

공용매 후처리 기술을 이용한 비대칭형 다공성 친수성 나노섬유체 제조

박철호*[†] · 배하림*** · 이종휘** · 곽성조*

*한국에너지기술연구원 제주글로벌연구센터, **중앙대학교 화학공학과
(2017년 6월 7일 접수, 2017년 7월 23일 수정, 2017년 7월 23일 채택)

Fabrication of Asymmetric Porous Hydrophilic Nanofiber Mat Using a Co-solvent Post-treatment Technology

Chul Ho Park*[†], Harim Bae***, Jonghwi Lee**, and Sung Jo Kwak*

*Jeju Global Research Center (JGRC), Korea Institute of Energy Research (KIER),
200, Haemajihaean-ro, Gujwa-eup, Jeju Special Self-Governing Province 63357, Korea

**Department of Chemical Engineering and Materials Science, Chung-Ang University,
84, Heukseok-ro, Dongjak-gu, Seoul 06974, Korea

(Received June 7, 2017; Revised July 23, 2017; Accepted July 23, 2017)

초록: 나노섬유체는 높은 기계적 강도와 기공도의 특성을 바탕으로 다양한 응용분야에 사용되고 있다. 각각 적용분야에 따른 성능향상을 위한 다양한 나노섬유 구조 및 표면 변화 기술들이 동시에 개발되고 있다. 본 연구에서는 공용매 후처리 기술을 이용하여 비대칭형 나노섬유체를 제작하였다. 먼저 저농도의 폴리이세설론 고분자 용액을 사용하여 전기분무를 통해 입자를 형성한 후, 그 위에 전기방사를 통해 나노섬유를 적층시켰다. 이후 공용매 후처리 기술을 적용하여 입자와 나노섬유간에 결합력을 형성시켜 비대칭형 다공성 나노섬유 구조체를 제작하였다. 특히, 이 기술로 플루로닉 F127을 공용매에 용해시켜 후처리할 경우, 나노섬유 구조체의 표면을 간단히 친수화할 수 있었다.

Abstract: Nanofiber has been widely used for a variety of applications due to high mechanical strength as well as high porosity. For improvement of performance of each application, facile and cost-effect technologies have been developed to tune the structure and surface of nanofibers. In this study, asymmetric nanofiber mats were fabricated using a co-solvent post-treatment technology. First, polyethersulfone solutions of low concentrations were electrospayed to fabricate particles, and then electrospun nanofibers were consequently deposited onto them. Using a co-solvent post-treatment technology, asymmetric porous nanofiber mats were simply fabricated by enhancing the adhesion among all the interconnection points among fibers as well as particles. Especially, when Pluronic F127 was dissolved in the co-solvent solution, it was facile fabricating asymmetric porous nanofiber mats with hydrophilic surface modification.

Keywords: co-solvent post-treatment, asymmetric porous nanofiber mats, electrospinning, electrospraying, polyethersulfone.

서 론

글로벌 에너지 및 환경에 대한 관심이 증대되면서 이를 해결하기 위한 핵심 기술 중 하나로 분리막 활용 및 응용에 대한 관심이 집중되고 있다.¹ 특히 새로운 소재 및 구조의 발견과 더불어 새로운 분리막이 지속적으로 보고된다.² 이중, 나노섬유 지지체는 기존 다공성 지지체에 비해 높은 기공도와 높은 기계적 강도로 인한 높은 투과성 및 선택성을 가지고 있어 단위 공정 및 면적대비 소모되는 공정비용을 절감할 수

있어 새로운 소재로 각광받고 있다.³

분리막은 기공의 크기, 구조, 기공도, 소재의 표면 특성들이 복합적으로 작용하여 혼합된 매질을 선택적으로 분리하는 소재다. 따라서 다공성 분리막 개발에 있어 가장 먼저 접근하는 방법이 기공 크기 및 기공도 조절이다. 현재까지 나노섬유를 만들 수 있는 대표적인 기술로 전기방사가 있다. 이 기술은 다양한 물리적 인자들(예를 들면, 농도, 용액 토출 속도, 용매, 온도 등)을 조절하여 분리막 특성을 결정하는 인자들을 상대적으로 쉽게 조절할 수 있는 장점이 있다.⁴

이렇게 제조된 나노섬유 분리막은 일반적으로 가압공정을 통한 분리단계에 사용된다. 따라서 제조된 나노섬유의 구조, 특히 일정한 기공크기는 항상 유지돼야 한다.⁵ 구조체 유지를 위해 섬유간 강한 물리화학적 결합이 요구되며, 이를 위해 유

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: chpark@kier.re.kr

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

리전이온도 이상으로 온도를 올려 결합시키는 용융-가압방법,⁶ 증기상 유기용매를 이용하는 표면 용해방법,⁷ 공용매 전기방사를 통한 잔존용해방법,⁸ 이중의 접착성을 가지고 있는 물질을 사용하는 접착제 사용방법 등이 있다. 이들 방법들은 각각의 장단점이 있지만, 공통적인 것은 초기 전기방사를 통해 만들어진 나노섬유 기공 크기 및 기공도를 변화시킬 수 있다. 최근 본 연구실에서는 구조뿐만 아니라, 표면의 특성을 크게 변화시키지 않고, 상온, 대기압에서 손쉽게 나노섬유간 결합력을 향상시킬 수 있는 공용매 후처리 기술을 개발하였다.⁵ 이 기술은 전기방사된 고분자 소재를 용해시킬 수 있는 양용매(good solvent), 그리고 이와 혼합되는 빈용매(poor solvent)를 일정비율로 혼합하여 나노섬유 구조체에 뿌린 후 용매를 증발시키면 섬유간 만나는 점에서 물리적 결합이 발생하여 기공크기를 일정하게 유지시킬 수 있는 매우 간단한 기술이다. 본 연구에서는 이 기술의 적용 확대의 일환으로, 비대칭형 다공성 섬유제조 및 표면 특성 변화에 대해 연구를 진행하였다.

실 험

분리막 소재 중 산업적으로 가장 많이 사용하는 대표 고분자로 폴리에테르설폰(polyethersulfone, PES, Ultrason E6020P)을 모델 소재로 선택했다. PES는 독일 BASF에서 구매했다. 유기용매로 다이메틸포아미드(dimethylformamide, DMF)는 덕산화학에서, 표면 친수화 소재로 플루로닉(Pluronic F127)을 시그마-알드리치(Sigma-Aldrich, USA)에서 구매했다. PES 입자 크기 및 형상 조절을 위해 폴리에틸렌글리콜(polyethylene glycol, MW=6000 g/mol)은 시그마 알드리치에서 구입하였다.

먼저 전기방사를 위해, PES는 DMF에 중량비 22.5 wt%로 준비하였으며, 전기분무(electrospraying)는 PES를 DMF에 중량비 10 wt%로 준비하였다. 입자 크기 조절을 위해 10 wt% PES용액에 PEG를 1, 3, 5 wt% 넣어 준비하였다. 전기방사 및 분무는 나노엔씨(NanoNC, South Korea)에서 구입한 고전압장치(high voltage supply)를 통해 금속 노즐에 고전압 인가 후, 각각의 PES 용액을 1 mL/h의 유량(NanoNC syringe pump, South Korea)으로 토출하여 다양한 PES 구조체들을 제작했다. 분무 또는 방사된 PES는 알루미늄 호일(30×30 cm²)에 받았으며, 노즐과 그라운드까지의 거리는 30 cm로 유지했다. 비대칭형 다공성 나노섬유의 구조변화를 위해 35 메쉬 금속을 그라운드로 사용하였다. 고전압은 전기분무의 경우 16 kV, 전기방사의 경우에는 14 kV를 노즐에 직접 인가하였다. 모든 실험은 글로브박스에서 수행하였다.

공용매 준비는, 양용매로 DMF를 빈용매로 물을 사용하였으며, 혼합비로 양용매 함량 0~20% 부피 비율로 혼합하였다. 표면 친수화처리를 위한 Pluronic F127를 5 wt% 중량비로 공용매에 혼합하여 사용하였다. 공용매 후처리 방법은 Figure

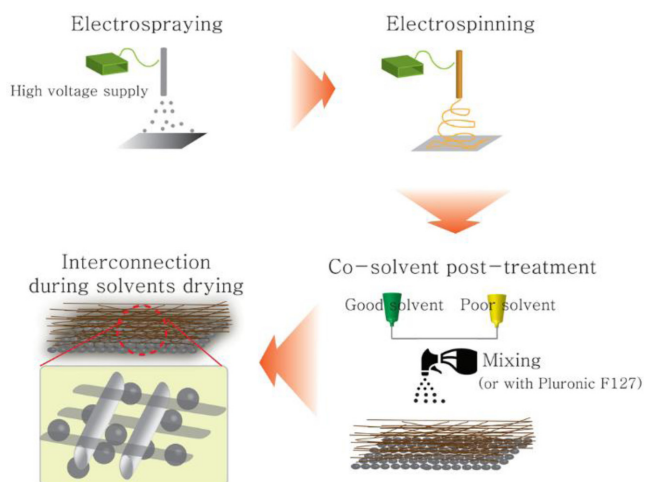


Figure 1. Illustration of the co-solvent post-treatment technology for fabrication of asymmetric nanofiber mats.

1에서 보여지듯이, 전기분무/방사된 곳에 일반 스프레이를 이용하여 공용매에 구조체를 함침시킨 후, 상온에서 유기용매가 다 날아갈 때까지 약 60분간 놓아두었다. 친수화 표면 처리에 사용된 Pluronic F127 제거는 먼저 분리막을 증류수에 넣은 후 초음파 세척기를 사용하여 1시간 동안 세척 후(3번 반복) 90 °C 오븐에 넣어 분리막을 건조하였다. 이후 표면개질 여부를 확인하기 위해 제작된 비대칭형 분리막의 형상은 백금(Pt)을 스퍼터 코터(Harley Instrument A15DT ES)를 통해 60초간 코팅한 후 전자현미경(Hitachi 4400 model)을 통해 관찰하였다. 공용매 후처리 기술의 표면특성 변화를 관찰하기 위해 증류수 한방울(0.03 mL)을 떨어뜨린 후, 디지털 카메라를 통해 이미지를 얻은 후, 이미지제이 프로그램(Image J freeware with a plug-in of contact angle)을 사용하여 접촉각을 계산하였다.

결과 및 토론

비대칭형 구조체를 제작하기 위해 본 연구에서는 전기분무와 방사를 혼합하는 방식을 사용하였다. 먼저 전기분무를 통해 PES 입자를 제조하였다. Figure 2에서 보듯이, 분무하는 시간에 따라 적층된 입자의 양은 계속적으로 증가한다. 공용매 후처리방법에서 양용매의 함유비율이 높아질수록 입자간의 간격(기공)이 점점 작아지는 것(80:20)을 볼 수 있다.

비대칭형 구조는 전기분무된 PES 입자 위에 전기방사를 통해 나노섬유를 적층시켰다. Figure 3에서 보여지듯이, 전기방사된 나노섬유들은 전기분무된 PES 입자들 위에 쌓이는 것을 알 수 있었으며, 역시 공용매 혼합비율에 따라 PES 입자들의 용해도 차이에 의한 형상 변화가 관찰되었다. 결합력을 유지하면서도 형상이 변화하지 않을 것으로 기대하였던 95:5

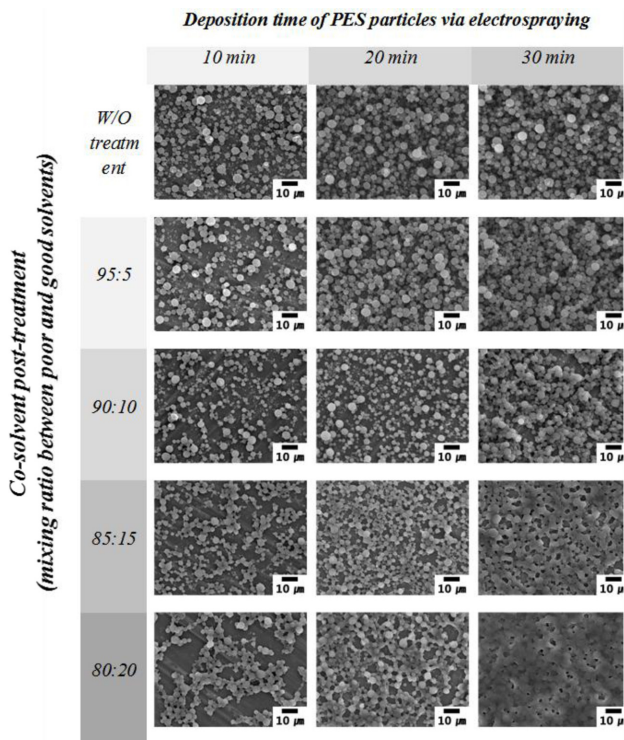


Figure 2. SEM images of electrospayed PES particles according to the deposition time and co-solvent post-treatment mixing ratio.

의 비율에서 알루미늄호일과 접촉하는 면에서 입자 형상이 변화하는 것처럼 관찰된다. 하지만, 나노섬유면에서는 구조변화를 관찰하기 어려웠다. 공용매 후처리 시 알루미늄호일 계면에 잔존용매들이 더 오랫동안 남아 있어서 나타나는 현상으로 예상된다. 이는 공용매의 혼합비율뿐만 아니라, 공용매 사용 부피, 그리고 처리 시간 등도 구조 변화에 영향을 주는 것으로 예상된다.

전기방사 혹은 전기분무는 하전된 입자가 전기장에 의존하면서 적층되는 특징이 있다.⁹ 즉, 전기장을 기존 알루미늄호일과 다르게 형성시킬 수 있는 그라운드를 사용할 경우 기존과 다른 비대칭형 나노섬유 구조체를 제작할 수 있을 것이다. 금속 메쉬를 그라운드로 사용하여 이를 확인하였다. 전기분무 시 PES 입자들은 노즐과 가장 가까운 용(node)에 적층될 것이다. Figure 4에서 PES 입자들은 금속 메쉬 형상 그대로 적층되는 것을 확인할 수 있다. 이들 결과는 전기방사/분무의 전기적인 특성을 동시에 적용하게 되면 Figure 4처럼 패턴화된 비대칭형 구조체를 제작할 수 있으며, 특히 이 기술은 기공도, 기공크기도 동시에 변화가 가능하다는 것을 제시하고 있다.

나노섬유 분리막의 기공크기는 전기방사 섬유의 직경과 직접적인 관련성이 있다는 것을 기존 연구에서 보고하였다.⁵ 이와 유사하게 전기분무의 경우 분무입자크기도 분리막의 기공

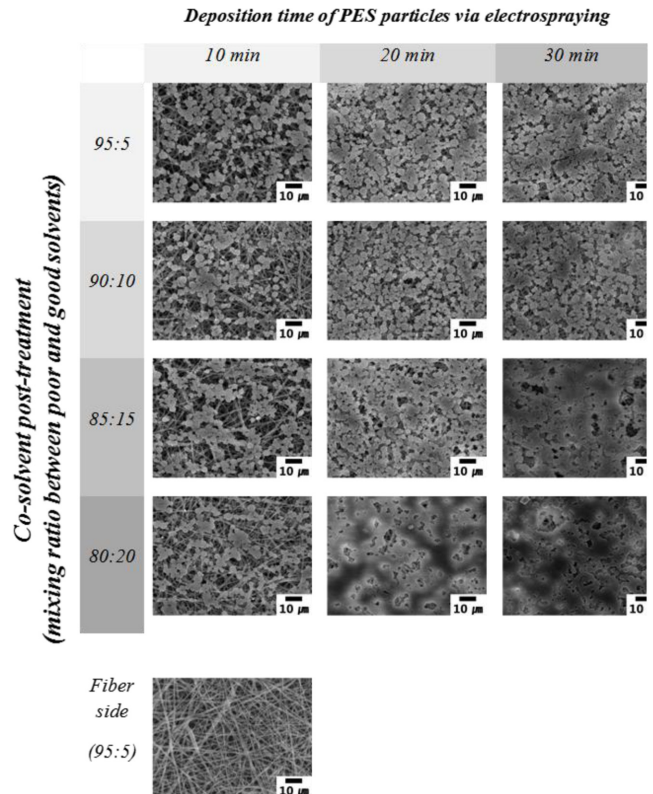


Figure 3. SEM images of asymmetric porous PES nanofiber mats according to the deposition time of PES particles during electrospinning and co-solvent post-treatment mixing ratio.

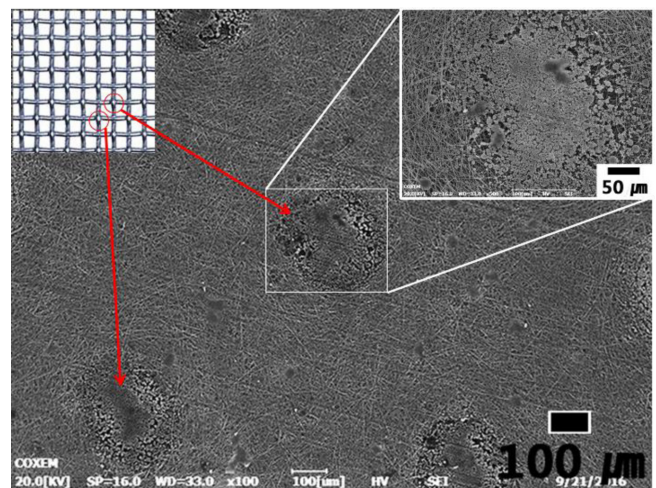


Figure 4. SEM images of asymmetric porous PES nanofiber mats using a metal mesh as the ground. Electrospinning time: 10 min, electrospinning time: 30 min, co-solvent post-treatment mixing ratio: 95:5.

도 및 기공크기와 관련성을 가지고 있을 것이다.¹⁰ 입자크기 조절을 위해 PEG를 10wt% PES 용액에 혼합하여 전기분무를 하였다. 사용된 PEG는 PES 사슬 내에서 수습 나노크기

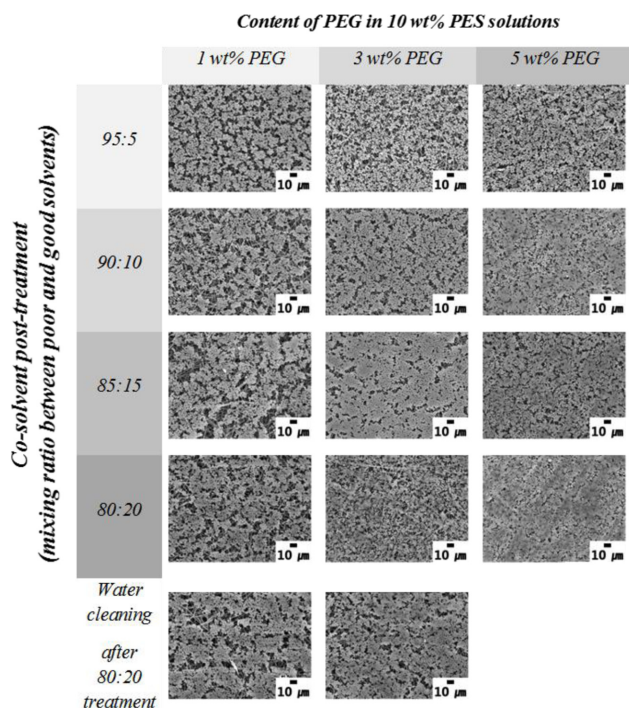


Figure 5. SEM images of asymmetric porous PES nanofiber mats with PEG-loaded PES particles according to the content of PEG and co-solvent post-treatment mixing ratio. Electrospinning time: 10 min, electrospinning time: 30 min.

의 기공을 형성하는 첨가제로 사용되기도 한다.^{11,12} Figure 5에서 보여지듯이 입자크기는 Figure 1과 비교하였을 때보다 줄어드는 것을 알 수 있다. 이는 레일리 한계(Rayleigh limit)에서 PEG가 첨가됨으로써 표면장력과 전도도가 변화때문 일 것이다.¹⁰

공용매 혼합비율에 있어 양용매의 비율이 증가할수록 SEM에서 관찰되 듯 기공도가 줄어드는 것처럼 보인다. 또한 전반적으로 PEG 함량이 증가할수록 기공크기가 줄어드는 것으로 관찰된다. 따라서 전기분무의 용액 성분 조절과 공용매 처리 기술 혼합방법도 역시 비대칭형 분리막의 구조를 다양하게 조절할 수 있을 것이다.

앞선 연구결과들에서 관찰된 이미지는 전기분무와 전기방사를 혼합하여 다양한 구조체 및 표면구조를 공용매 후처리 기술과 결합하여 조절할 수 있다는 것을 확인하였다. 여기서 우리는 좀 더 공용매 후처리기술의 장점을 확장하기 위해 표면 친수화 가능성에 대한 실험을 진행했다. 현재까지 나노섬유 구조체 표면 처리 기술로 플라즈마¹³ 또는 산 또는 염기 처리가¹⁴ 있으나, 고가의 장비 및 사용 물질의 독성에 의해 산업적 이용한계성을 가지고 있었다. 하지만, 공용매 후처리 상온, 상압에서 사용하기 때문에 기존 표면처리 기술에 비해 공정단순화 측면에서 장점이 있을 것이다.¹⁵

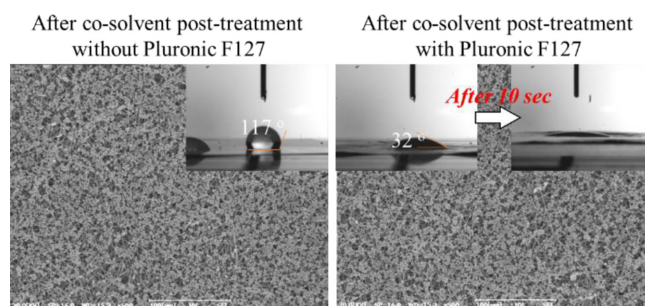


Figure 6. SEM and contact angle images of asymmetric porous PES mats after the co-solvent post-treatment with/without Pluronic F127.

PES 나노섬유체를 친수화하기 위해 비이온성고분자 계면활성제인 Pluronic F127을 사용하였다. 공용매 혼합비 중 95:5 일 때 Pluronic F127을 중량비 5 wt%로 혼합 후 공용매 후 처리하였다. 이후, 단순히 표면흡착을 하고 있는 Pluronic F127 제거한 후 접촉각 측정을 통해 친수화를 확인하였다. Figure 6에서 보여지듯이, Pluronic F127 처리한 비대칭형 분리막의 이미지는 크게 변하지 않지만, 접촉각 측정은 물이 막내부로 침투하여 완전 흡수되는 것을 알 수 있었다. 이는 PES와 Pluronic F127은 혼합성(miscibility)을 가지고 있어, 공용매 처리 시 표면에 있는 PES 사슬과 Pluronic F127간의 물리적 결합을 형성할 수 있어, 표면친수화가 이뤄진 것으로 예상할 수 있다.¹⁵

본 공용매 처리 기술은 이중 이상의 구조를 가지는 동일 물질을 마치 접착제처럼 결합시킬 뿐만 아니라, 공용매 내의 양용매의 함유량을 통해 기공도 및 구조 변화가 용이하다는 큰 장점을 가지고 있다. 더욱이 기존 고가 및 유해한 화학물 없이도, 손쉽게 표면 특성을 변화시킬 수 있다는 것을 처음으로 본 연구를 통해 확인되었다. 본 보고에서는 보여지지 않았지만, 적합한 양/음이온 계면활성제 사용 시 Pluronic F127 처럼 표면 친수화가 되었으며, 특히 표면 전하 도입 특징으로 이온성 콜로이드 입자 제거 시 성능향상에도 도움을 주는 것을 알 수 있었다. 따라서 사용되는 고분자 물질에 적합한 양용매와 비용매를 찾고, 적합한 혼합비, 그리고 처리 시간 및 온도 조절들을 달리하게 되면, 다양한 적용분야의 목적에 따라 다양한 성능을 보이는 새로운 구조체 제작이 가능한 기술로 사료된다.

결 론

본 연구에서는 PES 비대칭형 다공성 나노섬유구조체를 제조하기 위해 전기분무와 방사를 연계한 후 공용매 후처리를 통해 겉속력 향상 및 구조를 변화시켰다. 특히 기존 표면처리와 달리 매우 간단하게 친수성 고분자 물질을 공용매에 혼합하여 후처리를 하게 되면 표면 친수화가 쉽게 되는 것을

확인하였다. 본 연구에서 공용매 후처리기술 적용이 전기방사/분무에 적용하였지만, 다양한 다공성 구조체들간의 소재 유이성이 확보되는 경우 다양하게 적용할 수 있기 때문에, 다양한 분야에 쉽게 적용될 수 있을 것이다.

감사의 글: 본 연구는 한국에너지기술연구원의 주요사업(B6-2466) 및 국가과학기술연구회(B6-5516, NP2016-0087) 사업으로 수행한 결과입니다.

참 고 문 헌

1. N. L. Le and S. P. Nunes, *Sustainable Materials and Technologies*, **7**, 1 (2016).
2. R. P. Lively and D. S. Sholl, *Nat. Mater.*, **16**, 276 (2017).
3. X. Wang and B. S. Hsiao, *Curr. Opin. Chem. Eng.*, **12**, 62 (2016).
4. M. Mirjalili and S. Zohoori, *J. Nanostruct. Chem.*, **6**, 207 (2016).
5. C. H. Park, H. Bae, S. J. Kwak, M. S. Jang, J.-H. Lee, and J. Lee, *Macromol. Res.*, **24**, 314 (2016).
6. K. Yoon, B. S. Hsiao, and B. Chu, *Polymer*, **50**, 2893 (2009).
7. S. Kaur, R. Barhate, S. Sundarrajan, T. Matsuura, and S. Ramakrishna, *Desalination*, **279**, 201 (2011).
8. L. Huang, S. S. Manickam, and J. R. McCutcheon, *J. Membr. Sci.*, **436**, 213 (2013).
9. J. I. Kim, T. I. Hwang, L. E. Aguilar, C. H. Park, and C. S. Kim, *Sci. Rep.*, **6**, 23761 (2016).
10. C. H. Park and J. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **114**, 430 (2009).
11. L. Y. Lafreniere, F. D. F. Talbot, T. Matsuura, and S. Sourirajan, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 2385 (1987).
12. B. Chakrabarty, A. K. Ghoshal, and M. K. Purkait, *J. Membr. Sci.*, **309**, 209 (2008).
13. D. Yan, J. Jones, X. Y. Yuan, X. H. Xu, J. Sheng, J. C. M. Lee, G. Q. Ma, and Q. S. Yu, *J. Biomed. Mater. Res. Part A*, **101**, 963 (2013).
14. Z. Ma, M. Kotaki, T. Yong, W. He, and S. Ramakrishna, *Biomaterials*, **26**, 2527 (2005).
15. W. Zhao, Y. Su, C. Li, Q. Shi, X. Ning, and Z. Jiang, *J. Membr. Sci.*, **318**, 405 (2008).