

Clay를 함유한 Polysulfone 나노섬유 복합막의 제조 및 물리적 특성 연구

박 예 지 · 윤 재 한 · 변 홍 식[†]

계명대학교 화학공학과

(2017년 6월 23일 접수, 2017년 6월 26일 수정, 2017년 6월 27일 채택)

Mechanical Property of Clay-polymer Nanofiber Composite Membrane

Yeji Park, Jaehan Yun, and Hongsik Byun[†]

Department of Chemical Engineering, Keimyung University, Daegu 42601, Korea

(Received June 23, 2017, Revised June 26, 2017, Accepted June 27, 2017)

요 약: 본 연구에서는 복합막의 물성향상을 위해 clay를 도입한 polysulfone 나노섬유 복합막을 제조하였다. Polysulfone/clay 복합막은 clay가 들어간 N,N-dimethyl acetamide와 acetone 혼합용매에 polysulfone을 첨가한 후 전기방사법을 이용하여 제조하였으며, 제조된 나노섬유 복합막은 적층수를 변화해 기공크기를 조절한 후 사용하였다. 전반적인 분리막의 특성은 SEM, contact angle, 기공특성, tensile strength, water flux 분석을 사용하여 고찰하였다. 특히 SEM image로 clay의 도입을 확인하였으며 contact angle 측정을 통해 표면이 개질된 결과를 확인할 수 있었다. 그리고 clay의 도입량에 따른 복합막의 기계적 물성을 확인하였다. 따라서 본 연구에서 제조된 분리막은 수처리용 분리막으로 충분히 활용 가능할 것으로 판단된다.

Abstract: In this study, natural clay as a filler was systematically integrated into polysulfone nanofibers to prepare polysulfone/clay composite membranes with mechanical properties. The composite nanofibers were formed by electrospinning of a mixed precursor of polysulfone and clay. The pore size of the composite membranes was adjusted by simply controlling the number of layers of nanofibers. The overall membrane properties were examined by SEM, contact angle, pore characteristics, tensile strength and water flux. In particular, the presence of clay within the nanofibers was confirmed with SEM images and the mechanical property of the composite nanofiber membranes was examined by tensile strength measurements. Thus, the prepared composite membranes were expected to be utilized for water treatment system.

Keywords: *Electrospinning, Polysulfone, Clay, Composite nanofibers, Water treatment*

1. 서 론

나노(nano) 스케일의 고분자 섬유는 높은 비표면적을 가지며 기공크기나 표면특성, 기계적 특성 등을 다양하게 조절할 수 있어 수처리, 에너지, 환경, 의학 등 다양한 분야에서 현재 각광받고 있다[1-3]. 이러한 나노섬유는 대부분 전기방사법을 이용하여 제조되며 제조된 섬유가닥의 직경은 마이크로미터 이하의 값을 가진다. 전기방사법의 원리는 점도가 있는 고분자 용액에 고전압을 가해주어 반발력을 형성시킨 뒤 그 반발력으로 용액

의 표면장력을 파괴하여 jet의 형태로 분출되게 하는 것이다. 이러한 원리를 바탕으로 조건을 변화하여 손쉽게 여러 소재에 적용할 수 있으며 저렴한 비용으로 구현할 수 있는 실용적인 기술이다[2-6].

현재 수처리용 분리막 소재로는 polysulfone (PSf), polyethersulfone (PES), polypropylene (PP), polyethylene (PE), polyvinylidene fluoride (PVdF) 등이 광범위하게 사용되고 있다[7-10]. 그러나 대부분의 소재가 소수성이기 때문에 수처리용 분리막의 중요 특성 중 하나인 수투과도(water flux)의 감소와 분리막 오염을 유발

[†]Corresponding author(e-mail: hsbyun@kmu.ac.kr, <http://orcid.org/0000-0001-8955-8075>)

시켜 수명을 저감시키게 된다. 이를 보완하기 위해 최근 친수성 작용기가 포함된 고분자나 유기물 또는 무기물을 분리막에 도입하여 복합화하는 연구가 진행되고 있다[8-10]. 대표적으로 사용되고 있는 나노필러 소재로는 나노 스케일의 금속입자, carbon nanotube, graphene, clay 등이 있으며 본 연구에서는 clay를 사용하여 고분자에 도입하였을 때 나타나는 특성을 알아보고자 하였다[3,10].

Clay는 나노미터 크기의 입자가 분산됨으로써 형성된 고분자 층상 실리케이트 나노 복합재료(Polymer layered silicate nanocomposite, PLSNs)의 하나이며, 저렴한 비용, 높은 표면적, 화학적 안정성, 기계적 안정성 등의 특징을 가지는 뛰어난 복합소재이다[11,12]. 이러한 나노 복합재료를 사용해 나노 크기의 실리케이트가 고분자에 고르게 분산되어 있을 경우 고분자의 물리적, 전기적, gas barrier 특성의 효과를 보이기 때문에 현재 많은 고분자 기술에 적용되어 오고 있다[12]. 또한, 나노 복합재료를 통해 고분자의 기계적 물성과 나노섬유의 특성에 효과적 영향을 미친다는 연구도 활발히 진행되고 있다[12,13]. 최근에는 clay의 높은 흡착특성을 활용하여 중금속이나 살충제를 흡착하는 특성을 가지는 친환경적인 흡착제로 활용하는 연구결과도 발표되었다[14].

본 연구에서는 나노필러 소재 중 저렴하고 흔히 사용되는 clay를 활용하여 전기방사법으로 polysulfone/clay 복합막을 제조하였다. 또한 고분자 기술에 적용하였을 때 나타나는 clay의 영향을 확인하기 위하여 SEM, contact angle (접촉각), 기공특성, tensile strength (인장강도)를 측정하였으며, 수처리용 분리막으로 활용가능성을 조사하기 위해 water flux분석을 진행하였다.

2. 실험

2.1. 재료 및 시약

Polysulfone/clay 복합 solution을 제조하기 위해 고분자는 polysulfone (Mw : 60,000, Acros Organics)을 사용하였으며, 용매는 *N,N*-Dimethyl Acetamide (DMAc, Duksan Chemical Co. Ltd., Korea)와 Acetone (Daejung Chemical Co. Ltd., Korea)을 사용하였다. 첨가제로 도입된 clay의 경우 southern clay사의 clay 중 입자크기가 13 μm 이하인 cloisite 25A (hydrogenated tallow alkyl methyl-2-ethylhexyl ammonium salts with bentonite)를 사용하였다.

Table 1. Composition of Electrospinning Solution

Samples Name	Clay (wt%)	Polymer (wt%)	DMAc (wt%)	Acetone (wt%)
Polysulfone (PSf)	0	20	64	16
cPSf1	1	20	64	16
cPSf3	3	20	64	16
cPSf5	5	20	64	16

2.2. Polysulfone/clay 복합막의 제조

Polysulfone/clay 복합막은 전기방사법을 이용하여 제조되었다. Clay를 *N,N*-Dimethyl Acetamide와 Acetone 혼합용액에 넣은 후 30초 동안 sonication을 한 후 polysulfone을 첨가하여 고분자 용액을 완성하였으며, 24 시간 이상 교반하여 기포를 제거한 후 사용하였다. 제조된 용액은 5 mL, 23 gauge 주사기에 넣은 후 주입속도를 0.8 mL/h, 전압 15 kV, needle과 collector의 거리를 15 cm로 두어 6시간 동안 전기방사를 진행하였다. 제조된 polysulfone/clay 나노섬유는 기공크기를 조절하고 향상된 기계적 물성을 가지도록 하기 위해 나노섬유를 여러 층으로 겹친 후 후처리 공정을 실시하여 최종 분리막으로 제조하였다. 본 연구에서 제조된 복합막의 조성비를 Table 1에 나타내었다. 이때 사용된 clay는 polymer 비율의 1 wt% (cPSf1), 3 wt% (cPSf3), 5 wt% (cPSf5)이며, 이렇게 제조된 polysulfone/clay 복합막은 cPSf로 명명하여 나타내었다.

2.3. Polysulfone/clay 복합막의 표면 특성 분석

전기방사법으로 제조된 polysulfone막과 polysulfone/clay 복합막의 clay 첨가에 따른 표면구조와 직경의 변화를 확인하기 위해 gold를 이용해 전처리를 40초 동안 진행하였으며, scanning electron microscope (SEM, JSM-5410, JEOL)을 이용하여 분석하였다. 또한 clay의 도입에 따른 복합막의 wettability를 확인하기 위해 접촉각 측정기(Phoenix 300, SEO)를 이용하였다. 실험 방법은 샘플의 표면에 증류수를 한 방울 떨어뜨려 소형 카메라를 이용하여 이미지를 촬영하여 측정하였으며, 3회 측정 후 평균값을 내어 실험의 오차를 최소화하였다.

2.4. Polysulfone/clay 복합막의 기공 특성 분석

제조된 막들의 기공 특성을 분석하기 위하여 Capillary Flow Porometer (Porolux 1000, IB-FT Inc.) 장비를 이

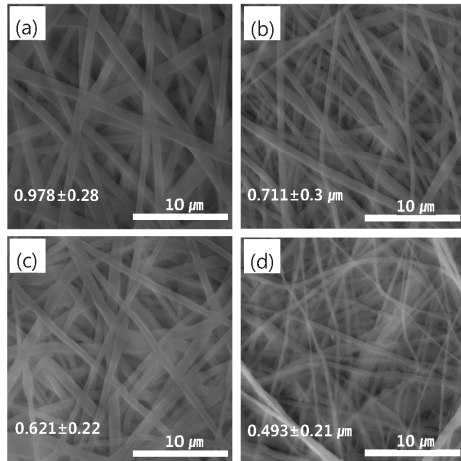


Fig. 1. SEM images of prepared nanofiber membrane; (a) PSf, (b) cPSf1, (c) cPSf3, (d) cPSf5.

용하여 biggest pore size (bubble point), average pore size, smallest pore size를 측정하였다. 16.0 dynes/cm의 표면장력을 가지는 porewick 용액에 제조된 복합막을 30 분 이상 충분히 함침 시킨 후 기공 크기를 측정하였다. 이때 샘플의 지름은 2.5 cm이며, wet down/dry down 방식을 이용하여 기공 특성을 분석하였다.

2.5. Polysulfone/clay 복합막의 기계적 특성 분석

제조된 polysulfone막과 polysulfone/clay 복합막의 인장강도 및 연신율을 측정하기 위해 8 cm × 2 cm 크기의 일정한 샘플을 사용했으며, 만능인장강도시험기 (tensometer 2020, Myungji tech)를 이용하여 기계적 특성을 분석하였다. 모든 샘플은 500 mm/min의 일정한 속도로 측정하였으며, 3회 측정 후 평균값을 내어 오차를 최소화하였다.

2.6. Polysulfone/clay 복합막의 수투과도 특성 분석

복합막의 수투과도는 dead-end cell 장치를 이용하였다[10]. 0.1 bar의 압력을 가하였으며, cell 내부에 DI water 400 mL를 채운 후 350.0 g이 투과되는 시간을 측정하였다. 이때 측정에 사용된 막의 유효면적은 38.5 cm²이며, 측정 시 막 표면에 생성되는 기포를 제거하기 위해 magnetic stirrer를 이용하여 200-300 rpm으로 회전시키면서 측정하였다. 실험에 사용된 막은 에탄올과 증류수를 1 : 1로 섞은 용액에 약 1시간 동안 함침시킨 후 수투과도를 분석을 진행하였다. 이때 수투과도(Q)는 다음 식 (1)로 계산하였다.

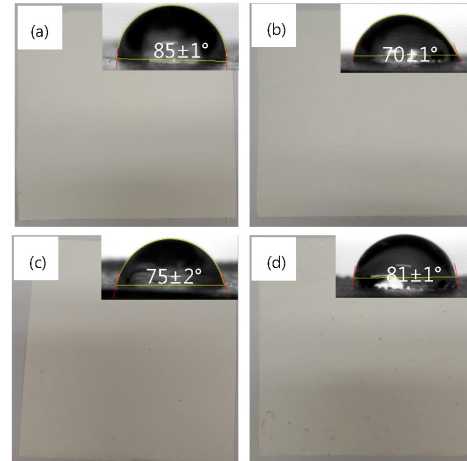


Fig. 2. Optical image and contact angle results of prepared nanofiber membrane; (a) PSf, (b) cPSf1, (c) cPSf3, (d) cPSf5.

$$Q(\text{Kg}/\text{m}^2 \cdot \text{h}) = \frac{m_x \cdot C_t}{t \cdot A_m} \quad (1)$$

여기서, m_x 는 총 투과수의 무게(Kg), C_t 는 온도보정 계수, t 는 물이 투과되는데 걸리는 시간(h), A_m 는 측정에 사용된 막의 유효면적(m²)을 말한다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 표면 특성 분석

제조된 polysulfone막과 polysulfone/clay 복합막의 나노섬유 직경과 전체적인 섬유 모양을 Fig. 1에 나타내었다. Polysulfone막 표면과 clay가 들어간 복합막을 비교한 결과 복합막의 섬유직경이 감소하는 것을 확인하였다. Fig. 1의 (a)에 나타나듯이 polysulfone 나노섬유 직경은 0.98 μm를 나타내었으나, cPSf 복합막의 나노섬유 직경은 각각 1, 3, 5 wt%의 clay 비율에 따라 0.71, 0.62, 0.49 μm로 점점 감소하는 경향을 보였다(Fig. 1. (b)-(d)). 또한 polysulfone막보다 cPSf 복합막의 나노섬유 가닥이 상대적으로 굵직한 형상을 가지는 것을 확인하였다. 하지만 복합막에 들어간 clay의 비율이 증가하더라도 섬유가닥의 모양이 더 이상 눈에 띄게 변화하지는 않았다. SEM 분석 결과로부터 첨가된 clay의 비율에 따른 나노섬유의 직경변화를 통해 기공크기의 조절도 가능할 것이라고 판단된다.

도입된 clay 함량에 따라 제조한 복합막의 광학 이미

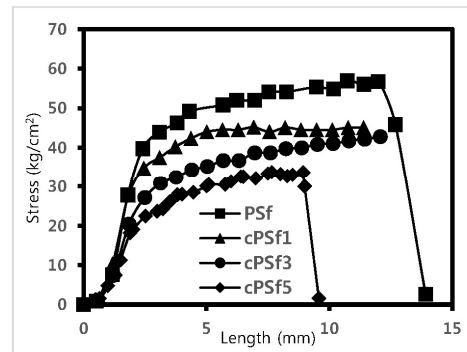
Table 2. Pore Size, Thickness of PSf and PSf/Clay Composite Membrane

Samples Name	Thickness (μm)	Biggest pore size (nm) <Bubble point>	Smallest pore size (nm)	Average pore size (nm)
Polysulfone (PSf)	78-83	1,293	758.8	768.9
cPSf1	79-83	1,245	712.3	733.9
cPSf3	83-87	1,227	702.0	720.4
cPSf5	80-84	1,101	657.5	679.1

지와 표면 개질 효과를 확인하기 위한 접촉각 측정 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2의 결과로부터, clay가 도입된 cPSf 복합막의 경우 70~81° 범위의 접촉각을 나타내었으며, polysulfone막의 접촉각인 85°에 비해 상대적으로 낮은 결과값을 나타내었다. Clay의 도입 함량에 따라 1 wt%가 도입된 cPSf1이 70°로 가장 낮은 접촉각 결과를 보여주었으며, clay의 함량이 점차 증가할수록 접촉각이 75° (cPSf3)에서 81° (cPSf5)로 다시 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이는 SEM 분석 결과에서 clay 비율이 증가할수록 나노섬유의 직경이 감소되는 결과의 영향을 받아 촘촘하게 제조된 나노섬유의 기공 크기 영향과 그로 인한 표면장력의 증가로 나타나는 것이라고 판단된다. 그러므로 Fig. 2의 결과로부터 polysulfone에 clay가 도입되면서 polysulfone막 보다 상대적으로 낮은 접촉각 결과를 가지는 것을 확인할 수 있었다.

3.2. 기공 특성 분석

분리막을 수처리용으로 활용 가능한지 결정하는 중요한 요소 중의 하나가 기공크기이다. 그래서 전기방사법으로 제조한 막들의 기공크기를 알아보기 위해 Capillary Flow Porometer를 이용해 측정하였으며, 그 결과를 Table 2에 나타내었다. Polysulfone막과 cPSf 복합막의 기공크기는 clay의 첨가량이 증가함에 따라 biggest pore size, average pore size, smallest pore size가 전체적으로 감소하는 경향을 보였으며, 두께의 경우 78 μm 에서 87 μm 로 유사하게 측정되었다. cPSf 복합막은 평균 기공크기가 cPSf1이 가장 큰 기공크기(733.9 nm)를 가지는 것으로 측정되었으며, clay의 함량이 증가함에 따라 평균 기공크기가 감소하여 cPSf5가 가장 낮은 기공크기(679.1 nm)로 측정되었다. 이는 Fig. 1에서 clay의 첨가에 따라 나노섬유의 직경이 감소하는 결과로부터 섬유 직경이 작을수록 섬유가 촘촘하게 밀집되어 기공크기가 감소하는 것으로 판단된다. 그러므로 clay

**Fig. 3.** Tensile strength of prepared nanofiber membrane.

의 도입량에 따라 나노섬유의 직경을 조절할 수 있으며, 이를 이용하여 복합막의 기공크기 조절이 가능할 것으로 판단된다.

3.3. 기계적 특성 분석

Fig. 3에서는 polysulfone막과 cPSf 복합막의 인장강도 측정 결과를 나타내었다. 복합막의 경우 clay의 첨가량에 따라 인장강도가 감소하는 경향을 보였다. Polysulfone막은 인장강도가 56.94 kg/cm^2 로 측정되었으며, cPSf 복합막은 1, 3, 5 wt% 순으로 각각 45.18, 42.83, 33.67 kg/cm^2 로 측정되었다. 인장강도의 경우 Polysulfone막이 가장 우수한 인장강도를 보였으며, cPSf 복합막은 polysulfone막 보다 낮은 결과를 보였다. clay가 첨가된 cPSf1, cPSf3 복합막은 유사한 인장강도를 보였고, cPSf5는 polysulfone막 보다 약 50% 감소한 결과를 나타내었다. 또한 clay의 첨가로 인장강도의 편차가 크게 발생하였다. 연신율의 경우 polysulfone막과 cPSf1, cPSf3 복합막이 유사한 것을 확인할 수 있었으며, cPSf5는 연신율이 감소하는 결과를 나타내었다. 이는 clay의 첨가량이 증가함에 따라 clay와 고분자 간의 결합보다 clay와 clay 간의 결합이 증가하여 고분자의 결합력이 감소하게 되고 그로 인해 인장강도와 연신율이 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

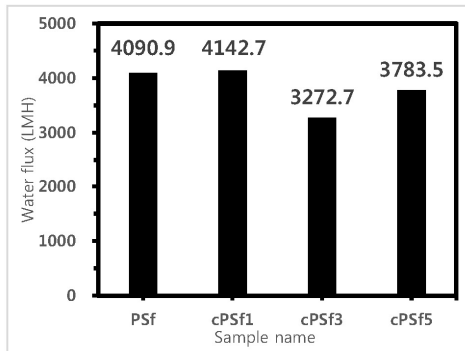


Fig. 4. Water flux results of prepared nanofiber membrane.

3.4. 수투과도 분석

Polysulfone막과 cPSf 복합막의 수투과도 분석 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Polysulfone막의 수투과도는 4,090.9 LMH로 측정되었다. Clay를 포함한 cPSf 복합막은 각각 4,142.7 LMH (cPSf1), 3,272.7 LMH (cPSf3), 3,783.5 LMH (cPSf5)로 측정되었다. cPSf1의 수투과도는 polysulfone막 보다 1.3% 증가하였다. 이는 cPSf1 복합막의 기공이 polysulfone막에 비하여 35 nm 더 작지만 clay의 도입으로 친수성이 증가하여 수투과도도 증가한 것으로 판단된다. 이러한 결과는 접촉각의 결과와 잘 일치하고 있다. 하지만 cPSf3과 cPSf5는 cPSf1과 달리 polysulfone보다 각각 20.0, 7.5% 감소하는 결과를 얻었다. 이는 섬유직경이 감소하면서 접촉각이 증가하게 되었고, 또한 기공크기도 감소하여 수투과도가 감소하였다고 생각한다. 그중 cPSf3은 복합막의 두께로 인한 영향으로 cPSf5보다 수투과도가 감소한 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 분리막의 기능을 향상시키기 위해 나노필러 소재인 clay를 polysulfone에 도입하여 전기방사 방법으로 나노섬유 복합막을 제조하였으며, 수처리용 분리막으로써 활용가능성을 조사하였다. SEM 분석 결과로 clay가 도입될수록 섬유 표면이 약간 굴곡진 것을 확인할 수 있었다. clay의 도입 비율이 증가할수록 섬유 직경이 감소하고 그에 따라 기공크기가 감소되는 결과를 확인하였다. 또한 접촉각 측정결과 cPSf 복합막이 polysulfone막보다 상대적으로 낮게 측정되었다. 이러한 결과로 clay의 도입으로 인해 섬유가 개질된 것을 확인할 수 있었다. 기계적 특성평가를 통해 cPSf 복합막의

인장강도가 polysulfone막 보다 낮은 강도를 보였으며, clay의 첨가량이 증가함에 따라 인장강도와 연신율이 감소하는 결과를 얻었다. Clay의 첨가량이 증가할수록 섬유의 직경과 기공크기가 감소되고, 이로 인해 수투과도 또한 감소하였다. 본 연구에서 제조된 clay를 함유한 polysulfone 복합막은 수처리용 분리막 제조에 대한 기초연구 자료로 활용할 수 있을 것으로 기대된다.

Reference

1. H. D. Lee, Y. H. Cho, and H. B. Park, "Current research trends in water treatment membranes based on nano materials and nano technologies", *Membr. J.*, **23**, 101 (2013).
2. S. J. Kim, S. J. Lee, C. H. Woo, and S. Y. Nam, "Preparation and characterization of polysaccharide-based nanofiber using electrospinning method", *Membr. J.*, **26**, 318 (2016).
3. W. G. Jang, J. H. Yun, and H. S. Byun, "Preparation of PAN nanofiber composite membrane with Fe₃O₄ functionalized graphene oxide and its application as a water treatment membrane", *Membr. J.*, **24**, 151 (2014).
4. W. G. Jang, J. Hou, H. S. Byun, and J. Y. Lee, "Preparation of PVdF/Fe₃O₄-GO (MGO) composite membrane by using electrospinning technology and its arsenic removal characteristics", *Membr. J.*, **26**, 480 (2016).
5. R. Wang, Y. Liu, B. Li, B. S. Hsiao, and B. Chu, "Electrospun nanofibrous membranes for high flux microfiltration", *J. Membr. Sci.*, **392**, 167 (2012).
6. K. H. Yoon, B. S. Hsiao, and B. Chu, "High flux nanofiltration membranes based on interfacially polymerized polyamide barrier layer on polyacrylonitrile nanofibrous scaffolds", *J. Membr. Sci.*, **326**, 484 (2009).
7. K. M. Kyung and J. Y. Park, "Effect of GAC packing mass in hybrid water treatment process of PVdF nanofibers spiral wound microfiltration and granular activated carbon", *Membr. J.*, **27**, 68 (2017).

8. H. M. Jung, W. D. Chen, W. S. Yang, and H. S. Byun, "Study on the PVdF nanofibers and graphene oxide hybrid membrane", *Membr. J.*, **23**, 204 (2013).
9. Y. H. Park and S. Y. Nam, "Characterization of water treatment membrane using various hydrophilic coating materials", *Membr. J.*, **27**, 60 (2017).
10. W. G. Jang, J. H. Yun, K. S. Jeon, and H. S. Byun, "PVdF/graphene oxide hybrid membrane via electrospinning for water treatment application", *RSC Adv.*, **5**, 46711 (2015).
11. S. S. Shin, S. H. Park, Y. S. Lee, M. J. Jung, and H. K. Choi, "Preparation and mechanical properties of Nylon/Clay nanocomposite", *J. Korean Society of Industrial Application*, **12**, 5 (2009).
12. J. S. Park, J. W. Rhim, Y. S. Chung, Y. M. Lee, and S. Y. Nam, "Gas permeable properties of elastomer-clay nanocomposite membrane", *Membr. J.*, **16**, 144 (2006).
13. S. Almuhammed, M. Bonne, N. Khenoussi, J. Brendle, L. Schacher, B. Lebeau, and D. C. Adolphe, "Electrospinning composite nanofibers of polyacrylonitrile/synthetic Na-montmorillonite", *J. Ind. Eng. Chem.*, **35**, 146 (2016).
14. F. Aziz, N. Ouazzani, L. Mandi, M. Muhammad, and A. Uheida, "Composite nanofibers of polyacrylonitrile/natural clay for decontamination of water containing Pb(II), Cu(II), Zn(II) and pesticides", *J. Separation Science and Technology.*, **52**, 58 (2017).