



의류학석사 학위논문

# PLA와 버섯 유래 키틴을 활용한 친환경 정전 필터 개발

2023년 8월

서울대학교 대학원

의류학과

박 한 주

# PLA와 버섯 유래 키틴을 활용한 친환경 정전 필터 개발

## 지도 교수 김 주 연

이 논문을 의류학석사 학위논문으로 제출함 2023년 5월

> 서울대학교 대학원 의류학과 박 한 주

박한주의 석사 학위논문을 인준함 2023년 7월

위 위	원 장	김 성 민	(인)
부위	원장	이 수 현	(인)
위	원	김 주 연	(인)

초 록

대기 오염과 팬데믹과 같은 환경 위협이 증가함에 따라 개인 호흡 보호구의 수요가 꾸준히 증가하였는데, 일회적으로 사용되는 필터재의 쓰레기 문제는 불가피하게 계속해서 제기되어 왔다. 특히 기존의 난분해성 고분자로 제작된 필터재는 쓰레기로 매립하여 처리하는데 오랜 기간이 소요되며 이는 환경에 큰 부담으로 작용한다. 본 연구에서는 이러한 환경적 난제에 대응하기 위해 식물 유래 고분자인 poly(lactic acid) (PLA) 와 버섯 키틴 (fungal chitin) 으로 친환경 필터 소재를 제작하고자 한다. 전기방사를 통해 제작한 키틴 함유 PLA 섬유(ChPLA) 웹은 친수한 성질의 키틴과 소수한 성질의 PLA가 섬유 상에서 상분리(phase separation)되어 존재하는 독특한 형태로 형성되었다. 제작된 ChPLA 웹은 NaCl 입자에 대한 입자 여과 성능을 물리적 입자 여과와 전기적 입자 여과로 나누어 분석하였고 40 ℃의 건조한(~3% RH) 환경과 25 ℃, 90% RH의 고습 환경에서 보관하여 입자 여과 성능 유지 정도를 평가하였다. 친수한 키틴 성분의 첨가로 ChPLA 웹은 수분에 민감한 특성을 보였고, 고습 조건 보관 후 급격하게 전기적 입자 여과 성능이 저하되었으며 표면 전하를 측정하여 전기력의 소실을 간접적으로 확인할 수 있었다. 또한, ChPLA 웹은 PLA 단독 방사 웹보다 낮은 강도를 보였고 이는 고습 조건 보관 후 더욱 감소하였다. 또한, 56일 간의 생분해 평가에서 근소한 무게 감소율을 보여준 PLA와 달리, ChPLA 웹은 유의한 수준으로 무게가 감소하였고, SEM 이미지로 부분적인 침식이 확인되어 생분해가 진행되었음을 확인할 수 있었다.

본 연구은 PLA와 키틴의 상분리 특성과 그에 따른 입자 여과 성능의 변화, 기계적 물성, 가속화된 생분해 특성을 조사하였다. 특히 정전 필터 개발에 초점을 맞추어 고분자의 혼합과 전기적 특성에 따른 고찰이 이루어졌다. 따라서, 자연 유래 고분자를 이용한 친환경 생분해

i

필터 소재 개발에 있어 실용적인 정보를 제공할 수 있을 것으로 기대한다.

**주요어 :** 버섯 키틴, poly(lactic acid), 정전 필터, 입자 포집, 자연 유래 **학 번 :** 2021-22912

목 차

제	1	장	서	론	1
•	제	1	절	연구의 필요성 및 목적	1
	제	2	절	이론적 배경	4
				2.1 자연 유래 고분자의 필터 소재로의 활용	4
				2.2 입자 여과 메커니즘과 필터 소재	7
				2.2.1 물리적 여과	9
				2.2.2 전기적 여과	1
				2.3 전기적 특성을 활용한 필터 소재 개발	

제	2	장	실	헉	
.,	제	1	절	시료 및 시약	16
	제	2	절	시료 제작	17
				2.1 PLA 단독 전기방사 웹 제작	
				2.2 버섯 유래 키틴 첨가 웹 제작	
	제	3	절	시료 평가	19
				3.1 제작 시료의 특성 평가	
				3.2 입자 여과 성능 평가	21
				3.3 생분해성 평가	23

제	3	장	결	과 및 고찰	24
·	제	1	절	제작 웹의 형상 및 화학적 특성	24
				1.1 시료 제작 조건 설정	24
				1.2 제작 섬유의 형태와 표면 특성	
				1.3 제작 시료의 화학적 특성	
	제	2	절	입자 여과 성능 평가	32
				2.1 물리적·전기적 입자 여과 성능	
				2.2 온·습도 처리 후 입자 여과 성능	
				2.3 온·습도 처리 후 기계적 물성 변화	
	제	3	절	생분해성 평가	43
제	4	장	결	론	46
참.	고문	년			

## 그림 목차

Figure 2. Interaction between (a) PLA blend structure with water absorption and (b)chemical components in PLA blend with Figure 3. Illustration of the main mechanisms of particle capture Figure 4. Illustration of the formation mechanism of the mesoporous structure via electrospinning of polymer blend solutions......11 Figure 5. Filtration efficiency for different particle capture mechanism of single-fiber and total filtration efficiency.....12 Figure 6. Schematic illustration of experimental procedure of Figure 7. Schematic illustration of surface potential Figure 8. (a) Fluorescence microscopy of ChPLA pre-spinning solution. (b) Fluorescence(top) and optical microscopy(bottom) images of large-diameter ChPLA fibers. (c) SEM image of ChPLA with pores and puddles......27 Figure 9. SEM images of (a,b) PLA, (c,d) ChPLA, and (e,f) PP Figure 10. Simple representation of viscosity for PLA and Figure 11. FTIR spectroscopy of ChPLA(red) and PLA(black)

webs
Figure 13. The pore size distribution of PLA and ChPLA webs 36
Figure 14. Mechanical and electrostatic filtration efficiencies of PLA, ChPLA, and PP webs
Figure 16. Effects of environmental aging on the mechanical and the electrostatic filtration efficiency for (a) PLA and (b) ChPLA webs
Figure 17. Surface potential measurement of (a) PLA and (b) ChPLA webs, with and without 3 days of aging
Figure 19. Tensile stress of PLA and ChPLA web with different storage conditions for 3 days
for 56 days
Figure 22. Tensile stress of PLA and ChPLA web after soil burial for 56 days

## 제1장서 론

#### 제 1 절 연구의 필요성 및 목적

필터의 일회적이고 단기적인 사용 특성으로 지속적으로 쓰레기의 발생 및 처리 문제가 증가하고 있다. 특히, 미세먼지 등 환경오염의 심화와 팬데믹 상황으로 인해 증가한 일회용 마스크의 사용은 폐기 과정에서 마스크를 구성하는 폴리프로필렌(필터재), 금속편(노즈클립), 폴리우레탄(이어루프)과 같은 난분해성 고분자로 인해 분해에 오랜 시간(최소 100년 이상[1])이 소요되거나 소각 시 많은 양의 탄소를 배출하여 환경 전체에 큰 부담을 주고 있다. 이에 따라 기존의 난분해성 고분자를 대신하며 환경 부담을 저감시킬 수 있는 생분해성 고분자를 활용한 입자 필터재 개발 연구의 필요성이 대두되었다.

Poly (lactic acid) (PLA), poly (caprolactone) (PCL), poly (butylene succinate) (PBS) 등과 같은 생분해성 고분자는 주로 고분자 사슬에 존재하는 ester기가 주변 환경의 온·습도 및 미생물의 존재에 따라 쉽게 가수분해 되어 최종적으로 단분자 상태의 부산물(e.g. CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, 등) 로 분해되는 특징을 가진다. 이와 함께 셀룰로오스, 리그닌, 키틴 및 키토산, 등의 천연 고분자도 공기 정화, 유수분리, 중금속 흡착, 등 다양한 분야의 흡착 여과재로 활용될 수 있으며 다른 고분자와 혼합하여 필터 성능의 향상 또는 폐기 시 환경에 가해지는 부담을 완화시키면서 최종적으로 환경 문제를 극복하기 위한 연구가 진행되고 있다[2-5].

필터 산업에서 가장 흔히 사용되는 섬유형 필터는 섬유가 무작위적으로 배열된 부직포를 주로 사용하며 meltblown, air-laid, 전기방사 등의 공정을 통해 제조된다. 그 중, 전기방사를 통한 섬유 웹

조성은 비교적 간단히 여과재를 구현할 수 있을 뿐만 아니라 특정 성분을 용액 상태에서 혼합하는 방식으로 도입할 수 있어 응용 가치가 높다. 특히, 방사 용액 농도, 인가 전압, 컬렉터의 회전 속도, 방사 환경의 온·습도 조건 등 다양한 조절 인자를 통제함으로써 독특한 형태나 표면 특징을 가진 섬유를 제작할 수 있어[6], 방사 공정에서 표면적 및 물리적 특성을 조절하여 필터 웹의 입자 여과 성능의 향상을 목표할 수 있다[7].

자연 친화 고분자 중 옥수수에서 추출한 친환경 생분해성 고분자로 알려진 PLA는 우수한 열 가공 특성과 강도를 가져 방사 공정을 통해 섬유화하여 다양한 분야로 응용할 수 있고 특히 소수한 특성과 높은 대전성을 가져 정전기 유지 성능이 중요한 필터재로의 활용이 적합하다[8-11]. 최근 meltblown 공정을 통한 PLA 입자 여과 필터의 경우 우수한 입자 여과 성능과 전기적 포집 성능을 보여주었다[12]. 다만, PLA의 생분해성은 봉합사 및 약물 전달 연구 등을 통해 인체 내부 환경에 한정되어 검증되었으며 토양 및 해양 환경이나 온·습도를 조절하지 않은 환경에서는 생분해가 어렵기 때문에 특정 환경 조작 없이도 쉽게 생분해가 가능하게 하는 방법에 대한 연구가 필요하다[13]. 이에 다른 고분자 첨가 및 표면 친수 처리를 통해 생분해를 가속화하는 연구가 진행되고 있다[14-16].

한편, 정전 필터의 정전기력은 주변 온·습도에 의해 쉽게 소실되는 경우가 많기 때문에 대부분 친수한 성질을 도입하는 생분해 향상 처리를 했을 때 정전기 유지 성능이 급격히 줄어들 수 있다. 따라서, 생분해성 고분자의 적용이 물리적 및 전기적 입자 여과 성능에 미치는 영향에 대한 고찰이 필요하다[17].

따라서, 본 연구에서는 천연 고분자 키틴(chitin)을 함유한 PLA 전기방사 웹(ChPLA)을 제작하고 이를 생분해성 정전 필터로 활용하기 위해 1) 제작된 웹의 입자 여과 성능을 물리적 및 전기적 여과

성능으로 나누어 분석하여 정전 필터로서의 활용성을 조사하고, 2) 40 ℃ 온도 조건과 25℃의 90% RH의 온·습도 조건 각각에서 1 일, 3 일 보관 후 필터 성능의 유지 정도를 조사하며, 3) 마지막으로 키틴 함유 PLA 전기방사 웹의 토양 생분해성을 확인하였다. 이로써, 본 연구는 기존의 난분해성 입자 여과재를 대체할 수 있는 친환경 고분자를 활용한 필터재 개발에 있어 실용적인 기초 자료가 될 수 있을 것으로 기대된다.

#### 제 2 절 이론적 배경

#### 2.1 자연 유래 고분자의 필터 소재로의 활용

자연 친화 고분자는 원료의 재생가능성과 생분해성에 따라 나눌 수 있다(Figure 1). 식물 유래 자원 바이오매스(biomass)를 원료로 합성하여 고분자 제작에서부터 폐기까지의 탄소배출량을 크게 줄인 고분자를 바이오 기반 고분자(bio-based polymer)라 한다[18, 19]. 한편, 원료에 관계없이 물 또는 자연적으로 존재하는 미생물 및 효소에 의해 분해될 수 있는 고분자를 생분해성 고분자(biodegradable polymer)라 하는데 이는 사용 후 주변 환경 조건에 따라 분해되어 퇴비화 될 수 있다. PLA의 경우 바이오 기반 원료, 옥수수 전분에서 유래한 락트산(lactic acid)을 중합한 고분자로 인체 내부 및 특정 조건에서 생분해가 되는 특성을 보이고, 제조 단계에서 저감된 탄소 배출 특성을 보여준다. 또한, 인체 내부 및 고온·고습 조건에서의 생분해 처리가 가능한 고분자로 완전한 자연 순환에 도달할 수 있다는 점에서 다양한 분야에서의 응용이 활발히 진행되고 있다[20].



Figure 1. Overview classification of biopolymer [18].

PLA의 인체 내 생분해성은 검증되어 왔지만 일반 토양에서의 생분해를 위해서는 적절한 온·습도 조건과 풍부한 미생물이 함유된 환경이 수반되어야 한다. Karamanlioglu와 Robson(2013)[13]이 서술한 것처럼 37 ℃의 비교적 저온의 일반 토양 환경에 매립되었을 때에는 1 년이 경과하여도 PLA 필름의 분해 양상을 확인할 수 없었으나 온도를 높일수록, 토양의 양분이 증가할수록(일반 토양에서 퇴비 100% 환경) 생분해성이 확연하게 관찰되었다. 이에 따라 일반 토양에서의 느린 생분해 특성을 개선하기 위해 대부분의 연구는 다른 생분해성 고분자 또는 친환경 가소제, 등 친수한 성분을 도입하는 방식으로 진행되었으며 이는 PLA 고분자 결정의 비결정성(amorphous) 영역의 증가를 유도하여 고분자 결정 내부로 수분의 침투를 돕고 최종적으로 가수분해를 유도하는 역할을 할 수 있다[14](Figure 2).



Figure 2. Interaction between (a)PLA blend structure with water absorption and (b)chemical components in PLA blend with water [14].

바이오 기반 고분자를 활용한 연구가 활발히 진행함으로써 석유화학 기반의 여러 고분자를 대체하고자 하는 노력이 이루어지고 있지만, 고유한 고분자 물성의 한계 또는 특정 성능 구현의 한계가 발생하는 경우가 많다. 이에 친환경적 특성을 유지하며 한계를 보완하기 위해 자연에서 고분자 상태로 존재하는 셀룰로오스, 리그닌, 제인 단백질, 키틴 및 키토산, 등과 같은 천연 고분자를 활용하는 연구가 진행되고 있다[2-5].

그 중, 키틴의 경우 갑각류, 균류, 등의 다양한 원료에서 추출할 수 있는 고분자로, 우수한 물리적 강도와 생분해성을 가지며 독특한 나노-피브릴 구조를 활용한 유수분리, 혹은 중금속 흡착을 위한 수처리 필터로 연구되고 있다[21, 22]. 입자 여과 필터 분야에서 키틴은 강산 처리를 통해 키토산이라는 성분으로 개질되어서 주로 연구되었다. 특히. 키토산 나노위스커(nanowhisker)를 섬유 표면에 처리하여 키토산의 아미노기에 유도된 양전하로 인해 습한 환경에서의 입자 포집 효율이 유지되었음을 보여주는 연구가 진행된 바 있지만 키틴 성분을 섬유에 도입하여 필터재로 개발하며 입자 여과 필터로의 활용성을 고찰한 연구가 부족하다[23]. 또한, 천연 고분자를 이용하여 특정 화경에서 입자 포집 효율이 저하됨을 해결하기 위한 노력은 이루어졌지만[24]. 입자 포집 효율의 물리적 또는 전기적 메커니즘을 분석하거나 천연 고분자의 도입이 생분해성에 미치는 영향에 대한 고찰은 미흡하다. 따라서, 본 연구에서 전기방사 공정을 통해 추출 공정이 간편한 버섯 유래 키틴을 PLA 섬유에 도입하여 정전 필터로서의 성능을 분석하고 토양에서의 생분해성을 확인하고자 한다.

#### 2.2 입자 여과 메커니즘과 필터 소재

입자 여과재는 섬유, 과립, 막, 등의 형태의 다공성 소재로 오염 입자가 혼재되어 있는 유체를 투과시키며 오염물을 제거하는 역할을 통해 특정 유체를 정화하거나 순도를 개선하기 위해 흔히 사용된다. 섬유형 필터 미디어, 또는 여과재는 주로 meltblown, air-laid, 전기방사 등 다양한 부직포 제조공정을 통해 만들어져 호흡기 보호 마스크, 공기청정기, 자동차 필터 등으로 활용되고 있다[28]. 이러한 필터 미디어는 주로 물리적(mechanical filtration), 전기적 여과 (electrostatic filtration) 메커니즘에 의해 고체입자, 액체 에어로졸 등의 입자형 오염 물질을 포집한다[29].

필터 성능은 주로 오염 입자가 필터재를 통과하며 여과된 비율을 말하는 효율(efficiency, %) 또는 필터재를 통과한 비율을 말하는 투과율(penetration, %)으로 확인할 수 있다. 또한, 차압(pressure drop, Pa, mmH<sub>2</sub>O)이라고 하는 개념은 필터재를 기준으로 입자 여과 전과 후에 발생하는 압력의 차이를 의미하는데 낮은 차압을 가지는 필터재일수록 공기의 흐름에 가해지는 저항이 약하다. 따라서, 낮은 차압으로 높은 효율 또는 낮은 투과율을 보이는 필터재를 우수한 필터라 판단한다. 이에 차압과 입자 여과 성능을 복합적으로 고려하기 위해 품질인자(quality factor, Pa<sup>-1</sup>, mmH<sub>2</sub>O<sup>-1</sup>)라는 개념을 도입하여 성능을 평가한다[30].

필터 소재의 입자 여과 메커니즘은 크게 물리적 여과와 전기적 여과로 나누어 생각할 수 있다(Figure 3). 현재 상용화된 호흡기 보호 필터재의 경우 두 메커니즘의 복합적인 작용으로 효과적인 입자 여과 성능을 보여주고 있다[31].



Figure 3. Illustration of the main mechanisms of particle capture by fibrous filter[31].

#### 2.2.1 물리적 여과

물리적 여과 메커니즘은 오염 입자와 섬유 간 물리적 접촉 또는 기계적 힘의 영향을 받아 섬유에 여과되는 경우를 말한다. 물리적으로 입자는 1) 확산(diffusion), 2) 차단(interception), 3) 관성 충돌(inertial impaction), 4) 중력 침강(gravitational settling)에 따라 섬유에 포집될 수 있다[30, 31] (Figure 3). 1) 확산에 의한 입자 포집은 약 0.1 μm 이하의 매우 작은 입자가 기체처럼 무작위적으로 움직이는 Brownian 운동을 하며 섬유에 부딪혀 포집되는 것을 말한다. 한편, 2) 0.1 µm 이상 크기를 가지는 입자가 유체 흐름에 따라 움직이다 섬유와의 접촉으로 인해 입자가 포집되는 차단 메커니즘이 있으며, 3) 이보다 무겁고 큰 입자가 빠른 유속을 따라 운동할 때 섬유 근처에서 유체의 흐름을 따라가지 못하고 관성에 의해 충돌하여 포집되는 관성 충돌 메커니즘이 있다. 또한, 4) 10 μm 이상의 큰 입자는 중력에 의해 가라앉는 현상을 말하는 중력 침강에 의해 섬유에 포집될 수 있다. 이러한 메커니즘은 오염 환경과 입자의 크기 및 질량에 따라 복합적으로 적용된다[32].

오염 입자와 섬유가 필수적으로 접촉해야 하는 물리적 입자 여과 메커니즘은 섬유의 직경의 감소, 밀도 및 두께의 증가, 섬유의 표면 형태 변화 등의 조작으로 오염 입자와 섬유가 접할 수 있는 표면적을 증가시켜 유도할 수 있다. 대표적으로 1 µm 이하 직경의 섬유로 이루어진 나노 필터는 높은 입자 포집 효율을 보여주지만 공기의 흐름에 제약이 생겨 차압이 급격히 높아진다. 따라서 마스크 필터재로의 활용의 경우 재고되어지고 있으나 폐수 정수 처리 및 섬유의 표면에 특정 기능을 부여하여 중금속 및 염료 흡착을 목표로 하는 연구에 유리하게 적용될 수 있다[33-35]. 또한, 섬유 웹의 직경과 밀도에 의해 조절될 수 있는 기공은 유체의 흐름과 연관되어 필터 성능에 큰 영향을 미친다. 특히 공기가 통과할 수 있는 구조의 열린 기공(open pore)은 공기와 오염 입자를 섬유 웹 내부로 흐르게 하여 차압을 완화시킬 뿐만 아니라 섬유의 접촉으로 인한 입자 포집을 증가시킬 수 있다. 한편, Figure 4와 같이 전기방사 공정에서의 상분리(phase separation)를 이용하여 섬유 표면에 기공 형성을 유도하는 경우 표면적을 넓혀 물리적으로 오염 입자의 크기에 따라 섬유에 형성된 막힌 기공으로 포집할 수 있다[36]. 또한, 섬유 표면에 금속유기골격체(MOFs)와 같은 가스 흡착제를 결합하는 경우, 섬유의 표면적이 넓어짐에 따라 흡착제 적재량이 증가하게 되어 가스 흡착 성능이 증가할 수 있다[7].



Figure 4. Illustration of the formation mechanism of the mesoporous structure via electrospinning of polymer blend solutions [36].

다만, 물리적 포집 효율을 향상시키기 위해 섬유 웹의 밀도나 두께를 과도하게 증가시키다 보면 차압이 크게 증가하는 경우가 발생할 수 있다. 높은 차압은 호흡 보호구로 활용되었을 때 사용자의 호흡을 방해할 수 있으며 기계에 적용되었을 때 에너지 소비를 증가시킨다는 문제가 발생한다. 따라서 대부분의 필터는 물리적 포집 메커니즘에 의존하기보다 전기력을 도입하여 복합적인 기제를 활용한 입자 여과 성능을 구현하고자 한다[37].

#### 2.2.2 전기적 여과

전기적 여과는 전하를 띄는 입자와 섬유의 전기적 인력(electrostatical attraction) 또는 입자와 섬유에 유도된 분극(induced polarization)으로 인해 포집되는 경우를 말한다[38]. 이러한 전기적 여과 메커니즘은 특히 MPPS(most penetration particle size)라 칭하는 크기의 입자 여과에 효과적이다. MPPS는 약 0.1 ~ 0.4 μm 크기 분포를 가진 입자로 물리적으로 미세한 크기(< 0.1 μm)의 입자는 확산 메커니즘에 의해, 큰(> 0.4 µm) 입자들은 차단, 관성 충돌 및 중력 침강에 의해 쉽게 포집되는 경향을 보이지만 MPPS의 입자는 비교적 포집 효율이 떨어지는 특징을 보인다[39] (Figure 5). 전기력에 의한 입자 여과 효율은 물리적 여과와 달리 차압을 증가시키지 않으면서 입자 여과 성능을 높일 수 있다.



Figure 5. Filtration efficiency for different particle capture mechanism of single-fiber and total filtration efficiency [39].

#### 2.3 전기적 특성을 활용한 필터 소재 개발

섬유 필터의 전기적 입자 포집을 위한 전기력 부여를 위해 섬유 필터 제작 시 1) 제작된 섬유 웹의 외부에서 전하를 가해주는 차징(charging) 공정을 거치거나 2) 섬유 웹을 이루는 섬유의 분극화 또는 전하를 띌 수 있는 성분의 도입을 활용할 수 있다[38]. 대부분의 필터 산업에서는 다양한 부직포 제조 공정을 통해 완성된 섬유 웹에 corona charging, hydro-charging, tribo-charging, 등과 같은 공정을 통해 외부에서 정전기를 부여하는 방식으로 정전 필터를 제작한다. 한편, 전기방사 공정은 섬유 웹을 제작함과 동시에 전하를 인가할 수 있다는 장점과 쉬운 공정으로 최근 많은 연구가 이루어지고 있다.

전기방사 공정은 고분자를 특정 용매에 용해한 방사용액에 고전압을 인가하여 노즐을 통해 방사용액을 토출시켜 섬유를 형성시키는 방법이다. 이 때 노즐에 형성된 용액의 액적 내부에서 전기력이 서서히 증가하다가 노즐에 유도된 용액 방울의 표면 장력보다 강해지면 용액 일부가 불안정한 나선을 그리며 방사되는 Taylor cone을 형성하며 섬유로 방사되고 추후 용매가 증발됨에 따라 섬유 웹이 완성된다. 고전압 상에서 섬유가 방사되면서 분극 현상이 발생할 수 있는데, 이에 쌍극자(dipole)에 의해 유도된 전하가 용액 내부에 형성된다. 이후 용매가 증발되고 고분자가 고화되면서 섬유 표면과 내부에 전하가 생길 수 있다[40].

또한, 섬유를 이루는 고분자 고유의 전기적 성질은 섬유 웹에 전기력을 부여하는데 유용하게 활용될 수 있고 궁극적으로 입자 포집 효율에 긍정적인 영향을 미칠 수 있다. 고분자 자체에 극성을 띄거나 전기장, 마찰, 압력 등의 외력에 의해 섬유 고분자 내부에서 분극화를 유도함으로써 오염 입자 포집을 증가시킨 필터 개발 연구가 진행된 바 있다[11, 38, 41]. 나아가, 전기장에 의해 섬유에 유도된 분극화로

전기력이 발생하는 경우 고분자의 유전 상수가 클 때, 상대적으로 분극화가 잘 발생하는 특징을 활용하기도 하였다[42, 43]. 또한, 섬유에 이온이나 전하를 가지는 성분을 표면이나 내부에 첨가한 경우 추가적인 처리 없이도 특정 전하를 띄는 오염 입자에 대한 포집 효율을 강화할 수 있다고 보고되었다[44].

한편, 대표적인 정전 필터 소재인 polypropylene (PP)은 극성을 띄지 않고 대전성이 매우 낮은 특성을 보인다. 따라서, 일단 PP에 전하를 부여하게 되면 전하가 이동하기보다 축적되어 오랫동안 정전기를 유지할 수 있는 특성을 보여주어 정전 필터로써 적합한 응용성을 보여준다[45]. 이렇듯 대전성이 낮은 소재의 사용으로 전하의 소실을 줄여 전기력 유지 성능을 증가시키는 것이 이상적이지만, 향상된 생분해성을 가지는 고분자의 경우 친수기가 존재하는 경우가 많아 정전기력을 유지하는데 불리할 수 있다. 따라서, 섬유 고분자의 고유 특성을 이용하거나 또는 특정 표면처리 및 성분 첨가에 의해 발현되는 전기적 특성을 활용하여 보다 향상된 성능의 필터 소재로 개발하는 방안을 모색해 볼 필요가 있다[23, 24]. 한편, PLA 필터재의 경우, 최근 멜트블로운 공정을 통한 필터재 제작과 상용화가 시도되고 있으며 개발된 PLA 필터재의 경우 기존의 PP 웹과 비슷한 수준의 입자 여과 성능을 보여준다는 보고가 있어 필터 소재로의 응용가능성을 보여주고 있다[12].

다양한 원리로 발현된 전기력은 대부분 여러 특성이 복합적으로 작용할 뿐만 아니라 주변 환경에 영향을 쉽게 받아 정량적인 전하를 측정하기 어렵고 측정하더라도 표면 전하의 전위 변화를 측정하는 것으로 한정되어 있다[41]. 이에 본 연구에서는 생분해성 가속화를 위해 섬유에 키틴 성분을 도입하였을 때 고분자의 전기적 성질을 고찰하고 정전 필터로서의 특성을 분석한다. 또한, 표면 전위를 전기력의 간접적인 지표로써 활용하여 입자 여과 성능에서 전기력의

기여를 고찰해보고자 한다.

## 제 2 장실 험

#### 제 1 절 시료 및 시약

전기 방사 웹을 제작하기 위해 고분자 polylactic acid(PLA, Ingeo 4043D, Mw = 125 kDa)(NatureWorks, U.S.A)와 유기용매 chloroform(Daejung Chemicals, Korea)을 사용하였다. 웹의 생분해성을 향상시키기 위해 PLA 용액에 첨가할 친수성 고분자로 양송이 버섯에서 유래한 키틴을 사용하였다. 소수한 PLA 용액에 각각의 첨가 용액을 안정적으로 도입하기 위해 계면활성제 Span 80(Daejung Chemicals, Korea)를 사용하였다.

입자 여과 성능을 평가하기 위해 염화 나트륨(sodium chloride, NaCl)(Daejung Chemicals, Korea)을 고체 오염 입자로써 사용하였다. 키틴 첨가 웹의 여과 성능을 비교하기 위해 상용화 되어있는 여과재 중 상용 폴리프로필렌(PP) meltblown 웹(공급처: AJ Co. Ltd., Korea)을 선택하였다. 또한, 입자 여과 성능을 분석하기 위해 isopropyl alcohol(IPA, GC grade)(Daejung Chemicals, Korea)을 이용하여 전기력 제거 처리를 하였다[46].

#### 제 2 절 시료 제작

#### 2.1 PLA 단독 전기방사 웹 제작

전기방사(ESR200PR2D, NanoNC, Korea)를 통해 PLA 단독 방사 웹을 제조하기 앞서 chloroform에서 14%(w/v)의 PLA 용액을 준비하였다. 온도 25 ± 2 ℃, 상대 습도 50 ± 3 %의 챔버에서 21 게이지의 금속 노즐을 통해 용액 토출량 5 ml/min으로 총 6 ml 방사되었으며 이때 18-19 kV의 전압을 인가하면서 웹으로 제작되었다. 노즐은 컬랙터로 부터 10 cm 떨어진 곳에 위치시켰고 컬랙터는 500 rpm으로 회전하며 섬유를 포집하였다. 방사된 섬유 웹은 40 ℃의 오븐에서 24 시간 동안 건조하였고 이후 25 ± 2 ℃, 상대 습도 50 ± 3 %의 환경에서 보관하였다.

#### 2.2 버섯 유래 키틴 첨가 웹 제작

먼저, 버섯에서 키틴을 추출하기 위해 세척한 양송이를 블렌더에 같아 슬러리 상태로 만들고 85 ℃에서 30 분 동안 가열하였다. 슬러리 상태의 버섯은 연세대학교 생활과학대학 의류환경학과 기능성 섬유시스템 연구실에서 제공받아 실험을 진행하였다. 가열된 슬러리 상태의 용액을 7,000 rpm에서 원심 분리하여 침전물을 취하였으며 이를 1 M의 수산화 나트륨 수용액에서 3 시간 동안 65 ℃에서 가열하여 버섯의 단백질 성분을 제거하고, 최종적으로 키틴 성분을 추출하였다[47]. 키틴이 용액 상에서 안정적으로 분산되어 있게 하기 위해 단백질을 제거한 키틴 용액에 요소(urea)를 첨가하여 키틴 분산 용액을 준비하였다. 이때, 버섯 슬러리 침전물의 양에 따라 수산화

나트륨 수용액과 요소의 질량 비율을 1:3:1.3(버섯 슬러리 침전물:수산화 나트륨:요소)으로 하였다. 영하 20 ℃에서 동결, 실온에서 해동 과정을 한 사이클로 하여 3 번 반복하였다. 키틴 사슬 사이에 침투한 물분자의 팽창으로 키틴이 안전적으로 용액 내에 분산되도록 하였다[48].

버섯 유래 키틴 첨가 PLA 웹(ChPLA)은 8.7%(w/v)의 PLA/chloroform 용액과 키틴 분산 용액을 계면활성제와 함께 혼합하여 준비하였다. 8 ml의 chloroform에서 용해한 8.7%(w/v)의 PLA 용액에 30 mg의 Span 80를 첨가하여 키틴과의 혼합이 용이하게 하였다. 이에 앞서 제조한 키틴 분산 용액을 0.7 ml 넣어 700 rpm에서 30분 동안 교반하여 ChPLA 웹 방사 용액을 제작하였다(Figure 6).

ChPLA 웹은 PLA 단독 방사 웹과 동일한 방사 조건에서 방사를 진행하되 전압은 13-15 kV으로 조절하였다. 방사된 섬유 웹은 동일하게 40 ℃의 오븐에서 24 시간 동안 건조하였고 이후 25 ± 2 ℃, 상대 습도 50 ± 3 %의 환경에서 보관하였다.



Figure 6. Schematic illustration of experimental procedure of chitin extraction and ChPLA web electrospinning.

#### 제 3 절 시료 평가

#### 3.1 제작 시료의 특성 평가

제작한 전기방사 웹의 표면 특성과 섬유의 형상은 전계방사 주사전사현미경(FE-SEM, JSM-7800F Prime, JEOL Ltd, Japan)으로 관찰하였다. SEM 분석에 앞서 스퍼터 증착장치(108 Auto Sputter Coater, Cressington Scientific Inc., U.K.)로 20mA, 160초 조건으로 백금(Pt) 코팅하여 시료를 준비하였다. SEM 이미지 상에서 섬유의 직경 및 섬유 표면의 기공 크기를 i-Solution Lite software(IMT i-Solution Inc, Canada)를 이용하여 시료 당 50-70 군데 선택하여 반복 측정하였다.

ChPLA 시료의 경우 섬유 내부의 키틴 성분과 PLA 성분을 구분하여 관찰하기 위해, 소수성 형광 염료 coumarin 314를 PLA 용액에 혼합, 염색한 후, 키틴을 혼합하여 섬유를 방사하였고 형광 현미경(U-HGLGPS, Olympus, Japan)으로 내부의 키틴 성분이 분포되어 있는 형상을 확인하였다. 또한, Fourier transform infraredattenuated total reflectance spectroscopy(FTIR-ATR, Tensor27, Bruker Corp., Germany)를 통해 ChPLA의 화학적 조성을 확인하였다.

섬유 시료의 기공도(porosity)는 식(1)을 이용하여 도출하였다. A(cm<sup>2</sup>)는 시료의 면적, T(mm)는 시료의 두께, d(g/cm<sup>3</sup>)는 고분자의 밀도, m(g)은 건조된 섬유 시료의 무게를 나타내며, 섬유 웹의 두께는 다이얼 인디케이터(2046F, Mitutoyo)로 측정하였다.

$$Porosity(\%) = \left(1 - \frac{m}{A \cdot T \cdot d}\right) \times 100\%$$
<sup>(1)</sup>

또한, 제작한 시료의 기공 크기와 기공 크기의 분포를 측정하기 위해 capillary flow porometer (CFP-1500AEL, Porous Materials Inc., USA)를 사용하였고 wetting liquid로 Galwick 용액을 사용하였다.

시료의 수분에 대한 특성을 알아보기 위해 25 ℃, 90% RH의 고습 환경에서 24 시간 보관하여 식(2)를 이용하여 수분율을 측정하였고, 접촉각 분석기(SmartDrop Lab, Femtobiomed, Inc., Korea)를 통해 증류수 3.0 ± 0.3 µL를 시료 표면에 적하하여 3 초 후 접촉각을 측정하여 젖음성을 확인하였다.

$$Moisture \ regain(\%) = \frac{Weight \ of \ absorbed \ water}{Weight \ of \ oven - dried \ web} \times 100$$
(2)

시료의 기계적 물성을 확인하기 위해 10 mm × 50 mm 크기의 시편을 준비하여 만능 물성 시험기(model 5 ST, Tinius Olsen, USA)로 절단 강도를 측정하였으며 1 kN의 로드셀을 이용하여 gauge length 30 mm로 설정하고 cross head speed 100 mm/min의 속도로 시료 조건 당 3 번씩 반복 시험하였다.

#### 3.2 입자 여과 성능 평가

제작한 시료의 입자 여과 성능은 자동 필터 테스터(TSI 8130, TSI Inc., U.S.A)로 진행하였다. 고체 입자에 대한 성능을 시험하기 위해 염화 나트륨을 aerosol neutralizer를 통해 중성 전하로 처리한 후 40 cm<sup>2</sup> 면적의 시료에 면속도 5.9 cm/s로 부하하였다. 이때 입자의 크기는 count median diameter(CMD)으로 0.075 µm ± 0,020 µm으로 통제하였으며 단위 부피 당 평균 부피 질량은 20 ± 5 mg/m<sup>3</sup>로 설정하였다.

필터 시료는 1) ~ 20 ℃의 50% RH의 실온 보관, 2) 40 ℃, ~ 3% RH에서 1 일, 3 일 보관, 3) 25 ℃, 90% RH에서 1 일, 3 일 보관 후 평가되었으며 각각의 온·습도 조건 보관 처리 후 실온에서 30분 동안 두어 안정한 상태로 만들었다.

입자 여과 성능은 입자가 여과되지 못하고 필터재를 통과한 비율을 의미하는 투과율, 필터재를 통과하기 전과 후 환경에의 압력 차이를 뜻하는 차압을 측정하였으며 식(3)과 같이 차압 대비 입자 투과율을 고려한 지표인 품질인자(quality factor) 값으로 상대적 성능을 평가하였다.

$$Quality factor(Pa^{-1}) = \frac{-ln(\% \text{ penetration / 100})}{pressure \, drop \, (Pa)}$$
(3)

추가적으로 입자 여과 성능 중 물리적 또는 전기적 메커니즘이 차지하는 비율을 분석하기 위해 IPA에 필터 시료를 10 분간 침지하여 전기력을 제거하였다. 이후, 시료는 24 시간 동안 후드 내부에 두어 용매가 완전히 증발되도록 하였다.

시료의 표면 전위를 측정하기 위해 표면 전위 측정기(Trek 542A, Advanced Energy Industries, Inc., USA)를 사용하였다. 가로·세로 길이 10 cm 정사각형 크기의 시료 표면을 훑으며 측정하였고 측정값의 평균과 표준 편차를 계산하여 평가하였다(Figure 7).



Figure 7. Schematic illustration of surface potential measurement.

#### 제 4 절 생분해성 평가

제작 시료의 생분해성을 확인하기 위해 토양 매립 후 무게 변화율을 측정하였다. 화단에서 토양(수분율 12%)을 취해 가로ㆍ세로 길이 5 cm 정사각형 크기의 시료 최소 3 개를 토양 10 cm 깊이에 매립하여 실온에 보관하였고 7일 마다 시료를 채취하여 증류수에서 가볍게 흙을 제거하고 25 ℃의 50% RH 조건에서 24 시간 동안 건조하여 준비하였다. 준비된 시료의 무게를 측정한 후 다시 토양에 매립하여 생분해에 의한 무게 변화를 확인하였다. 무게 변화율은 식(4)와 같이 계산하였으며 W<sub>i</sub>는 초기의 무게, W<sub>t</sub>는 t 시간 동안 토양에 매립된 후의 무게이다.

$$Weight \ loss(\%) = \frac{W_i - W_t}{W_i} \times 100 \tag{4}$$

## 제 3 장 결과 및 고찰

#### 제 1 절 제작 웹의 형상 및 화학적 특성

#### 1.1 시료 제작 조건 설정

본 연구에서 사용된 세 가지의 섬유 웹은 폴리프로필렌 멜트블로운(PP MB), PLA 단독 방사 웹(PLA 웹), 키틴을 혼합하여 방사한 ChPLA 웹이다. ChPLA 시료를 제작하기 위해 소수한 특성을 가지는 PLA/chloroform 용액에 친수한 특성의 NaOH 수용액으로 분산시킨 키틴 분산 용액을 첨가하여 방사 용액을 준비하였다. 두 용액과 계면활성제의 부피 비율은 Table 1와 같이 조정하며 방사를 시도하였다. 키틴 분산 용액과 PLA/chloroform 용액의 부피 비율을 1:5.4(건조 키틴:PLA resin의 질량 비율= 4.5:95.5)로 조절했을 때, 전기방사가 안정적으로 되었다. 이보다 키틴 분산 용액이 많을 경우에도 안정적인 방사 결과를 보여주었으나 나노 사이즈의 섬유가 형성됨에 따라 차압이 과도하게 부하되어 마스크 필터로의 활용에 부적절하다고 판단하였다. 따라서, 본 연구에서는 직경 940 nm - 4.3 μm의 섬유를 형성할 수 있는 1:5.4 부피 비율 조건을 선택하였다.

제작한 PLA 및 ChPLA 웹은 14 g/m<sup>2</sup>의 평량과 0.06 mm의 두께로 통제하여 방사하였고 시중 PP MB 웹은 40 g/m<sup>2</sup>의 평량과 0.27 mm의 두께를 가진다. 본 연구에서 사용한 시료의 특성은 Table 2에 정리하였다.

Chitin:PLA weight ratio	Surfactant (wt %) added in chitin/NaOH	Morphology
1:6.2	4.5	Beads on fiber
1:5.4	4.5	Beads on fiber
1:5.4	8.0	Less beads on fiber but low electrostatic filtration efficiency
1:4	6.0	Well-defined fibrous morphology without beads. Fiber diameters too small (< 840 nm) producing high pressure drop.
1:5.4	6.0	Formulation chosen in this study. Well-defined fibrous morphology without beads. Fiber diameter ranges 940 nm - 4.3 µm.

Table 1. Electrospinning processability of ChPLA with different pre-

spinning conditions

Material	Process	Basis weight (g/m²)	Thick -ness (mm)	Porosity (%)	Mean fiber diameter (µm)
PLA	electrospun	14	0.06	78.7 (± 2.17)	3.34 (± 0.24)
ChPLA	electrospun	14	0.06	73.9 (± 2.14)	1.76 (± 1.01)
PP	meltblown	40	0.27	84.0 (± 1.58)	2.51 (± 0.82)

Table 2. Characteristics of PLA, ChPLA, and PP webs

#### 1.2 제작 섬유의 형태와 표면 특성

ChPLA 섬유에 혼합되어 방사된 키틴을 확인하기 위해 소수성 형광 염료 처리를 한 PLA/chloroform 용액에 키틴 분산 용액을 첨가하여 앞서 서술한 시료 제작 방법으로 만들었을 때, 형광 현미경 상에서 PLA 부분은 초록빛으로 발광하고 키틴이 위치한 부분은 검게 관찰되었다(Figure 8a, b). 이때, 관찰된 ChPLA 섬유의 경우 내부의 형상을 명확하게 확인하기 위해 평균 섬유 직경보다 큰 부분을 관찰하였다. Figure 8a와 같이 ChPLA 방사 용액 단계에서 PLA 용액과 키틴 분산 용액이 완전히 섞이기 보다 두 개의 상으로 분리되며 이는 섬유 형태로 방사되었을 때 키틴 용액이 PLA에 둘러싸여 존재하는 것으로 확인되었다. 형광 현미경을 통해 어둡게 관찰되는 키틴 영역과 광학 현미경 상에서 약 2.3 - 48 μm의 크기로 오목하게 주름져 있는 형상(함몰구, puddle)의 위치가 일치하는 것을 확인할 수 있었다(Figure 8b).

Figure 8c의 ChPLA 웹에 존재하는 함몰구와 같은 형상은 PLA/chloroform 용액과 키틴 분산 용액이 상분리된 상태에서 전기방사된 후 고분자가 고화되는 시간의 차이로 인해 발생될 수 있다[49]. 키틴 분산액의 용매로 사용된 NaOH 수용액이 chloroform보다 기화 속도가 느리기에 전체적으로 섬유가 형성된 후 키틴 분산 용액이 존재하는 부분이 함몰하며 고화가 진행된다.



Figure 8. (a) Fluorescence microscopy of ChPLA pre-spinning solution. (b) Fluorescence(top) and optical microscopy(bottom) images of large-diameter ChPLA fibers. (c) SEM image of ChPLA with pores and puddles.

제작한 시료의 섬유 형상은 각각의 SEM 이미지로 확인할 수 있는데 Figure 9에 섬유 직경 분포와 함께 나타냈다. PLA 웹은 대부분 3.1-3.8 µm(평균 3.34 ± 0.24 µm)의 마이크로 크기의 섬유로 형성되어 있었으며 ChPLA 웹의 경우 평균 1.76 ± 1.01 μm. PP MB 웹의 경우 평균 2.51 ± 0.82 μm의 섬유로 이루어져 있었다(Table 2). ChPLA 섬유가 PLA웹의 섬유보다 작은 직경의 섬유로 형성된 것은 고분자 사슬 간 인력 또는 엉킴(entanglement)의 지표로 사용되는 점도의 차이에 기인한 것으로 보였다. 낮은 점도를 가지는 고분자의 방사용액은 전기방사 시 전기장에 의해 노즐로부터 토출되어 신장되기 쉬우므로 가는 섬유가 형성될 수 있다[50,51]. 이에 Figure 10에서처럼 두 방사 용액의 점도를 확인하는 간이 실험을 진행하였다. 36° 기울어진 슬라이드 글라스 위에 200 µL을 적하하여 용액이 미끄러지며 이동하는 거리를 측정하였는데 ChPLA 웹의 방사 용액은 PLA 웹의 용액보다 같은 시간 이동거리가 길어 점도가 낮음을 확인하였다. 따라서, ChPLA 섬유가 PLA 섬유 보다 가는 섬유로 방사된 것으로 사료된다.

Figure 9a-d에서 섬유의 표면에 나타나는 약 100-500 nm의 미세 기공(pore)의 경우 함몰구와 다르게 방사 직후 섬유가 노출되는 환경에 의해 유도된 것으로 보인다. 대부분 전기방사 직후 용매가 증발되면서 고분자의 고화가 진행되는데 본 시료는 25 ℃, 50 ± 3% RH의 환경에서 방사되면서 주변의 수증기가 섬유 표면에 맺히고 그 부분의 용매 증발이 지연되면서 기공이 형성되는 것으로 보인다. 한편, ChPLA 시료의 경우 평균 기공의 크기가 342 ± 110 nm로 PLA 웹(평균 282 ± 80 nm)보다 크게 형성되었다. 이는 섬유 내부 키틴 분산 용액과 외부의 수증기에 의한 고분자 고화 지연이 복합적으로 발생함에 기인한 것으로 사료된다.



Figure 9. SEM images of (a,b) PLA, (c,d) ChPLA, and (e,f) PP webs with fiber size distribution.



Figure 10. Simple representation of viscosity for PLA and ChPLA pre-spinning solutions.

#### 1.3 제작 시료의 화학적 특성

FTIR 스펙트럼을 통해 전기방사한 PLA 및 ChPLA 섬유의 화학적 조성을 확인하였다. ChPLA 웹의 경우 3450 cm<sup>-1</sup>와 1624 cm<sup>-1</sup>의 파장에서 키틴의 아마이드(amide)기의 N-H의 신축 진동과 C=O 신축 진동을 나타내는 피크를 확인할 수 있었다[52, 53]. 또한, 두 시료 모두 PLA 고유의 FTIR 피크 양상을 보였으며 PLA 내부 에스터(ester)기의 C=O 신축 진동과 C-O 신축 진동을 나타내는 1750 cm<sup>-1</sup>와 1083 cm<sup>-1</sup> 의 파장에서도 피크가 확인되었다[53] (Figure 11).



Figure 11. FTIR spectroscopy of ChPLA(red) and PLA(black) webs.

#### 제 2 절 입자 여과 성능 평가

#### 2.1 물리적·전기적 입자 여과 성능

필터재를 활용함에 있어 성능은 입자 여과 효율과 차압은 복합적으로 고려하여야 한다. 호흡보호구로 사용되는 필터 마스크 제품은 필터 성능을 보이는 여과재 한 겹 또는 여러 겹이 적층되어 이루어져 있으며, 한국 식품의약품안전처(KFDA), 한국산업안전보건공단(KOSHA), 미국의 NIOSH(US National Institute for Occupational Safety and Health)등 지역과 용도, 등급에 따라 제시되는 성능 기준을 부합하여야 한다. 이때, 여과 효율과 차압은 일반적으로 trade-off 관계에 있으므로, 단위 차압 대비 여과 효율을 품질인자(quality factor)로 계산하여 차압과 효율이 다른 여러 여과재의 성능을 비교할 수 있다. 각기 다른 성능 기준이 요구되는 호흡보호구 제품은 여과재의 적정한 조합과 적층에 의해 최종 제품의 등급에 맞추게 된다.

본 연구에서는 직접 제작한 PLA 전기방사 웹, ChPLA 전기방사 웹, 상용화된 필터재 PP MB의 입자 여과 성능을 평가하여 비교하였다. PP MB의 경우 제작 시료보다 약 4.5 배 두꺼우며 2.9 배의 평량을 가지고 있어 단위 차압 대비 상대적인 성능 지표인 품질인자 값으로 평가하였다. 이처럼, 각 시료의 평량을 통제하기 보다 Table 3에 나타난 바와 같이 품질인자 값을 비슷한 수준으로 통제하여 연구를 진행하였다.

각 시료의 입자 여과 성능을 Table 3과 Figure 12에 나타냈다. PP MB의 경우 46.2 ± 1.80 Pa의 높은 차압과 0.032 ± 0.02%의 낮은 투과율을 가지며 품질인자는 0.17 Pa<sup>-1</sup>으로 다른 시중의 PP MB보다 높은 값을 가진다. 문헌으로부터, 일반적으로 사용되는 PP 호흡보호구의 품질인자가 약 0.08 Pa<sup>-1</sup>에서 0.19 Pa<sup>-1</sup> 사이에 분포하고 있다는 것을 확인할 수 있고, 본 연구에서 제작된 ChPLA 웹의 품질인자 수준은 호흡보호구에 적합하다고 할 수 있다(Table 4).

Table 3. Pressure drop, penetration, and quality factor of PLA, ChPLA, and PP webs

Material	Pressure drop (Pa)	Penetration (%)	Quality Factor (Pa <sup>-1</sup> )
PLA	$10.5 \pm 2.36$	$21.9~\pm~3.94$	0.14
ChPLA	$28.0~\pm~4.02$	$3.7~\pm~0.53$	0.12
PP	$46.2~\pm~1.80$	$0.032~\pm~0.02$	0.17



Figure 12. Pressure drop, penetration, and quality factor of PLA, ChPLA, and PP webs.

Polymer	Basis weight (g/m²)	Efficiency (%)	Quality factor (Pa <sup>-1</sup> )	Degradability	Ref.
PLA and chitin electrospun web	14	96.3	0.12	12% weight loss from soil burial in a room condition	This study
PLA electrospun web, micro and nano- sized fibers in 5:1	6.19	98.6	0.03	N/A	[8]
PLA meltblown web with charging process	40	93.2	0.08	N/A	[12]
PLLA electrospun web	10	99.2	0.02	Degradation (erosion) observed from images after 7 days' soil burial at 60 °C	[24]
PLA electrospun web	N/A	98.9	0.05	N/A	[11]

Table 4. Filter webs made from bio-derived polymers and petroleum-based polypropylene meltblown webs for comparison

Zein electrospun web	6.7	99.0	0.026	Degradation (erosion) observed from images after 7 days' soil burial	[25]
PBS electrospun web with chitosan nanowhisker coating	4.56	98.3	0.10	Degraded 100% after 45 days of burial in composting soil at room temperature	[23]
PP	N/A	99.6	0.07	N/A	[26]
web	157	99.7	0.18	N/A	[27]

\* Note: PLA, poly(lactic acid); PLLA, poly(L-lactic acid); PBS, polybutylene succinate; PP, polypropylene.

ChPLA 웹의 경우, 같은 평량을 가지지만 PLA 웹보다 차압이 높고 낮은 투과율을 가진다. 이는 Table 2에서 나타난 것처럼 ChPLA 웹이 낮은 기공도(% porosity)와 비교적 작은 직경의 섬유로 이루어져 있어 입자 또는 공기가 통과할 수 있는 열린 기공이 적게 형성되어 있음에 기인하는 것으로 보인다. 이에 각 시료의 기공 크기 분포를 확인해보면 ChPLA 웹의 경우 PLA 웹보다 작은 기공으로 이루어져 있는 것을 확인할 수 있었다(Figure 13). 기공도(% porosity)는 섬유의 부피 중 공기가 차지하는 비율을 간접적으로 계산하여 나타낸 수치인 반면 capillary flow porometer로 측정한 Figure 13의 기공 크기 분포는 실제 유체가 침투할 수 있는 기공의 크기만을 분석하였기에 입자 여과 시 입자 또는 유체가 흐를 수 있는 기공의 크기 특성을 확인할 수 있어 섬유 웹 내부에서 발생하는 유체의 흐름에 대한 제한을 유추해볼 수 있다. 따라서, ChPLA는 PLA에 비해 작은 기공이 많이 분포함으로 공기의 흐름에 제한이 생겨 차압이 높아졌을 것으로 보인다[54-56].



Figure 13. The pore size distribution of PLA and ChPLA webs. 대부분의 필터 성능은 물리적인 입자 여과와 전기적 입자 여과에

의해 복합적으로 이루어진다. 각각의 입자 여과 효율을 확인하기 위해 전체 여과 효율에서 물리적 입자 여과 효율을 뺀 값을 전기적 입자 여과 효율로 간주하였다. 전기력 제거는 IPA에 침지시키는 방법을 활용하였고 전기력이 제거된 시료의 입자 여과 효율을 물리적 입자 여과 효율로 하였다. Figure 14에서 전체 효율뿐만 아니라 전기적 입자 여과 효율의 절대적인 값 또한 ChPLA 웹에서 가장 높게 측정되었다. 하지만, 전체 효율에서 전기적 입자 여과 효율이 차지하는 비율을 계산했을 때 PLA 웹이 74.1%, ChPLA 웹이 68.4%, PP MB의 경우 34.4%로 PLA이나 ChPLA 웹의 경우 전체 성능에서 전기력이 기여하는 부분이 크다고 볼 수 있다. 이에 따라, 키틴의 도입이 전기적 입자 여과 성능에 유의한 영향을 미쳤다고 보기 어렵다.



Figure 14. Mechanical and electrostatic filtration efficiencies of PLA, ChPLA, and PP webs.

Figure 15에서 각 섬유들의 표면 전위의 경향을 확인할 수 있는데 이는 Figure 7처럼 가로·세로 길이 10 cm 정사각형 크기의 시료 표면을 가로·세로 10 번씩 지그재그 형태로 약 200cm의 궤적을 그리며 측정하였다. 표면 전하 측정기는 표면에 위치한 양전하와 음전하를 동시에 측정하면서 상대 전하가 보완될 수 있기 때문에 절대적인 전하의 수치를 알 수 없지만 비슷한 형태의 소재에 한해 상대적인 비교는 가능할 것으로 본다.

PLA와 ChPLA 웹의 경우 확연한 전기력에 의한 입자 포집 효율임을 확인할 수 있으며 IPA에 침지한 경우 전기력의 소실을 명확하게 확인할 수 있다. 고분자 상태의 PLA(3.2, 1 kHz의 주파수[57])와 키틴(3.26, 1 kHz의 주파수[58])의 경우 PP(2.25, 10 kHz의 주파수[59])보다 높은 유전상수를 가지므로, 시간에 따른 전하 소실 정도와는 별개로, PLA와 ChPLA에서 전기방사 공정 중 유도된 전하가 표면전위 측정에 의해 정량적으로 나타난 것으로 해석할 수 있다.



Figure 15. Surface potential measurement of PLA, ChPLA, PP webs (a) as is and (b) after being discharged by IPA treatment.

#### 2.2 온·습도 처리 후 입자 여과 성능

PLA와 ChPLA 웹의 전기력 유지 성능은 온・습도 환경에서의 보관 처리 후 입자 여과 성능의 변화를 확인하여 평가하였다. 실험에 사용된 시료는 온・습도 환경에 노출되기 전까지 20 ℃ 이하의 온도에서, 50% RH 정도의 습도를 유지하는 평균 실험실 환경에서 보관했으며 이는 입자 여과 성능에 유의한 영향을 주지 않았다. 또한, 대부분의 시료는 제작 후 3 개월 이내에 시험되었다. 본 실험에서는 1) 더운 여름 환경에서의 보관을 모사한 40 ℃의 건조한(~3% RH) 보관 조건과 2) 25 ℃, 90% RH의 고습 조건을 보관조건으로 설정하였으며 시료는 각각의 조건에서 1일, 3일 동안 보관되었다. Figure 16에서처럼 40 ℃의 가온 조건에서의 3일 보관 후 PLA와 ChPLA 웹의 전기적 입자 여과 효율이 감소하였지만 값의 표준 편차를 고려하였을 때 성능 저하가 유의하지 않다고 판단하였다.

고습 조건의 경우, PLA 웹보다 ChPLA 웹에서 큰 성능 저하를 보여주었다. 이는 주변 수분에 쉽게 영향을 받은 친수성 키틴의 존재에 기인한다. ChPLA 웹의 물에 대한 접촉각은 83 ± 4.7°으로 PLA 웹(126 ± 3.6°)보다 낮았다. 또한, 25 ℃, 90% RH의 환경에서 24 시간 노출시킨 후의 ChPLA 수분율이 29.1 ± 2.1 wt%으로 PLA의 12.1± 0.2 wt% 보다 높은 값을 보여주었다. 즉, PLA에 키틴이 첨가됨으로써 친수한 성질을 가지게 된 것으로 보이는데(Figure 18), 섬유 웹이 수분을 흡수하게 되면 웹 표면에 얇은 물 분자 레이어가 형성되고 이는 전하 캐리어(carrier) 역할을 하여 표면 전하가 대전되어 소실되게 한다. 따라서, 친수한 ChPLA 웹은 PLA 웹보다 낮은 표면 전위로 측정되었고(Figure 17) 급격한 입자 여과 성능 저하를 보여주었다.



Figure 16. Effects of environmental aging on the mechanical and the electrostatic filtration efficiency for (a) PLA and (b) ChPLA webs.



Figure 17. Surface potential measurement of (a) PLA and (b) ChPLA webs, with and without 3 days of aging.



Figure 18. Water contact angle(gray bar) and moisture regain at 25 ℃ and a 90% RH(blue dot).

### 2.3 온·습도 처리 후 기계적 물성 변화

ChPLA 시료의 기계적 강도는 초기에 18.3 ± 2.53 kg/cm<sup>2</sup>으로 55.3 ± 1.72 kg/cm<sup>2</sup>의 값을 가지는 PLA 웹보다 현저히 낮은데 키틴 분자가 혼합되면서 PLA 분자간 인력을 방해하였기 때문인 것으로 보인다[60, 61]. Figure 19에서 PLA 웹의 경우 3일 동안 가온 조건 처리 후 근소한 강도 저하를 보여주었지만 고습 조건 처리 이후에는 차이를 확인하기 어려웠다. 한편, ChPLA 웹은 두 보관 처리에서 모두 강도가 크게 저하되었고 특히 고습 조건 처리 이후 7.4 ± 0.40 kg/cm<sup>2</sup>으로 대폭 감소하였다. ChPLA 섬유는 키틴과 PLA의 상분리되어 존재하기에 친수한 키틴이 주변 수분을 흡착하면 물 분자들이 키틴과 PLA 분자 계면 사이로 침투하여 강도의 급격한 저하를 야기할 수 있다[62]. 또한, 키틴 상(chitin phase)과 PLA 상(PLA phase)의 팽윤되는 정도의 차이가 발생하면서 기계적 강도가 감소할 수 있다[63]. 수분으로 인해 강도가 약화되는 특성은 생분해 과정에서 섬유 웹의 균열을 유도하여 가수분해의 측면에서는 유리할 수 있을 것으로

사료된다[64].



Figure 19. Tensile stress of PLA and ChPLA web with different storage conditions for 3 days.

#### 제 3 절 생분해성 평가

PLA와 ChPLA 시료의 토양 생분해성은 25 ℃, 50% RH의 환경에서 56 일 동안 진행되었다. 생분해에 의한 특정 시료의 무게 변화를 추적하였다. Figure 20에서 확인할 수 있듯이 PLA 웹이나 PP MB는 무게 변화가 거의 발생하지 않았으나 ChPLA 웹의 경우 56 일 동안 약 12%의 무게 변화율을 보였고 대부분 토양 매립 후 7 일 내에 발생하였다. 그에 따라 ChPLA 웹의 SEM 이미지에서 섬유 표면의 분해가 일부 확인되나 PLA 웹의 경우 육안으로 확인하기 어려웠다(Figure 21). 또한, 생분해 전후의 기계적 강도를 측정하였을 때 PLA 웹은 50.1 ± 0.35 kg/cm<sup>2</sup>으로 9.4% 감소한 반면, ChPLA 웹은 10.5 ± 0.38 kg/cm<sup>2</sup>으로 42.6%의 큰 폭으로 감소하였다(Figure 22). 키틴의 첨가로 유도된 상분리는 ChPLA 웹의 전체적인 기계적 물성을 약화시켰고 수분이나 미생물에 의한 생분해를 용이하게 만든 것으로 사료된다.

PLA의 생분해성은 생체 내부 환경과 다르게 토양 환경에서 현저하게 느린 속도로 진행되는 것을 확인할 수 있었다. 한편, 본 연구에서 확인한 초기 7 일 동안의 무게 변화율은 키틴과 키틴을 섬유에 도입할 때 용매로 활용한 수산화 나트륨 및 요소의 분해에 기인한 것으로 사료되어 키틴의 첨가가 PLA의 생분해성을 개선시켰다고 보기 어렵다. 또한, 샘플의 생분해를 관찰한 시간이 섬유의 웹의 완전한 분해를 확인하기에는 부족하였다. 따라서, 후속 연구에서 다른 친환경 가소제, 효소 등과 같이 PLA 생분해성을 좀 더 가속시킬 수 있는 첨가제의 도입을 고려함을 제안한다. 또한, 충분한 시간 동안 샘플의 무게를 추적하여 정체기 이후의 변화를 관찰해보며 최종적인 생분해 거동을 관찰하는 것이 필요하다.



Figure 20. Weight loss of PLA, ChPLA, and PP with soil burial for 56 days.



Figure 21. SEM images after 7 days and 56 days of soil burial for (a) PLA and (b) ChPLA.



Figure 22. Tensile stress of PLA and ChPLA web after soil burial for 56 days.

따라서, 키틴의 첨가로 유도된 상분리는 ChPLA 웹의 전체적인 기계적 물성을 약화시켰고 수분이나 미생물에 의한 생분해를 용이하게 만든 것으로 사료된다. 하지만, 본 연구에서 생분해를 관찰한 시간이 섬유의 웹의 완전한 분해를 확인하기에는 부족하였기에 추후 연구에서 PLA의 생분해성을 촉진시킬 수 있는 가소제 및 효소의 도입을 고려해볼 필요가 있다.

## 제4장결 론

본 연구에서는 자연 유래 고분자 PLA와 버섯 유래 키틴을 원료로 전기방사 공정을 통해 지속가능한 일회용 필터 소재를 개발하였다. 이 과정에서 친수성인 키틴과 소수성인 PLA가 상분리되면서 키틴이 함침된 PLA 섬유(ChPLA) 형태로 필터 소재를 제작할 수 있었다. 제작한 시료인 PLA 단독 방사 웹, ChPLA 웹의 단위 차압 대비 입자 여과 효율을 의미하는 품질인자는 시중의 PP MB와 비슷한 수준으로 확인할 수 있었다. 전기방사를 통한 전하 부여로 PLA와 ChPLA 웹은 물리적 입자 여과뿐만 아니라 우수한 전기적 입자 여과 성능을 나타내는 것을 확인하였다.

제작한 필터 소재의 보관 성능을 확인하기 위해 더운 여름 환경에서의 보관을 모사한 40 ℃의 건조한(~3% RH) 조건과 25 ℃, 90% RH의 고습 조건의 환경에서 1일과 3일 동안 샘플을 보관하였다. 40 ℃의 건조한 조건은 전체 시료의 입자 여과 성능을 크게 저하시키지 않았으나, 고습환경은 ChPLA의 상당한 전기적 입자 효율의 저하를 야기시켰다. 즉, ChPLA 웹의 경우 수분에 민감한 키틴 성분으로 인해 습도에 약한 특성을 가지기에, 고습 환경에서의 장시간 활용에 한계가 있을 것으로 보이나 24 시간 미만의 시간동안 일회적으로 사용하는 마스크 여과재로의 적용에 있어 충분히 가능성 있을 것으로 사료된다. 또한, 키틴과 PLA의 상분리로 인해 ChPLA가 PLA 웹보다 상대적으로 낮은 강도를 보였으며 특히 고습 환경에서의 보관 후 키틴에 의한 수분 흡착 또는 흡수에 의해 급격히 강도가 저하되었다. 다만, 토양 분해 실험에서 키틴을 첨가한 경우 매립 7 일만에 12%의 무게 감소율을 보여주었다.

본 연구에서 필터 소재에 있어서 난분해성 고분자를 대체할 수 있는 자연 유래 고분자의 응용성을 조사하고자 하였다. 필터 산업에서 낮은 차압과 고효율을 구현하기 위해 중요하게 여겨지는 전기력에 초점을 맞추어 PLA의 생분해성을 개선하기 위한 첨가제 도입에 있어 각 고분자의 전기적 특성 또는 수분 특성이 정전 필터의 입자 여과 성능과 전하 유지 성능에 어떠한 영향을 미치는지 고찰하였다. 이로써 친환경 필터 소재 설계 연구에 있어 실용적인 정보를 제공하였다는 점에서 학문적 의의가 있다.

## 참고 문헌

- [1] Nghiem, L. D., Iqbal, H. M. N., & Zdarta, J. (2021). The shadow pandemic of single use personal protective equipment plastic waste: A blue print for suppression and eradication. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 4, 100125.
- [2] Pang, C., Wang, H., & Lin, X. (2021). Ultralight ethyl cellulose-based electret fiber membrane for low-resistance and high-efficient capture of PM2.5. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 630*, 127643.
- Zeng, Z., Ma, X. Y. D., Zhang, Y., Wang, Z., Ng, B. F., Wan, M.
   P., & Lu, X. (2019). Robust lignin-based aerogel filters: highefficiency capture of ultrafine airborne particulates and the mechanism. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 7(7), 6959-6968.
- [4] Wisser, D., Wisser, F. M., Raschke, S., Klein, N., Leistner, M., Grothe, J., Brunner, E., & Kaskel, S. (2015). Biological chitin– MOF composites with hierarchical pore systems for air– filtration applications. *Angewandte Chemie International Edition*, 54(43), 12588–12591.
- [5] Abdel-Raouf, M. E.-S., Farag, R. K., Farag, A. A., Keshawy,
   M., Abdel-Aziz, A., & Hasan, A. (2023). Chitosan-based architectures as an effective approach for the removal of some toxic species from aqueous media. ACS Omega, 8(11), 10086-10099.
- [6] Xue, J., Wu, T., Dai, Y., & Xia, Y. (2019). Electrospinning and electrospun nanofibers: Methods, materials, and applications.

*Chemical Reviews, 119*(8), 5298–5415.

- [7] Lee, J., Jung, S., Park, H., & Kim, J. (2021). Bifunctional ZIF 8 grown webs for advanced filtration of particulate and
   gaseous matters: Effect of charging process on the
   electrostatic capture of nanoparticles and sulfur dioxide. ACS
   Applied Materials & Interfaces, 13(42), 50401-50410.
- Qin, M., Chen, C., Song, B., Shen, M., Cao, W., Yang, H., Zeng,
   G., & Gong, J. (2021). A review of biodegradable plastics to
   biodegradable microplastics: Another ecological threat to soil
   environments? *Journal of Cleaner Production, 312*, 127816.
- [9] Wang, Z., & Pan, Z. (2015). Preparation of hierarchical structured nano-sized/porous poly(lactic acid) composite fibrous membranes for air filtration. *Applied Surface Science*, 356, 1168-1179.
- [10] Soo, X. Y. D., Wang, S., Yeo, C. C. J., Li, J., Ni, X. P., Jiang, L., Xue, K., Li, Z., Fei, X., Zhu, Q., & Loh, X. J. (2022). Polylactic acid face masks: Are these the sustainable solutions in times of COVID-19 pandemic? *Science of The Total Environment*, 807, 151084.
- Zhang, J., Gong, S., Wang, C., Jeong, D.-Y., Wang, Z. L., & Ren,
   K. (2019). Biodegradable electrospun poly(lactic acid)
   nanofibers for effective PM 2.5 removal. *Macromolecular Materials and Engineering*, 304(10), 1900259.
- [12] Jafari, M., Shim, E., & Joijode, A. (2021). Fabrication of poly (lactic acid) filter media via the meltblowing process and their filtration performances: A comparative study with polypropylene meltblown. Separation and Purification

Technology, 260, 118185.

- [13] Karamanlioglu, M., & Robson, G. D. (2013). The influence of biotic and abiotic factors on the rate of degradation of poly(lactic) acid (PLA) coupons buried in compost and soil. *Polymer Degradation and Stability*, 98(10), 2063-2071.
- [14] Rosli, N. A., Karamanlioglu, M., Kargarzadeh, H., & Ahmad, I.
   (2021). Comprehensive exploration of natural degradation of poly(lactic acid) blends in various degradation media: A review. *International Journal of Biological Macromolecules,* 187, 732-741
- [15] Przybytek, A., Sienkiewicz, M., Kucińska-Lipka, J., & Janik, H. (2018). Preparation and characterization of biodegradable and compostable PLA/TPS/ESO compositions. *Industrial Crops and Products*, *122*, 375-383.
- [16] Phetwarotai, W., Zawong, M., Phusunti, N., & Aht-Ong, D. (2021). Toughening and thermal characteristics of plasticized polylactide and poly(butylene adipate-co-terephthalate) blend films: Influence of compatibilization. *International Journal of Biological Macromolecules*, 183, 346-357.
- [17] Lee, J., Lee, K., Park, H., & Kim, J. (2022). Environmental storage conditions influencing the filtration behavior of electret filters with repeated use. *Journal of Industrial Textiles, 52*, 15280837221119411.
- [18] Moshood, T. D., Nawanir, G., Mahmud, F., Mohamad, F., Ahmad,
   M. H., & AbdulGhani, A. (2022). Sustainability of biodegradable plastics: New problem or solution to solve the global plastic pollution? *Current Research in Green and*

Sustainable Chemistry, 5, 100273.

- [19] Cywar, R. M., Rorrer, N. A., Hoyt, C. B., Beckham, G. T., & Chen, E. Y. X. (2022). Bio-based polymers with performance-advantaged properties. *Nature Reviews Materials*, 7(2), 83-103.
- [20] Taib, N.-A. A. B., Rahman, M. R., Huda, D., Kuok, K. K., Hamdan, S., Bakri, M. K. B., & Khan, A. (2023). A review on poly lactic acid (PLA) as a biodegradable polymer. *Polymer Bulletin*, 80(2), 1179-1213.
- [21] Yan, L., Li, P., Zhou, W., Wang, Z., Fan, X., Chen, M., Fang, Y., & Liu, H. (2019). Shrimp shell-inspired antifouling chitin nanofibrous membrane for efficient oil/water emulsion separation with in situ removal of heavy metal ions. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 7(2), 2064-2072.
- [22] Huang, Y., Fang, Y., Chen, L., Lu, A., & Zhang, L. (2017). Onestep synthesis of size-tunable gold nanoparticles immobilized on chitin nanofibrils via green pathway and their potential applications. *Chemical Engineering Journal*, 315, 573-582.
- [23] Choi, S., Jeon, H., Jang, M., Kim, H., Shin, G., Koo, J. M., Lee, M., Sung, H. K., Eom, Y., Yang, H.-S., Jegal, J., Park, J., Oh, D. X., & Hwang, S. Y. (2021). Biodegradable, efficient, and breathable multi-use face mask filter. *Advanced Science*, 8(6), 2003155.
- [24] Le, T. T., Curry, E. J., Vinikoor, T., Das, R., Liu, Y., Sheets, D., Tran, K. T. M., Hawxhurst, C. J., Stevens, J. F., Hancock, J. N., Bilal, O. R., Shor, L. M., & Nguyen, T. D. (2022). Piezoelectric nanofiber membrane for reusable, stable, and highly functional

face mask filter with long-term biodegradability. *Advanced Functional Materials, 32*(20), 2113040.

- [25] Hu, J., Xiong, Z., Liu, Y., & Lin, J. (2022). A biodegradable composite filter made from electrospun zein fibers underlaid on the cellulose paper towel. *International Journal of Biological Macromolecules, 204*, 419–428.
- [26] Lin, T.-H., Tseng, C.-C., Huang, Y.-L., Lin, H.-C., Lai, C.-Y., & Lee, S.-A. (2020). Effectiveness of N95 facepiece respirators in filtering aerosol following storage and sterilization. *Aerosol and Air Quality Research, 20*(4), 833-843.
- [27] Kumar, A., Joshi, S., Venkatesan, S., & Balasubramanian, V. (2022). A detailed investigation of N95 respirator sterilization with dry heat, hydrogen peroxide, and ionizing radiation. *Journal of Industrial Textiles, 51*(1\_suppl), 378S-405S.
- [28] Montefusco, A. s. F. (2005). The use of nonwovens in air filtration. *Filtration & Separation*, 42(2), 30-31.
- [29] Ardkapan, S. R., Johnson, M. S., Yazdi, S., Afshari, A., & Bergsøe, N. C. (2014). Filtration efficiency of an electrostatic fibrous filter: Studying filtration dependency on ultrafine particle exposure and composition. *Journal of Aerosol Science*, 72, 14-20.
- [30] Wang, C.-s., & Otani, Y. (2013). Removal of nanoparticles from gas streams by fibrous filters: A review. Industrial & Engineering Chemistry Research, 52(1), 5-17.
- [31] Jung, S., & Kim, J. (2020). Advanced design of fiber-based particulate filters: Materials, morphology, and construction of

fibrous assembly. *Polymers*, 12(8).

- [32] Barhate, R. S., & Ramakrishna, S. (2007). Nanofibrous filtering media: Filtration problems and solutions from tiny materials. *Journal of Membrane Science*, 296(1), 1–8.
- [33] Kim, S. C., Kang, S., Lee, H., Kwak, D.-B., Ou, Q., Pei, C., & Pui, D. Y. H. (2020). Nanofiber filter performance improvement: Nanofiber layer uniformity and branched nanofiber. *Aerosol and Air Quality Research, 20*(1), 80-88.
- [34] Cui, J., Li, F., Wang, Y., Zhang, Q., Ma, W., & Huang, C. (2020).
   Electrospun nanofiber membranes for wastewater treatment applications. *Separation and Purification Technology, 250*, 117116.
- [35] Chen, H., Huang, M., Liu, Y., Meng, L., & Ma, M. (2020). Functionalized electrospun nanofiber membranes for water treatment: A review. *Science of The Total Environment, 739*, 139944.
- [36] Asano, N., Sugihara, S., Suye, S.-i., & Fujita, S. (2022).
   Electrospun porous nanofibers with imprinted patterns induced by phase separation of immiscible polymer blends.
   ACS Omega, 7(23), 19997-20005.
- [37] Gao, H., He, W., Zhao, Y.-B., Opris, D. M., Xu, G., & Wang, J. (2020). Electret mechanisms and kinetics of electrospun nanofiber membranes and lifetime in filtration applications in comparison with corona-charged membranes. *Journal of Membrane Science, 600*, 117879.
- [38] Gao, Y., Tian, E., Zhang, Y., & Mo, J. (2022). Utilizing electrostatic effect in fibrous filters for efficient airborne

particles removal: Principles, fabrication, and material properties. *Applied Materials Today, 26*, 101369.

- [39] Zhu, M., Han, J., Wang, F., Shao, W., Xiong, R., Zhang, Q., Pan,
   H., Yang, Y., Samal, S. K., Zhang, F., & Huang, C. (2017).
   Electrospun nanofibers membranes for effective air filtration.
   Macromolecular Materials and Engineering, 302(1), 1600353.
- [40] Wang, S., Zhao, X., Yin, X., Yu, J., & Ding, B. (2016). Electret polyvinylidene fluoride nanofibers hybridized by polytetrafluoroethylene nanoparticles for high-efficiency air filtration. ACS Applied Materials & Interfaces, 8(36), 23985-23994.
- [41] Collins, G., Federici, J., Imura, Y., & Catalani, L. H. (2012). Charge generation, charge transport, and residual charge in the electrospinning of polymers: A review of issues and complications. *Journal of Applied Physics*, 111(4), 044701.
- [42] Cai, R.-R., Zhang, L.-Z., & Bao, A.-B. (2018). PM collection performance of electret filters electrospun with different dielectric materials-a numerical modeling and experimental study. *Building and Environment*, 131, 210-219.
- [43] Kilic, A., Shim, E., & Pourdeyhimi, B. (2015). Electrostatic capture efficiency enhancement of polypropylene electret filters with barium titanate. *Aerosol Science and Technology*, 49(8), 666-673.
- [44] Zhang, B., Zhang, Z.-G., Yan, X., Wang, X.-X., Zhao, H., Guo,
  J., Feng, J.-Y., & Long, Y.-Z. (2017). Chitosan nanostructures by in situ electrospinning for high-efficiency PM2.5 capture. *Nanoscale*, 9(12), 4154-4161.

- [45] Lee, J., & Kim, J. (2020). Material properties influencing the charge decay of electret filters and their impact on filtration performance. *Polymers*, 12(3).
- [46] Kim, J., Hinestroza, J. P., Jasper, W., & Barker, R. L. (2009).
   Effect of solvent exposure on the filtration performance of electrostatically charged polypropylene filter media. *Textile Research Journal, 79*(4), 343-350.
- [47] Fazli Wan Nawawi, W. M., Lee, K.-Y., Kontturi, E., Murphy, R. J., & Bismarck, A. (2019). Chitin nanopaper from mushroom extract: Natural composite of nanofibers and glucan from a single biobased source. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 7(7), 6492-6496.
- [48] Fang, Y., Duan, B., Lu, A., Liu, M., Liu, H., Xu, X., & Zhang, L. (2015). Intermolecular interaction and the extended wormlike chain conformation of chitin in NaOH/urea aqueous solution. *Biomacromolecules*, 16(4), 1410-1417.
- [49] Rezabeigi, E., & Demarquette, N. R. (2019). Ultraporous membranes electrospun from nonsolvent-induced phaseseparated ternary systems. *Macromolecular Rapid Communications, 40*(9), 1800880.
- [50] Shenoy, S. L., Bates, W. D., Frisch, H. L., & Wnek, G. E. (2005).
   Role of chain entanglements on fiber formation during electrospinning of polymer solutions: good solvent, non-specific polymer-polymer interaction limit. *Polymer, 46*(10), 3372-3384.
- [51] Jacobs, V., Anandjiwala, R. D., & Maaza, M. (2010). The influence of electrospinning parameters on the structural

morphology and diameter of electrospun nanofibers. *Journal of Applied Polymer Science*, *115*(5), 3130–3136.

- [52] Parker, F. S. (1971). Amides and Amines. In F. S. Parker (Ed.), Applications of Infrared Spectroscopy in Biochemistry, Biology, and Medicine(pp. 165-172). Boston, MA.: Springer US.
- [53] Thomas, M. S., Pillai, P. K. S., Faria, M., Cordeiro, N., Barud, H., Thomas, S., & Pothen, L. A. (2018). Electrospun polylactic acid-chitosan composite: a bio-based alternative for inorganic composites for advanced application. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 29*(9), 137.
- [54] Roh, S., Song, M., Lee, K., Park, K., & Kim, J. (2020). Experimental and computational investigation of intra- and interlayer space for enhanced depth filtration and reduced pressure drop. ACS Applied Materials & Interfaces, 12(41), 46804-46815.
- [55] Chang, J. S., Vigneswaran, S., Kandasamy, J. K., & Tsai, L. J. (2008). Effect of pore size and particle size distribution on granular bed filtration and microfiltration. *Separation Science* and Technology, 43(7), 1771–1784.
- [56] Wang, Z., Zhao, C., & Pan, Z. (2015). Porous bead-on-string poly (lactic acid) fibrous membranes for air filtration. *Journal* of Colloid and Interface Science, 441, 121–129.
- [57] Wu, W., Liu, T., Zhang, D., Sun, Q., Cao, K., Zha, J., Lu, Y., Wang, B., Cao, X., Feng, Y., Roy, V. A. L., & Li, R. K. Y. (2019).
   Significantly improved dielectric properties of polylactide nanocomposites via TiO<sub>2</sub> decorated carbon nanotubes.

*Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 127,* 105650.

- [58] Ko, Y. G., Shin, S. S., Choi, U. S., Park, Y. S., & Woo, J. W. (2011). Gelation of chitin and chitosan dispersed suspensions under electric field: Effect of degree of deacetylation. ACS Applied Materials & Interfaces, 3(4), 1289-1298.
- [59] Galanti, A. V., & Mantell, C. L. (1965). Polypropylene fibers and films(pp.149-174).: Springer.
- [60] Mathew, A. P., Oksman, K., & Sain, M. (2005). Mechanical properties of biodegradable composites from poly lactic acid (PLA) and microcrystalline cellulose (MCC). *Journal of Applied Polymer Science*, 97(5), 2014–2025.
- [61] Ren, Y., Mei, L., Gu, Y., Zhao, N., Wang, Y., Fan, R., Tong, A., Chen, H., Yang, H., Han, B., & Guo, G. (2019). Stereocomplex crystallite-based eco-friendly nanofiber membranes for removal of Cr(VI) and antibacterial effects. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 7(19), 16072-16083.
- [62] Van Puyvelde, P., Velankar, S., & Moldenaers, P. (2001).
   Rheology and morphology of compatibilized polymer blends.
   *Current Opinion in Colloid & Interface Science, 6*(5), 457–463.
- [63] Wadaugsorn, K., Panrong, T., Wongphan, P., & Harnkarnsujarit, N. (2022). Plasticized hydroxypropyl cassava starch blended PBAT for improved clarity blown films: Morphology and properties. *Industrial Crops and Products, 176*, 114311.
- [64] Hu, R.-H., Sun, M.-y., & Lim, J.-K. (2010). Moisture absorption, tensile strength and microstructure evolution of short jute fiber/polylactide composite in hygrothermal

environment. Materials & Design, 31(7), 3167-3173.

 [65] Goel, V., Luthra, P., Kapur, G. S., & Ramakumar, S. S. V.
 (2021). Biodegradable/Bio-plastics: Myths and Realities. Journal of Polymers and the Environment, 29(10), 3079-3104.

## Abstract

## Application of bio-derived poly (lactic acid) and fungal chitin to electret air filter media

Hanjou Park Department of Fashion and Textiles The Graduate School Seoul National University

With the growing demand for particulate filter as daily personal protection, inevitable problems associated with the filter wastes have been addressed. Especially, the commercially available filters made from a conventional petroleum-based polymers pose a serious environmental problem due to their low degradability. To mitigate this concern, an eco-friendly alternative filter material is developed using plant-sourced biomaterials: poly (lactic acid) (PLA) and fungal chitin. This filter material involved inducing phase separation between hydrophilic chitin and hydrophobic PLA polymers, resulting in the formation of heterogeneous electrospun fibers with distinctive chitin-rich and PLA-rich regions. The filtration performance of PLA and chitin-incorporated PLA (ChPLA) webs are evaluated against NaCl nanoparticles by examining the contribution of mechanical and electrostatic particle capture mechanisms, with and without aging at two different environmental conditions of 40 °C, 3% RH, and 25 °C, 90% RH. The ChPLA exhibits a significant adverse effect of humid treatment on filtration efficiency, and the loss of overall filtration efficiency is mostly attributed to the reduced electrostatic filtration mechanism, as is evidenced by the decreased surface potential measurement. The ChPLA web displays lower tensile stress than the PLA web, and the mechanical strength is further reduced when ChPLA is exposed to moisture. In the soil burial test, PLA shows negligible weight loss during 56 days of burial besides the ChPLA demonstrates significant degradability. The partial erosion of ChPLA fiber also shown in SEM images.

This research investigated the phase separation of PLA and fungal chitin and filtration performance, mechanical properties, biodegradability of electrospun ChPLA web. This study aims to provide practical information to design environmentally sustainable filter media, particularly with bio-based polymers. It sheds light on electrostatic filtration performance and accelerated biodegradation via induced phase separation.

Keywords : Fungal chitin, poly(lactic acid), particulate filter, electret filter, bio-derived Student Number : 2021-22912