

MF 적용을 위한 다공성 PAN 나노섬유막의 제조

안혜련* · 장원기** · 탁태문* · 변홍식**†

*서울대학교 바이오시스템 · 소재학과, **계명대학교 화학시스템공학과
(2012년 11월 27일 접수, 2013년 1월 2일 수정, 2013년 1월 24일 채택)

Preparation of Porous Polyacrylonitrile Nanofibers Membrane for the MF Application

Hyeonryun Ahn*, Wongi Jang**, Taemoon Tak*, and Hongsik Byun**†

*Department of Biosystems & Science and Engineering, Seoul National University, Seoul 151-741, Korea

**Department of Chemical System Engineering, Keimyung University, Daegu, 704-701, Korea

(Received November 27, 2012, Revised January 2, 2013, Accepted January 24, 2013)

요약: Polyacrylonitrile (PAN) 기질고분자를 용매인 dimethylformamide (DMF)에 녹인 후 전기방사법을 이용하여 polyacrylonitrile nanofibers membrane (PAM)을 제조하였으며, 정밀여과(microfiltration) 적용을 위해, 제조된 PAM 샘플들의 layer 수를 변화시켜, 기공크기를 조절하였다. 또한, 순수투과도(water-flux) 향상을 위해 poly (ethylene glycol) methyl ether methacrylate와 azobisisobutyronitrile (AIBN)을 이용하여 자유 라디칼 중합(free radical polymerization)을 통해 합성된 AN-PEGMA 공중합체를 PAN과 3:1의 비율로 혼합한 후 위와 같은 방법으로 다공성 막(PAM/APM)을 제조하였으며, FT-IR과 E.D.S 분석을 통해 PAM 샘플과 비교 · 분석하였다. Scanning Electron Microscope (SEM) 분석과 기공크기, 기공도 실험을 통해 균일한 직경(400~600 nm)과 균일한 기공특성(0.5~0.4 μm)을 가진 다공성 막이 제조되었음을 확인할 수 있었다. 순수 투과도 측정을 통해 정밀여과용 막으로서의 활용가능성을 조사하였으며, AN-PEGMA 공중합체가 도입된 PAM/APM의 경우 상용막인 polyvinylidene fluoride (PVdF)에 비해 순수투과도가 상대적으로 높은 값을 나타내었다. 위의 결과로부터 전기방사법으로 제조된 PAN 나노섬유막들은 정밀여과용 막으로서 충분한 활용가능성이 있다고 판단된다.

Abstract: Polyacrylonitrile nanofiber membrane (PAM) was prepared by using the electrospinning method with a solution of polyacrylonitrile (PAN) in DMF. The pore-diameter of PAMs and the number of PAM's layer were controlled for the microfiltration (MF) application. In addition, in order to improve the water-flux, AN-PEGMA copolymers have been synthesized via free radical polymerization with poly (ethylene glycol) methyl ether methacrylate and azobisisobutyronitrile (AIBN), and then PAN/AN-PEGMA nanofiber membranes (PAM/APM) were prepared by electrospinning with a mixture of PAN (9 wt%) and AN-PEGMA (3 wt%) in DMF (88 wt%). The prepared membranes were investigated with FT-IR and E.D.S. It was confirmed through scanning electron microscope (SEM), porometer, and porosity analysis that the porous membrane with a uniform diameter (400~600 nm) and a uniform pore characteristics (0.5~0.4 μm) was prepared. For the MF application, water-flux measurements were investigated and then the result was shown that the water permeability value of PAM/APMs introduced AN-PEGMA copolymers was relatively higher than that of the PVdF commercial membrane. From these results, PAN nanofiber membranes prepared by electrospinning could be utilized as a MF membrane.

Keywords: microfiltration, PAN, electrospinning, pore-size, fouling

† 교신저자(e-mail: hsbyun@kmu.ac.kr)

1. 서 론

세계적으로 막 시장은 높은 성장 단계에 들어서 있다. 특히, 수처리용 막의 경우 상·하수도, 산업용수, 담수용으로 그 적용 범위가 계속 확대되고 있다. 그러나 분리막 공정에서 필수적인 높은 압력과 분리막의 오염 현상과 높은 가격 등으로 인하여 다각적인 활용에 제한을 받고 있어, 이를 개선하기 위한 여러 가지 방법이 지속적으로 연구되고 있다[1-5].

막을 분류하는 방법으로, 분리 성능에 따라 정밀여과막(microfiltration), 한외여과막(ultrafiltration), 나노막(nanofiltration), 삼투압막(reversosmosis)이 있다[6]. 이 중에서도 0.05~10 μm 크기의 다공을 가지고 있으며 현탁액이나 에멀전의 농축에 적합한 정밀여과는 기존의 여과 방법과 가장 밀접한 막분리 공정으로서, 의약, 발효 산업을 비롯한 각종 산업분야에서 가장 광범위하게 사용되고 있다[7-9].

다공성막을 제조하는 대표적인 방법으로는 상전환법(phase inversion)이 있으며, 현재 상업적으로 사용되는 정밀여과 및 한외여과막을 제조하는 공정에 이용되고 있다. 최근에는 전기방사법을 이용하여 나노섬유를 제조한 후 이를 막에 활용하는 연구가 진행되고 있다. 전기방사법은 전기장을 이용하여 micrometer에서 nanometer 크기의 직경을 가진 섬유를 제조하는 방법으로 기존의 알려진 방법들에 비해 간단하고 재료의 선택에 제한이 없을 뿐만 아니라 높은 비표면적, 공극률 및 구조와 크기의 조절이 용이하여 에너지, 환경, 의학 등 모든 산업 분야에 활용될 수 있을 것으로 기대되고 있다[10-15].

현재 상업적으로 사용되고 있는 정밀여과막의 재료로는 polysulfone, polyethersulfone, polypropylene, polyethylene, PVdF 등이 있다. 그러나 이러한 재료들은 대부분 소수성을 가지고 있기 때문에 오염물질과 막 간의 소수성 상호작용(hydrophobic interaction)으로 인해 막의 오염현상이 발생하게 된다[16]. 또한, 소수성이 높은 다공성막은 bubble point 이상의 높은 압력을 가해주어야 물이 투과되지만, 친수성 막은 간단히 물에 젖기 때문에 bubble point 이하의 압력에서도 사용이 가능하다[17]. 따라서 이러한 막오염 현상을 방지하고, 물투과향상을 위해서는 친수성 재료를 이용하여 막을 제조하는 것이 유리하다. 그러나 대부분의 친수성막의 경우

막내에 다량의 물을 흡수하여 팽윤(swelling)현상이 일어나며, 이에 따른 기계적물성이 현저히 떨어지는 문제가 발생한다.

본 연구에서는 기계적·화학적 안정성을 가지고 있는 PAN을 이용하여 전기방사함으로써, 나노섬유 형태의 다공성막을 제조하고, 친수성 물질의 도입과 기공크기를 조절하여 정밀여과용 막으로서 활용가능성을 조사하였다.

2. 실 험

2.1. 실험재료 및 시약

Polyacrylonitrile nanofiber membrane (PAM) 제조를 위해 사용된 기질 고분자 PAN (MW: 100,000)은 Aldrich사에서, 용매인 DMF는 국내 DAEJUNG CHEMICALS에서 각각 구매하여 사용하였다. AN-PEGMA 공중합체를 제조하기 위해 acrylonitrile, poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate (PEGMA, Mn: ~ 475 g/mol) 그리고 라디칼 개시제(initiator)로 AIBN을 사용하였으며, Sigma-Aldrich사로부터 구매하였다. 용매인 DMF의 경우 대성화학으로부터 구입하여 사용하였다. 자유 라디칼 중합에 의해 제조된 AN-PEGMA (Mn: 475 g/mol) 공중합체의 경우 서울대학교 바이오시스템·소재학부로부터 공급받아 사용하였으며, 모든 시약들은 구입 후 별도의 정제 없이 사용하였다.

2.2. PAM 및 PAM/APM 제조

PAN 나노섬유 web은 PAN 파우더를 DMF에 24 h, 상온에서 교반과정을 통해 완전히 녹인 후 전기방사법을 이용하여 제조하였다. 전기방사용액의 조성비를 Table 1에 나타내었다. 준비된 용액은 5 mL 주사기에 넣어 30분 이상 수직으로 세워두어 잔류하고 있는 기포를 완전히 제거한 후 사용하였다. KDS100 (KD Scientific Inc.)을 이용하여 방사용액의 주입속도를 조절하였으며, PCS 60K02VIT (CHUNGPA EMT co., Ltd.)를 이용하여 방사전압을 조절하였다. 환경적인 인자로는 온도와 습도가 있으며, 본 연구에서는 20~25°C에서 실험을 진행하였으며, 상대습도는 35~55% 사이에서 실험을 진행하였다. 본 연구에 적용된 전기방사 조건을 Table 2에 나타내었다.

Table 1. Composition of Electrospinning Solutions

Sample code	PAN (wt%)	AN-PEGMA (wt%)	DMF (wt%)
PAM	10	0	90
PAM/APM	9	3	88

Table 2. Electrospinning Conditions

Voltage	Flow rate	TCD (Tip to collector distance)	Duration	Needle size
15 kV	1.0 mL/h	15 cm	3 h	22 gauge

일반적으로 전기방사법에 의해 제조된 나노섬유 자체만으로는 취급하기가 상당히 힘들며, 나노섬유들 사이에 수많은 기공들이 형성된다. 따라서 MF용 막으로 활용하기 위해서는 이런 기공의 크기를 적절히 조절해 줄 필요가 있다. 본 연구에서는 기계적물성의 향상과 기공의 크기를 조절하기 위해 각 샘플들을 다양한 층으로 겹친 후 후처리 공정을 실시하여 최종적으로 PAM을 제조하였으며, 친수성 향상을 위해 AN-PEGMA 공중합체가 도입된 PAM/APM의 경우도 위와 같은 방법에 따라 제조하였다.

2.3. PAM 및 PAM/APM 구조확인

전기방사법과 후처리 공정으로 통해 제조된 PAM과 PAM/APM 샘플들의 구조를 Fourier Transform Infrared Spectroscopy (JASCO, FT/IR-620), Energy Dispersive x-ray Spectroscopy (E.D.S, Hitachi, S-480)를 통해 비교·분석하였다. SEM (Hitachi S-480) 분석을 통해 제조된 막들의 표면의 형태를 상용막인 PVdF (Millipore) 막과 비교·분석하였다.

2.4. 기공특성분석

기공특성을 분석하기 위하여 Porometer (POROLUX 1000, IB-FT GmbH)를 이용하여 평균 기공크기를 측정하였다. 기공크기 분석에 사용된 용액으로는 16.0 dynes/cm의 표면장력을 가진 porewick 용액을 사용하였다. 샘플의 유효지름은 1.85 cm이며, wet down/dry down 방식으로 측정하였다.

기공도 측정을 위해 건조된 막을 5 cm × 5 cm 로 잘라 부피와 무게를 측정하고 n-butanol에 함침시켜 꺼낸 후 무게를 측정하여 수식(1)에 대입하여 계산하였다. 모든 실험은 상온에서 수반되었다.

$$P (\%) = \frac{W_w - W_d}{P_b \cdot V_d} \quad (1)$$

W_w = n-butanol에 함침된 membrane의 무게

W_d = 건조된 membrane의 무게

P_b = n-butanol의 밀도

V_d = 건조된 membrane의 부피

2.5. 수투과도 분석

제조된 막들의 수투과도를 분석하기 위해 Fig. 1에 나타낸 dead-end cell 장치를 제작하였다. 이때 막의 유효면적은 38.5 cm²이며, cell의 내부는 막 표면에서 생성된 기포를 제거하기 위해 magnetic stirrer를 이용하여 200~300 rpm으로 회전시킨 후 측정하였다. 측정된 압력 범위는 0.1~0.5 bar이며, 모든 실험은 상온에서 수반되었으며, 증류수를 사용하여 측정하였다. 수투과도(Q)는 다음 식(2)에 대입하여 계산하였다.

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

m_x = 투과수의 무게(kg)

C_t = 온도보정계수

t = 경과된 시간(h)

A_m = 막의 유효면적(cm²)

온도보정계수(C_t)의 경우 다음 식(3)에 의해 계산되어지며, 25°C에서 1에 가까운 값을 나타낸다.

$$C_t = -0.575 \in T (^\circ\text{C}) + 2.85 \quad (3)$$

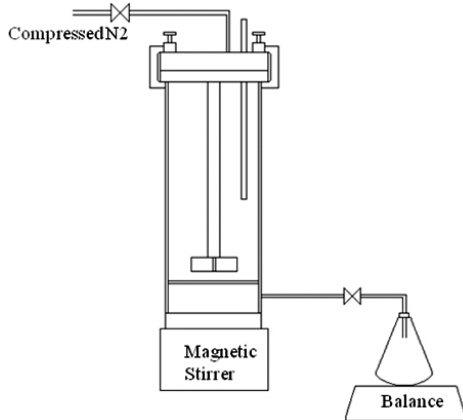


Fig. 1. Schematic diagram of dead-end cell device.

3. 결과 및 고찰

3.1. PAM과 PAM/APM 제조 및 구조확인

PAM과 AN-PEGMA가 함유된 PAM/APM 제조에 사용된 PAN 고분자와 AN-PEGMA공중합체의 분자구조를 Fig. 2에 나타내었다. 제조된 막들의 구조분석을 위해 FT-IR 분석을 진행하였으며, 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. PAM, PAM/APM 샘플 모두에서 nitrile group (-CN, $2,250\text{ cm}^{-1}$)이 존재한다는 것을 확인할 수 있었으며, PAM/APM 샘플의 경우 PAM 샘플과 비교하여 carbonyl group (-C=O)의 peak가 $1,725\text{ cm}^{-1}$ 부근에서 관찰되었다. 또한, E.D.S 분석에서도 PAN 나노섬유막과 구별되어지는 O peak가 PAM/APM 막에서 관찰되어 친수성 향상을 위해 첨가한 AN-PEGMA 공중합체가 포함되어 있음을 확인할 수 있었다.

전기방사법에 의해 제조된 PAM 및 PAM/APM 샘플들의 표면의 형태를 SEM을 통해 분석하였고, 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5의 결과로부터 $400\sim 600\text{ nm}$ 직경을 가진 균일한 나노섬유가 제조되었음을 확인할 수 있었다.

3.2. 기공특성 분석

일반적으로 MF 용도로 사용되는 막들은 $0.1\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ 범위의 기공크기를 가진다. 전기방사법으로 제조된 PAM, PAM/APM 샘플들이 MF용 막으로 활용가능성을 조사하기 위해 Porometer를 이용하여 평균기공크기와 bubble point를 측정하여 Table 3에 나타내었다. Table 3의 결과로부터 제조된 막들의 layer수를 증가시키에 따라 기공크기가 줄어드는 경향을 알 수 있다. 특히, 8-

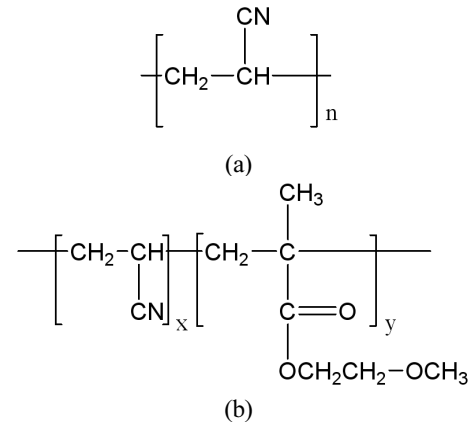


Fig. 2. The molecular structures of PAN and AN-PEGMA; (a) PAN, (b) AN-PEGMA.

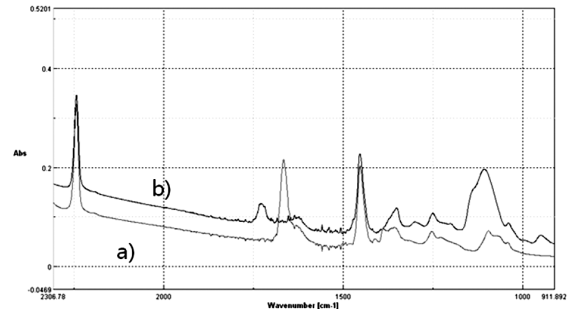


Fig. 3. FT-IR spectra of prepared membranes; (a) PAM, (b) PAM/APM.

layer로 제조된 PAM과 PAM/APM 샘플의 경우 $0.4\text{ }\mu\text{m}$ 범위까지 기공크기가 조절되어졌음을 확인할 수 있었다.

기공크기 분석과 더불어 기공도 분석을 진행하여 그 결과를 Table 4에 나타내었다. Table 4의 결과로부터 전기방사법과 후처리 공정을 통해 제조된 막들의 기공도가 상용막인 PVdF (55%) 막과 유사한 값(48%)을 가진다는 것을 확인할 수 있었다.

3.3. 수투과도 분석

MF 적용을 위해 dead-end cell 장치를 제작하여 수투과도를 측정하였고, 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 비교적 낮은 압력 범위($0.1\sim 0.2\text{ bar}$)에서는 기공의 크기가 큰 PVdF 막의 수투과도가 전기방사법으로 제조된 PAM 막들에 비해 높은 값을 나타내었다. 그러나, 0.3 bar 이상에서는 친수성 향상을 위해 AN-PEGMA 공중합체가 첨가된 PAM/APM 샘플의 수투과도가 더 높게 측정되었다. 또한, 기공의 크기가 유사한 PAM과 PAM/APM의 수투과도를 비교하였을 때, 친수성 그룹이 다

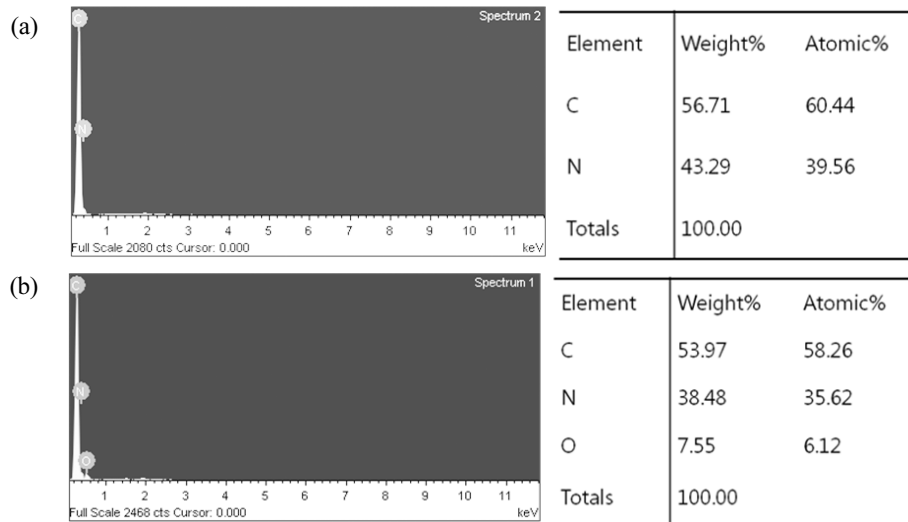


Fig. 4. E.D.S results of prepared membranes; (a) PAM, (b) PAM/APM.

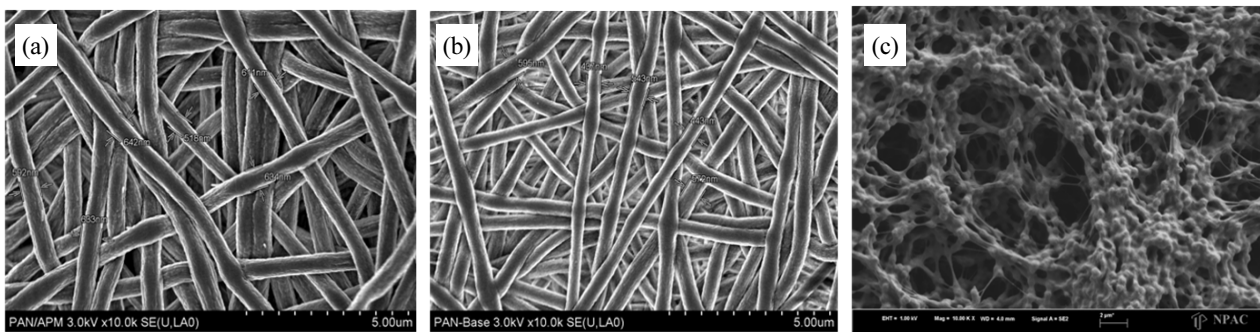


Fig. 5. SEM images of prepared membranes compared with commercial membrane; (a) PAM/APM, (b) PAM, (c) PVdF (Millipore).

Table 3. The Pore-diameter Results with Increasing the Number of PAMs Layer

Sample code	Mean-pore diameter (μm)	Bubble point (μm)
PAM (4-layer)	0.5645 ± 0.021	0.7641 ± 0.048
PAM (8-layer)	0.4031 ± 0.012	0.5470 ± 0.018
PAM/APM (4-layer)	0.6511 ± 0.037	0.8701 ± 0.035
PAM/APM (8-layer)	0.4015 ± 0.052	0.5261 ± 0.062
PVdF (MILLIPORE)	0.7428 ± 0.018	0.9552 ± 0.010

Table 4. The Pore Property of Prepared Membranes

Sample code	Thickness (μm)	Porosity (%)
PAM (8-layer)	75 ~ 85	48.0 ± 5.0
PAM/APM (8-layer)	75 ~ 85	47.0 ± 4.0
PVdF (MILLIPORE)	105 ~ 107	55.0 ± 5.0

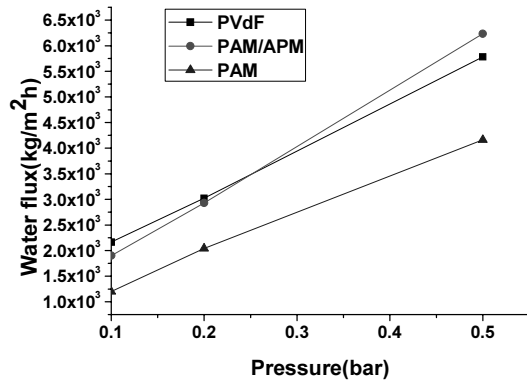


Fig. 6. Water-flux results of prepared membranes.

량 존재하는 PAM/APM의 수투과도 결과가 약 두 배 가까이 향상된 것을 확인할 수 있었는데, 이는 친수성 그룹의 존재가 water-flux 향상에 큰 이점이 된다는 것을 보여주고 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 유기물질들의 의한 막의 fouling 현상을 줄이고 수투과도 향상을 위해 친수성 고분자인 PAN과 AN-PEGMA 공중합체를 도입하여 다공성막을 제조하였다. 전기방사법을 이용하여 제조된 샘플들을 후처리 공정을 통해 기공크기를 조절하였으며, MF용 막으로 활용하기 위해 막 성능 평가를 실시하였다. 그 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 전기방사법을 이용해 제조된 PAN 나노섬유 막(PAM)과 PAN/AN-PEGMA 나노섬유 막(PAM/APM)을 FT-IR과 E.D.S 분석을 실시하였으며, PAM/APM에서 PAM과 구분되어지는 carbonyl group ($-C=O$)의 peak ($1,725\text{ cm}^{-1}$)와 O peak이 관찰되어 AN-PEGMA 공중합체가 도입되었음을 확인하였다.

2) SEM 분석을 통해 $400\sim 600\text{ nm}$ 직경을 가진 다공성막이 제조되었음을 확인하였으며, 기공크기와 기공도 분석 결과($0.4\ \mu\text{m}$, 48%)를 상용막과 비교함으로써, MF 적용에 적합한 막이 제조되었음을 확인하였다.

3) 수투과도 실험에서, AN-PEGMA가 도입된 막(PAM/APM)이 PAM 막에 비해 약 100% 향상되는 것을 확인하였다. 이는 친수성그룹의 존재가 수투과도 향상에 이점이 있다는 것을 확인할 수 있는 결과이다. 또한, 상용막인 PVdF 막과 비교하였을 때, 비교적 높은 압력

조건(0.2 bar)에서 flux가 향상되는 것을 확인하였다. 위 결과로부터 제조된 막이 MF용 막으로 활용가능할 것으로 판단된다.

감 사

본 연구는 환경부 친환경혁신사업(Global-Top project, No. GT-SWS-11-01-0040-0)으로부터 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. G. Owen, M. Bandi, J. A. Howell, and S. J. Churchouse, "Economic assessment of membrane processes for and waste water treatment", *J. Membr. Sci.*, **102**, 15 (1995).
2. T. Oe, H. Koide, H. Hirokawa, and K. Okukawa, "Performance of membrane filtration system used for water treatment", *Desalination*, **106**, 107 (1996).
3. R. J. Wakeman and C. J. Williams, "Additional techniques to improve microfiltration", *Separation and Purification Technology*, **26**, 3 (2002).
4. H. Huang, K. Schwab, and J. G. Jacangelo, "Pre-treatment for Low Pressure Membranes in Water Treatment: A Review", *Environ. Sci. Technol.*, **43**, 9 (2009).
5. J. T. Kim, H. Y. Hwang, B. P. Hong, and H. S. Byun, "The Background and Direction of R&D Project for Advanced Technology of Wastewater Treatment and Reuse", *Membrane Journal*, **21**, 3 (2011).
6. Marcel Mulder, "Basic Principles of Membrane Technology", pp. 12-18, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, (1996).
7. K. Konieczny, M. Bodzek, and M. Rajca, "A coagulation-MF system for water treatment using ceramic membranes", *Desalination*, **198** (2006).
8. K. Konieczny and D. Sakol, M. Bodzek, "Efficiency of the hybrid coagulation-ultrafiltration water treatment process with the use of immersed hollow-fiber membranes", *Desalination*, **198** (2006).
9. B. J. Cha, S. D. Chi, and J. H. Kim, "Membrane Market for Water Treatment", *KIC News*, **14**, 6 (2011).

10. N. Chanunpanich, H. S. Byun, and I. K. Kang, "Membrane Morphology: Phase Inversion to Electrospinning", *Membrane Journal*, **15**, 2 (2005).
11. L. S. Chronakis, "Novel nanocomposites and nanoceramics based on polymer nanofibers using electrospinning process-A review", *Journal of Materials Processing Technology*, **167** (2005).
12. S. Ramakrishna, K. Fujihara, W. E. Teo, T. Yong, Z. Ma, and R. Ramaseshan, "Electrospun nanofibers: solving global issues", *Materials Today*, **9**, 3 (2006).
13. N. Daels, S. D. Vrieze, I. Sampers, B. Decostere, P. Westbroek, A. Dumoulin, P. Dejans, K. D. Clerck, and S. W. H. Van Hulle, "Potential of a functionalised nanofibre microfiltration membrane as an antibacterial water filter", *Desalination*, **275**, 1-3 (2011).
14. W. G. Jang, J. Hou, and H. S. Byun, "Preparation and characterization of PVdF nanofiber ion exchange membrane for the PEMFC application", *Desalination and Water Treatment*, **34** (2011).
15. http://www.kosen21.org/board/report/board_report_list.jsp, September 14 (2012).
16. R. Sheikholeslami, "Fouling mitigation in membrane processes", *Desalination*, **123**, 45 (1999).
17. <http://www.membrane.or.kr/>, September 4 (2012).