

## PEG-based copolymer가 코팅된 분리막의 제조 및 투과특성과 내오염성 평가

장하원, 김경철, 현진호, 탁태문  
서울대학교 바이오 시스템·소재 학부

## Synthesis, Characterization and Anti-fouling Properties of PEG-based Copolymer Coated Membranes

Ha-won Chang, Kyoung-cheol Kim, Jin-ho Hyun, Tae-moon Tak  
Dept. of Biomaterials Engineering, Seoul National University

### 1. 서론

오늘날 도시화와 산업화에 따라 수자원 오염에 대한 문제가 심각하게 대두되고 있다. 또한 생활 수준의 향상과 함께 물 수요량이 급격하게 증가하고 있으며 이에 따라 안정된 수자원의 확보가 중요 관심사로 떠오르고 있다. 최근 분리막 공정에 대한 연구가 활발히 진행됨에 따라 오·폐수처리에도 여러 가지 분리막 시스템이 적용되고 있으며, 이에 따라 수처리 효율이 향상되고, 높은 수질을 안정적으로 얻을 수 있게 되었다.

분리막 공정이 효율성과 수질 면에서는 뛰어난 결과를 보이지만, 운전 중에 필연적으로 발생하는 막 오염 현상에 의해 경제성이 떨어지고 있다. 막 분리 공정에서는 원수에 포함된 여러 가지 유·무기 물질, 콜로이드성 물질 등이 막 표면에 흡착되거나 층을 형성하거나, 막의 기공을 막는 등 막 오염이 일어나게 되고, 이에 따라 투과유량이 감소되고 분리능이 저해된다. 이러한 막오염을 해결하기 위해서 주기적인 막 세척을 하거나, 모듈의 구성을 달리하거나, 원료 용액을 전처리 하는 등의 방법이 있다. 또한 막의 표면 성질을 개질함으로써 막의 오염을 줄이는 방법도 많은 연구가 진행되고 있다.

본 연구에서는 polysulfone계 분리막의 표면에 내오염성을 부여하기 위해, polyethylene glycol unit을 함유하는 comb polymer를 코팅하였다. 막의 성능이 크게 저하되지 않는 범위에서 내오염성을 갖는 분리막을 제조하기 위해 코팅 조건을 최적화하였으며, 코팅된 막의 표면 분석을 통해 안정된 코팅층이 형성되는 것을 확인하였

다. 또한 다양한 원수에 대한 여과 시험을 통해 내오염성을 확인하였다.

## 2. 실험

### 2-1. comb polymer의 합성

THF 250 ml가 담겨져 있는 둥근 플라스크에 POEM 60 g과 MMA 90 g, 그리고 azo(bis)-isoutyronitrile(AIBN) 1.5 g를 첨가한다. 이 혼합액에 20분간 질소 주입을 하여 degassing한 후, 70°C의 oil bath 에서 18시간 동안 반응시킨다. 반응은 4-methoxyphenol 을 첨가하여 중지되었고, 합성된 고분자는 증류수를 이용하여 침전시킨 뒤, 상온에서 진공 건조하였다. 합성된 comb polymer는 dimethyl sulfoxide (DMSO)에 용해되어 600 MHz H-NMR 분석을 하였다.

### 2-2. 분리막의 제조 및 성능 평가

polysulfone 재질의 한외여과막(MWCO 80000정도)에 기 합성된 comb polymer의 농도와 침지시간, 건조시간을 변화시키면서 코팅하였다. 분리막 표면의 코팅층을 확인하기 위하여 표면 원소 분석을 시행하였다. 또한 코팅에 의한 분리막의 성능 변화를 살펴보기 위해, 다양한 조건으로 제조된 분리막의 플럭스와 배제율을 측정하였다. 한편, 분리막의 내오염성 평가를 위해서 미생물 배양액( $3 \times 10^4$  ea/ml)을 원수로 하여, dead-end filtration 장치를 이용하여 시간에 따른 플럭스의 감소를 조사하였다. 또한 일정 시간 여과 장치 운전 후, 증류수로 막 표면을 세척한 후에 플럭스 회복률을 측정하였다.

## 3. 결과 및 토론

### 3-1. 합성된 comb polymer의 NMR 스펙트라

Fig. 1.은 합성된 comb polymer의 H-NMR 분석 결과를 보여준다. 2.5 ppm과 3.3 ppm에서 각각 DMSO와 H<sub>2</sub>O의 피크가 강하게 나타난다. ~3.6 ppm에서 ether protons에 해당하는 피크가 나타나고, 0.5~2 ppm에서 methacrylate protons가 나타나는 것으로 보아 comb polymer가 합성되었음을 확인할 수 있다.

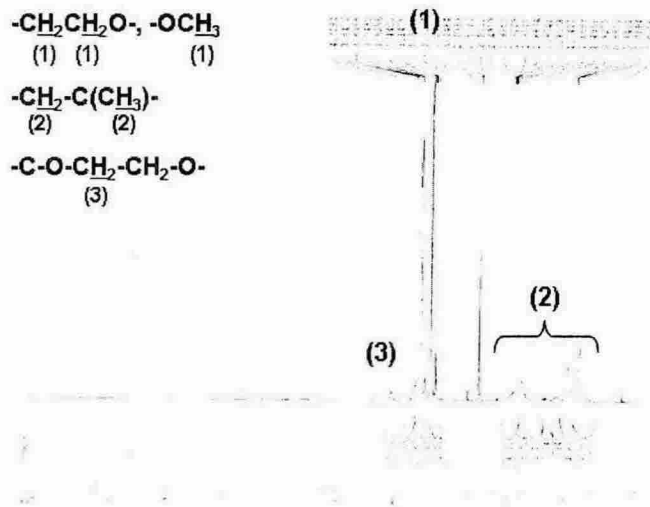


Fig. 1. 합성된 comb polymer의 NMR 스펙트라.

### 3-2. 코팅층의 확인

한편, 원래의 polysulfone막과 본 연구에서 합성한 comb polymer가 코팅된 막의 표면 원소 분석 결과가 Fig. 2에 나타나있다. 본래의 막 표면에는 C와 O, S 피크가 각각 285eV, 531eV, 167eV에 나타난다. 코팅층이 형성된 막 표면의 경우에는 S에 해당하는 피크는 거의 나타나지 않고, O 원소에 해당하는 피크가 훨씬 높게 나타나는 것을 확인할 수 있다. 이것은 comb polymer가 막 표면에 성공적으로 코팅되어, 본래 막이 지니고 있던 S는 일정 부분 덮여지고, comb polymer에 상대적으로 많은 양의 산소가 포함되어 있어, 본래의 막이 나타내는 피크보다 O의 비율이 더 높아진 것으로 해석할 수 있다.

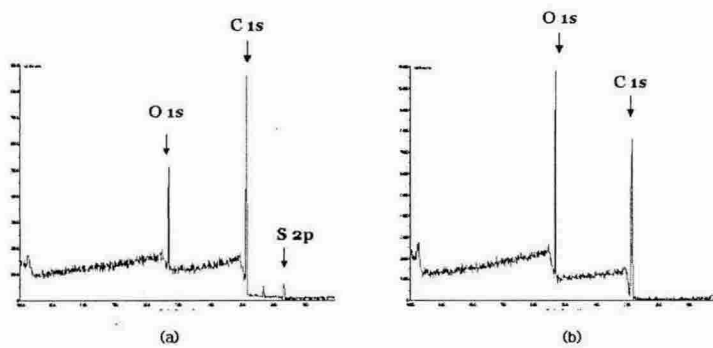


Fig. 2. XPS wide scan spectra of the membranes.  
(a) Unmodified PSF membrane (b) Comb polymer coated membrane

### 3-3. 코팅 조건의 영향

분리막의 플럭스는 comb polymer을 이용한 다양한 dip-coating 조건에 따라 변화가 발생되어진다. 본 연구에서는 플럭스의 변화에 영향을 미치는 dip-coating 조건은 comb polymer의 농도, 침지시간, 건조시간 등으로 예상하였고, 이에 따른 플럭스의 변화를 fig. 3.에 나타내었다. Comb polymer 농도가 증가할수록 투과유량은 감소하였고, 이는 분리막의 총 저항성이 증가하는 것 때문으로 사료된다. 또한 일정 정도의 침지시간 이상에서는 플럭스의 변화가 미비하였다. 건조시간의 경우, 시간이 길어질수록 플럭스는 급격히 감소하였다. 이러한 현상은 건조시간이 길어질수록 분리막과 comb polymer 사이에 흡착반응이 일어날 수 있는 시간이 길어져 흡착량이 변화될 뿐 아니라, 분리막의 건조가 일어나 플럭스가 급격히 감소되는 것으로 보인다.

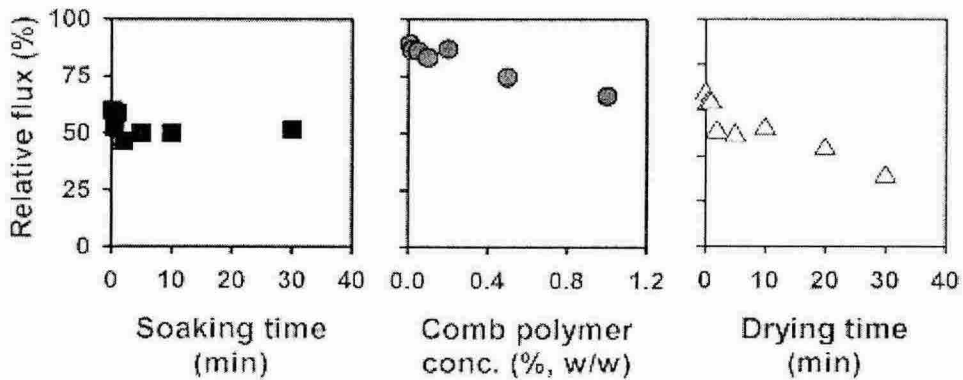


Fig. 3. 코팅 조건에 따른 플럭스의 변화.

### 3-4. 제조된 분리막의 내오염성 평가

미생물 배양액 ( $3 \times 10^4$  ea/ml)을 이용한 분리막의 연속운전여과 (dead-end filtration) 실험 결과를 fig. 4.에 나타내었다. 화살표는 일정 시간 동안의 여과공정 후, 증류수를 이용하여 막 표면을 세정한 시점을 나타낸 것이다. 5일 운전 후, 대조막의 플럭스 회복율은 약 47%이었으며, comb polymer가 코팅된 막은 약 92%의 값을 나타냈다. 이는 코팅층이 존재하는 분리막의 경우 미생물에 대해 내오염성을 갖는다는 것을 나타낸다.

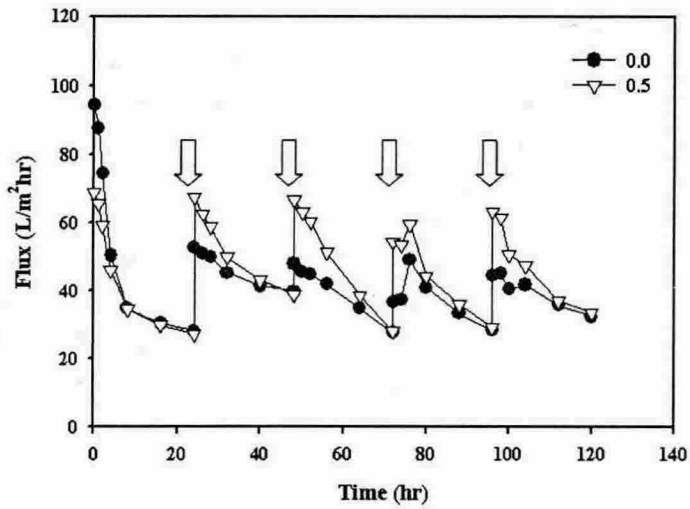


Fig. 4. 미생물 배양액 연속여과공정에서 분리막의 회복을 비교.

#### 4. 참고문헌

1. D. J. Irvine and A. M. Mayes, "Nanoscale clustering of RGD peptides at surface using comb polymers. 1. synthesis and characterization of comb polymer thin films", *Biomacromolecules*, 2, 85-94 (2001).
2. J. F. Hester, P. Banerjee, Y. Y. Won, A. Akthakul, M. H. Acar, and A. M. Mayes, "ATRP of amphiphilic graft copolymers based on PVDF and their use as membrane additives", *Macromolecules*, 35, 7652-7661 (2002).