

## 열처리 온도에 따른 PVDF-SiO<sub>2</sub> 복합나노섬유의 특성 변화

김영진<sup>†</sup>

대구가톨릭대학교 의공학과

(2011년 7월 5일 접수, 2011년 7월 26일 수정, 2011년 8월 11일 채택)

### Characteristic Change of PVDF-SiO<sub>2</sub> Composite Nanofibers with Different Thermal Treatment Temperature

Young-Jin Kim<sup>†</sup>

Department of Biomedical Engineering,

Catholic University of Daegu, Gyeongsan 712-702, Korea

(Received July 5, 2011; Revised July 26, 2011; Accepted August 11, 2011)

**초록:** 전기방사법과 열처리 공정을 통하여 PVDF-SiO<sub>2</sub> 복합나노섬유를 제조하였으며, 얻어진 나노섬유는 서로 연결된 기공으로 이루어진 적층 구조를 하고 있었다. 즉, 전기방사로 제조된 나노섬유는 직경이 380 nm, 기공도가 80% 이상인 다공성막을 형성하였다. TEM 사진과 EDX 스펙트라의 분석 결과로부터 SiO<sub>2</sub>가 나노섬유에 균일하게 분산되어 존재한다는 것이 확인되었다. 또한 전기방사법의 도입에 의해 나노섬유의 기공도가 현저히 개선되었다. ATR-FTIR 및 XRD 분석 결과 복합나노섬유 상에서 PVDF는  $\alpha$ -phase와  $\beta$ -phase가 혼재되어 있는 결정구조를 가지고 있었으며, 열처리에 의해서 PVDF의  $\alpha$ -phase가 증가하였으며, 이로 인해 결정화도가 증가하였다. 특히, 기계적 강도, 열적 특성 및 소수성은 열처리 공정에 의해서 매우 증가되는 것을 확인할 수 있었다.

**Abstract:** Composite nanofibers were prepared by electrospinning and thermal treatment from poly(vinylidene fluoride) (PVDF)-SiO<sub>2</sub> blend solution. The nanofibers were stacked on layers to produce fully interconnected pores. TEM micrographs and EDX spectra confirmed the presence of SiO<sub>2</sub> in the composite nanofibers. The porosity of nanofibers was effectively enhanced by the introduction of electrospinning technique. ATR-FTIR and XRD results revealed that PVDF in the composite nanofibers exhibited the mixture crystal structure of  $\alpha$ -phase and  $\beta$ -phase. The crystal structure of  $\alpha$ -phase and crystallinity increased by the thermal treatment. In addition, the mechanical properties, thermal stability and hydrophobicity were markedly amplified by the thermal treatment.

**Keywords:** PVDF, silica, organic-inorganic composite, nanofiber, thermal treatment.

## 서 론

Poly(vinylidene fluoride) (PVDF)는 -CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-의 반복단위를 가진 반결정성(semicrystalline)의 열가소성 고분자이며, 이러한 반결정성이 열적 안정성과 매우 유연하고 가벼운 특성을 동시에 제공한다.<sup>1</sup> 특히 PVDF는 우수한 화학적 및 물리적 특성을 가지고 있기 때문에 고분자막(polymer membrane) 재료로서 많은 주목을 받고 있으며, 막 재료로서의 장점은 우수한 기계적 특성 및 소수성과 산, 염기, 할로겐화물 등과 같은 부식성 화학약품에 대한 내화학성이 아주 우수하다는 것이다.<sup>2</sup> 이들 특성으로 인해 PVDF로 제조된 막은 오염수 처리 및 해수의 담수화와 같은 분야에서 막증류(membrane distillation)에 응용되고 있다.<sup>3</sup> 또한 PVDF는 piezoelectric 및 pyroelectric 특성을 보임으로 인해 이차전지용 고분자 전해질(polymer electrolyte)과 같은 전기·전

자재료로서도 다양하게 이용되고 있다.<sup>4,5</sup>

막증류는 소수성이 강한 미세다공성(microporous) 정밀여과막을 통하여 혼합 액체 중 휘발도가 상대적으로 큰 성분을 증발시켜 증기압 차이를 추진력으로 이용하여 분리 또는 농축하는 방법이다. 이 때 사용되는 미세다공성 막은 주로 상분리(phase separation) 공정에 의해서 만들어진다.<sup>6</sup> 그러나 상분리 공정에 의해서는 낮은 기공도와 넓은 기공 크기 분포와 같은 문제점을 가지는 비대칭성 다공 구조가 만들어진다.<sup>7</sup> 또한 상분리 공정은 매우 간편하게 다공성 구조의 막을 제조할 수 있다는 장점이 있지만, 이들 방법에 의해 만들어진 PVDF 막은 기계적 특성이 떨어져 실제 막증류에 사용하기 어렵다는 단점이 있다.<sup>8</sup> 따라서 막증류용 분리막으로 사용되기 위해서는 높은 소수성과 우수한 기계적 특성, 작은 기공 크기 및 증기의 투과 속도를 향상시키기 위한 높은 기공도를 필요로 한다.<sup>9</sup>

전기방사에 의해 제조된 나노섬유는 섬유의 생성과 동시에 3차원 네트워크로 융착된 형태의 다공성 웹을 형성하며, 단위 부피/질량당 높은

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: yjkim@cu.ac.kr

비표면적과 기공도를 가지므로 고효율 초기능성 분리소재, 의료재, 인공 혈관, 나노복합재료 등으로 응용이 가능하며, 이와 관련된 많은 연구가 진행되고 있다.<sup>10-13</sup> 특히 나노섬유로 형성된 고분자막은 가볍고, 작은 기공크기와 높은 기공도를 가지고 있으므로 투과율이 현저히 개선될 수 있어서 다양한 필터분야에의 응용이 기대되어 지고 있다. 그러나 전기방사로 제조된 나노섬유는 기계적 강도가 매우 낮아서 실제 산업분야에서의 응용이 어려운 문제점이 있다.

최근 가혹한 환경에서 사용이 가능하며, 우수한 내열성과 내화학성을 가진 고효율성 분리막을 제조하기 위한 유기/무기 복합재료의 개발이 많은 관심을 받고 있다.<sup>14-16</sup> 무기나노입자의 사용은 고분자막의 표면특성 뿐만 아니라 막투과율의 개선에도 도움을 주는 것으로 알려져 있다. PVDF는 SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> 등과 같은 무기나노입자와 혼화성이 매우 좋으며, 이들 무기나노입자의 사용량이 제조된 유기/무기 복합막의 표면특성과 기계적 물성에 많은 영향을 준다. 특히 무기나노입자의 사용은 유기고분자의 결정화도, 기계적 강도 및 내열성에 많은 영향을 줄 수 있다. 다양한 무기나노입자 중에서도 화학적 특성이 매우 잘 알려져 있는 SiO<sub>2</sub>가 복합재료용 무기물로서 많은 연구의 대상이 되고 있다.

따라서 본 연구에서는 전기방사법을 이용하여 막증류용 분리막으로 사용가능한 PVDF-SiO<sub>2</sub> 복합나노섬유를 제조하고, 이들 복합나노섬유의 소수성 및 기계적 강도를 개선시키기 위해서 열처리를 행하였다. 특히 열처리 온도에 따른 표면특성, 기공도, 기계적 및 열적 특성 등의 변화를 상세히 관찰하였다.

## 실 험

**시약 및 재료.** Poly(vinylidene fluoride) (PVDF), fumed silica (SiO<sub>2</sub>) 및 *N,N*-dimethylformamide (DMF)는 Sigma-Aldrich Co. 제품을 구입하여 사용하였다. 여기에 사용한 SiO<sub>2</sub>는 입자의 직경이 약 70 nm이고 비표면적은 390 m<sup>2</sup>/g이다.

**나노섬유 제조.** 나노섬유를 제조하기 위해 사용한 전기방사장치는 0~40 kV의 전압공급이 가능한 고전압 공급장치(high voltage DC power supply unit, 청파 EMT), 평판형태(200×200 mm, stainless steel)의 집전판(collector), 고분자용액을 일정하게 토출해 줄 수 있는 주사기펌프(syringe pump, KDS100), 주사기(gastight and needle lock type 10 mL, Hamilton), 금속주사기바늘(22 G, Hamilton) 등으로 구성하였다. 복합나노섬유의 전기방사를 위해서 먼저 1.8 g의 PVDF를 8 mL의 DMF와 섞어서 60 °C에서 12시간 동안 용해를 하고 고분자가 완전히 용해된 후에 고분자 무게 대비 3 wt%의 SiO<sub>2</sub>를 2 mL의 DMF에 분산시켜 두 용액을 혼합하고 이를 60 °C에서 4시간 교반하여 고분자의 최종농도가 18 w/v%인 방사용액을 제조하였다. 나노섬유의 제조조건은 방사거리 15 cm, 인가전압 18 kV, 유체속도 1.5 mL/h로 고정시키고, 실온에서 상대습도 60% 이하의 조건에서 나노섬유를 제조하였다. 방사 완료 후에 집전판에 모여 있는 나노섬유를 수거하여 40 °C에서 24시간 이상 건조하여 잔존하는 용매를 모두 제거하였다.

**나노섬유 열처리.** 열처리 온도에 따른 나노섬유의 특성 변화를 조사하기 위해서 알루미늄 판에 나노섬유를 고정하고 100 °C 또는 150 °C에서 각각 1시간씩 열처리를 행하였다.

**나노섬유의 형태 및 미세구조 관찰.** 열처리 온도에 따른 나노섬유의 형태, 섬유 직경 및 직경분포의 변화를 조사하기 위해 field

emission scanning electron microscope (FE-SEM, JSM-6335F, Jeol)과 영상분석기(TDISE V3.1.73, TECHSAN Co., Ltd.)를 이용하였다. 먼저 FE-SEM을 통해 얻어진 나노섬유의 사진 이미지를 영상분석기 프로그램을 이용하여 평균직경, 표준편차 등을 얻어내었다. 또한 무기나노입자의 나노섬유 상에서의 분산 상태를 확인하기 위해서 scanning transmission electron microscope (STEM, HD-2300, Hitachi)을 이용하여 관찰하였다.

**나노섬유 특성 분석.** 나노섬유상에서의 PVDF와 SiO<sub>2</sub>의 상호작용 및 열처리 온도에 따른 화학적 구조 변화를 조사하기 위해서 ATR-FTIR (Nicolet 5700, Thermo Electron Co.)을 이용하였으며, SiO<sub>2</sub>의 PVDF 분자의 결정구조 변화에 미치는 영향을 X-ray diffractometer (XRD, D/MAX-2500, Rigaku)를 이용하여 조사하였다. XRD 분석에서 X-ray tube는 Cu K $\alpha$ 를 사용하여 40 kV, 30 mA의 조건으로 조사하였다. Diffractogram은 10~70°의 범위의 2 $\theta$ 를 2°/min의 속도로 측정하였다. 또한 복합나노섬유의 열처리에 온도에 따른 결정화도(crystallinity) 변화를 peak deconvolution method를 이용하여 측정하였다.<sup>12</sup> 2 $\theta$ =18.8°와 20.8°에서 나타나는 diffraction peak를 peak fitting technique를 이용하여 무정형(amorphous) 영역과 결정(crystal) 영역으로 분리하였다. 결정화도는 다음 식에서 볼 수 있는 것처럼 결정상 영역의 피크 면적을 결정상과 무정형상의 영역의 피크 면적의 합으로 나눈 값으로 나타낸다.

$$\text{Crystallinity (\%)} = \frac{A_c}{A_c + A_a} \times 100$$

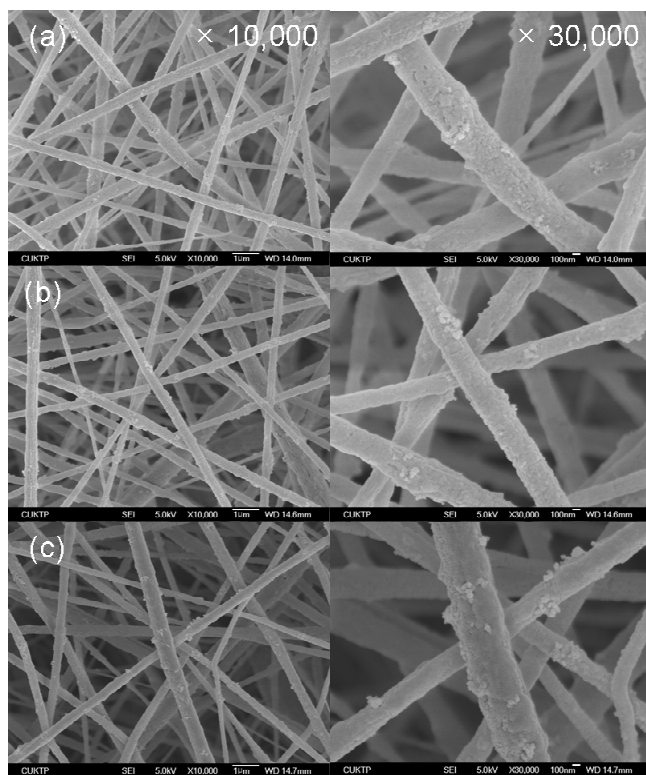
여기서,  $A_c$ 는 결정상 영역의 피크 면적을 말하고,  $A_a$ 는 무정형상 영역의 피크 면적을 말한다.

나노섬유의 기계적 특성은 10 N 용량의 load cell이 장착되어 있는 인장시험기(Instron® 5565, Instron Co.)를 이용하여 측정하였다. 20 × 10 mm<sup>2</sup> 크기의 시료를 각각 3회 반복 측정하여 평균값을 사용하였으며 인장 속도는 10 mm/min으로 고정하여 측정하였다. 또한 나노섬유의 열적 특성은 differential scanning calorimetry (DSC, Q2000, TA Instruments)를 이용하여 질소 분위기 하에서 측정하였다. 나노섬유의 소수 특성은 물과 나노섬유 표면사이의 접촉각의 측정을 통해서 평가하였고, 기공도는 mercury porosimeter (Pascal 440, Thermo Finnigan)를 이용하여 측정하였다.

## 결과 및 토론

**나노섬유의 제조 및 열처리.** 전기방사법으로 제조된 나노섬유는 높은 기공도를 보이며, 기공의 크기가 다양하게 조절이 가능하며, 서로 연결된 구조를 가지고 있고, 또한 가스의 투과율과 비표면적이 매우 높다는 특징을 가지고 있어서 분리·여과 분야에서 적용 가능성이 매우 높다고 할 수 있다. 본 연구에서는 먼저 열처리 효과를 가장 잘 확인할 수 있는 고분자 무게 대비 3 wt%의 SiO<sub>2</sub>를 함유하고 있는 PVDF-SiO<sub>2</sub> 복합나노섬유를 제조하였다. 그리고 이들 나노섬유를 100 °C와 150 °C에서 각각 1시간 열처리하여 열처리 온도에 따른 나노섬유의 특성 변화를 관찰하였다.

Figure 1에서 볼 수 있는 것처럼 PVDF-SiO<sub>2</sub> 복합나노섬유의 표면



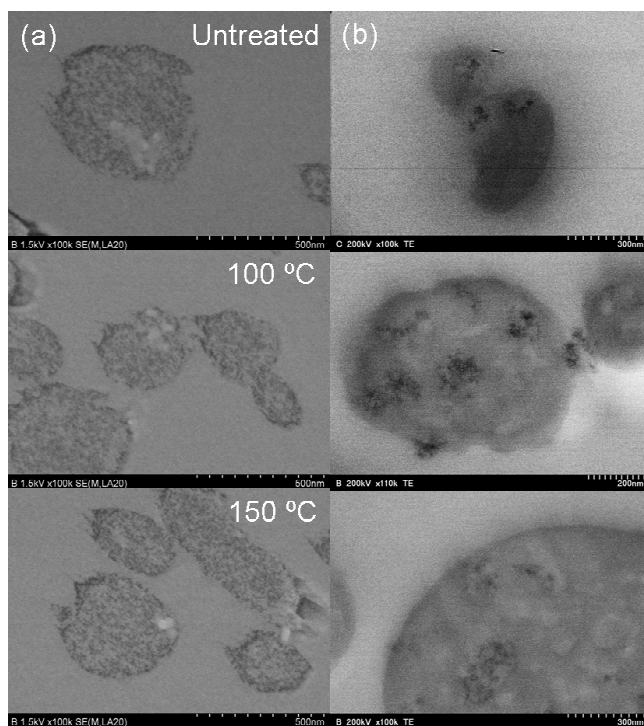
**Figure 1.** SEM images of thermal-treated PVDF-SiO<sub>2</sub> composite nanofibers with different temperature: (a) untreated; (b) 100 °C; (c) 150 °C.

에서 SiO<sub>2</sub> 나노입자가 관찰되었고, 이 때 나노섬유의 직경은  $380 \pm 42$  nm였으며, 열처리 후에도 나노섬유의 직경은  $388 \pm 45$  nm와  $389 \pm 39$  nm로 열처리에 따른 섬유 직경 변화는 관찰되지 않았다. 그러나 150 °C에서 열처리한 후에는 나노섬유 가닥사이의 융착에 기인하는 것으로 판단되는 마이크로미터 크기의 큰 섬유가 일부 관찰되었다. 또한 열처리에 의해서 무기물 나노입자가 집합체(aggregation)를 형성하는 것이 관찰되었다. 이로 인해 전체 나노섬유의 표면 거칠기는 더욱 증가되는 것으로 판단된다.

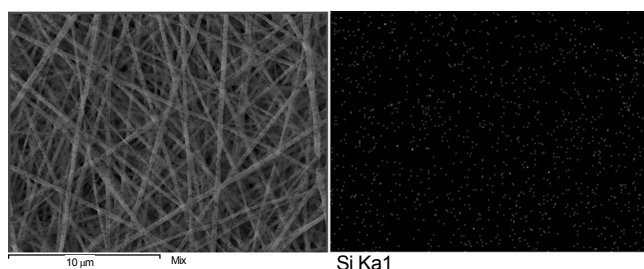
SiO<sub>2</sub> 나노입자가 섬유상에 분산되어 있는 상태를 확인하기 위해서 SEM 및 TEM을 이용하여 횡단면을 관찰하였다. 그 결과 SiO<sub>2</sub> 나노입자가 고분자 나노섬유의 내부와 표면에 잘 분산되어 있다는 것을 알 수 있었다(Figure 2). Figure 2(a)의 SEM 사진에서 볼 수 있는 것처럼 나노섬유를 열처리함에 의해 나노섬유의 가닥에 일부 융착이 일어난다는 것을 알 수 있었다. TEM을 이용한 관찰에서는 열처리에 의한 무기나노입자의 집합체가 더욱 큰 덩어리를 형성한다는 것을 알 수 있었다.

특히 SiO<sub>2</sub> 나노입자의 분산 정도는 energy disperse X-ray spectroscopy (EDX) Si-mapping 분석을 통하여 확인하였다. Figure 3에서 붉은 색 또는 밝은 색의 점들이 SiO<sub>2</sub> 나노입자의 실리콘 원소를 나타내는 것이며, 이 결과로부터 SiO<sub>2</sub>가 나노섬유상에 균일하게 분산되어 있다는 것을 재차 확인할 수 있었다.

**나노섬유의 결정구조 변화.** 열처리에 따른 PVDF 및 SiO<sub>2</sub>의 구조적 변화 가능성을 조사하기 위해서 PVDF-SiO<sub>2</sub> 복합나노섬유의 ATR-FTIR 스펙트라를 비교해 보았다. 이들 복합나노섬유에서는 1170, 876 및 840 cm<sup>-1</sup>에서 세 개의 강한 특성피크를 보였으며, 이들



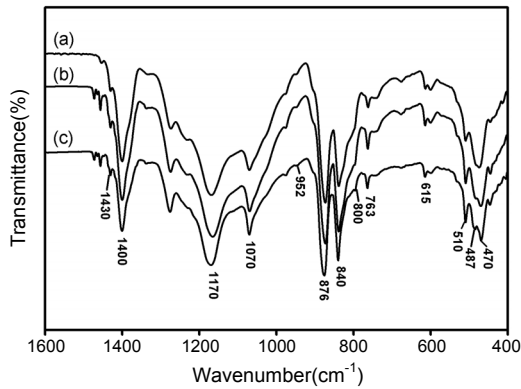
**Figure 2.** The cross-sections of thermal-treated PVDF-SiO<sub>2</sub> composite nanofibers with different temperature observed by (a) SEM; (b) TEM.



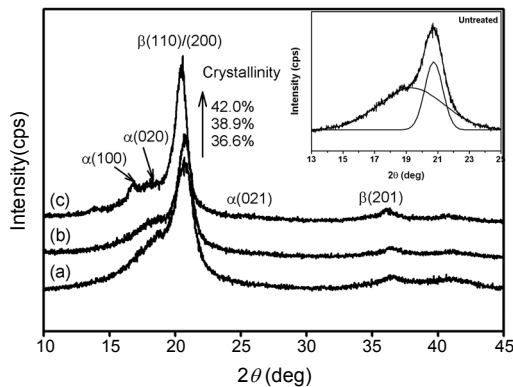
**Figure 3.** EDX Si-mapping micrographs of PVDF-SiO<sub>2</sub> composite nanofibers after thermal treatment at 150 °C for 1 h.

피크는 PVDF의 C-F stretching vibration에 기인한다(Figure 4).<sup>17,18</sup> 또한 1400 cm<sup>-1</sup>에서 C-H의 deformation에 기인하는 강한 특성피크가 관찰되었다. 계속해서 CF<sub>2</sub> bending에 기인하는 피크가 510과 487 cm<sup>-1</sup>에 관찰되었고, 무기나노입자의 Si-O-Si stretching에 기인하는 특성피크가 1070, 800 및 470 cm<sup>-1</sup>에서 나타났다. 이들 특성피크 중에서 1430, 876, 800, 763, 615 및 510 cm<sup>-1</sup>에서 나타나는 피크는 PVDF의  $\alpha$ -결정구조에 기인하며, 840 cm<sup>-1</sup>에서 나타나는 피크는  $\beta$ -결정구조에 기인한다.<sup>18,19</sup> 따라서 PVDF-SiO<sub>2</sub> 복합나노섬유는  $\alpha$ -결정 구조와  $\beta$ -결정구조가 혼재해 있는 형태이며, 열처리에 의해서  $\alpha$ -결정구조에 기인하는 피크의 강도가 조금 증가하는 것으로 관찰되었다. 일반적으로 PVDF는  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  및  $\delta$ 의 네가지 다형체(polymorph)로 이루어져 있고 이들 다형체는 각기 다른 결정구조를 가지는 것으로 알려져 있다.<sup>20</sup>

PVDF 분자의 결정구조 및 결정화도에 대한 열처리 온도의 영향을 더욱 상세히 알아보기 위해서 XRD를 이용하여 분석하였다. Figure 5



**Figure 4.** ATR-FTIR spectra of thermal-treated PVDF-SiO<sub>2</sub> composite nanofibers with different temperature: (a) untreated; (b) 100 °C; (c) 150 °C.



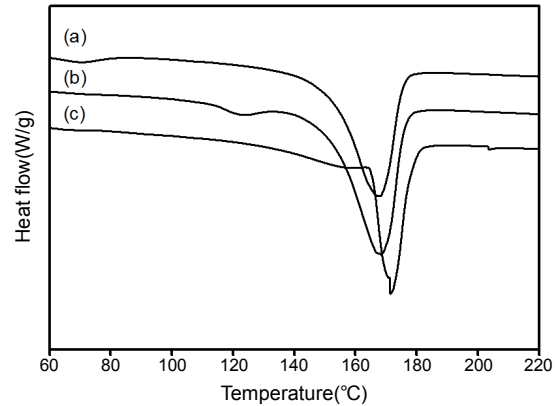
**Figure 5.** X-ray diffraction patterns of thermal-treated PVDF-SiO<sub>2</sub> composite nanofibers with different temperature: (a) untreated; (b) 100 °C; (c) 150 °C. The deconvolution of the diffraction pattern of untreated PVDF-SiO<sub>2</sub> nanofiber is shown as the insert.

에 나타난 것처럼 PVDF-SiO<sub>2</sub> 복합나노섬유는  $2\theta=20.8^\circ$  및  $36.6^\circ$ 에서  $\beta(110)/(200)$ 과  $\beta(201)$ 면에 기인하는 피크가 관찰되었으며,  $18.8^\circ$ 에서는  $\alpha(020)$ 면에 해당하는 피크가 관찰되었다.<sup>16,20,21</sup> 이들 나노섬유는 ATR-FTIR의 분석 결과에서처럼  $\alpha$ -결정구조와  $\beta$ -결정구조가 혼재되어 있는 결정구조를 가지고 있었다. 또한 열처리에 의해서  $16.9^\circ$ 와  $25.6^\circ$ 에서  $\alpha(100)$ 과  $\alpha(021)$ 면에 해당하는 피크가 새로이 나타났다. 특히 Figure 5의 삽입그림에서 볼 수 있는 것처럼 peak fitting technique을 이용하여 diffraction pattern을 무정형 영역과 결정상 영역으로 분리하여 결정화도를 계산한 결과 열처리에 의해 결정화도가 36.6%에서 42.0%로 증가하였다. 이들 결과로부터 열처리에 의해서 PVDF의  $\alpha$ -결정구조가 증가하였으며 이로 인해 결정화도가 증가한 것으로 생각되어진다.

**나노섬유의 기계적 및 열적 특성.** 열처리는 PVDF-SiO<sub>2</sub> 복합나노섬유의 기계적 특성을 주로 개선하기 위해서 행해졌으며, Young's modulus, tensile strength 및 elongation at break가 응력-변형 측정을 기초로 하여 계산되어 Table 1에 요약되었다. 기계적 강도의 측정 결과 열처리에 의해서 나노섬유의 Young's modulus는 19.9 MPa에서 56.1 MPa로 약 2.5배, tensile strength는 3.1 MPa에서 6.0 MPa로

**Table 1. Mechanical Properties of Thermal-treated PVDF-SiO<sub>2</sub> Composite Nanofibers with Different Temperature**

Thermal treatment temperature (°C)	Young's Modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)
Untreated	19.9±0.3	3.1±0.3	64.8±3.7
100	55.8±3.4	5.2±0.8	60.8±3.1
150	56.1±3.2	6.0±0.7	58.3±2.2



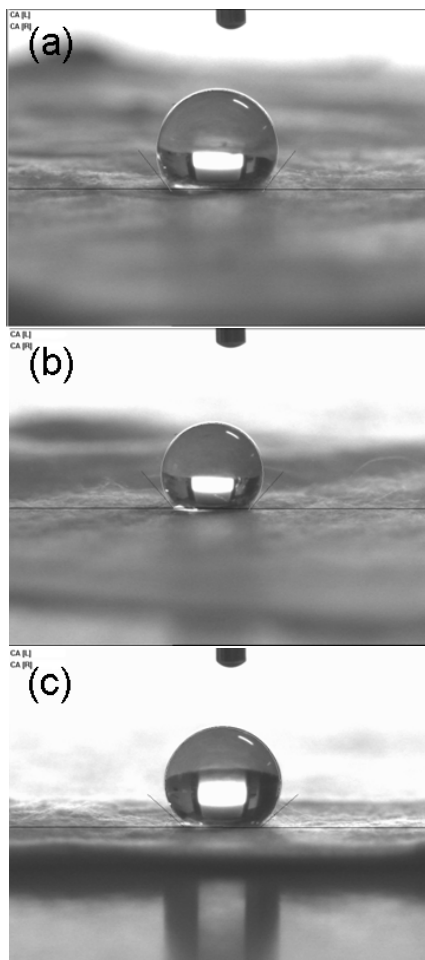
**Figure 6.** DSC curves of thermal-treated PVDF-SiO<sub>2</sub> composite nanofibers with different temperature: (a) untreated; (b) 100 °C; (c) 150 °C.

약 2배 증가한 것을 알 수가 있다. 이처럼 기계적 강도가 크게 개선될 수 있는 주된 이유는 열처리에 의해서 나노섬유가 서로 융착되어 상호 결합함에 의해서 네트워크를 형성하기 때문이라고 생각되어진다. 그 외에도 PVDF의 결정화도 증가에 의해 나노섬유의 강도(rigidity)가 증가하여 전체적인 기계적 강도가 증가하는 것이라 판단된다. 그러나 열처리 온도에 따른 기계적 강도의 차이는 별로 관찰되지 않았다.

분리막 소재의 열적 안정성은 고온에서 분리막의 성능을 유지하기 위한 필수조건이다. 따라서 열처리에 따른 PVDF-SiO<sub>2</sub> 복합나노섬유의 열적 특성 변화를 DSC를 이용하여 조사하였다. Figure 6에서 볼 수 있는 것처럼 PVDF-SiO<sub>2</sub> 복합나노섬유의 용융온도는  $167.8^\circ\text{C}$ 였으며 열처리를 함에 의해 용융온도가  $171.5^\circ\text{C}$ 로 약간 상승하였다. 이결과는 앞에서 서술한 PVDF의  $\alpha$ -결정구조 및 결정화도의 증가에 기인하는 것으로 판단된다. 즉 열처리에 의한 용융온도의 증가는 SiO<sub>2</sub> 나노입자와 고분자 사이의 상호작용보다는 섬유 축을 따라서 형성되는 고분자 사슬의 배향 변화에 기인하는 것으로 판단된다.<sup>22</sup>

**나노섬유의 물접촉각 및 기공도.** 분리막의 표면 소수성은 막중류 공정에서 필수적으로 필요한 특성이다. 막의 소수성이 높아질수록 물의 진입 압력(entry pressure)은 높아지고 그 결과 배제계수(rejection coefficient)와 막투과량이 증가하게 된다.<sup>8</sup> 일반적으로 소수성은 물접촉각을 측정함으로써 평가되어지고 소수성이 높은 표면일수록 높은 물접촉각을 보인다. PVDF-SiO<sub>2</sub> 복합나노섬유는  $131.5\pm 1.3^\circ$ 의 높은 물접촉각을 보였으며 이는 매우 소수성이 높다는 것을 의미한다(Figure 7).

불소고분자는 불소 원소의 강한 전기음성도에 의해서 낮은 표면에너지를 가지므로 높은 물접촉각을 보인다. 복합나노섬유는 열처리에 의해  $138.4\pm 1.2^\circ$  및  $139.4\pm 0.9^\circ$ 로 물접촉각이 증가하였다. 이는 소수성인 SiO<sub>2</sub>가 집합체를 형성하였고, 또한 집합체 형성에 의해 표면거칠기가 증



**Figure 7.** Photographs of water droplets on the external surface of thermal-treated PVDF-SiO<sub>2</sub> composite nanofibers with different temperature: (a) untreated; (b) 100 °C; (c) 150 °C.

가하였기 때문이라고 생각되어진다. 그러나 기공도는 열처리에 의해  $82.6 \pm 4.5\%$ 에서  $78.1 \pm 2.9\%$ 로 감소하였다. 이는 열처리에 의해 나노섬유의 용착이 발생하고 이로 인한 막의 수축현상에 기인하는 것으로 판단된다.

## 결 론

막증류 공정에의 응용을 위한 분리막은 높은 소수성과 기계적 강도, 높은 기공도, 작은 기공크기를 가져야 한다. 따라서 본 연구에서는 PVDF-SiO<sub>2</sub> 혼합용액의 전기방사를 통하여 유기/무기 복합 나노섬유를 제조하였다. 전기방사로 제조된 나노섬유는 직경이 380 nm, 기공도가 80% 이상인 다공성막을 형성하여 막증류 공정에의 응용 가능성을 보였다.

이들 나노섬유의 기계적 특성 및 소수성을 개선하기 위해서 100 °C 및 150 °C에서 열처리를 행하였다. 열처리에 의해서 나노섬유는 일부 섬유 가닥 사이에 용착이 발견되었으며, SiO<sub>2</sub> 나노입자의 집합체 형성이 관찰되었다. 또한 PVDF의  $\alpha$ -결정구조가 증가하여 결정화도가 증가하였다. 이러한 복합나노섬유의 화학적·물리적 구조변화에 의해서 기계적 강도와 소수성이 현저히 개선되었다. 또한 열적 특성도 일부 개선되는 것으로 관찰되었다. 따라서 전기방사법과 열처리 공정을 통하여 막증류에 사용될 수 있는 유기/무기 복합나노섬유의 제조가 가능할 것

으로 판단된다.

**감사의 글:** 이 연구는 2011학년도 대구기톨릭대학교 연구비 지원에 의한 것임.

## 참 고 문 헌

1. J. E. Dohany and L. E. Robb, "Polyvinylidene fluoride", in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, R. E. Kirk and D. F. Othmer, Editors, Wiley, New York, Vol **11** (1980).
2. P. Sukitpaneenit and T. S. Chung, *J. Membr. Sci.*, **340**, 192 (2009).
3. S. Al-Obaidani, E. Curcio, F. Macedonio, G. D. Profio, H. Al-Hinai, and E. Drioli, *J. Membr. Sci.*, **323**, 85 (2008).
4. S. W. Choi, S. M. Jo, W. S. Lee, and Y. R. Kim, *Adv. Mater.*, **15**, 2027 (2003).
5. I. S. Elashmawi, *Mater. Chem. Phys.*, **107**, 96 (2008).
6. X. Li, Y. Wang, X. Lu, and C. Xiao, *J. Membr. Sci.*, **320**, 447 (2008).
7. A. Akthakul, W. F. McDonald, and A. M. Mayes, *J. Membr. Sci.*, **208**, 147 (2002).
8. C. Feng, B. Shi, G. Li, and Y. Wu, *J. Membr. Sci.*, **237**, 15 (2004).
9. M. S. El-Bourawi, Z. Ding, and M. Khayet, *J. Membr. Sci.*, **285**, 4 (2006).
10. Z. Ma, M. Kotaki, T. Yong, W. He, and S. Ramakrishna, *Biomaterials*, **26**, 2527 (2005).
11. L. Li, L. M. Bellan, H. G. Craighead, and M. W. Frey, *Polymer*, **47**, 6208 (2006).
12. Y. J. Kim, C. H. Ahn, and M. K. Choi, *Eur. Polym. J.*, **46**, 1957 (2010).
13. W. P. Chae, Z. C. Xing, Y. J. Kim, H. S. Sang, M. W. Huh, and I. K. Kang, *Polymer(Korea)*, **35**, 210 (2011).
14. C. Guizard, A. Bac, and M. Barboiu, *Sep. Purif. Technol.*, **25**, 167 (2001).
15. A. Taniguchi and M. Cakmak, *Polymer*, **45**, 6647 (2004).
16. L. Y. Yu, Z. L. Xu, H. M. Shen, and H. Yang, *J. Membr. Sci.*, **337**, 257 (2009).
17. A. Rahimpour, S. S. Madaeni, S. Zereshti, and Y. Mansourpanah, *Appl. Surf. Sci.*, **255**, 7455 (2009).
18. L. Y. Yu, Z. L. Xu, H. M. Shen, and H. Yang, *J. Membr. Sci.*, **337**, 257 (2009).
19. M. Nasir, H. Matsumoto, T. Danno, M. Minagawa, T. Irisawa, M. Shioya, and A. Tanioka, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **44**, 779 (2006).
20. J. W. Kim, W. J. Cho, and C. S. Ha, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **40**, 19 (2002).
21. Q. Y. Peng, P. H. Cong, X. J. Liu, T. X. Liu, S. H. Huang, and T. S. Li, *Wear*, **266**, 713 (2009).
22. P. Raghavan, X. Zhao, J. K. Kim, J. Manuel, G. S. Chauhan, J. H. Ahn, and C. W. Nah, *Electrochim. Acta*, **54**, 228 (2008).