawa, *Anal. Sci.*, **17**, 1081 (2005).
 24. S. Y. Joo, B. C. Chun, and S. L. Hong, *Polym. Korea*, **18**, 142 (1994).
 25. C. Huang, S. Chen, D. H. Reneker, C. L. Lai, and H. Hou, *Adv. Mater.*, **18**, 668 (2006).
 26. J. C. Coburn, M. T. Pottinger, M. K. Ghosh, and K. L. Mittal, *Polyimide : Fundamentals and Application*, CRC Press, United States, p 207 (1996).
 27. E.-y. Lee, T. Hwang, and J.-D. Nam, *Polym. Korea*, **36**, 448 (2012).
 28. D. H. Lee, I. H. Son, J. G. Park, and K. R. Ha, *Polym. Korea*, **13**, 415 (1989).
 29. O. Jirsak, P. Sysel, F. Sanetnik, J. Hruza, and J. Chaloupek, *J. Nanomater.*, **10**, 1 (2010).