

실란-에폭시 다층 표면개질을 통한 역삼투막의 내오염성 향상

권 세 이 · 이 용 택[†]

경희대학교 공과대학 화학공학과
(2015년 8월 10일 접수, 2015년 8월 24일 채택)

Improvement of Fouling Resistance with Reverse Osmosis Membrane Using Multi-layer Silane-Epoxy Surface Modification

Sei Kwon and Yong Taek Lee[†]

Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Kyung Hee University, Gyeonggi-do 17104, Korea
(Received August 10, 2015, Accepted August 24, 2015)

요 약: 본 연구는 역삼투막의 막오염을 해결하기 위하여 실란-에폭시 층을 형성시킨 다층 표면개질법을 이용하여 역삼투막의 내오염성을 향상시키고자 하였다. Sol-gel법을 이용하여 Octyltrimethoxysilane (OcTES)을 막 표면에 가교를 통해 고분자화 하였으며 $n = 8$ 인 OcTES의 알킬기가 자발적인 self-assembly를 통하여 막 표면에 가지구조를 형성시켰다. 그 위에 ethylene glycol diglycidyl ether (EGDE)의 ether기를 ring-opening을 통해 막 표면에 친수성을 부여하여 역삼투막의 내오염성을 향상시키고자 하였다. FE-TEM, AFM을 이용하여 막의 단면 및 표면구조 분석을 하였고 막 표면의 ridge and valley 구조와 OcTES, EGDE의 다층 표면개질로 인한 bridge 구조를 확인하였으며, 거칠기의 증가를 통해 막 표면의 가지가 잘 형성되었음을 확인하였다. XPS를 통하여 막 표면의 화학구조에 대한 관찰과 표면개질이 잘 이루어졌음을 확인하였으며, contact angle 분석을 통해 표면개질막의 표면에 친수성이 부여되었음을 확인하였다. EGDE 표면개질 조건 최적화를 진행한 결과 EGDE 농도는 0.5 wt%, ring-opening 온도는 70°C가 가장 적합하였고, 내오염성 실험 결과 및 막오염지수(MFI)는 SUL-H10, PA-OcTES_{1,0}, PA-OcTES_{1,0}-EGDE_{0,5}이 68.7, 60.4, 5.4 (10E-8 hr/mL²)로 나타나 다층 표면 개질막의 내오염성이 매우 향상되었음을 확인할 수 있었다.

Abstract: In this study, to solve the major problem of reverse osmosis (RO) membrane, surface of reverse osmosis membrane was modified by silane-epoxy multi layer. Octyltrimethoxysilane (OcTES) was polymerized to membrane surface via cross-linking by Sol-gel method. $n = 8$ alkylgroup of OcTES formed the branch structure by self assembly. And for improve fouling resistance of RO membrane, Ether group of ethylene glycol diglycidyl ether (EGDE) was given to improve hydrophilicity of RO membrane surface by ring-opening. To analyze structure of RO membrane surface with FE-TEM and AFM. Membrane surface of the ridge and valley structure and the bridge structure was confirmed due to the multi-layer surface modification of OcTES and EGDE. And through the increase of the roughness, the branch structure was formed well on membrane surface. Through the XPS analysis was identified chemical structure of membrane surface. And confirmed that the hydrophilic surface modification is given to the surface of the film through a Contact angle analysis. In optimization of EGDE surface modification condition, was suitable 0.5 wt% EGDE concentraion and 70°C ring-opening temperature. In result of fouling resistance test and MFI is SUL-H10, PA-OcTES_{1,0}, PA-OcTES_{1,0}-EGDE_{0,5} 68.7, 60.4, 5.4 (10E-8 hr/mL²), multi-layer surface modified membrane improved fouling resistance.

Keywords: Reverse Osmosis, Fouling Resistance, Multi-layer, Surface Modification, Self-assembly, Ring-opening

[†]Corresponding author(e-mail: yongtlee@khu.ac.kr, <http://orcid.org/0000-0003-4421-5794>)

Table 1. The Specification of Toray SUL-H10

Classification	SUL-H10	
Manufacture	Toray	
Performance	Water flux (gpd)	2000 (500 ppm, 0.5 MPa)
	slat rejection	99.3
Type	Material	polyamide

1. 서 론

현재 전 세계적으로 인구의 증가로 인한 물 사용량의 증가와 환경오염에 따른 수자원의 오염으로 인한 물 부족의 문제가 커지고 있다. 수자원 부족의 문제를 해결하기 위한 하나의 방법으로 담수화(desalination)에 대한 연구가 많이 이루어지고 있다. 해수담수화는 지구 상수 자원의 97%를 차지하고 있어 해수를 갈수의 영향 없이 담수화하여 물 부족에 대처할 수 있는 방법이기 때문에 절대적인 담수자원이 부족한 지역에서는 유일한 대안으로 그 필요성이 대두되고 있다[1-3].

해수담수화 공정에 사용되는 역삼투 분리막법은 단순히 압력만을 가하여 조작하므로 원리 및 장치가 간단하고 실온에서 조작되어 고온 조작 때에 발생하는 장치의 부식과 스케일 문제가 없다. 또한 상전이가 일어나지 않는 공정이며 다른 분리 공정에 비해 조작에 필요한 에너지가 적어 수처리 시스템의 개선, 분리막 투과 성능 향상 등으로 여러 분야에 적용이 확대되고 있다 [4-7].

반면 분리막을 이용한 공정은 분리막 표면에 유기 및 무기 오염물의 증착에 의해 막 표면에 cake 층을 형성함으로써 콜로이드 입자가 생성되거나 미생물 세포가 축적되어 표면에 바이오 필름이 형성되는 등의 막오염 현상이 일어난다는 단점이 있다. 유기물 침전에 의한 소금기의 침전과 막의 스케일링은 수투과도 감소뿐만 아니라 농도분극에 의해 삼투압이 증가하는 현상을 불러오며, 배관의 내구성 저하로 이어지므로 공정상의 효율이 떨어지고 에너지의 소비가 증가하게 된다[8-9]. 이러한 오염현상을 방지하기 위해 전처리 공정을 통한 오염원의 제거와 화학 세정제를 이용한 세척이 필요하다.

본 연구에서는 실란-에폭시를 사용하여 sol-gel법에 의한 표면개질을 진행하였으며 제조된 막 표면의 구조 변화와 친수성 증대를 통하여 내오염성을 향상시키고자 하였다. 표면개질법은 원하는 성능을 고분자 표면에

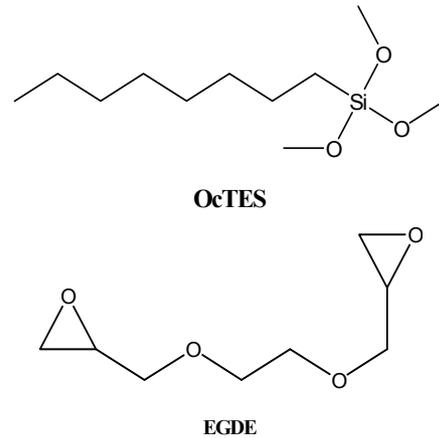


Fig. 1. The chemical structure of OctTES and EGDE.

부여하기 위해 적절한 기능성을 가진 물질을 고분자에 결합시킴으로써 고분자 고유의 성질에는 최대한 영향을 미치지 않으면서 새로운 물리화학적 성질을 부여할 수 있어 많은 연구가 진행되고 있다[8-12].

2. 실험

2.1. 실험재료

표면개질을 위해 사용된 상용막은 Toray사의 SUL-H10 모델을 사용하였고 Table 1에 막의 특성을 나타내었다.

활성 라디칼 형성을 위해 potassium persulfate (99%, Sigma Aldrich)와 potassium metabisulfite (98%, Sigma Aldrich)를 사용하였다. 표면개질 시약으로는 실란 커플링제 중 하나인 octyltrimethoxysilane (OctTES, 97%, Sigma Aldrich)를 사용하였고, 에폭시 기를 가진 ethylene glycol diglycidyl ether (EGDE, > 99%, Nagase chemtex)를 사용하였다. OctTES와 EGDE의 구조를 Fig. 1에 나타내었다.

OctTES의 용매로는 에탄올(99.8%, Carlo Erba reagents)을 정제 없이 사용하였고, EGDE의 용매로는 증류수를 사용하였다. 막의 성능평가를 위해서 사용된 공급 용액인 모의해수는 sodium chloride (99%, Daejung)를 사용하였으며, 내오염성 실험에서 막의 오염을 일으키기 위해서 인공 오염원으로 casein (casein from bovin milk, sigma-aldrich) 100 ppm을 증류수에 녹여 사용하였다.

2.2. 표면개질 방법

역삼투막의 표면개질 과정을 Fig. 2에 나타내었다. 먼저 상용막 표면의 불순물 제거를 위해 증류수를 사용하

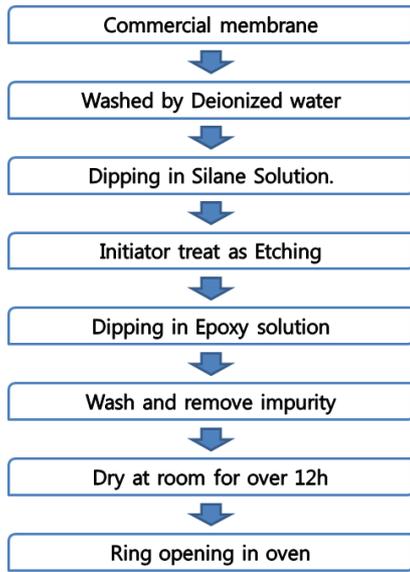


Fig. 2. Schematic procedure of RO membrane surface modification.

여 세척하였다. 완전히 세척을 끝낸 후 막 뒷부분에 코팅용액이 스며들지 않게 하기 위해 표면개질 용기에 끼워 고정시켰다. 그 후 5 wt%의 propylene glycol (PG) 용액으로 막을 함침 시킨 후 10분간 건조시켰다[13]. 그다음 막 표면에 -OH 라디칼을 형성시키기 위하여 0.1 M의 potassium persulfate와 potassium metabisulfite를 섞은 용액으로 30분간 함침시켜 막 표면을 에칭하였다. 그 후 막 표면을 0.1 wt%의 OcTES 용액에 2분간 노출시켜 표면 개질을 한 후 10분간 건조시켰고, 농도별 EGDE 용액으로 30분간 함침시켰다. 이 막을 10분간 오븐에 넣어 각 온도별로 ring-opening을 하여 그 후 상온에서 12시간 이상 건조시켜 표면개질된 막을 얻었다.

EGDE 용액은 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0 wt%를 사용하였고, ring-opening은 25, 60, 65, 70, 75, 80°C에서 진행하였다. 표면개질에 대한 예상 메커니즘을 Fig. 3에 나타내었다. 개시제에 의해 -OH 라디칼이 형성된 polyamide 막 위에 OcTES가 Si-O-Si 형태의 network가 막 표면에 형성되고 n = 8인 OcTES의 말단기가 self-assembly를 통해 막 표면에 가지 구조를 형성시킬 것으로 예상된다. 또한, EGDE의 ring-opening을 통하여 막 표면에 -ether기와 -alcohol기가 형성되어 막 표면에 그물 구조를 형성할 것으로 예상되며, 친수성이 부여되어 내오염성이 증가할 것으로 예상된다.

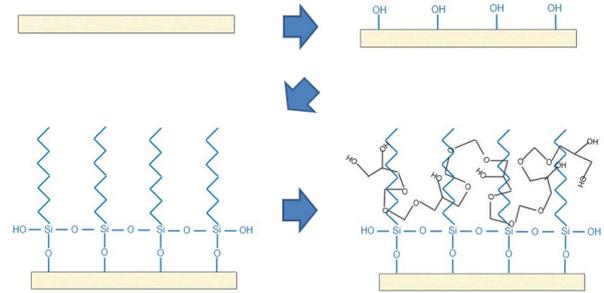


Fig. 3. Expected mechanism of multilayer surface modification by silane and epoxy.

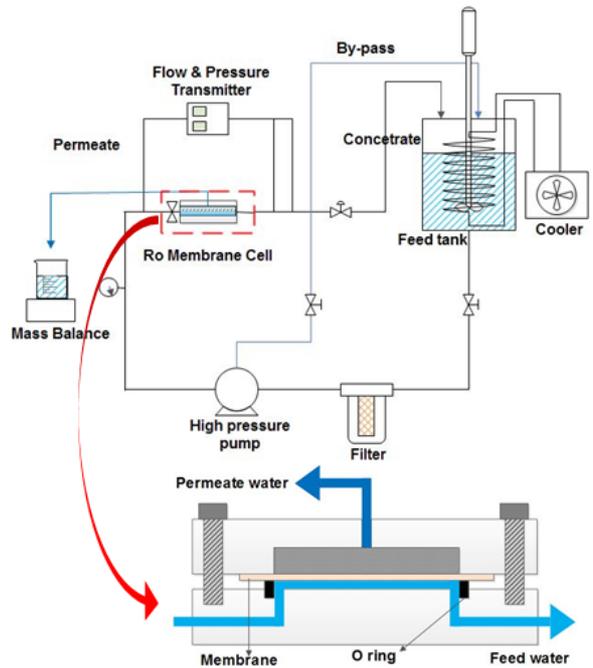


Fig. 4. A schematic diagrams of RO membrane cell-testing apparatus and the cross-section of the membrane test cell.

2.3. 표면분석

막의 표면을 분석하기 위하여 투과전자현미경 (FE-TEM, Field emission transmission electron microscope, JEOL)을 사용하여 막의 단면 구조를 확인하였고, 주사탐침현미경(AFM, Atomic force microscope, Veeco, USA)을 사용하여 막표면의 구조 변화 및 조도변화를 확인하였다. 또한, X-선 광전자 분광분석기(XPS, X-ray Photoelectron Spectroscopy, K-Alpha, Thermo Electron, UK)를 이용하여 개질막 표면의 화학구조 변화를 확인하였고, 접촉각(contact angle, Phoenix300, First-ten angstrom, USA) 측정을 통하여 개질막의 표면 친수화도를 확인하였다.

2.4. 물성평가 방법

2.4.1. 실험장치

본 실험에 사용한 역삼투막 평가장치의 모식도를 Fig. 4에 나타내었다. 평가장치는 평판형 투과셀과 저장조, 고압펌프, 냉각장치 등으로 구성되어 있다. 셀의 구조는 cross-flow 방식으로 공급액으로 모의해수가 유입되며 투과수는 상부로 투과되며 농축수는 공급 탱크로 들어가 다시 재순환 되는 구조이며 투과셀의 유효 투과면적은 27.01 cm²이다.

2.4.2. 내오염성 물성평가 방법

표면개질을 끝낸 분리막을 증류수로 세척하여 평판셀에 장착시킨 후 분리막 성능평가를 진행하였다. 평가를 수행하기 전에 먼저 평가장치의 압력을 일정하게 유지하면서 복합막의 압밀효과(compaction effect)가 충분히 이루어지도록 안정화 단계를 거쳤다. 이후 1시간 동안 투과수를 비커에 받아 무게를 측정하여 아래의 식 (1)에 대입하여 투과플럭스를 계산하였다.

$$\text{Water Flux} = \left(\frac{\text{preamate volume (gallons)}}{\text{area(ft}^2\text{)} \times \text{time (day)}} \right), (\text{GFD}) \quad (1)$$

내오염성 투과 성능 평가는 분리막의 초기 성능 평가를 진행한 후 내오염성을 측정하기 위해 분리막을 인위적으로 오염시켰으며 인공오염원으로는 casein bovin milk 수용액 100 ppm을 제조하고 feed 탱크에 주입하여 사용하였다. Feed 탱크에 인공오염원을 주입한 후 1시간 동안 막오염이 일어나도록 한 뒤 8시간 동안 수투과도를 1시간 간격으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 개질막의 표면 특성 분석

본 연구에서는 막 표면의 구조변화와 친수성 증가를 위한 표면개질을 진행하였으나 막 두께의 증가로 막의 수투과율이 감소하는 현상이 나타난다. 따라서 이러한 문제점을 개선하기 위하여 막 표면에 에폭시를 개질하여 친수성을 부여하고자 하였다. 친수성의 증가는 수투과도 증가와 내오염성의 증가로 이어진다[13-16].

상용막과 표면개질막의 분석 결과를 쉽게 비교하기 위하여 상용막을 SUL-H10, OcTES 1 wt% 용액으로 개질한막을 PA-OcTES_{1.0}, OcTES 1.0 wt% 용액으로 개질한 후 EGDE 0.5 wt% 용액으로 2차 개질한 막을 PA-OcTES_{1.0}-EGDE_{0.5}라 정의하였다.

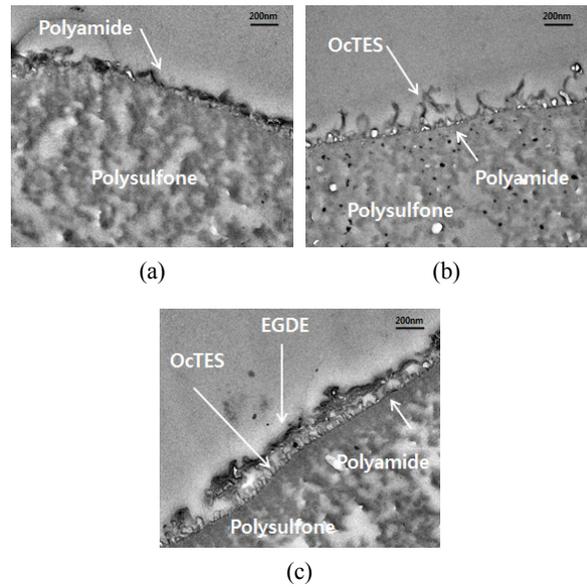


Fig. 5. FE-TEM image of RO membrane surface; (a) SUL-H10, (b) PA-OcTES_{1.0}, (c) PA-OcTES_{1.0}-EGDE_{0.5}.

3.1.1. FE-TEM을 이용한 단면구조 분석

표면개질 전, 후의 역삼투막의 단면 구조 변화를 확인하기 위하여 FE-TEM 측정 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Polyamide 역삼투막의 구조는 일반적으로 폴리설폰층 상부에 ridge and valley 구조인 200 nm 이하의 두께의 폴리아미드 층을 가진다[17-18].

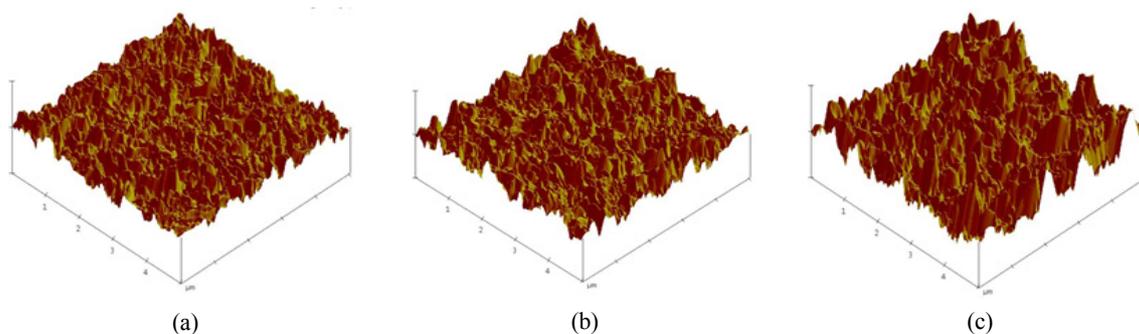
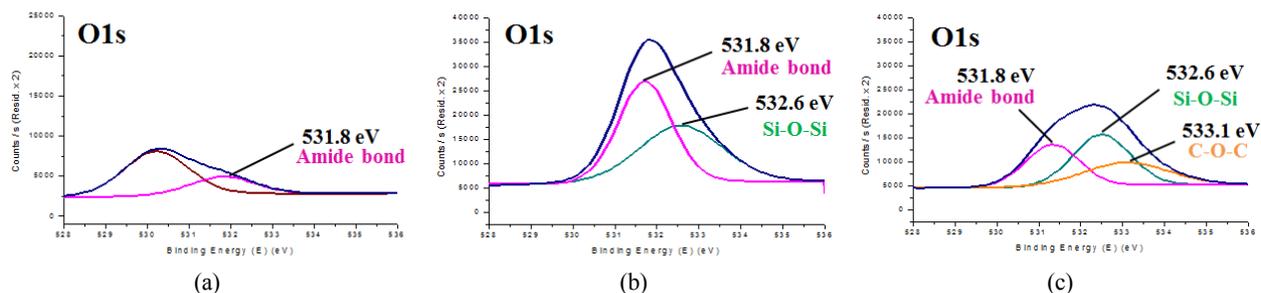
Fig. 5 (a)에 나타난 것과 같이 상용막인 SUL-H10은 ridge and valley 구조를 지니고 있었으며, 이는 polyamide에 대한 기존 연구와 같은 결과이다[18-20]. 표면개질한 막인 PA-OcTES_{1.0}과 PA-OcTES_{1.0}-EGDE_{0.5}의 분석 결과를 나타낸 Fig. 5 (b), (c)의 TEM 이미지를 보면 (b)에서 OcTES가 polyamide위에 가교반응을 하여 합성되면서 octyl기가 일자로 뻗어 나와 있는 것을 확인할 수 있으며, (c)에서는 EGDE가 OcTES 위에 합성되며 octyl기의 끝을 연결하여 다리(bridge)모양을 이루고 있다. 이러한 결과는 FE-TEM결과를 통해 막 표면에 가지(branch)를 형성하였고, EGDE가 가지의 끝에 결합되어 형성하는 구조를 확인할 수 있었다.

3.1.2. AFM을 이용한 표면구조 분석

역삼투막의 morphology 및 표면 거칠기를 측정하기 위하여 AFM 측정을 진행하였다. 일반적으로 AFM을 이용하면 주사한 면적 내에서의 평균 거칠기(average roughness : R_a), root-mean-square roughness (R_{ms}), 표면적(surface area) 등을 정량적으로 구할 수 있다[20]. 평균거

Table 2. AFM Analysis of Commercial and Modified Membranes

Sample	Ra (nm)	Rms (nm)	Surface area (μm^2)
(a) SUL-H10	63.437	78.813	44.174
(b) PA-OcTES _{1.0}	68.981	85.293	44.460
(c) PA-OcTES _{1.0} -EGDE _{0.5}	105.43	130.72	52.683

**Fig. 6.** AFM 3D images of RO membrane; (a) SUL-H10, (b) PA-OcTES_{1.0}, (c) PA-OcTES_{1.0}-EGDE_{0.5}.**Fig. 7.** The O1s curve fitting of XPS spectrum data of the membrane; (a) SUL-H10, (b) PA-OcTES_{1.0}, (c) PA-OcTES_{1.0}-EGDE_{0.5}.

칠기(R_a)는 주사한 면적 내에서의 평균 높이 Z_0 를 기준으로 하여 각 화소의 조도 차이를 평균 분산한 값을 의미한다. Fig. 6에 AFM을 통한 3D 이미지를 나타내었으며, Table 2에 scan size 5 μm , 높이 700 nm로 morphology 수치를 정리하였다. Table 2에 나타난 AFM 측정 결과를 보면, 평균 거칠기를 의미하는 R_a , R_{ms} 값은 SUL-H10 < PA-OcTES_{1.0} < PA-OcTES_{1.0}-EGDE_{0.5} 순으로 나타난다. SUL-H10을 OcTES로 표면개질하면서 silane이 가교반응되고, octyl기가 반데르발스 작용에 의해 self-assembly가 일어나면서 표면 거칠기가 증가하는 것으로 보인다[15]. PA-OcTES_{1.0}-EGDE_{0.5}은 EGDE가 ring-opening 되면서 octyl기에 그물형식으로 결합된 것으로 보이며 예상 메커니즘은 Fig. 3에 나타내었다[21-22].

3.1.3. XPS 분석을 통한 표면 성분 분석

표면개질 전, 후의 역삼투막 표면의 원소에 따른 화학결합의 변화를 확인하기 위하여 표면개질 전, 후를 구별할 수 있는 결합을 가지고 있는 O 원소의 XPS 분석을 진행하였다. XPS 분석을 통하여 OcTES의 가교결합 여부와 EGDE의 2차 개질여부를 확인하였으며, O 원소의 XPS 분석 결과는 Fig. 7에 나타내었다. 먼저 Fig. 7 (a)에서 531.8 eV의 amide peak가 측정되었다 [17-18]. Fig. 7 (b)에서는 OcTES 개질로 인해 생성된 Si-O-Si peak가 532.6 eV에서 측정되었고[22], 이로 인해 XPS 그래프가 오른쪽으로 약간 이동된 것을 알 수 있다. 또한 Si-O-Si peak 및 amide peak가 측정된 것으로 보아 OcTES가 polyamide막 표면에 잘 결합되었다는 것을 알 수 있다. Fig. 7 (c)에서는 EGDE에 포함되어 있는 C-O-C peak가 533.1 eV에서 측정되었으며

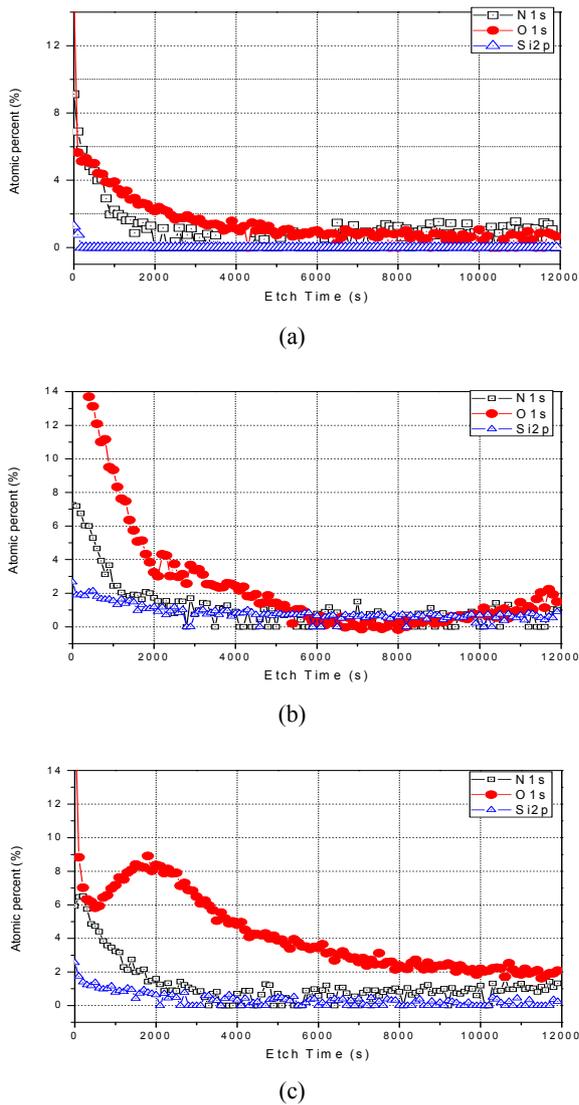


Fig. 8. Atomic percent profile of RO membrane by XPS-depth; (a) SUL-H10, (b) PA-OcTES_{1.0}, (c) PA-OcTES_{1.0}-EGDE_{0.5}.

[23], amide peak 및 Si-O-Si peak 또한 발견되어 기존 막의 화학결합을 유지하면서 EGDE의 2차 개질이 잘 이루어졌다는 것을 확인할 수 있다.

역삼투막의 표면에 amide-OcTES-EGDE의 순으로 개질되었는지 확인하기 위하여 XPS-depth profile 측정을 진행하였다. XPS-depth profile은 X-ray로 시료의 표면을 에칭하면서 XPS 분석을 진행하는 방법으로 시료 에칭 시간별 원소의 조성 변화 및 원소의 화학결합 상태를 알 수 있다. 표면개질 전후 XPS-depth profile 결과를 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8 (a)와 (b)의 Si 원소 비율을 비교해보면, Fig. 8 (a)는 Si 원소가 처음에만 조

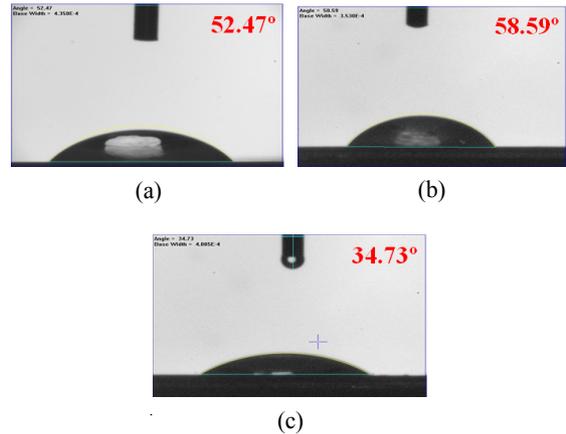


Fig. 9. Contact angle images of : (a) SUL-H10, (b) PA-OcTES_{1.0}, (c) PA-OcTES_{1.0}-EGDE_{0.5}.

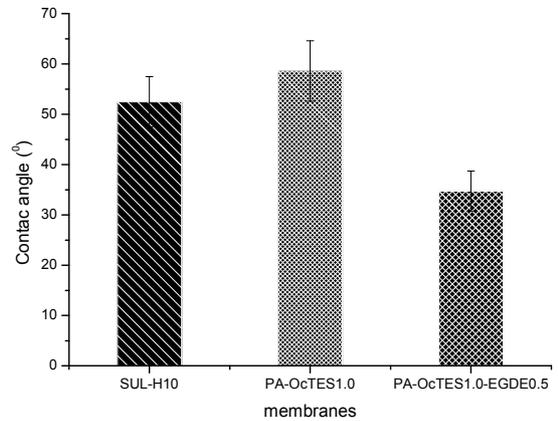
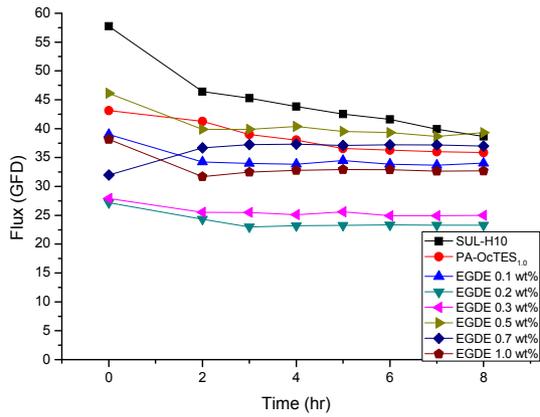


Fig. 10. Result of contact angle measurement.

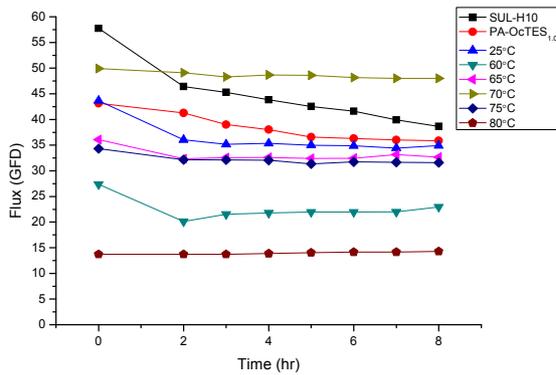
금 나타나고 그 이후에는 나타나지 않는다. 반면 Fig. 8 (b)에는 처음부터 에칭시간 2700초까지 1% 이상의 Si 원소가 검출된다. 이는 OcTES에 들어있는 Si 원소가 검출된 것이며, 에칭시간 2700초가 걸리는 깊이까지는 Si가 존재한다는 것을 알 수 있다. 마찬가지로 Fig. 8 (c)에서도 Si 원소가 검출되는 것을 확인할 수 있다. O 원소에 대한 비교를 하면, Fig. 8 (c)의 O 원소가 400초 부근부터 4000초 부근까지 증가했다가 감소한 것을 알 수 있다. 이는 EGDE의 -ether기 및 epoxy기에 포함되어 있는 O 원소가 검출된 것으로 보이며, OcTES의 상층부에 잘 적용되었다는 것을 알 수 있다.

3.1.4. 접촉각 분석을 통한 친수성 특성 분석

상용막과 표면 개질 막의 친수성 정도를 파악하기 위하여 접촉각 분석을 진행하였고, 이를 통해 표면 개질된 OcTES와 EGDE가 표면 친수성 특성에 어떤 영향을 미



(a)



(b)

Fig. 11. Optimization of surface modification condition; (a) EGDE concentrations, (b) Temperature of ring-opening.

치는지 알아보려고 하였다. 접촉각 측정 결과를 Fig. 9에 나타내었고, 접촉각 측정 5회 평균과 오차를 나타낸 그래프를 Fig. 10에 나타내었다. Fig. 9 (a)를 보면 SUL-H10은 접촉각이 52.47°로 약 친수성을 띠고 있음을 알 수 있다. 이는 역삼투막 제조 시 m-phenylenediamine (MPD)와 trimesoylchloride (TMC)의 계면중합으로 인하여 생긴 carboxyl group이 친수성을 띠기 때문이다[11,14]. Fig. 9 (b)에 나타낸 PA-OcTES_{1.0}의 접촉각은 58.59°로 상용막에 비해 친수성이 약간 감소한 결과를 나타내었다. 이는 n = 8인 긴 알킬기를 가진 OcTES가 막 표면에 결합함으로써 막 표면에 약 소수성을 부여하였기 때문이다[15,24]. 하지만 OcTES의 농도가 1.0 wt%로 아주 낮기 때문에 친수성 특성에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 보인다. Fig. 9 (c)에 나타낸 PA-OcTES_{1.0}-EGDE_{0.5}의 접촉각은 34.73°로 친수성이 증가하였다. 이는 친수성 물질인 ethylene glycol에 2개의 에폭시기가 붙어 있는 형태인

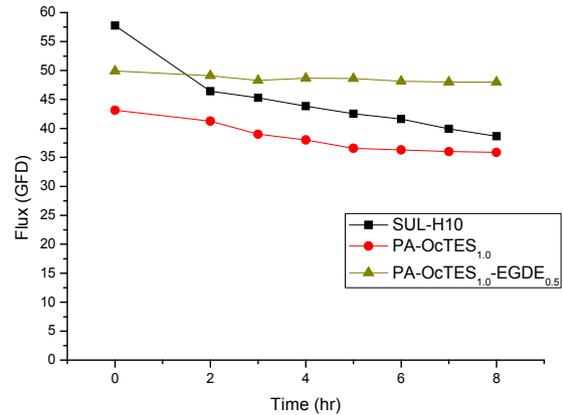


Fig. 12. Comparison of water flux of commercial and modified RO membranes.

EGDE (Ethylene glycol diglycidyl ether)가 ring-opening 과정을 거치면서 중합되며 막 표면에 ethylene glycol이 형성되기 때문일 것으로 사료된다[21,22].

3.2. 내오염성 투과 특성 평가

3.2.1. 표면개질막의 내오염성 평가 결과

표면개질 후 역삼투막의 내오염성 평가를 하기 위하여 100 ppm의 casein 수용액을 직접 feed 탱크에 주입하여 상용막의 오염에 의한 수투과도 감소 현상을 확인하였다. 먼저 PA-OcTES_{1.0}의 성능 평가 결과와 상용막 성능평가 결과의 비교 그래프를 Figs. 11, 12에 나타내었다. PA-OcTES_{1.0}의 초기 수투과도는 43.1 GFD, casein 주입 후 8시간 후의 결과는 35.9 GFD로 초기 수투과도에 비해 약 16%의 수투과도가 감소하였다. 상용막의 수투과도인 57.7 GFD보다 낮은 수투과도 결과를 나타내는데, 이는 상용막인 SUL-H10 위에 OcTES_{1.0}의 실란층이 형성되면서 막의 두께가 두꺼워져 일어난 현상으로 보인다. 또한 인공오염원으로 주입한 casein이 상용막의 표면에 cake층을 형성하여 농도분극의 증가를 유도하여 수투과도의 감소가 일어났다고 판단된다. 한편, PA-OcTES_{1.0}의 수투과도 감소율이 16%로 상용막의 수투과도 감소가 33%인데 비해 수투과도가 덜 감소한 것을 알 수 있다. 이는 내오염성의 증가를 뜻하는데, PA-OcTES_{1.0}의 막 표면에 OcTES가 알킬기인 가지구조를 형성하면서 역삼투막 표면의 구조적인 변화를 통해 내오염성의 향상이 이루어졌다고 사료된다[25].

PA-OcTES_{1.0}막 표면에 EGDE의 2차 개질을 하여 다층 표면개질을 진행하였다. EGDE의 개질 농도 및 ring-opening 온도를 최적화하기 위한 실험을 진행하였

Table 3. Flux Decline of Commercial and Modified Membranes

sample	Flux (GFD)		Flux decline (%)
	0 hr	8 hr	
(a) SUL-H10	57.7	38.6	33
(b) PA-OcTES _{1.0}	43.1	35.9	16
(c) PA-OcTES _{1.0} -EGDE _{0.5}	50.0	48.0	4

고 그 결과를 Fig. 11에 나타내었다. 여러 농도의 EGDE 용액을 사용하여 상온에서 표면개질을 한 결과 0.5 wt%의 EGDE로 개질한 막의 수투과도가 48 GFD로 가장 좋은 것으로 나타났다. 이 결과를 바탕으로 EGDE의 ring-opening 온도 최적화를 진행한 결과 70°C에서 ring-opening을 한 역삼투막의 수투과도가 50 GFD로 가장 우수한 것으로 나타나서 이 조건에서 표면개질한 막을 PA-OcTES_{1.0}-EGDE_{0.5}라 정의하였다.

SUL-H10, PA-OcTES_{1.0}, PA-OcTES_{1.0}-EGDE_{0.5}의 내오염성 투과테스트 결과 비교 그래프를 Fig. 12에 나타내었고 실험 결과의 비교 값을 Table 3에 나타내었다. PA-OcTES_{1.0}-EGDE_{0.5}의 수투과도는 50 GFD로 나타났으며 casein 투입 후 8시간이 지난 후의 수투과도는 48 GFD로 수투과도 감소율이 4%로 나타났다. 이러한 결과는 내오염성 평가 후 PA-OcTES_{1.0}-EGDE_{0.5}의 수투과도 감소가 거의 없고 OcTES 개질 후의 구조변화와 더불어 친수성의 증가가 일어났기 때문에 내오염성이 향상되었으며 PA-OcTES_{1.0}에 비해 수투과도도 함께 상승되었다[25,26]. 그러나 표면개질한 막 두께의 증가로 인하여 SUL-H10보다는 초기 수투과도가 낮은 것을 알 수 있다. 하지만 SUL-H10에 비해 초기 수투과도가 낮더라도 casein 투입 후 2시간부터 수투과도가 역전되기 때문에 장기적으로 보았을 때 표면개질한 막을 사용하는 것이 더 효율적이라고 할 수 있다.

3.2.2. 표면개질막의 내오염성 장기 평가 결과

표면개질 후 역삼투막의 내오염성 장기 특성실험을 진행하였다. 실험방법은 상용막의 내오염성 투과성능평가와 동일한 조건에 수투과도가 감소할 때까지 진행하였으며 그 결과를 Fig. 13에 나타내었다. 먼저 상용막 SUL-H10은 초기 수투과도가 55.3 GFD로 내오염성 실험을 시작하자마자 막오염이 일어나 casein 첨가 후 2시간 후엔 약 45 GFD로 18.2%의 수투과 감소가 일어났

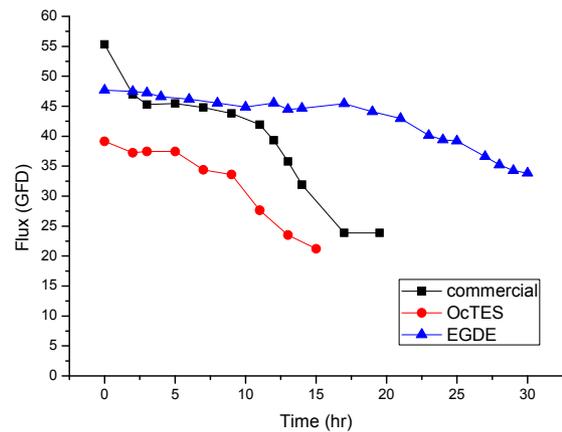


Fig. 13. Comparison of commercial and modified RO membranes in long-term fouling resistance test.

다. 실험 후 12시간부터 2차 수투과도 감소가 일어나 casein 투과 후 17시간일 때는 수투과도가 23.8 GFD로 초기 수투과도에 비해 57% 감소한 것으로 나타났다. PA-OcTES_{0.1}의 경우에는 초기 수투과도가 39.1 GFD로 casein 첨가 후 11시간부터 수투과도의 감소가 일어났으며 13시간 경과 후, 23.5 GFD로 약 39.8%의 감소가 일어났다. PA-OcTES_{1.0}-EGDE_{0.5}는 초기수투과도가 45.5 GFD로 나타났고, casein 투입 후, 19시간이 경과하여도 수투과도가 거의 일정하게 유지되었으며, 27시간이 경과한 후에 수투과도가 19.5% 감소하여 36.6 GFD를 나타내었다. 장기적인 내오염성 투과 평가 결과 표면개질한 PA-OcTES_{1.0}와 PA-OcTES_{1.0}-EGDE_{0.5}는 내오염성이 향상된 결과를 나타내었다. PA-OcTES_{1.0}의 경우에는 표면에 OcTES로 표면개질을 함으로써 가지를 형성하여 역삼투막 표면의 구조적인 변화를 통해 내오염성의 향상이 이루어졌다고 사료되며, PA-OcTES_{1.0}-EGDE_{0.5}의 경우에는 OcTES로 개질 후, 에폭시기 ring open을 통하여 친수성의 증가가 일어났기 때문에 내오염성이 향상되었다고 판단된다.

3.2.3. 막오염 지수 분석

본 연구에서는 표면개질 전 후의 오염도를 수치로 정량화 하여 비교하기 위하여 막오염 지수(Membrane Fouling Index, MFI)를 사용하였다. 막오염 지수의 도입은 막오염의 정도를 정량화함으로써 비교 분석이 쉽고, 분리막의 교체주기나 오염원에 따른 내오염적 특성을 쉽게 비교할 수 있다. 막오염 지수를 측정하기 위해 투과된 물의 누적량의 체적(volume)을 x축, 시간을 물

Table 4. MFI value of Commercial and Modified RO Membranes

Sample	Intercept	Slope (MFI value) (10 ⁻⁸ hr/mL ²)
(a) SUL-H10	0.00452	68.7
(b) PA-OcTES _{1.0}	0.00568	60.4
(c) PA-OcTES _{1.0} -EGDE _{0.5}	0.00496	5.4

의 체적으로 나눈 값(t/V)을 y축으로 놓고 플롯하면 Fig. 14와 같이 나타낼 수 있다. 이 그래프에서 선형 회귀법(linear fit)으로 기울기 값을 구하면 막오염 지수를 계산할 수 있다[27-29]. 분리막오염을 수치로 나타내기 위하여 시간별로 체적을 재어 계산하여 막오염 지수 값으로 나타내었으며, 이 값을 Table 4에 나타내었다. 막오염 지수의 값이 작을수록 오염이 덜 되었음을 나타낸다.

Table 4의 결과를 보면, 막오염 지수 값은 SUL-H10 > PA-OcTES_{1.0} > PA-OcTES_{1.0}-EGDE_{0.5} 순으로 나타났다. SUL-H10의 MFI 값이 상대적으로 큰 이유는 막 표면의 오염이 상대적으로 크다는 뜻이며, 이는 오염물로 쓰인 casein의 오염에 대해 매우 취약하다는 것을 나타낸다. PA-OcTES_{1.0}은 상용막에 비해 내오염성이 조금 향상되었지만 PA-OcTES_{1.0}-EGDE_{0.5}의 경우 MFI 값이 매우 감소하였고, 이러한 결과로 다층 개질한 막의 내오염성이 매우 향상되었다는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구는 역삼투막의 막오염을 해결하기 위하여 실란-에폭시 층을 형성시킨 다층 표면개질법을 이용하여 표면개질막의 표면 구조가 역삼투막의 내오염성 향상에 미치는 영향을 알아보았다. Sol-gel법을 이용하여 Octyltrimethoxysilane (OcTES)을 막 표면에 가교를 통해 고분자화 하였으며 OcTES의 알킬기가 자발적인 self-assembly를 통하여 막 표면에 가지구조를 형성시켰다. 그 위에 ethylene glycol diglycidyl ether (EGDE)의 ether기를 ring-opening을 통해 막 표면에 친수성을 부여하여 역삼투막의 내오염성을 향상시키고자 하였다. 표면개질막의 표면 구조가 역삼투막의 내오염성 향상에 미치는 영향을 알아보았다. FE-TEM 구조분석을 통하여

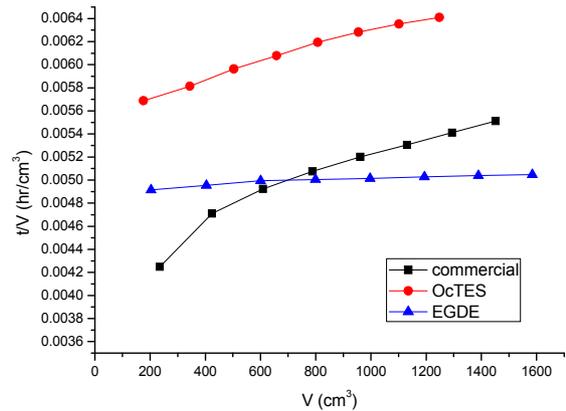


Fig. 14. MFI analysis of commercial and modified RO membranes.

PA-OcTES_{1.0}은 octyl기를 확인할 수 있으며, PA-OcTES_{1.0}-EGDE_{0.5}는 EGDE가 OcTES 위에 합성되면서 bridge 모양의 구조를 이루는 것을 확인할 수 있었다. 또한, AFM 분석을 통해 표면 거칠기 측정을 한 결과 SUL-H10 < PA-OcTES_{1.0} < OPA-OcTES_{1.0}-EGDE_{0.5} 순으로 나타났다. FE-TEM과 AFM결과를 통하여 거칠기의 증가는 막 표면에 가지구조가 형성된 것을 확인하였고 이러한 구조변화를 통하여 역삼투막의 내오염성이 향상된 것으로 보인다. 상용막과 표면 개질 막의 친수성을 파악하기 위하여 접촉각 분석을 하였고, SUL-H10, PA-OcTES_{1.0}, PA-OcTES_{1.0}-EGDE_{0.5}의 결과는 52.47, 58.59, 34.73°로 나타났다. 이는 OcTES의 알킬기가 결합되면서 역삼투막에 소수성이 나타났고 OcTES과 EGDE 개질막의 친수성이 증가한 이유는 EGDE 구조 안의 친수성 물질인 ethylene glycol이 ring-opening을 통하여 막 표면에 형성되면서 친수성의 증가가 일어난 것으로 보이며 내오염성의 향상에 기여한 것으로 보인다. 역삼투 분리막 표면 화학구조의 변화를 확인하기 위하여 EDX, XPS, FT-IR 측정을 진행하였고, XPS 분석을 통하여 amide, Si-O-Si, C-O-C peak가 검출되어 이를 통해 막 표면에 화학구조가 잘 형성 되어있음을 확인할 수 있었다. 또한 XPS-depth 분석에서 O 원소분석을 통하여 역삼투막의 표면에 amide-OcTES-EGDE의 순으로 잘 적층되었음을 확인할 수 있었다.

표면개질 전후의 역삼투막의 내오염성 평가 및 EGDE 개질 조건은 EGDE 농도 0.5 wt%, ring-opening 온도 70°C로 최적화하였다. 내오염성 평가 결과 SUL-H10은 평가 전, 후의 수투과는 57.7 GFD에서 38.6 GFD로

33% 감소한 반면 PA-OcTES_{1.0}은 43.1 GFD에서 35.9 GFD로 16% 감소하였고, PA-OcTES_{1.0}-EGDE_{0.5}은 50.0 GFD에서 48 GFD로 4%가 감소하였다. 이는 EGDE로 다층 표면 개질한 막의 내오염성이 월등히 향상되었음을 나타낸다. PA-OcTES_{1.0}-EGDE_{0.5}의 경우에는 내오염성 평가 시작 후 20시간 가까이 초기 수투과도를 유지하는 것으로 나타났다. 막오염지수(MFI)는 SUL-H10, PA-OcTES_{1.0}, PA-OcTES_{1.0}-EGDE_{0.5}이 68.7, 60.4, 5.4 (10E-8 hr/mL²)로 나타나 다층 표면 개질막의 내오염성이 매우 향상되었음을 확인할 수 있었다.

감 사

본 연구는 산업원천기술개발사업인 차세대 친환경 분리막 소재 및 응용기술 개발(과제번호 : 10035373)과제의 연구비 지원에 의해 수행된 결과이며 이에 감사드립니다.

Reference

1. W. S. Winston Ho and K. K. Sirkar, "Membrane handbook", *Chapman and Hall Pub.*, USA (1992).
2. J. E. Cadotte, "Reverse osmosis membrane", *U. S. Patent*, 4,259,183 (1981).
3. S. I. Kwon, K. Y. Jee, and Y. T. Lee, "Surface modification of reverse osmosis membrane with diphenylamine for improved chlorine and fouling resistance". *Membr. J.*, **23**(6), 439 (2013).
4. J. Glater, S. K. Hong, and M. Elimelech, "The search for a chlorine-resistant reverse osmosis membrane", *Desalination*, **95**, 325 (1994).
5. M. Mulder, "Basic principles of membrane technology", *Kluwer Academic Publishers*, London (1991).
6. R. W. Baker, "Membrane technology and applications", *McGraw-Hill Co.*, USA (2000).
7. W. S. Winston Ho and K. K. Sirkar, "Membrane Handbook", *Chapman and Hall Pub.*, USA, (1992).
8. E. M. Vrijenhoeka, S. K. Hong, and M. Elimelech, "Influence of membrane surface properties on initial rate of colloidal fouling of reverse osmosis and nanofiltration membranes", *J. Membr. Sci.*, **188**, 115 (2001).
9. Y. G. Kim, Y. T. Lee, and N. W. Kim, "Interpretation of permeation characteristics and membrane transport models through polyamide reverse osmosis membrane". *Membr. J.*, **14**(1), 75 (2004).
10. D. Li and H. Wang, "Recent developments in reverse osmosis desalination membranes", *J. Materials Chemistry*, **20**, 4551 (2010).
11. T. Trana, B. Boltoa, S. Grayb, M. Hoanga, and E. Ostarcevic, "An autopsy study of a fouled reverse osmosis membrane element used in a brackish water treatment plant", *Water Research*, **41**, 3915 (2007).
12. D. J. Delgado and P. Moreno, "Silica scale inhibition relevant to desalination technologies: progress and recent developments", *Desalination Research Progress*, Chapter VI, 249 (2008).
13. S. Belfer, Y. Purinson, R. Fainshtein, Y. Radchenko, and O. Kedem, "Surface modification of commercial composite polyamide reverse osmosis membranes", *J. Membr. Sci.*, **139**, 175 (1998).
14. M. Kurihara, T. Uemura, Y. Himeshima, K. Ueno, and R. Bairinji, "Development of crosslinked aromatic polyamide composite reverse osmosis membrane", *J. Chem. Soc. Jpn.*, **2**, 97 (1994).
15. V. Freger, J. Gilron, and S. Belfer, "TFC polyamide membranes modified by grafting of hydrophilic polymers: an FT-IR/AFM/TEM study", *J. Membr. Sci.*, **209**, 283 (2002).
16. K. P. Lee, T. C. Arcnot, and D. Mattia, "A review of reverse osmosis membrane materials for desalination development to date and future potential", *J. Membr. Sci.*, **370**, 1 (2011).
17. C. Y. Tang, Y. N. Kwon, and J. O. Leckie, "Probing the nano and micro-scales of reverse osmosis membranes A comprehensive characterization of physiochemical properties of uncoated and coated membranes by XPS, TEM, ATR-FTIR, and streaming potential measurements", *J. Membr. Sci.*, **287**, 146 (2007).
18. V. Freger, "Nanoscale heterogeneity of polyamide

- membranes formed by interfacial polymerization”, *Langmuir*, **19**, 4791 (2003).
19. F. A. Pacheco, I. Pinnau, M. Reinhard, and J. O. Leckie, “Characterization of isolated polyamide thin films of RO and NF membranes using novel TEM techniques”, *J. Membr. Sci.*, **358**, 51 (2010).
 20. M. Hirose, H. Ito, and Y. Kamiyama, “Effect of skin layer surface structures on the flux behaviour of RO membranes”, *J. Membr. Sci.*, **121**, 209 (1996).
 21. V. Ganesana, P. K. Rastogia, R. Gupta, M. T. Meredith, and S. D. Minter, “Ion exchange voltammetry at branched polyethylenimine cross-linked with ethylene glycol diglycidyl ether and sensitive determination of ascorbic acid”, *Electrochimica Acta*, **105**, 31 (2013).
 22. K. Fujita, A. Oya, R. Benoit, F. Beguin, “Structure and mechanical properties of methyltrimethoxysilane-treated taeniolite films”, *J. Membr. Sci.*, **31**, 4609 (1996).
 23. C. Y. Tang, Y. N. Kwon, and J. O. Leckie, “Effect of membrane chemistry and coating layer on physiochemical properties of thin film composite polyamide RO and NF membranes I. FTIR and XPS characterization of polyamide and coating layer chemistry”, *Desalination*, **242**, 149 (2009).
 24. K. J. Jothi and K. Palanivelu, “Synergistic effect of silane modified nanocomposites for active corrosion protection”, *Ceramics International*, **39**, 7619 (2013).
 25. V. G. Parale, D. B. Mahadik, S. A. Mahadik, M. S. Kavale, P. B. Wagh, S. C. Gupra, and A. V. Rao, “OTES modified transparent dip coated silica coatings”, *Ceramics International*, **39**, 835 (2013).
 26. E. M. V. Wagner, A. C. Saglea, M. M. Sharma, Y. H. La, and B. D. Freeman, “Surface modification of commercial polyamide desalination membranes using poly(ethylene glycol) diglycidyl ether to enhance membrane fouling resistance”, *J. Membr. Sci.*, **367**, 273 (2011).
 27. S. F. E. Boerlage, M. D. Kennedy, M. R. Dickson, D. E. Y. El-Hodali, and J. C. Schippers, “The modified fouling index using ultrafiltration membranes (MFI-UF): characterisation, filtration mechanisms and proposed reference membrane”, *J. Membr. Sci.*, **197**, 1 (2002).
 28. N. W. Kim, “Preparation and characteristics of fouling resistant nanofiltration membranes”, *Membr. J.*, **17**(1), 44 (2007).
 29. S. F. E. Boerlage, M. D. Kennedy, M. P. Aniye, E. M. Abogrean, G. Galjaard, and J. C. Schippers, “Monitoring particulate fouling in membrane systems”, *Desalination*, **118**, 131 (1998).