

β-사이클로덱스트린을 함침시킨 PVDF 혼합기질 비대칭막의 제조와 내오염성 평가

신성주* · 이종성** · 이정길** · 염경호*,†

*충북대학교 공과대학 공업화학과, **본제이워터스(주) 기술연구소
(2021년 12월 19일 접수, 2021년 12월 26일 수정, 2021년 12월 26일 채택)

Preparation and Anti-fouling Properties of PVDF Mixed Matrix Asymmetric Membranes Impregnated with β-cyclodextrin

Sung Ju Shin*, Jong Sung Lee**, Jeong Gil Lee**, and Kyung Ho Youm*,†

*Department of Engineering Chemistry, Chungbuk National University, Cheongju 28644, Korea

**Institute of Technology, Bonjwaters Co., Boeun 28923, Korea

(Received December 19, 2021, Revised December 26, 2021, Accepted December 26, 2021)

요약: Poly(vinylidene fluoride) (PVDF) 막은 내구성 및 열적·화학적 안정성 등의 물성은 우수하나 소수성이 커서 수 투과도가 낮고 단백질 및 유기물에 의한 막오염이 쉽게 발생한다. 본 연구에서는 PVDF 막의 내오염성을 개선시키고자 바이오 기능성 물질인 β-cyclodextrin (β-CD)을 PVDF 막 구조 내에 분산 함침시킨 PVDF/β-CD 혼합기질 비대칭막을 상변환법을 통해 제조하고, β-CD 함침량에 따른 순수 투과 유속(PWF) 측정과 BSA 용액을 대상으로 한 막여과 실험을 수행하여 내오염성 특성을 평가하였다. 이 결과 PVDF 고분자 매트릭스 내에 β-CD를 함침시키면 막의 친수성을 증가시켜 접촉각을 감소시키고 이로 인해 내오염성을 향상시킬 수 있었다. β-CD 함침량이 2 wt%인 도프용액을 사용하여 제조된 PVDF/β-CD 혼합기질 비대칭막의 PWF는 64 L/m²·h, BSA 배제도는 95%를 나타내었으며, β-CD를 첨가하지 않고 제조된 pristine PVDF 막에 비해 투과 유속 향상성이 최대 80%에 달해 β-CD를 첨가시킴으로써 PVDF 막의 내오염성을 증가시킬 수 있었다.

Abstract: Poly(vinylidene fluoride) (PVDF) membrane has a good membrane durability because of its high mechanical resistance, thermal and chemical stability. However, the strong hydrophobic property of PVDF membrane can induce a low water permeability and easy fouling by proteins and organic matters. In order to improve the anti-fouling properties of PVDF membrane, the PVDF mixed matrix asymmetric membranes impregnated with biofunctional material β-cyclodextrin (β-CD) in the membrane structure were prepared by phase inversion method. The membrane filtration experiments of pure water and BSA solution were performed using the PVDF/β-CD mixed matrix asymmetric membranes prepared according to the β-CD contents. The experiments showed that the introduction of β-CD into the PVDF polymer matrix contributed to increase in the hydrophilic property of the PVDF membranes, and this led to the reduction of contact angles and improvement of anti-fouling properties. The PVDF/β-CD membrane which was prepared using the dope solution with a 2 wt% β-CD content represented 64 L/m²·h of pure water flux, 95% of BSA rejection and maximum 80% of flux enhancements compared to flux results of the pristine PVDF membrane.

Keywords: β-cyclodextrin (β-CD), mixed matrix membrane, PVDF, anti-fouling

1. 서론

막분리법에서 분리막은 가장 핵심이 되는 요소이다. 현재 상용으로 시판되고 있는 분리막 대부분은 용질 분

리 및 투과 특성 측면에서는 실제 적용에서 요구하는 조건을 어느 정도 만족시키고 있으나, 분리막의 수명을 좌우하는 내구성과 내용제성 등의 물리화학적 안정성과 내오염성 측면에서는 개선해야 할 문제들이 많다.

†Corresponding author(e-mail: khyoum@cbnu.ac.kr; <http://orcid.org/0000-0002-1724-543X>)

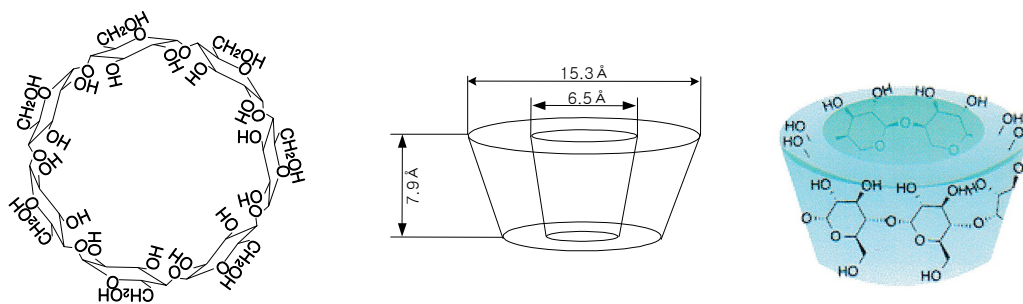


Fig. 1. Structures of the β -cyclodextrin.

예를 들어, 분리막 소재로서 친수성이 큰 셀룰로오스 아세테이트(cellulose acetate) 고분자를 사용하면 내오염성은 우수하나 내구성과 내용제성에 문제가 있으며, 반면 소수성이 큰 폴리스ulfon(polysulfone, PSf), 폴리에테르 sulfon(polyethersulfone, PES) 및 폴리비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride, PVDF) 등의 고분자를 사용하면 물리화학적 안정성은 우수하나 막오염 발생이 크게 일어난다[1,2]. 특히 막오염은 용질이 분리막 기공의 일부 또는 전체를 차단시켜 분리막이 갖는 본래의 배제도를 변화시키고 투과 유속(플럭스)의 급속한 감소를 초래하므로 주기적인 막오염 제거를 위한 막 세정이 필요하며, 분리막 기공이 폐색되면 막모듈을 교체하여야 한다[3]. 분리막의 물리화학적 안정성을 유지하면서 동시에 용질 분리성과 투과 특성 및 내오염성 개선을 위해 막 소재 고분자 내에 마이크로 또는 나노 크기의 TiO_2 , 실리카, 제올라이트, 산화그래핀(graphene oxide, GO), 탄소나노튜브(carbon nanotube, CNT), 금속유기골격체(metal-organic framework, MOF) 등의 물질을 함침 분산시킨 혼합기질막(mixed matrix membrane)에 대한 연구가 이루어지고 있다[4-11].

β -사이클로덱스트린(β -cyclodextrin; β -CD)은 전분을 효소 반응시켜 제조되는 바이오 기능성 물질로서 Fig. 1에 나타난 것과 같이 α -D-글루코피라노스(α -D-glucopyranose) 단위체 7개가 왕관 형상으로 연결된 환형 말토올리고당(cyclic maltooligosaccharide)으로서, β -CD의 외부는 친수성이고 내부는 소수성이며, 6~6.5 Å 크기의 공동(cavity) 구조를 갖고 있다[12]. β -CD를 구성하는 α -D-글루코피라노스 단위체의 C2, C3, C6에 존재하는 친수성인 1차와 2차 수산기(-OH)는 β -CD의 외부로 향해 있고, C3, C5에 존재하는 소수성인 수소와 에테르(ether) 형태의 산소는 내부로 향해 있기 때문에 β -CD의 외부는 친수성이고 내부는 소수성을 갖는다.

최근 β -CD의 화학적·구조적 특이성(외부가 친수성으로 분리막의 내오염성 개선 및 내부 공동의 수투과 및 투과 제곱)을 분리막 제조에 활용하고자 하는 연구들이 시도되고 있다. 이에 대한 대표적인 연구로서 Adams 등[13,14]은 β -CD에 폴리우레탄(polyurethane, PU)을 결합시킨 β -CDPU를 PSf 고분자에 함침시킨 PSf/ β -CDPU 혼합기질 NF막을 상변환법으로 제조하여 수투과도 및 Cd^{2+} 와 글루코스(glucose)의 배제도를 향상시켰다. 또한 Yu 등[15]은 PVDF 다공막 표면에 β -CD를 공유결합시켜 친수성과 내오염성을 향상시킨 PVDF/ β -CD 분리막 제조, Wu 등[16]은 PSf 다공막 표면에 계면중합을 통해 β -CD가 함침된 폴리에스테르(polyester) 박막층을 형성시켜 내오염성을 개선한 β -CD/polyester NF 복합막 제조, He 등[17]은 PVDF 중공사막 표면에 β -CD가 함침된 폴리아미드(polyamide) 박막을 계면중합법으로 형성시켜 내오염성을 개선하여 투과 유속 회수율(flux recovery)을 96.7% 증가시킨 β -CD/polyamide NF 중공사 복합막 제조에 대해 연구하였다.

본 연구에서는 내구성 및 열적·화학적 안정성 등의 물성은 우수하나 소수성이 커서 수투과도가 낮고 막오염이 쉽게 발생하는 PVDF 막의 내오염성을 향상시키고자 바이오 기능성 물질인 β -CD를 PVDF 막 소재 전체에 함침 분산시킨 PVDF/ β -CD 혼합기질 비대칭막을 상변환법을 통해 제조하고, β -CD 함침량에 따른 순수 투과 유속 측정과 소혈청 알부민(bovine serum albumin, BSA) 용액을 대상으로 내오염성 특성을 평가하였다. 문헌조사 결과 β -CD를 PVDF 막 소재 전체에 분산 함침시킨 매우 단순한 제조법을 사용하여 PVDF/ β -CD 혼합기질 비대칭막을 제조한 본 연구는 국내외적으로 처음 수행되었다.

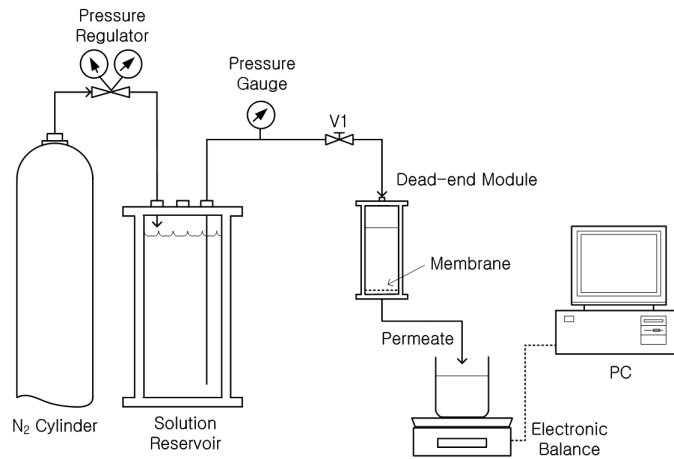


Fig. 2. Experimental system for the dead-end membrane filtration.

2. 실험

2.1. 실험재료

분리막 제조를 위한 기본 소재로는 PVDF 고분자 (Solef-1015 powder, $M_w = 530,000$ g/mol, Solvay Co., France)를 사용하였으며, PVDF의 양용매로는 N,N-디메틸아세트아미드(N,N-dimethylacetamid, DMAc, 99% purity, Samchun Chemical Co., Korea)를 사용하였다. PVDF 비대칭막 제조 시 기공 형성제로서 폴리비닐피로리돈(Polyvinylpyrrolidone, PVP, K-30, Samchun Chemical Co., Korea)을 사용하였으며, 제조된 막의 내오염성을 향상시키기 위해 PVDF 도프용액에 바이오기능성 물질인 β -CD(98% purity, Sigma Aldrich Co., USA)를 분산 함침시켰다. β -CD를 함침시키지 않고 제조된 pristine PVDF 비대칭막과 PVDF/ β -CD 혼합기질 비대칭막의 내오염성 비교 평가를 위해 초순수와 pH 6.5인 universal buffer에 1 g/L의 농도로 용해시킨 BSA (98% purity, $M_w = 68,000$ g/mol, Sigma Aldrich Co., USA) 단백질을 용액을 사용하였다.

2.2. 실험장치

β -CD를 함침시키지 않고 제조된 pristine PVDF 비대칭막과 PVDF/ β -CD 혼합기질 비대칭막의 투과 특성과 내오염성 평가를 위한 막여과 실험은 Fig. 2에 나타난 전량여과(dead-end filtration) 실험 장치에서 수행하였다. 실험 장치는 용액 저장조, 막모듈(Model XFUF04701, Solvent-resistant stirred cell 47 mm, 유효 막 면적 15.2 cm², Millipore Co., USA) 및 투과액 측정부(전자저울

과 PC)로 구성되어 있다. 압축 질소를 사용하여 용액 저장조에 막여과의 구동압력을 가하면 초순수 또는 농도 1 g/L인 BSA 단백질 용액이 저장조로부터 막모듈로 이송되면서 막여과가 이루어진다. 이때 막투과량은 전자저울(Model FX-3000, AND Co., Japan)로 측정하여 일정 시간 간격으로 PC에 저장되며, 이 결과로부터 막투과 유속을 계산하였다.

2.3. 실험방법

2.3.1. PVDF/ β -CD 혼합기질 비대칭막의 제조

PVDF/ β -CD 혼합기질 비대칭막 제조를 위한 예비 실험 단계로서 먼저 β -CD를 함침시키지 않은 PVDF 비대칭막 제조를 위한 최적 도프용액 조성을 결정하였다. PVDF 비대칭막은 비용매유도 상변환(NIPS)법에 의해 제조하였다. 도프용액 조성은 Table 1에 나타난 것과 같이 PVDF 농도를 12 wt%로 일정하게 유지시킨 상태에서 기공 형성제인 PVP 농도를 0~2 wt% 범위로 변화시켰다. 먼저 PVDF 고분자의 양용매인 DMAc에 Table 1에 나타난 조성비로 PVDF 고분자와 기공 형성제인 PVP를 넣고 500 rpm에서 24시간 동안 교반시킨 후 탈기(degassing)하여 도프용액을 준비한다. 도프용액을 깨끗한 유리판 위에 필름 어플리케이터(Lab-Q A300 Series, CK Trading Co. Korea)를 사용하여 약 450 μ m 두께로 캐스팅시킨 후 25°C를 유지하고 있는 비용매인 순수 내에 20분 동안 침지시켜 상변환을 통해 PVDF 비대칭막을 제조하였다.

PVDF/ β -CD 혼합기질 비대칭막 제조를 위한 도프용액은 위의 예비 실험 단계에서 결정된 PVDF 비대칭막

Table 1. Composition of Dope Solution for Preparation of Pristine PVDF Asymmetric Membrane with Different PVP Contents

Sample #	PVDF (wt%)	PVP (wt%)	DMAc (wt%)
M1	12	0	88.00
M2	12	0.5	87.50
M3	12	1.0	87.00
M4	12	1.5	86.50
M5	12	2.0	86.00

Table 2. Composition of Dope Solution for Preparation of PVDF/ β -CD Mixed Matrix Asymmetric Membrane with Different β -CD Contents

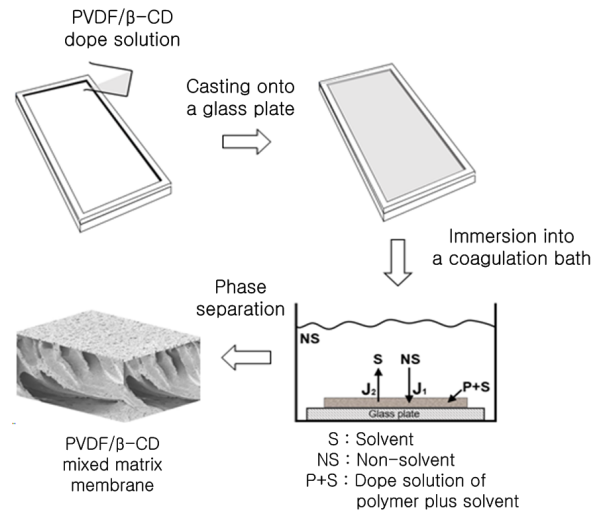
Sample #	PVDF (wt%)	β -CD (wt%)	DMAc (wt%)
U1 (M1)	12	0	88.00
U2	12	0.5	87.50
U3	12	1.0	87.00
U4	12	1.5	86.50
U5	12	2.0	86.00
U6	12	3.0	85.00

제조를 위한 최적 도프용액 조성(Table 1의 M1, 기공형성제인 PVP를 첨가하지 않은 PVDF 12 wt% + DMAc 88 wt%의 조성)을 기준(control) 조건으로 하여, Table 2에 나타난 것과 같이 β -CD의 함침량을 0 (pristine), 0.5, 1, 1.5, 2, 3 wt%로 변화시켜 제조하였다. NIPS법에 의한 PVDF/ β -CD 혼합기질 비대칭막의 제조 과정을 Fig 3에 나타내었다. DMAc 용매에 β -CD를 Table 2의 조성비로 첨가한 뒤 1,500 rpm에서 30분간 교반시켜 용해시킨다. 다음으로 β -CD가 용해된 DMAc에 PVDF 고분자를 넣고 500 rpm에서 24시간 동안 교반시킨 후 탈기하여 도프용액을 준비한다. 도프용액을 유리판 위에 약 450 μ m 두께로 캐스팅시킨 후 25 $^{\circ}$ C 를 유지하고 있는 비용매인 순수 물에 20분 동안 침지시켜 상변환을 통해 PVDF/ β -CD 혼합기질 비대칭막 제조를 완성하였다. 이렇게 제조된 막의 두께는 약 400~420 μ m이었다.

2.3.2. PVDF/ β -CD 혼합기질 비대칭막의 특성 평가

1) 막 투과 특성(PWF) 및 내오염성 평가

Fig 2에 나타난 전량여과 실험장치를 사용하여

**Fig. 3.** Phase separation process for the preparation of PVDF/ β -CD mixed matrix asymmetric membrane.

PVDF/ β -CD 혼합기질 비대칭막의 순수 투과 유속(pure water flux, PWF) 측정 실험과 BSA 단백질 용액을 대상으로 한 막여과 실험을 수행하여 내오염성을 평가하였다. PWF 측정 실험은 β -CD의 함침량(0~3 wt%) 변화에 따라 제조된 PVDF/ β -CD 혼합기질 비대칭막을 전량여과 막모듈에 장착한 후, 순수물을 사용하여 2 bar의 구동 압력 하에서 약 2시간 동안 막을 압밀화(compaction)시켜 투과량이 일정한 상태에 도달한 후 구동 압력을 1 bar로 낮추어 1시간동안 30초 간격으로 순수물의 투과액량을 측정하고 그 평균값을 PWF 결과로 사용하였다. 내오염성은 1 g/L 농도의 BSA 단백질 용액에 대해 구동 압력 1 bar에서 1시간 동안 막여과 실험을 수행하여 2분 간격으로 투과 유속의 감소 정도를 측정하여 평가하였다. 또한 1시간 동안의 막여과 후 투과된 액의 BSA 농도를 측정하여 BSA 배제도(rejection = $1 - C_p/C_b$)를 계산하였다. 여기서, C_b 는 공급액의 BSA 농도이며, C_p 투과액의 BSA 농도이다. 공급액과 투과액의 BSA 농도는 280 nm의 파장에서 UV/Vis 분광광도계(Model V-730, Jasco Co., Japan)를 사용하여 측정하였다.

2) 막 구조 특성 평가

β -CD를 함침시키지 않은 pristine PVDF 비대칭막과 PVDF/ β -CD 혼합기질 비대칭막의 표면 및 단면 구조를 전계방사형 주사전자현미경(FE-SEM, Model Ultra

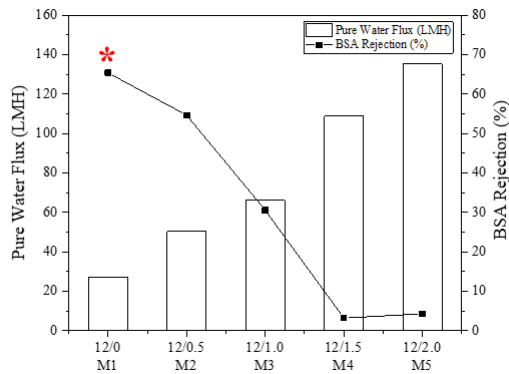


Fig. 4. Pure water flux and BSA rejection of pristine PVDF asymmetric membranes prepared with different PVP contents in dope solution ($\Delta P = 1$ bar, BSA conc. = 1 g/L).

Plus, Carl Zeiss NTS Co., Germany)을 사용하여 측정하였다. SEM 측정 시 막을 실온에서 건조시킨 후 액체 질소 하에서 순간적으로 냉각시켜 절단하여 금속 스테르브 위에 올려놓은 후 금(gold)을 진공 증착시켜 막의 표면과 단면의 SEM 이미지를 관찰하였다. 또한 접촉각 측정기(Contact angle meter, Model P-300 Touch, SEO Co., Korea)를 사용하여 β -CD의 함침량(0~3 wt%) 변화에 따라 제조된 PVDF/ β -CD 혼합기질 비대칭막의 접촉각을 측정하였다. 접촉각은 막 표면에 5 μ L의 순수를 적가하여 액적을 형성시킨 후 5초 이내에 측정하였으며, 동일한 막에 대해 5회 반복 측정하고 그 평균값을 접촉각 결과로 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Pristine PVDF 비대칭막의 도프용액 조성

PVDF 농도가 12 wt%로 일정한 상태에서 β -CD는 함침 시키지 않고 기공 형성제인 PVP를 0~2 wt% 농도 범위로 달리한 도프용액을 사용하여 제조된 pristine PVDF 비대칭막을 대상으로 막여과 실험을 수행하고, 그 결과인 도프용액 조성에 따른 PWF와 BSA 배제도 변화를 Fig 4에 나타내었다. 이 결과 기공 형성제인 PVP 첨가량이 0 wt%에서 2 wt%로 증가할수록 PWF는 25 $l/m^2.h$ (LMH)에서 130 LMH까지 약 5.2배 증가하였으나, 반면 BSA 배제도는 68%에서 5%로 급격히 감소하였다. 이는 여러 연구자들이 보고[18~20]한 것과 같이 도프용액에 첨가된 PVP의 양이 증가할수록 PVDF 막에 형성된 기공의 크기와 다공도가 증가하기

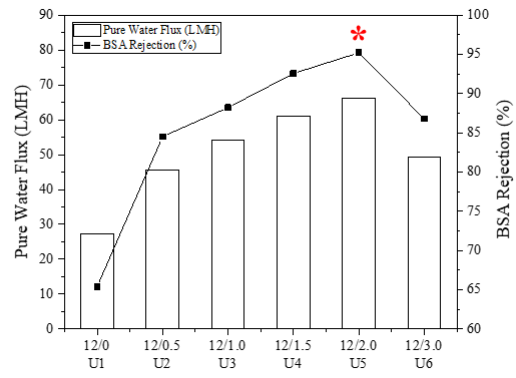


Fig. 5. Pure water flux and BSA rejection of PVDF/ β -CD asymmetric membranes prepared with different β -CD contents in dope solution ($\Delta P = 1$ bar, BSA conc. = 1 g/L).

때문이다. 이 예비 실험 결과를 통해 PVDF/ β -CD 혼합기질 비대칭막 제조를 위한 기준(control) 도프용액 조성으로는 BSA 배제도가 68%로 가장 높은 경우인 PVP 기공 형성제가 첨가되지 않은 PVDF 12 wt% + DMAC 88 wt%를 선정하였다.

3.2. PVDF/ β -CD 혼합기질 비대칭막의 투과 특성

위의 예비 실험을 통해 결정된 기준(control) 도프용액 조성인 PVDF 농도를 12 wt%로 유지시킨 상태에서 β -CD의 함침량을 0 (pristine), 0.5, 1, 1.5, 2, 3 wt%로 변화시킨 도프용액을 사용하여 제조된 PVDF/ β -CD 혼합기질 비대칭막에 대한 PWF와 BSA 배제도를 측정하여 Fig 5에 나타내었다. 이 결과 β -CD의 함침량이 0 wt%에서 2 wt%까지 증가함에 따라 PWF는 0 wt%일 때 26 LMH에서 2 wt%일 때 64 LMH로 약 2.5배 증가하였으며, BSA 배제도는 65%에서 95%로 증가하였다. β -CD의 함침량이 증가하면 PWF가 증가하는 이유는 PVDF 막 구조 내에 β -CD가 갖는 친수성 수산기(-OH)와 수투과 통로로 작용하는 β -CD의 공동이 증가하였기 때문이며, 또한 β -CD의 함침량 증가에 따라 BSA의 배제도가 증가하는 것은 수투과 통로인 β -CD의 공동이 BSA의 배제에 관여하기 때문으로 사료된다. 그러나 β -CD의 함침량이 2 wt%에서 3 wt%로 증가하면 오히려 PWF와 BSA 배제도가 감소하였다. Reuvers와 Smolder[22]는 고분자-양용매로 이루어진 도프용액에 무기염 및 친수성 유기물을 첨가시키면 도프용액의 열역학적 안정성이 감소하게 되어 상변환 과정에서 침강속도가 빨라져 보다 다공성이 큰 막이 형성되는 것으로 보고하였으며, 본

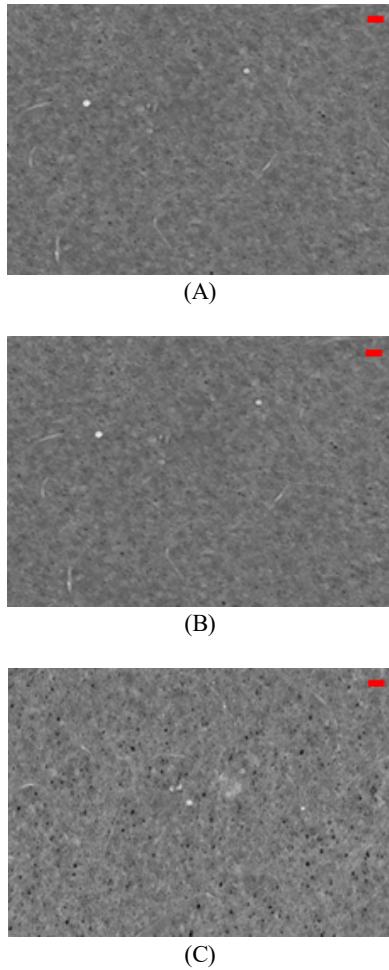


Fig. 6. SEM photographs for the surface of PVDF/ β -CD asymmetric membranes prepared with different β -CD contents. (A) U1, (B) U3 and (C) U5 are sample # in Table 2 (scale bar = 2 μ m)

연구에서 PVDF-DMAc 도프용액에 β -CD를 2 wt% 이상으로 함침시키면 오히려 도프용액의 열역학적 불안정성 증가로 인해 보다 다공성이 큰 막이 형성되기 때문에 PWF와 BSA 배제도가 감소한 것으로 고찰된다. 따라서 PVDF/ β -CD 비대칭막 제조를 위한 β -CD의 적정 함침량으로 2 wt%를 선정하였다.

3.3. PVDF/ β -CD 혼합기질 비대칭막의 구조 특성

PVDF 농도를 12 wt%로 유지시킨 상태에서 β -CD의 함침량을 0 (pristine), 1, 2 wt%로 변화시킨 도프용액을 사용하여 제조된 PVDF/ β -CD 혼합기질 비대칭막의 표면 및 단면 SEM 사진을 Fig. 6과 Fig. 7에 나타내었다. 이 결과 β -CD의 함침량이 증가할수록 단면에 fin-

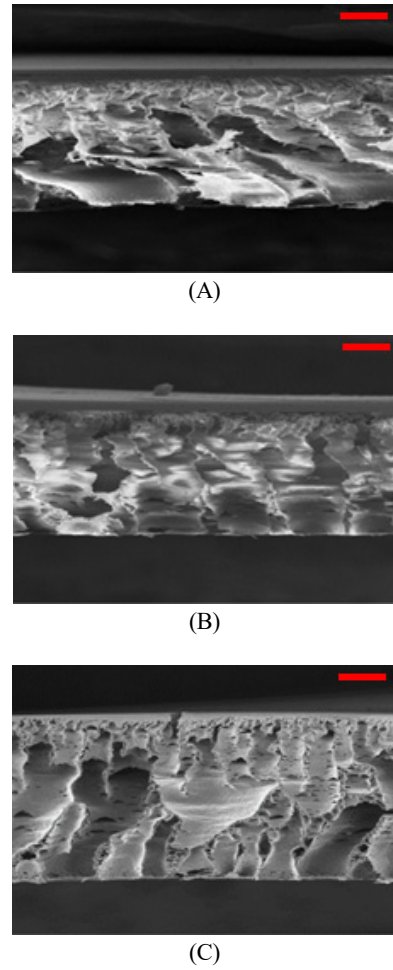


Fig. 7. SEM photographs for the cross-section of PVDF/ β -CD asymmetric membranes prepared with different β -CD contents. (A) U1, (B) U3 and (C) U5 are sample # in Table 2 (scale bar = 20 μ m)

ger-like 구조의 거대 기공이 더 크게 형성되고 막 표면의 치밀도가 감소하였다. 이는 PVDF-DMAc 도프용액에 친수성 유기물인 β -CD의 첨가량이 증가하면 열역학적 안정성이 감소하게 되어 침강속도가 빨라져 finger-like의 거대 기공이 잘 형성되어 막의 치밀도가 감소하기 때문이다[22].

β -CD의 함침량에 따른 PVDF/ β -CD 혼합기질 비대칭막 표면의 접촉각 변화를 Fig. 8에 나타내었다. 이 결과 β -CD를 첨가하지 않은 pristine PVDF 막의 접촉각은 문헌 값[20]과 유사한 82°를 나타내어 매우 높은 소수성 특성을 나타내었으나, β -CD의 함침량이 증가함에 따라 점차 감소하여 β -CD의 함침량이 2 wt%일 때는 55°로 감소하였다. 이는 β -CD의 함침량이 증가할수록

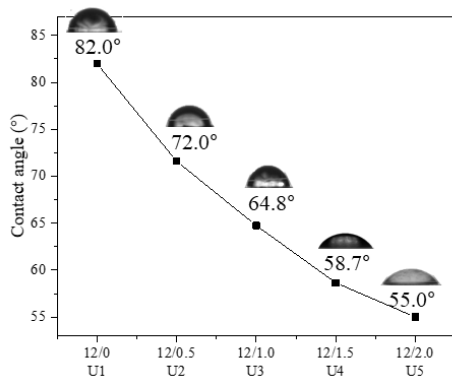


Fig. 8. Contact angle of PVDF/ β -CD asymmetric membranes prepared with different β -CD contents in dope solution.

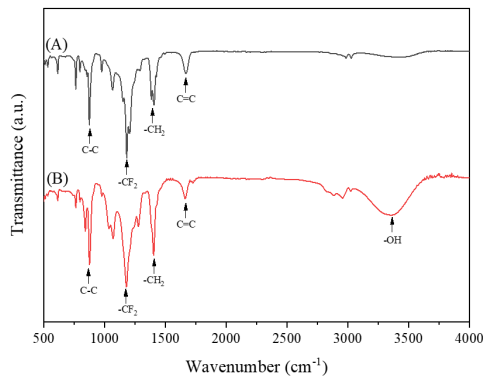


Fig. 9. FT-IR spectra of (A) pristine PVDF membrane and (B) PVDF/ β -CD membrane prepared with 2 wt% β -CD content.

막 구조 내에 친수성 수산기(-OH)의 도입으로 막의 친수성이 증가하였기 때문으로서 Fig. 9에 나타낸 pristine PVDF 막과 β -CD의 함침량이 2 wt%인 PVDF/ β -CD 혼합기질 막의 FT-IR 측정 결과에서 확인할 수 있다. Fig. 9에서 보면 β -CD가 첨가되지 않은 pristine PVDF 막에서는 3,200~3,600 cm^{-1} 부근에서의 친수성의-OH의 피크가 거의 나타나지 않았지만, β -CD의 함침량이 2 wt%인 PVDF/ β -CD 혼합기질 막에서는 -OH의 피크가 크게 나타났다.

3.4. PVDF/ β -CD 혼합기질 비대칭막의 내오염성

Pristine PVDF 막과 β -CD의 함침량이 2 wt%인 PVDF/ β -CD 혼합기질 막을 대상으로 BSA 용액에 대한 막여과 실험을 수행하고, 60분 동안의 막투과 유속 (flux) 변화를 Fig. 10에 나타내었으며, 각 조작시간에서

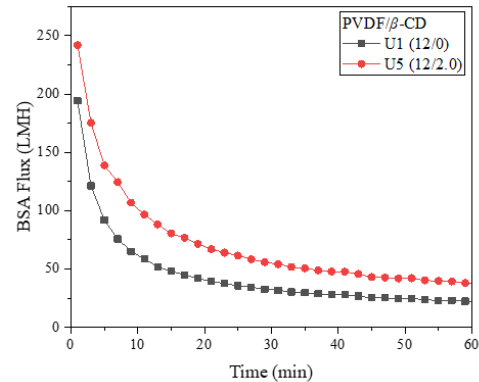


Fig. 10. Flux results of pristine PVDF membrane (U1) and PVDF/ β -CD membrane (U5) prepared with 2 wt% β -CD content. U1 and U5 are sample # in Table 2 ($\Delta P = 1$ bar, BSA conc. = 1 g/L)

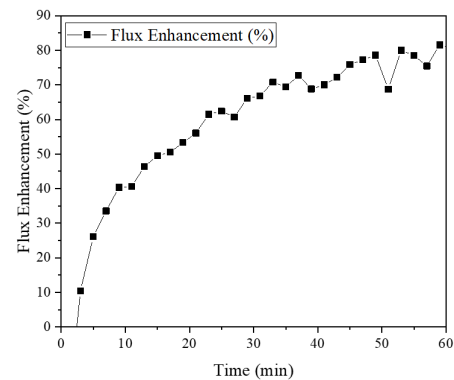


Fig. 11. Flux enhancements of PVDF/ β -CD membrane prepared with 2 wt% β -CD content comparing to flux results of the pristine PVDF membrane. ($\Delta P = 1$ bar, BSA conc. = 1 g/L)

Pristine PVDF 막의 투과 유속 값에 대한 PVDF/ β -CD 혼합기질 막의 투과 유속 값의 비인 투과 유속 향상성 (flux enhancement)를 Fig. 11에 나타내었다. 이 결과 β -CD의 함침량이 2 wt%인 PVDF/ β -CD 혼합기질 막의 투과 유속 향상성은 조작 초기 10%에서 60분 후에는 약 80%에 이르렀으며, 이는 β -CD의 함침으로 인해 BSA에 의한 막오염이 감소하였기 때문이다.

4. 결 론

Poly(vinylidene fluoride) (PVDF) 막의 낮은 수투과도와 내오염성을 향상시키기 위해 바이오 기능성 물질인 β -cyclodextrin (β -CD)을 PVDF 막 구조 내에 분산

함침시킨 PVDF/ β -CD 혼합기질 비대칭막을 상변환법으로 제조하고, β -CD 함침량에 따른 순수 투과 유속 (PWF) 측정과 BSA 용액을 대상으로 한 막여과 실험을 수행하여 다음의 결론을 얻었다.

- 1) PVDF-DMAc 도프용액에 β -CD를 첨가시키면 수산기(-OH) 도입으로 인해 막의 친수성을 증가시켜 β -CD를 첨가하지 않은 pristine PVDF 막의 접촉각 82° 가 β -CD의 함침량이 증가함에 따라 점차 감소하여 함침량이 2 wt%일 때 55° 의 접촉각을 나타내었다.
- 2) PVDF-DMAc 도프용액에의 적정한 β -CD 함침량은 2 wt%이었으며, 그 이상으로 β -CD를 첨가시키면 오히려 도프용액의 열역학적 불안정성 증가로 인해 보다 다공성이 큰 막이 형성되기 때문에 PWF와 BSA 배제도가 감소하였다.
- 3) β -CD 함침량이 2 wt%인 도프용액을 사용하여 제조된 PVDF/ β -CD 혼합기질 비대칭막의 PWF는 $64 \text{ l/m}^2 \cdot \text{h}$ (LMH), BSA 배제도는 95%를 나타내었으며, β -CD를 첨가하지 않고 제조된 pristine PVDF 막에 비해 투과 유속 향상성이 최대 80%에 달해 β -CD를 첨가시킴으로서 PVDF 막의 내오염성을 증가시킬 수 있었다.

감 사

본 논문은 2020년도 교육부와 한국연구재단의 재원으로 지원을 받아 수행된 사회맞춤형 산학협력 선도대학(LINC+) 육성사업의 연구결과입니다.

Reference

1. K. H. Youm, H. Y. Lee, and Y. C. Shin, "Water treatment using separation membranes", pp. 138-141, Sin-A Publishing, Jeju, Korea (2011).
2. M. Mulder, "Basic principles of membrane technology", 2nd Ed., pp. 51-59, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, the Netherlands (1996).
3. B. M. Jun, H. K. Lee, W. J. Kim, J. H. Park, J. H. Kim, and Y. N. Kwon, "Current research trends on surface modification of pressure-driven membranes for fouling mitigation", *Membr. J.*, **28**(1), 1 (2018).
4. C. Casado-Coterillo, "Mixed matrix membranes", *Membranes*, **9**, 149 (2019).
5. M. S. Lee and K. H. Youm, "Preparation of PES-TiO₂ hybrid membranes and evaluation of membrane properties", *Membr. J.*, **17**(3), 219 (2007).
6. S. H. Lee, M. S. Lee, and K. H. Youm, "Preparation and characterization of mixed matrix membrane consisting of polyethersulfone and ZnO nanoparticles", *Membr. J.*, **26**(6), 463 (2016).
7. Y. S. Kang, J. H. Lim, and I. S. Kim, "Preparation of polysulfone composite ultrafiltration hollow fiber membranes incorporating nano-size fumed silica with enhanced antifouling properties", *Membr. J.*, **28**(6), 379 (2018).
8. S. Yang, Q. Zou, T. Wang, and L. Zhang, "Effects of GO and MOF@GO on the permeation and antifouling properties of cellulose acetate ultrafiltration membrane", *J. Membr. Sci.*, **569**, 48 (2019).
9. D. W. Lee and R. Patel, "Graphene oxide incorporated antifouling thin film composite membrane for application in desalination and clean energy harvesting processes", *Membr. J.*, **31**(1), 16 (2021).
10. Z. X. Yu, M. Jun, W. Z. Hui, W. Gang, J. Jin, S. F. Mei, and S. L. Xi, Zhao, "Hyperbranched-polymer functionalized multi-walled carbon nanotubes for poly(vinylidene fluoride) membranes: from dispersion to blended fouling-control membrane", *Desalination*, **303**, 29 (2012).
11. J. Hong and Y. He, "Effects of nano sized zinc oxide on the performance of PVDF microfiltration membranes", *Desalination*, **302**, 71 (2012).
12. S. Li and W. C. Purdy, "Cyclodextrins and their applications in analytical chemistry", *Chem. Rev.*, **92**, 1457 (1992).
13. F. V. Adams, E. N. Nxumalo, R. W. M. Krause, E. M. V. Hoek, and B. B. Mamba, "Preparation and characterization of polysulfone/ β -cyclodextrin polyurethane composite nanofiltration membranes", *J. Membr. Sci.*, **405-406**, 291 (2012).

14. F. V. Adams, E. N. Nxumalo, R. W. M. Krause, E. M. V. Hoek, and B. B. Mamba, "The influence of solvent properties on the performance of polysulfone/ β -cyclodextrin polyurethane mixed-matrix membranes", *J. Appl. Polym. Sci.*, **130**, 2005 (2013).
15. Z. Yu, Y. Pan, Y. He, G. Zeng, H. Shi, and H. Di, "Preparation of a novel anti-fouling β -cyclodextrin-PVDF membrane", *RSC Adv.*, **5**, 51364 (2015).
16. H. Wu, B. Tang and P. Wu, "Preparation and characterization of anti-fouling β -cyclodextrin/polyester thin film nanofiltration composite membrane", *J. Membr. Sci.*, **428**, 301 (2013).
17. Y. He, J. Miao, Z. Jiang, K. Tu, H. Yang, S. Chen, L. Zhang, and R. Zhang, "Improving the anti-fouling property and permeate flux of hollow fiber composite nanofiltration membrane using β -cyclodextrin", *Sci. Rep.*, **9**, 1 (2019).
18. H. S. Choi and H. H. Park, "Preparation of higher reinforced PVDF hollow fiber microfiltration membrane", *Membr. J.*, **20**(4), 320 (2010).
19. M. Sadrzadeh and S. Bhattacharjee, "Rational design of phase inversion membranes by tailoring thermodynamics and kinetics of casting solution using polymer additives", *J. Membr. Sci.*, **441**, 31 (2013).
20. X. Chang, Z. Wang, S. Quan, Y. Xu, Z. Jiang, and L. Shao, "Exploring the synergetic effects of graphene oxide (GO) and polyvinylpyrrolidone (PVP) on poly(vinylidene fluoride) (PVDF) ultrafiltration membrane performance", *Appl. Surf. Sci.*, **316**, 537 (2014).
21. M. A. Tofighy, T. Mohammadi, and M. H. Sadeghi, "High-flux PVDF/PVP nanocomposite ultrafiltration membrane incorporated with graphene oxide nanoribbons with improved antifouling properties", *J. Appl. Polym. Sci.*, **138**, 49718 (2020).
22. A. J. Reuvers and C. A. Smolder, "Formation of membranes by means of immersion precipitation. Part II. The mechanism of formation of membranes prepared from the system cellulose acetate-acetone-water", *J. Membr. Sci.*, **34**, 67 (1987).