

항균성과 친수성 부여를 위한 표면 처리된 실리카 나노 입자가 포함된 폴리에테르설폰 한외여과막

최락원 · 조용준 · 김창근[†]

중앙대학교 화학신소재공학부

(2015년 9월 30일 접수, 2015년 10월 25일 수정, 2015년 10월 31일 채택)

Polyethersulfone Ultrafiltration Membranes Containing Surface Treated Silica Nanoparticles for Improvement of Antibacterial Activity and Hydrophilicity

Nak Won Choi, Yong Jun Jo, and Chang Keun Kim[†]

School of Chemical Engineering and Materials Science, Chung-Ang University,
221 Heuksuk-dong, Dongjak-Gu, Seoul 06974, Korea

(Received September 30, 2015; Revised October 25, 2015; Accepted October 31, 2015)

초록: 폴리에테르설폰 한외여과막의 단점인 소수성과 항균성 문제를 해결하기 위해 폴리비닐피롤리돈이 그래프트된 실리카 나노입자와 항균성 폴리슬퍼디아진 아크릴아마이드가 그래프트된 실리카 나노입자를 동시에 도입하였다. 폴리에테르설폰 한외여과막에 도입된 폴리비닐피롤리돈이 그래프트된 실리카 나노입자의 친수성으로 인해 수투과도가 향상되었고 용질 배제율은 입자의 함량이 3 wt%까지는 폴리에테르설폰과 유사하였지만 그 이상의 함량에서는 점차 감소하였다. 이들 한외여과막에 3 wt% 이상의 폴리슬퍼디아진 아크릴아마이드를 그래프트시킨 실리카 나노입자를 도입함으로써 항균성과 우수한 수투과도를 갖춘 분리막이 제조되었다.

Abstract: To overcome drawbacks of polyethersulfone (PES) ultrafiltration membranes such as hydrophobicity and bacteria growth on the membrane surface, PES membranes containing silica nanoparticles grafted with poly(1-vinylpyrrolidone) (silica-PVP) and those grafted with poly(sulfadiazine acrylamide) (silica-PSA) were fabricated. PES membranes containing silica-PVP exhibited better water flux than PES membrane, and the solute rejection of the former was similar with that of the latter when PES membrane contains less than or equal to 3 wt% of silica-PVP. PES membranes exhibiting antibacterial activity and improved water flux were fabricated by adding more than 3 wt% of silica-PSA.

Keywords: PES membrane, silica nanoparticles, hydrophilicity, antibacterial activity.

서 론

지속적으로 증가하는 식수, 공업용수 등의 수요에 대응하기 위해 새로운 수처리 기술들이 지속적으로 개발되고 있다. 이들 중 분리막을 이용하는 수처리 기술은 높은 수처리 효율성, 낮은 환경 부담과 처리 비용 등의 장점으로 인해 관심이 집중되고 있다.¹⁻³ 그러나 분리막을 이용하는 수처리에서는 지속적인 수처리 시 수투과도와 배제율 감소가 나타나는 문제점이 있어 분리막의 응용을 제한해 오고 있다.

지속적인 수처리에서 분리막의 성능이 저하되는 이유는 분리막 표면에 유기물들 흡착에 의해 유기물 박막이 분리막 표

면에 형성되어 분리막의 기공 막힘이 나타나기 때문이다.³⁻¹⁴ 분리막 오염에서 큰 요인 중 하나는 박테리아 등의 미생물에 의해 나타나는 바이오 필름층이 분리막 표면에 형성되는 것이다.³⁻⁹ 분리막 표면에 미생물이 흡착되면 미생물이 지속적으로 증식되어 점차 두꺼운 바이오 필름층이 형성되어 분리막 성능을 저하시킨다. 분리막 표면에 미생물과 함께 형성된 유기물층은 제거가 어렵기 때문에 지속 사용시 분리막 성능 저하를 최소화하기 위해서는 유기물 흡착은 물론 미생물의 증식을 막을 수 있도록 분리막에 친수성과 항균성을 동시에 부여해야 한다.

폴리에테르설폰(PES)은 우수한 기계적, 열적 특성과 탁월한 염소, 가수분해 저항성으로 한외여과막, 역삼투용 분리막의 지지층, 나노 필터 등의 소재로 널리 사용되고 있다.^{10,11} 그러나 PES은 항균성이 없을 뿐만 아니라 소수성 특성으로 인해 지속 사용 시 분리막 오염으로 성능이 저하되는 문제점

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: cckim@cau.ac.kr

©2016 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

을 보이고 있다. PES이 수처리용 분리막 소재로서의 문제점을 해결하기 위해서는 친수성 및 항균성 부여가 요구된다. PES 분리막에 친수성을 부여하기 위해서 친수성 혹은 수용성 고분자를 블렌드하는 방법, PES의 화학 처리, 플라즈마 처리 등을 통해 카르복실릭 에시드, 하이드록실기, 아민기 등의 친수성기를 도입하는 방법 등이 연구되었다.¹⁰⁻¹² 또 항균성 부여를 위해서는 분리막에 항균성이 있는 은, 티타늄 옥사이드 등의 나노입자와 항균성 유기물인 키토산, 켈사이신 등을 도입하는 연구가 진행되었다.³⁻⁵ 보다 우수한 항균성과 친수성을 갖는 분리막을 개발하는 연구가 진행되고 있다.

본 연구에서는 PES 분리막에 폴리비닐피롤리돈(PVP)가 그래프트된 실리카 나노입자(silica-PVP)와 폴리슬퍼디아진 아크릴아마이드가 그래프트된 실리카 나노입자(silica-PSA)를 도입하여 친수성과 항균성을 분리막에 동시에 부여하는 실험을 진행하였다. 수용성 고분자인 PVP를 분리막에 도입하는 경우 지속 수처리시 PVP가 분리막에 용출되어 투과수의 수질 저하는 물론 분리막의 친수성이 감소하는 문제가 있다.¹⁵ PVP를 실리카입자에 그래프트시킴으로써 PVP 용출 방지는 물론 실리카 입자와 PES 간의 계면 특성 향상도 기대할 수 있다. 도입된 silica-PSA는 분리막에 항균성 부여는 물론 PSA의 극성기에 의한 친수성 향상을 기대할 수 있다. 이를 위해 본 연구에서는 silica-PVP와 silica-PSA를 제조하고 이를 PES 용액에 도입하여 비용매 상분리법으로 한외여과막을 제조하였다. 분리막에 도입한 silica-PVP와 silica-PSA의 함량 변화가 한외여과막의 수투과도, 용질 배제율, 항균성 등에 미치는 영향을 분석하였다.

실 험

재료. 분리막 제조를 위한 PES(grade: Veradel 3000P)는 Solvay사에서 구입하였고, 실리카 나노입자(grade: OX-50, 평균입자 직경: 50 nm)는 Degusa사로부터 구입하여 사용하였다. 실리카 나노입자에 그래프트된 PVP와 PSA를 제조하기 위한 1-vinylpyrrolidone(VP)와 sulfadiazine(SD) 단량체는 Aldrich Chemicals에서 구입해 사용하였고, 중합 반응 개시제인 2,2-azobis(2-methylpropionitrile)(AIBN)은 Junsei Chemical에서 구입하였다. 실리카 입자에 하이드록실기 도입을 위한 소듐 하이드록사이드, 실란 커플링제인 methacryloxypropyltrimethoxysilane(γ -MPS), 1-methyl-2-pyrrolidone(NMP)를 포함한 각종 용매류 역시 Aldrich Chemicals에서 구입해 사용하였다.

실험 방법 및 특성 분석. Figure 1에는 silica-PSA를 제조하는 반응 공정을 나타내었다. 실리카 입자에 반응성 비닐기를 도입하기 위해 NaOH(0.5 mol/L)를 녹인 수용액(200 mL)에 실리카 입자(5 g)를 투입하여 70 °C에서 4시간 반응시켜 실리카 입자 표면에 하이드록실기(silica-OH)를 형성시켰다. 원심 분리를 사용하여 회수한 입자를 물(400 mL), 메탄올(100 mL), 암모늄 하이드록사이드(0.5 mol)로 구성된 용액에 분산시킨 후 γ -MPS(5 g)을 투입하여 70 °C에서 24시간 동안 반응시켜 γ -MPS가 그래프트된 실리카 입자(silica-MPS)를 제조하였다. Sulfadiazine acrylamide(SA)를 제조하기 위해 용매인 tetrahydrofuran(THF)에 sulfadiazine(SD, 4 mmol)과 반응 촉진제인 sodium bicarbonate(5.4 mmol)를 투입하여 30 °C에서

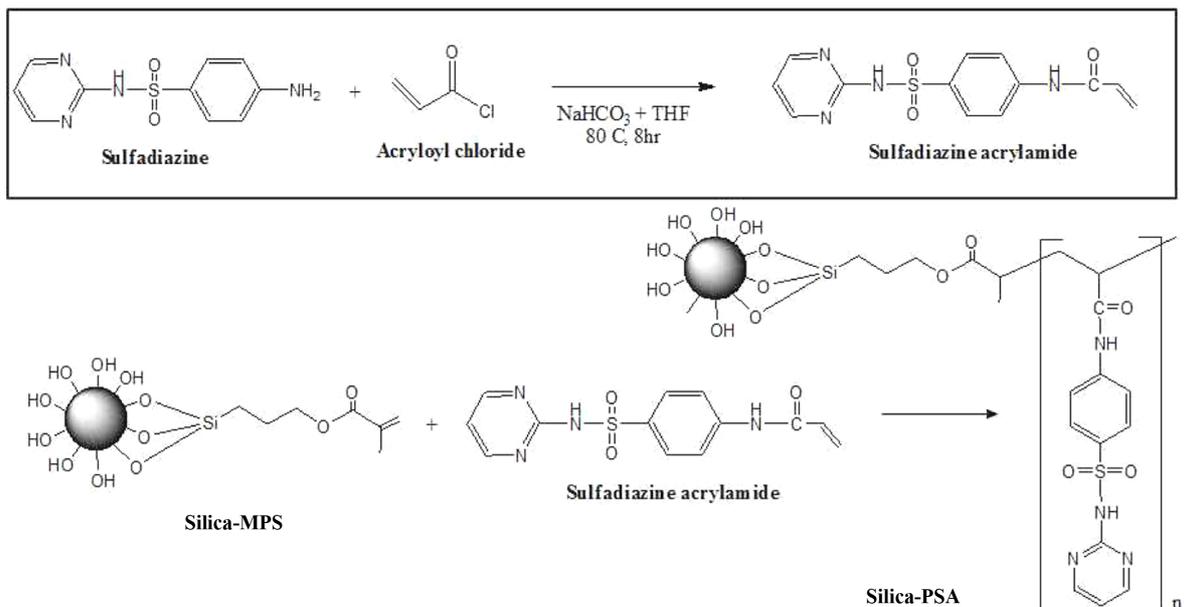


Figure 1. Reaction route for the synthesis of silica-PSA from sulfadiazine.

30분간 교반하였다. 이 용액에 acryloyl chloride(5.2 mmol)를 투입하여 80 °C에서 8시간 반응을 진행하였다. 생성된 SA를 회전증발기를 이용하여 회수한 후 메탄올(100 mL)과 증류수(50 mL)의 혼합액에서 재결정하였다. 용매를 증발시킨 후, 60 °C 진공오븐에서 24시간 건조시켜 SA를 회수하였다. Silica-PSA를 제조하기 위해 silica-MPS(5 g)를 아이소프로판올에 분산시킨 후 단량체 SA(2.5 g)와 반응 개시제인 AIBN(단량체의 0.5 wt%)을 투입하여 70 °C에서 4시간 반응을 진행하였다. Silica-PSA 나노입자를 원심분리기를 사용하여 회수하였다. 이를 DMF(50 mL)와 IPA(50 mL) 혼합물에 다시 분산시킨 후 원심분리를 통하여 미반응물을 제거하였다. 미반응물 제거 공정을 5회 반복한 후 80 °C 진공오븐에서 24 시간 동안 건조하여 silica-PSA를 회수하였다. Silica-PVP의 제조는 SA 단량체 대신 VP 단량체를 사용한 것을 제외하고는 silica-PSA 제조와 동일한 조건으로 반응을 진행하여 제조하였다.¹⁵ 제조된 silica-PSA의 분자 구조는 FTIR(Magna 750, Nicolet), ¹H NMR(AVANCE II, Bruker)를 사용하여 확인하였다. Silica-PSA와 Silica-PVP에 그래프된 고분자 함량은 열무게 분석기(TGA, TGA-2050, TA Instruments)를 사용하여 분석하였다. TGA 분석은 질소 분위기 하에서 10 °C/min 조건으로 진행하였다.

한외여과 공정용 분리막은 비용매 상전이법으로 제조되었다. 용매인 NMP(80 wt%)에 PES(20 wt%)를 녹인 용액에 silica-PSA와 silica-PVP를 분산시켰다. 제조된 용액을 폴리에스터 부직포 위에 100 μm의 두께로 케스팅 나이프를 이용하여 제작한 후 순수 배스에 침전시켜 용매를 추출해 한외 여과막을 제조하였다. 제조된 분리막의 수투과도와 배제율은 cross-flow 형태의 한외여과막 성능 측정 장치를 이용하였다. 측정에 사용된 한외여과막의 유효 단면적은 19.63 cm²이며 압력 3×10⁵ Pa, 온도 30 °C, 0.7 l/min 유속 하에서 측정하였다. 배제율 측정을 위해 공급수로는 poly(ethylene glycol) (PEG, 중량평균 분자량=40000 g/mol, 분자량 분포도=1.03, 1000 ppm)를 사용하였다. 투과수 내의 PEG 함량은 굴절계(model: RI-2031, Jasco)를 사용하여 측정하였다.

분리막의 항균성 실험은 JIS Z 2801 표준에 기반하여 Bioteca Co.에서 측정하였다.¹⁶ Escherichia coli(E. coli, ATCC 8739)와 Staphylococcus aureus(S. aureus, ATCC 6538P)를 각각 gram-negative와 gram-positive 박테리아로 사용하였다. 분리막 표면에 박테리아를 포함한 용액으로 도포한 후 고분자 필름(Stomacher 400, Poly-BAG)으로 덮고 온도 35 °C 상 대습도 90%에서 24시간 동안 박테리아를 증식하여 colony forming units(CFU)를 산출하였다.

결과 및 토론

Silica-PSA 제조 및 구조 분석. 저분자량인 SD는 분리막

제조에 직접 사용이 불가능하기 때문에 본 연구에서는 고분자로 구조를 변경하여 사용하였다. SD에 반응성기인 비닐기를 도입하기 위해 Figure 1과 같이 SD와 acryloyl chloride를 반응시켜 SA를 제조하였다. Figure 2와 3에는 SD와 SA의 FTIR 결과와 H NMR 결과를 나타내었다. SD에서는 primary 아민기(-NH₂)에 의한 피크들(3350, 3420 cm⁻¹)과 secondary 아민기(-NH-)에 의한 피크(3250 cm⁻¹)가 관찰된다. SA에서는 SD에 존재하는 primary 아민기에 의한 피크가 관찰되지 않는 반면 acryloyl chloride에 기인한 카르보닐기 피크(1680 cm⁻¹)와 탄소-탄소 이중결합(C=C)에 의한 피크(1620 cm⁻¹)가 관찰

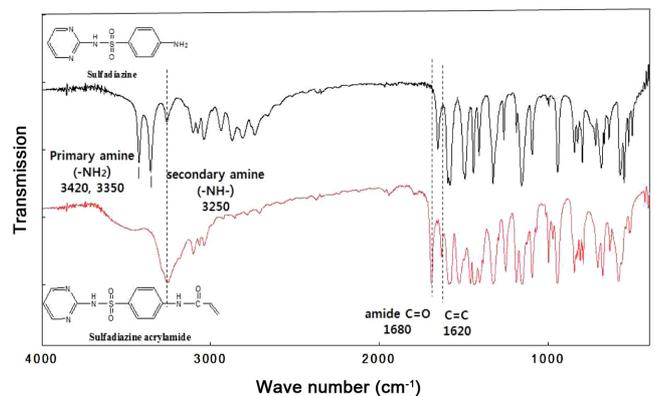


Figure 2. FTIR spectra of sulfadiazine and sulfadiazine acrylamide.

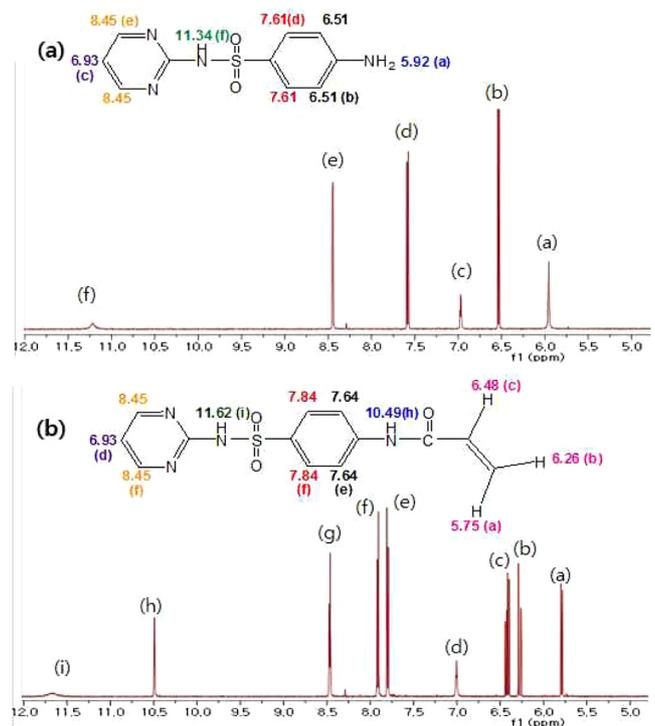


Figure 3. ¹H NMR spectra of (a) sulfadiazine; (b) sulfadiazine acrylamide.

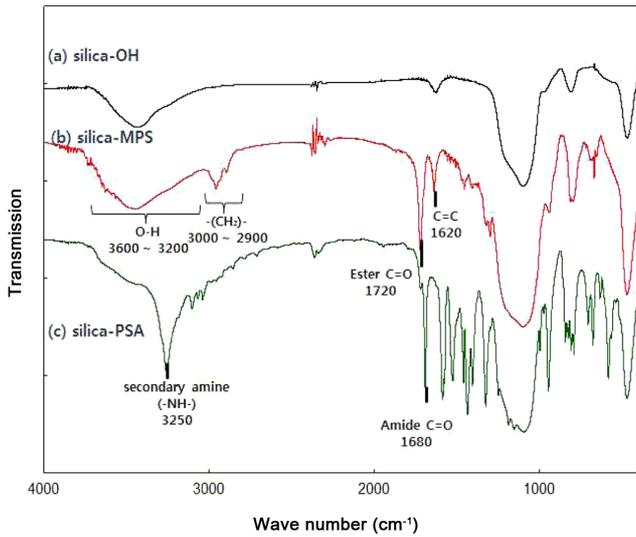


Figure 4. FTIR spectra of (a) silica-OH; (b) silica-MPS; (c) silica-PSA.

되었다. Figure 3에 나타낸 SD와 SA의 H NMR 결과 비교하면 SD에서는 -NH₂에 의한 피크(5.92 ppm)가 관찰되는 반면, SA에서는 -NH₂와 acryloyl chloride의 반응에 의해 관찰되지 않았고 반응에 의해 형성된 아마이드 기에 포함된 수소에 의한 피크(10.49 ppm)가 관찰되었다. 또 SA에서는 비닐기에 포함된 3개의 수소에 의한 피크들(5.75, 6.26, 6.48 ppm)이 관찰되었다. 이 결과들은 SD와 acryloyl chloride의 반응이 진행되어 SA가 형성되었음을 나타낸다.

Figure 4에는 silica-OH, silica-MPS, silica-PSA의 FTIR 결과를 나타내었다. Silica-MPS에서는 silica-OH에서는 관찰되지 않는 γ -MPS에서 기인한 메칠렌기에 의한 피크들(2850-3000 cm⁻¹), 에스터기에 의한 피크(1720 cm⁻¹), C=C에 의한 피크(1620 cm⁻¹)가 관찰되었다. Silica-PSA에서는 SA 포함된 secondary 아민기(-NH-)에 의한 피크(3250 cm⁻¹)와 아마이드 결합의 카보닐기에 의한 피크(1630 cm⁻¹)가 관찰되었다. Silica-PSA에서 C=C에 의한 피크가 관찰되지 않는데 이는 SA의 중합반응으로 인해 C=C가 C-C가 형성된 것에 기인한다. 이들 결과는 silica-MPS와 SA가 반응하여 silica-PSA가 형성되었음을 나타낸다. Silica-PSA 제조 과정에서 형성된 실리카 입자에 결합되지 않은 PSA를 회수하여 PES 한외여과막 제조에 사용될 수 있는 NMP, dimethylformamide 등의 용매에 용해되지 않는 것이 확인되었다. 이 결과는 PSA를 PES와 혼합하여 한외여과막 제조에 사용될 수 없다는 것을 나타낸다.

Figure 5에는 실리카 나노입자와 silica-PSA의 열무게 분석 결과를 나타내었다. Silica-PSA의 PSA 열분해가 약 320 °C에서 시작되어 460 °C까지 진행되었다. Silica-PSA의 열무게 분석 결과 silica에 약 12.7 wt%의 PSA가 그래프트되었음을 확인할 수 있었다. Silica-PVP의 경우 그래프트된 PVP 함량은

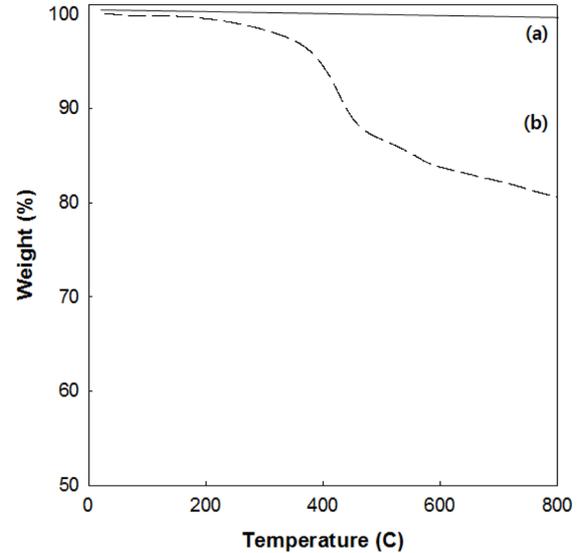


Figure 5. TGA thermograms of (a) pristine silica nanoparticles; (b) silica-PSA.

약 15.2 wt%였다.

한외여과막의 성능 변화. Figure 6에는 PES/silica-PVP 한외여과막의 수투과도와 배제율 변화를 silica-PVP 함량에 따라 나타내었다. 수투과도는 분리막 내의 silica-PVP 함량 10 wt%까지는 증가하다 그 이상의 함량에서는 감소하였다. 수투과도의 증가는 silica-PVP의 도입으로 인한 친수성 증가에 기인한다. Silica-PVP 함량이 10 wt%보다 높을 경우 수투과도가 감소하는 이유는 분리막 표면에 분포하는 silica 입자가 수투과를 방해하는 것에 기인한 것으로 사료된다. 배제율의 경우는 silica-PVP 함량이 3 wt%까지는 PES와 유사한 배제율을

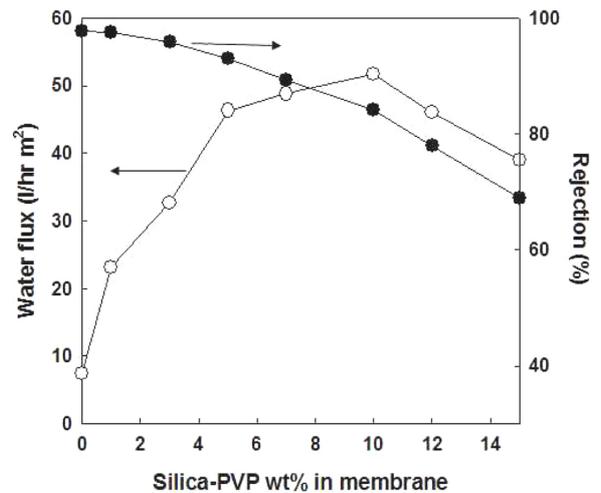


Figure 6. Changes in the water flux and solute rejection of the PES/silica-PVP membranes as a function of silica-PVP wt%.

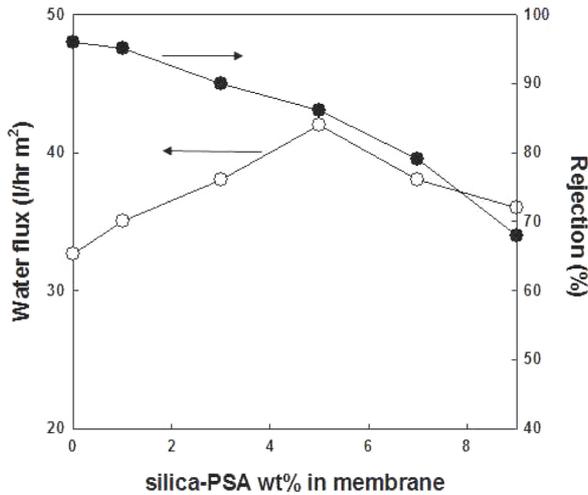


Figure 7. Changes in the water flux and solute rejection of the PES/silica membranes as a function of silica-PSA wt%. Note that membranes examined here contain 3 wt% silica-PVP.

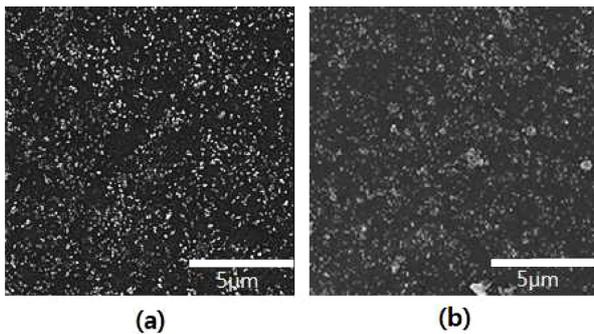


Figure 8. Surface morphologies of (a) PES/silica-PVP/silica-PSA (94/3/1) membrane; (b) PES/silica-PVP/silica-PSA (92/3/3) membrane.

나타내지만 그 이상의 함량에서는 점차 감소하는 경향을 나타내었다.

Figure 7에는 PES 한외여과막 내의 silica-PVP의 함량을 3 wt%로 고정하고 silica-PSA의 함량을 증가시키기에 따라 나타나는 수투과도와 배제율 변화를 나타내었다. Silica-PSA의 함량이 5 wt%일 때까지는 수투과도가 증가하지만 그 이상의 함량에서는 감소하는 경향을 나타내었다. Silica-PSA 함량이 1 wt%까지는 PES와 유사한 배제율을 나타내었지만 그 이상의 함량에서는 감소하였다. Figure 8에는 silica-PVP와 silica-PSA를 각 3 wt%, 1 wt% 포함하고 있는 분리막과 silica-PVP와 silica-PSA를 각각 3 wt% 포함하고 있는 분리막의 표면 구조를 나타내었다. 전자의 분리막의 경우 실리카 입자들의 집합체가 거의 관찰되지 않은 반면 후자의 경우에는 실리카 입자들의 집합체가 관찰되었다. 분리막 표면에 실리카 입자들의 집합체가 형성되면 PES 매트릭스와의 계면에 결함이

발생한다. PES 매트릭스에 형성된 기공보다는 계면 결함에 의해 형성된 기공이 크기 때문에 배제율이 감소하는 결과를 나타낸다.

한외여과막의 항균성. 항균 활동도(antibacterial activity)는 식 (1)에 의해 정의된다.

$$\text{Antibacterial activity} = \log(M_b/M_c) \quad (1)$$

여기에서, M_b 와 M_c 는 각각 24시간 박테리아 증식 후 표준시료의 CFU와 분리막의 CFU를 나타낸다. JIS Z 2801 표준에 의하면 항균 활동도가 2 이상이면 항균성이 있는 재료로 정의하며 상업적으로는 4 이상인 재료를 항균성 소재로 주로 사용하고 있다.

PES 한외여과막은 E. coli와 S. aureus에 대해 각각 0.20, 0.23의 항균 활동도를 나타내었는데 이는 PES 한외여과막이 항균성이 없다는 것을 나타낸다. PES/silica-PVP 한외여과막 역시 silica-PVP 함량에 상관없이 PES 한외여과막과 유사한 항균 활동도를 나타내었다. 이 결과는 실리카 입자 역시 항균성이 없음을 나타낸다. 그러나 PES 한외여과막 내의 silica-PSA 함량이 증가함에 따라 항균 활동도가 증가하였다. Silica-PSA 함량이 1 wt%에서는 E. coli와 S. aureus에 대해 각각 1.24, 1.87의 항균 활동도 나타내었고, 3 wt%에서는 2.30과 2.67의 항균성 활동도를 나타내었다. Silica-PSA 함량을 5 wt%까지 증가시켜도 항균 활성도는 silica-PSA를 3 wt% 포함한 한외여과막과 유사한 항균 활성도를 나타내었다. 결론적으로 PES 한외여과막에 silica-PVP와 silica-PSA를 도입하여 한외여과막을 제조하면 항균성과 우수한 수투과도를 갖는 한외여과막의 제조가 가능함을 알 수 있었다. 그러나 이렇게 제조된 한외여과막을 상업적 수처리 공정에 적용하기에는 항균성이 다소 부족하여 한외여과막의 항균성을 향상시킬 수 있는 추가 연구가 필요하다.

결론

PES로 제조된 한외여과막은 분리막의 소수성과 항균성 문제로 지속적인 수처리 시 막오염으로 인해 성능이 지속적으로 저하하는 문제점이 있다. 본 연구에서는 이런 단점을 PES 한외여과막에 silica-PVP와 silica-PSA를 도입하여 분리막에 친수성과 항균성을 부여하였다. 제조된 PVP 혹은 PSA가 그래프트된 실리카 나노입자의 분자구조를 FTIR과 H NMR을 이용해 확인하였고, 실리카입자에 그래프트된 고분자 함량은 열무게 분석을 통해 확인하였다. 분리막 내의 silica-PVP의 함량이 3 wt% 이하일 경우, 용질 제거를 감소없이 silica-PVP 함량이 증가할수록 수투과도가 증가하였다. 그러나 silica-PVP 도입으로 인한 항균성은 관찰되지 않았다. PES/silica-PVP 분리막에 silica-PSA를 3 wt% 이상 첨가 한외여과막에서는 항

균성이 관찰되었다. 결론적으로 PES에 silica-PVP와 silica-PSA를 동시에 도입함으로써 항균성과 향상된 수투과도를 갖춘 한외여과막의 제조가 가능하였다.

감사의 글: 본 연구는 2015년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임 (No. 2015R1A2A2A01003230). 본 연구를 위해 2015년도 중앙대학교 연구장학기금에서 일부 지원되었기에 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. B. Tripathi, N. Dubey, S. Choudhury, and M. Stamm, *J. Mater. Chem.*, **22**, 19981 (2012).
2. J. A. Prince, S. Bhuvana, K. V. K. Boodhoo, V. Anbharasi, and G. Singh, *J. Membr. Sci.*, **454**, 538 (2014).
3. N. Lee, G. Amy, J.-P. Croue, and H. Buisson, *Water Res.*, **38**, 4511 (2004).
4. W. R. Bowen, J. I. Calvo, and A. Hernandez, *J. Membr. Sci.*, **101**, 153 (1995).
5. A. Nabe, E. Staude, and G. Belfort, *J. Membr. Sci.*, **133**, 57 (1997).
6. Y. H. Zhao, X. Y. Zhu, K. H. Wee, and R. Bai, *J. Phys. Chem. B*, **114**, 2422 (2010).
7. C. Jarusutthirak and G. Amy, *Environ. Sci. Technol.*, **40**, 969 (2006).
8. C. Klaysom, B. P. Ladewig, G. Q. M. Lu, and L. Wang, *J. Membr. Sci.*, **368**, 48 (2011).
9. G. N. B. Baron, B. J. Cha, and B. Jung, *J. Membr. Sci.*, **290**, 46 (2007).
10. J. H. Kim and C. K. Kim, *J. Membr. Sci.*, **262**, 60 (2005).
11. H. Susanto and M. Ulbricht, *J. Membr. Sci.*, **327**, 125 (2009).
12. D. J. Lim and S. S. Kim, *Polym. Korea*, **39**, 697 (2015).
13. J. B. Yoo, K. K. Song, and S. S. Kim, *Polym. Korea*, **24**, 342 (2000).
14. S. J. Park, J. S. Whang, W. G. Choi, H. K. Lee, and K. M. Hur, *Polym. Korea*, **38**, 205 (2014).
15. H. J. Song and C. K. Kim, *J. Membr. Sci.*, **444**, 318 (2013).
16. Japanese Industrial Standard JIS 2018 (2010).