

아미네이트 폴리에테르설폰 표면에 그래핀 옥사이드가 그래프트된 분리막의 한외여과 특성

최은엽[✉] · 이소민 · 김창근[†]

중앙대학교 화학신소재공학부

(2022년 8월 22일 접수, 2022년 9월 18일 수정, 2022년 9월 18일 채택)

Ultrafiltration Characteristics of the Membrane Grafted with Graphene Oxide on the Aminated Polyethersulfone Surface

Eun Yeop Choi[✉], Somin Lee, and Chang Keun Kim[†]

School of Chemical Engineering & Materials Science, Chung-Ang University, Heuksuk-ro 84 Dongjak-gu, Seoul 06974, Korea

(Received August 22, 2022; Revised September 18, 2022; Accepted September 18, 2022)

초록: 한외여과막 재료로서 폴리에테르설폰(PES)의 단점인 소수성과 낮은 항균성을 극복하기 위해, 아민화된 PES (aPES) 막 표면에 그래핀 옥사이드(GO)가 그래프트된 한외여과막(aPES-GO) 제조하였다. aPES 한외여과막의 수투과도는 분리막 내의 aPES 함량이 증가함에 따라 증가하였고, 분리막 내의 aPES 함량이 20 wt% 이하일 경우 분리막의 용질 제거율은 PES 분리막과 거의 동일하였다. aPES-GO 한외여과막의 수투과도는 용질 제거율의 감소 없이 그래프트된 GO의 양이 증가함에 따라 더욱 증가하였다. 또한, aPES-GO 멤브레인은 GO에 기인한 항균성과 aPES 및 GO에 의해 부여된 친수성으로 인해 우수한 내오염 특성을 나타냈다.

Abstract: To overcome the disadvantages of polyethersulfone (PES) as an ultrafiltration membrane material including hydrophobicity and low antibacterial properties, an aminated PES (aPES) membrane grafted with graphene oxide (GO) onto the membrane surface (aPES-GO) were prepared. The water flux of the aPES ultrafiltration membrane increased as the aPES content in the membrane increased, and when the aPES content in the membrane was 20 wt% or less, the solute rejection of the membrane was almost the same as that of PES. The water flux of the aPES-GO membrane increased further as the amount of grafted GO increased without a reduction in solute rejection. In addition, the aPES-GO membrane exhibited excellent antifouling characteristics due to the antibacterial properties provided by GO and the hydrophilicity originated from aPES and GO.

Keywords : aminated polyethersulfone membrane, graphene oxide, ultrafiltration, hydrophilicity, antibacterial property.

서 론

분리막을 이용한 수처리 기술은 여타의 수처리 기술에 비해 낮은 설비 비용, 탁월한 수처리 효율성 등의 장점으로 식수 및 공업 용수 제조, 폐수 처리, 중수도 등에 널리 활용되고 있다.^{1,3} 그러나 분리막 공정으로 장기간 수처리시 분리막의 오염으로 인해 수투과도가 사용 시간에 따라 점차 감소하는 단점을 갖고 있어 수처리 분리막 공정의 보다 광범위한 응용을 제한해 오고 있다.³

분리막을 이용한 연속 수처리 공정 중 분리막 오염에 따른 수투과도 저하는 수처리 전 원수에 포함된 유무기물, 미생물

등이 수처리 과정에서 분리막 표면에 지속적으로 흡착되어 이들에 의한 박막이 분리막 표면에 형성되기 때문이다.^{3,7} 분리막 오염으로 인해 형성된 박막은 수투과의 저항으로 작용하기 때문에 분리막 표면에 오염이 지속되면 분리막의 수투과도는 점차 감소된다. 특히 미생물이 분리막 표면에 흡착되면 미생물이 지속적으로 증식되어 점차 두꺼운 오염층이 형성되어 분리막 성능을 크게 저하시킨다.^{6,8} 분리막의 세척, 화학 처리 등을 통해 분리막 표면에 형성된 오염층을 제거하고 있지만 보다 효율적인 수처리 분리막 공정을 위해서는 표면 오염이 최소화된 새로운 분리막의 개발이 요구된다. 유무기물들과 미생물에 의한 분리막 표면 오염은 분리막 제조에 사용되는 소재의 소수성과 내향균성 부족에 기인한 것이기에 분리막에 친수성과 항균성을 동시에 부여할 수 있는 새로운 소재의 개발이 요구된다.

[†]To whom correspondence should be addressed.
ckkim@cau.ac.kr, ORCID[®] 0000-0003-3304-1100
©2022 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

소수성 분리막에 친수성을 부여하는 방법으로 polyvinylpyrrolidone(PVP), 2-hydroxyethyl methacrylate(HEMA) 등의 수용성 혹은 친수성 고분자를 블렌드하여 분리막을 제조하는 방법, 소수성 고분자 소재를 화학처리해 친수성기인 하이드록실기, 아민기, 카복실산 등을 도입하여 분리막을 제조하는 방법 등이 연구되었다.⁷⁻¹¹ 분리막에 항균성 부여를 위해서 은, 징크 옥사이드 등의 나노입자를 분리막에 도입하는 연구가 진행되었다.¹¹⁻¹³ 그래핀 옥사이드(GO), 나노 다이아몬드, 카본나노튜브 등의 나노 카본 소재들은 소재에 포함된 산소로부터 발생하는 활성 산소에 기인한 항균성을 나타낸다고 알려져 있다.^{14,15} 그러나 나노 카본 소재들은 매우 높은 비표면적으로 인해 고분자 소재 내에 분산이 어렵고 고분자와 나노 카본간의 계면 특성이 불량하여 나노 카본을 포함하는 고분자 컴포지트를 이용한 분리막을 개발하는데 어려움이 있다.^{16,17}

본 연구에서는 폴리에테르설폰(PES)의 개질을 통해 아민기가 도입된 PES(aPES)를 제조하여 분리막에 친수성을 부여하고, 분리막 표면에 GO를 그래프팅시켜 항균성을 부여하여 친수성과 항균성을 동시에 갖춘 분리막을 제조하는 연구를 진행하였다. 제조된 aPES와 PES가 포함된 고분자 용액을 사용하여 비용매 상분리법으로 한외여과막을 제조한 후 분리막 표면에서 aPES의 아민기와 아실클로라이드기로 기능화된 GO(GO-COCl)의 아실클로라이드기를 반응시켜 GO가 분리막 표면에 그래프팅된 새로운 한외여과막을 제조하였다. PES 한외여과막에 aPES와 GO 도입에 따른 수투과도, 용질 배제율, 항균성 변화를 실험하였다.

실 험

재료. 분리막 제조를 위한 폴리에테르설폰(PES, grade: Veradel 3000P)은 Solvay Korea에서 구입하였다. 그래핀 옥사이드(GO, 플레이트 크기: 0.5-5 mm, 평균 층간 두께: 1.1 nm)는 Graphene Supermarket(USA)으로부터 구입하여 사용하였다. 니트로화된 PES(nPES) 제조를 위한 ammonium nitrite(AN)와 trifluoroacetic anhydride(TFAA), nPES로부터 아민기가 도입된 PES(aPES)를 제조하기 위한 sodium hydrosulfite($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$)를 Aldrich Chemicals(USA)에서 구입해 사용하였다. 아실클로라이드기로 기능화된 GO(GO-COCl)의 제조를 위한 thionyl chloride(SOCl_2)와 *N*-methyl-2-pyrrolidone(NMP), dichloromethane(MC), tetrahydrofuran(THF)를 포함한 각종 용매류 역시 Aldrich Chemicals에서 구입해 사용하였다.

실험방법 및 특성 분석. Figure 1에는 aPES와 GO-COCl을 제조하는 반응 공정과 이들로부터 aPES 한외여과막 표면에 GO가 그래프팅된(aPES-GO) 한외여과막을 제조하는 공정을 나타내었다. aPES는 Figure 1에서처럼 우선 PES를 니트로화시켜 nPES를 제조한 후 이를 환원해 제조되었다. PES(10 g)을 MC(100 mL)에 녹인 후 AN(3.12 g)과 TFAA

(36.7 mL)를 투입하여 30 °C에서 8시간 동안 반응시킨 후 물에 침전시켜 반응물을 회수하였다. 회수한 반응물을 sodium bicarbonate가 포화된 수용액으로 세척 후 60 °C 공기 순환 오븐에서 24시간 건조하여 반응물(nPES)을 회수하였다. aPES는 nPES(10 g)을 NMP(100 mL)에 녹인 후 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (40 g) 첨가해 90 °C에서 6시간 동안 반응시켜 제조하였다. GO-COCl은 SOCl_2 (100 mL)와 GO(0.1 g)로부터 제조되었다. GO에 SOCl_2 를 첨가한 후 초음파를 가진하여 GO를 분산시킨 후 70 °C에서 24시간 동안 반응을 진행하였다. 회수한 반응물을 무수화 THF로 세척해 회수하고 수분 접촉을 방지하기 위해 테시케이트에 보관하였다. 제조된 nPES와 aPES, GO-COCl의 분자 구조는 FTIR(Magna 750, Nicolet, USA), X-ray photoelectron spectroscopy(XPS, ThermoFisher Scientific, USA, K-alpha+)를 사용하여 확인하였다.

한외여과막은 비용매 상전이법을 이용하여 용매인 NMP(77 wt%)에 PES와 aPES(23 wt%)를 녹인 용액으로부터 제조하였다. 제조된 용액을 폴리에스터 부직포 위에 100 mm의 두께로 케스팅 나이프를 이용하여 제막한 후 순수 배스에 침전시켜 용매를 추출하여 한외여과막을 제조하였다. 고분자 블렌드 중 aPES 함량을 0 wt%(PES), 5 wt%(aPES5), 10 wt%(aPES10), 20 wt%(aPES20), 25 wt%(aPES25), 30 wt%(aPES30)로 조절해 6종류의 한외여과막이 제조되었다.

한외여과막 표면에 GO가 그래프팅된 분리막(aPES-GO) Figure 1에 나타난 것처럼 한외여과막 표면에서 aPES의 아민기와 GO-COCl을 반응시켜 제조하였다. hexan에 GO-COCl 0.02 wt%(GO0.02), 0.04 wt%(GO0.04), 0.06 wt%(GO0.06), 0.08 wt%(GO0.08), 0.10 wt%(GO0.1), 0.12 wt%(GO0.12)를 초음파 가진으로 분산시킨 도핑 용액을 분리막 표면에 10 mm 두께로 도포하여 10분간 반응을 진행시켰다. 회수한 분리막에 잔존하는 미반응 GO를 제거하기 위해 hexan에 침지된 분리막에 초음파를 10분 동안 가진하였다. aPES와 GO-COCl의 반응에 의한 아마이드기의 형성과 분리막 표면 구조는 XPS와 주사전자현미경(FE-SEM, Sigma Carl Zeiss)을 이용

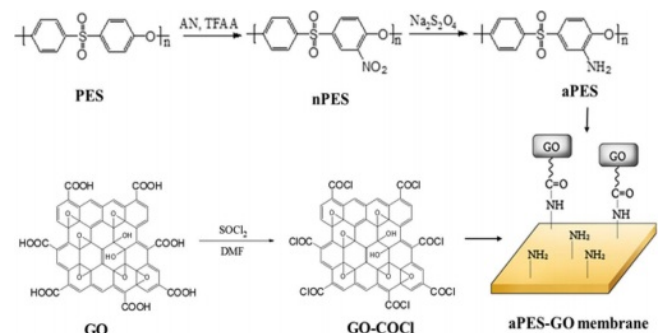


Figure 1. Synthetic routes for aminated PES (aPES) and GO functionalized with acylchloride (GO-COCl) and aPES-GO ultrafiltration membrane fabrication from aPES and GO.

하여 확인하였다. 도핑 용액에서의 GO-COCl의 함량 변화에 따른 GO의 분리막 표면 덮힘율(surface coverage) 변화를 Image analyzer(Bummi Universe, Korea, model IA-10)를 사용하여 산출하였다.

Cross-flow 형태의 연속 분리막 성능 측정 장치를 이용하여 제조된 한외여과막의 수투과도와 용질 배제율을 측정하였다. 측정에 사용된 한외여과막의 유효 단면적은 19.63 cm²이며 압력 3×10⁵ Pa, 온도 30 °C, 0.7 L/min 유속 하에서 측정하였다. Polyethyleneglycol(PEG, 중량평균 분자량=30000 g/mol, 분자량 분포도=1.03, 1000 ppm)이 포함된 수용액을 사용하여 한외여과막의 용질 배제율을 측정하였다. 투과수 내의 PEG 함량은 굴절계(model: RI-2031, Jasco, Japan)를 사용하여 측정하였다.

분리막의 항균성 실험은 JIS Z 2801 표준에 기반하여 Bioteca Co.에서 측정되었다.¹⁸ *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 상대습도 90%에서 24시간동안 박테리아를 증식하여 colony forming units(CFU)를 산출하였다. 항균 활동도는 식 (1)로 주어지는데

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

여기에서 M_b 와 M_c 는 컨트롤 시료와 분리막에서의 콜로니 평균 개수를 각각 나타낸다. JIS Z 2801 표준에 의하면 항균 활동도가 2 이상이면 항균성 재료로 정의하며, 항균 활동도가 4 이상인 항균 소재가 상업적으로 사용된다.

결과 및 토론

aPES와 GO-COCl 구조 분석. Figure 2에는 PES, nPES, aPES의 FTIR 결과를 나타내었다. nPES에서는 PES에서는 관찰되지 않는 니트로기(-NO₂)에 의한 피크들이(1350 cm⁻¹, 1530

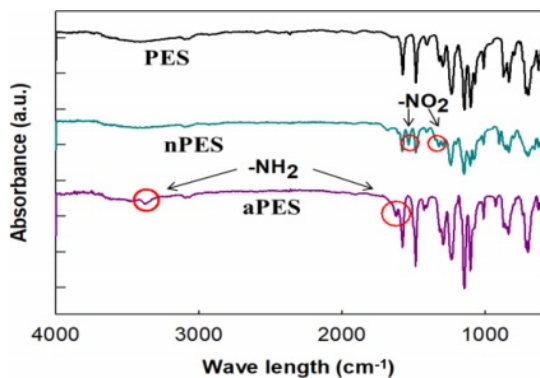


Figure 2. FTIR spectra of PES, nPES and aPES.

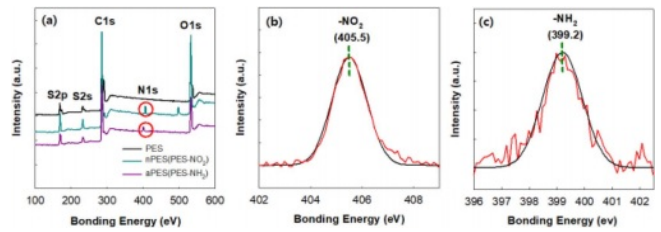


Figure 3. (a) XPS wide spectra of PES, nPES and aPES; Deconvoluted N1s peak of (b) nPES; (c) aPES.

cm⁻¹) 관찰되었다. aPES에서는 nPES에서 관찰되는 니트로기에 의한 피크들은 관찰되지 않는 반면 아민기에 의한 피크들이(1639 cm⁻¹, 3370 cm⁻¹) 관찰되었다. Figure 3(a)에는 PES, nPES, aPES의 XPS 스펙트럼을, Figure 3(b)와 3(c)에는 nPES와 aPES의 N1s 피크 분해 스펙트럼을 각각 나타내었다. PES의 스펙트럼에서는 C1s, O1s, S2s, S2p 피크들이 관찰된 반면 nPES와 aPES 스펙트럼에서는 이들 피크 외에도 질소에 의한 N1s 피크가 관찰되었다. nPES의 분해 스펙트럼 N1s 피크(405.5 eV)은 니트로기에서 기인한다. 또 aPES의 분해 스펙트럼 N1s 피크(399.2 eV)은 아민기에 기인한 것이다. 이 결과들은 PES의 나트로화 반응과 환원 반응을 통해 aPES가 형성되었음을 나타낸다.

Figure 4(a)에는 GO와 GO-COCl의 XPS 스펙트럼을, Figure 4(b)에는 GO-COCl의 Cl2p 피크 분해 스펙트럼을 나타내었다. GO 스펙트럼에서는 C1s, O1s 피크들이 관찰된 반면 GO-COCl 스펙트럼에서는 이들 피크 외에도 클로린에 의한 Cl2p 피크가 관찰되었다. GO-COCl의 Cl2p 피크는 분해 스펙트럼에 나타난 것처럼 Cl 2p_{3/2}(200.2 eV)과 Cl 2p_{1/2}(201.8 eV)의 두 개의 피크로 구성되어 있는데 이는 GO에 아실클로라이드기가 형성되었음을 나타낸다.

aPES-GO 한외여과막 분석. aPES 한외여과막 표면에 GO가 그래프팅된 새로운 한외여과막(aPES-GO) 제조 여부는 XPS와 FE-SEM을 이용하여 확인하였다. Figure 5(a)에는 aPES-GO 한외여과막의 XPS 스펙트럼을 Figure 5(b)에는 aPES-GO 한외여과막의 표면의 분해 N1s 피크를 나타내었다. aPES-GO 한외여과막의 XPS 스펙트럼에는 C1s, O1s, N1s,

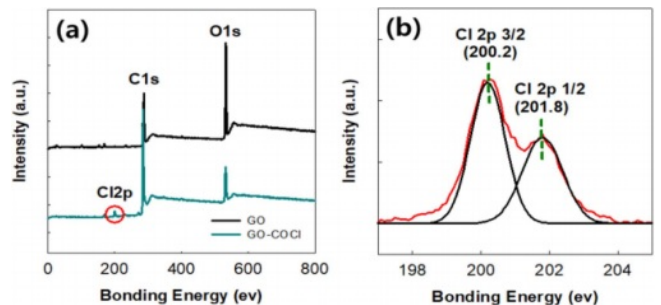


Figure 4. (a) XPS wide spectra of GO and GO-CI; (b) the deconvoluted Cl2p peak of GO-COCl.

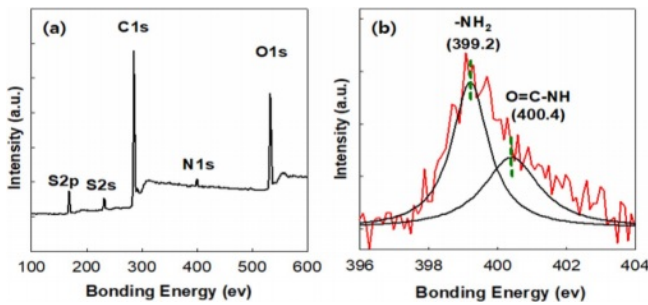


Figure 5. (a) XPS wide spectrum of aPES-GO; (b) the deconvoluted N1s peak of aPES-GO.

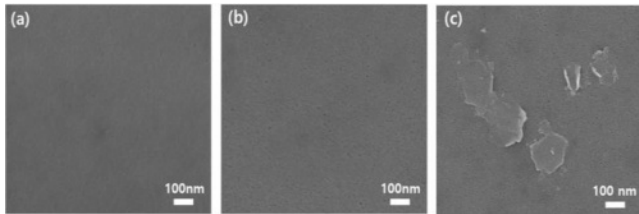


Figure 6. FE-SEM images of membrane surface fabricated from (a) PES; (b) aPES20; (c) aPES20-GO0.1.

S2s, S2p 픽들이 관찰되었다. 이는 GO-COCl에 포함된 클로린 이 반응에 의해 사라진 것을 나타낸다. aPES-GO 한외여과막 표면의 분해 N1s 픽은 아민기에 기인한 픽(399.2 eV)과 아마이드기에 기인한 픽(400.4 eV)으로 구성되어 있다. 이 결과는 한외여과막 표면의 아민기와 GO-COCl의 아실클로라이드가 반응해 아마이드기가 형성되어 GO가 PES 한외여과막 표면에 그래프팅되어 aPES-GO 한외여과막이 형성되었음을 나타낸다.

Figure 6에는 PES, aPES20, aPES20-GO0.1 한외여과막의 표면을 FE-SEM으로 관찰한 결과를 나타내었다. 여기에서 aPES20에서 20 분리막에서의 aPES wt%를 GO0.1에서 0.1은 도핑 용액에서의 GO-COCl의 wt%를 나타낸다. FE-SEM의 결과로부터 PES와 aPES20 한외여과막 표면 구조의 유사함이, aPES20-GO0.1 한외여과막 표면에는 GO가 그래프팅되어 존재함이 관찰되었다. 도핑 용액에서의 GO-COCl의 함량 변화에 따른 GO의 분리막 표면 덮힘율을 산출한 결과 aPES20-GO0.02, aPES20-GO0.04, aPES20-GO0.06, aPES20-GO0.08, aPES20-GO0.1, aPES20-GO0.12로 도핑용액에서의 GO-COCl의 함량이 증가함에 따라 표면 덮힘율은 4.8, 10.7, 11.6, 15.9, 19.0, 19.2%로 증가하였다.

한외여과막의 성능 변화. Figure 7에는 aPES 한외여과막의 수투과도와 용질 배제율 변화를 aPES 함량에 따라 나타내었다. 수투과는 분리막 내의 aPES 함량이 증가함에 따라 증가하였다. PES, aPES10, aPES20, aPES25, aPES30 한외여과막의 물방울과의 접촉각을 관찰한 결과 82, 69, 58, 55, 48°로 분리막 내의 aPES 함량이 증가함에 따라 접촉각은 감소

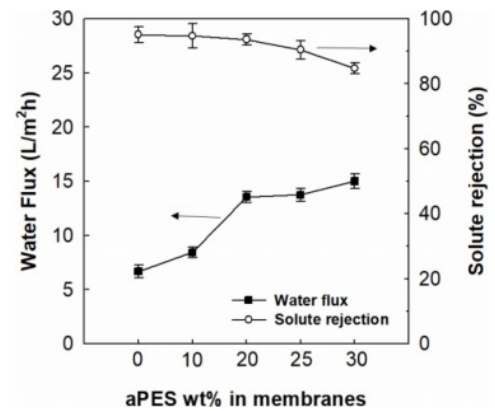


Figure 7. Water flux and solute rejection of aPES membranes as a function of aPES content in the membrane.

하였다. 이 결과는 한외여과막의 수투과도 증가가 aPES 도입에 의한 친수성 증가에 기인한 것을 나타낸다. 용질 배제율의 경우는 aPES 함량이 20 wt%까지는 PES와 유사한 배제율을 나타내지만 그 이상의 함량에서는 점차 감소하는 경향을 나타내었다. 이후의 연구에서는 PES와 유사한 배제율을 갖는 동시에 가장 높은 수투과도를 나타내는 aPES20 분리막을 사용하여 GO 그래프팅을 진행하고 성능을 분석하였다.

Figure 8에는 aPES20-GO 한외여과막에서 도핑 용액 내의 GO-COCl 함량을 증가시키기에 따른 수투과도와 용질 배제율 변화를 나타내었다. 도핑용액의 농도 변화에 따른 분리막의 용질 배제율의 변화는 관찰되지 않았다. 도핑 용액에서의 GO-COCl 함량이 증가함에 따라 실험 범위 내에서는 수투과도가 지속적으로 증가하였다. 이는 GO의 도입으로 친수성이 증가함에 기인된 것으로 사료된다. 한외여과막 연속 성능 측정 장치를 이용하여 PES, aPES20-GO0.1 한외여과막을 2주간 연속 사용 후 성능 변화를 실험한 결과 용질 배제율에서는 두 한외여과막 모두 변화가 관찰되지 않았다. 그러나 수투과도에서는 감소가 관찰되었는데 PES와 aPES20-GO0.1 한외여

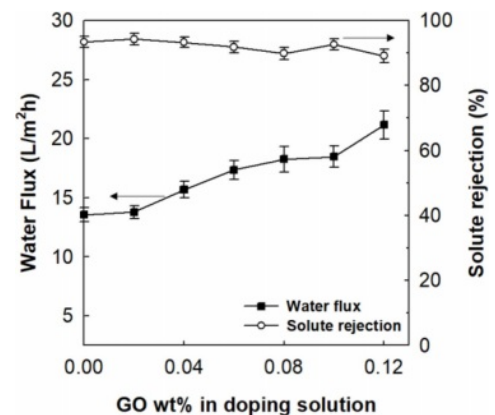


Figure 8. Water flux and solute rejection of aPES-GO membranes as a function of GO content in the doping solution.

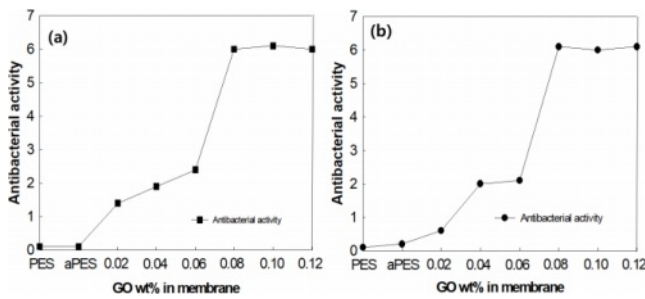


Figure 9. Antibacterial activities of PES, aPES and aPES-GO membranes against (a) *S. aureus*; (b) *E. coli*.

과막에서 각각 71%와 29%의 수투과도 감소가 나타났다. 이 결과는 PES 한외여과막에 비해 aPES20-GO0.1 한외여과막 표면의 오염이 크게 감소하였음을 나타낸다.

한외여과막의 항균 특성. Figure 9에는 PES, aPES20, aPES-GO 한외여과막들의 *E. coli*와 *S. aureus*에 대한 항균 활성도를 나타내었다. PES와 aPES20 한외여과막들은 *E. coli*와 *S. aureus*에 대해 0.1-0.2의 항균 활성도를 나타내었는데 이는 PES와 aPES20 한외여과막들이 항균성이 없다는 것을 나타낸다. 그러나 aPES 한외여과막 표면에 그래프팅된 GO의 함량이 증가함에 따라 항균 활성도가 증가하였다. aPES-GO0.06 한외여과막의 경우 *E. coli*와 *S. aureus*에 대해 각각 2.1, 2.4의 항균 활성도 나타내었고, aPES-GO0.08 한외여과막에서는 6.0 이상의 항균성 활성도를 나타내었다. 보다 높은 GO 함량을 갖는 aPES-GO 한외여과막 역시 *E. coli*와 *S. aureus*에 대해 6.0 이상의 역시 항균 활성도 나타내었다. 이 결과는 aPES-GO0.06 한외여과막부터 항균성이 부여되고 aPES-GO0.08 한외여과막을 포함하여 보다 높은 GO를 포함한 한외여과막이 6.0 이상의 탁월한 항균성 활성도를 갖고 있음을 나타낸다.

결론적으로 소수성의 PES에 aPES를 PES와 블렌드하여 한외여과막을 제조한 후 분리막 표면에 GO를 그래프팅하면 용질 배제율의 감소없이 우수한 수투과도와 내오염성을 갖는 한외여과막의 제조가 가능함을 알 수 있었다.

결론

PES 한외여과막의 소수성과 항균성 미비로 인한 낮은 수투과도와 내오염성 문제를 해결하기 위해 PES 한외여과막에 aPES와 GO를 도입하여 분리막에 친수성과 항균성을 부여하는 연구를 수행하였다. PES와 aPES의 블렌드를 통해 한외여과막을 제조한 후 막의 표면에 화학반응을 통해 GO를 그래프팅하여 aPES-GO 한외여과막을 제조하였다. GO-COCl과 aPES의 제조 여부와 aPES-GO 한외여과막의 형성을 FTIR, XPS, FE-SEM을 이용해 확인하였다. 한외여과막의 수투과도는 분리막 내의 aPES 함량이 증가할수록 증가하였고, aPES

함량이 20 wt%일 때까지는 PES와 같은 용질 배제율을 나타내었다. aPES 한외여과막에 그래프팅된 GO의 양은 도핑 용액 내의 GO-COCl 함량이 증가할수록 증가하였고, GO-COCl 0.08 wt% 이상을 포함한 도핑 용액을 사용하여 제조한 aPES-GO 한외여과막은 6.0 이상의 항균 활성도를 나타내었다. 결론적으로 PES에 aPES를 도입하여 한외여과막을 제조한 후 이의 표면에 GO를 도입함으로써 친수성과 항균성이 부여되어 용질 배제율 저하없이 향상된 수투과도와 내오염성을 갖춘 새로운 한외여과막의 제조가 가능하였다.

감사의 글: 본 논문은 2020년도 중앙대학교 연구년 결과물로 제출되었기에 이에 감사를 드립니다.

이해상충: 저자(들)는 이해상충이 없음을 선언합니다.

참고 문헌

- Mulder J. *Basic Principles of Membrane Technology*; Springer: Dordrecht, 2012; pp 1-16.
- Hilal, N.; Al-Zoubi, H.; Darwish, N. A.; Mohamma, A. W.; Arabi, M. A. A Comprehensive Review of Nanofiltration Membranes: Treatment, Pretreatment, Modelling, and Atomic Force Microscopy. *Desalination* **2004**, 170, 281-308.
- Van der Bruggen, B.; Vandecasteele, C.; Van Gestel, T.; Doyen, W.; Leysen, R. A Review of Pressure-driven Membrane Processes in Wastewater Treatment and Drinking Water Production. *Environ Prog.* **2003**, 22, 46-56.
- Bolong, N.; Ismail, A. F.; Salim, M. R.; Matsuura, T. A Review of the Effects of Emerging Contaminants in Wastewater and Options for Their Removal. *Desalination* **2009**, 239, 229-246.
- Pendergast, M. M.; Hoek, E. M. A Review of Water Treatment Membrane Nanotechnologies. *Energy Environ. Sci.* **2011**, 4, 1946-1971.
- Shi, X.; Tal, G.; Hankins, N. P.; Gitis, V. Fouling and Cleaning of Ultrafiltration Membranes: A Review. *J. Water Process Eng.* **2014**, 1, 121-138.
- Nabe, A.; Staude, E.; Belfort, G. Surface Modification of Polysulfone Ultrafiltration Membranes and Fouling by BSA Solutions. *J. Membr. Sci.* **1997**, 133, 57-72.
- Barth, C.; Goncalves, M. C.; Pires, A.; Roeder, J.; Wolf, B. A. Asymmetric Polysulfone and Polyethersulfone Membranes: Effects of Thermodynamic Conditions During Formation on Their Performance. *J. Membr. Sci.* **2000**, 169, 287-299.
- Wang, D.; Zou, W.; Li, L.; Wei, Q.; Sun, S.; Zhao, C. Preparation and Characterization of Functional Carboxylic Polyethersulfone Membrane. *J. Membr. Sci.* **2011**, 374, 93-101.
- Rahimpour, A.; Madaeni, S. S. Improvement of Performance and Surface Properties of Nano-porous Polyethersulfone (PES) Membrane Using Hydrophilic Monomers as Additives in the Casting Solution. *J. Membr. Sci.* **2010**, 360, 371-379.

11. Jo, Y. J.; Choi, E. Y.; Choi, N. W.; Kim, C. K. Antibacterial and Hydrophilic Characteristics of Poly(ether sulfone) Composite Membranes Containing Zinc Oxide Nanoparticles Grafted with Hydrophilic Polymers. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2016**, *55*, 7801-7809.
12. Li, J.; Xu, Z.; Yang, H.; Yu, L.; Li, M. Effect of TiO₂ Nanoparticles on the Surface Morphology and Performance of Microporous PES Membrane. *Appl. Surf. Sci.* **2009**, *255*, 4725-4732.
13. Sawada, I.; Fachrul, R.; Ito, T.; Ohmukai, Y.; Maruyama, T.; Matsuyama, H. Development of a Hydrophilic Polymer Membrane Containing Silver Nanoparticles with Both Organic Antifouling and Antibacterial Properties. *J. Membr. Sci.* **2012**, *387*, 1-6.
14. Vatanpour, V.; Madaeni, S. S.; Moradian, R.; Zinadini, S.; Astinchap, B. Fabrication and Characterization of Novel Antifouling Nanofiltration Membrane Prepared from Oxidized Multiwalled Carbon Nanotube/Polyethersulfone Nanocomposite. *J. Membr. Sci.* **2011**, *375*, 284-294.
15. Wang, L.; Song, X.; Wang, T.; Wang, S.; Wang, Z.; Gao, C. Fabrication and Characterization of Polyethersulfone/Carbon Nanotubes (PES/CNTs) Based Mixed Matrix Membranes (MMMs) for Nanofiltration Application. *Appl. Surf. Sci.* **2015**, *330*, 118-125.
16. Kim, S.; Baek, S.; Park, S. Pyrene-based Polymer Surfactant for Dispersion of CNT in the PVDF/CNT Nanocomposite. *Polym. Korea* **2021**, *45*, 803-808.
17. Oh, P.; Kim, G. Y.; Kim, Y. H. Preparation and Characterization of Poly(vinyl chloride)/Graphene Oxide Nanocomposite Films. *Polym. Korea* **2019**, *43*, 575-583.
18. Japanese Industrial Standard JIS Z 2801, Antibacterial Products-Test for Antibacterial Activity and Efficiency, 2010.

출판자 공지사항: 한국고분자학회는 게재된 논문 및 기관 소속의
관할권 주장과 관련하여 중립을 유지합니다.