폐수처리용 PVDF 분리막의 방사선 가교 특성 연구

김탁현[1] · 임승주[1] · 강성주[2] · 신인환[3,*]

[1]한국원자력연구원 첨단방사선연구소 공업환경연구부
[2](주)아세아항측 부설연구소, [3]광주과학기술원 지구환경공학부

Radiation-Induced Grafting Polymerization of Glycidyl Methacrylate onto PVDF Membrane for Wastewater Treatment

Tak-Hyun Kim[1], Seungjoo Lim[1], Seongjoo Kang[2] and In Hwan Shin[3,*]

[1]*Industry and Environment Research Division, Korea Atomic Energy Research Institute, Jeongeup-si, Jeonbuk 56212, Republic of Korea*
[2]*R&D Institute, Asia Aero Survey, Seoul, Republic of Korea*
[3]*School of Earth Sciences and Environmental Engineering, Gwangju Institute of Science and Technology, 123 Cheomdangwagi-ro, Republic of Korea*

Abstract - This study examines Poly vinylidene fluorine (PVDF) membrane modification by glycidyl methacrylate (GMA) using the radiation induced graft polymerization. To evaluate the effects of GMA monomer concentrations and absorbed doses, various experimental conditions were tested in the laboratory. The morphology of membrane surface was significantly changed by increasing radiation intensity and GMA concentration. The roughness of membrane surface was decreased from 480 nm to 210 nm. The sulfonyl group and elemental sulfur on the membrane surface were analyzed using FT-IR and EDS. The concentration of elemental sulfur was increased as degree of grafting was increased. The water flux of grafted membrane showed 10 times higher than that of virgin membrane. Additionally, the grafted membrane shows good flux recovery in wastewater filtration. This result leads to the PVDF membrane was effectively functionalized by radiation-induced grafting polymerization.

Key words : Grafting, Radiation, Membrane, Wastewater treatment

서 론

기후변화로 인하여 지구의 환경은 급속도로 변화하고 있으며, 특히 온도에 민감한 수생태계는 더욱 빠르게 변화하고 있다. 이러한 변화로 인하여 국내 하천유역에서 심각한 녹조현상이 유발되고 있으며, 수질환경에 대한 법규가 점차 강화되고 있는 실정이다. 따라서, 기존의 단순한 생물반응조 위주의 폐수처리공정에서 점차적으로 막 여과기술이 가미된 생물반응공정이 도입되고 있는 실정이다. 막 여과기술이 가미된 생물반응공정은 반응조의 활성슬러지의 거의 대부분이 막 여과에 의하여 제거되기 때문에 활성 슬러지의 상태와는 무관하게 안정적인 수질의 확보가 가능하며, 공정의 미생물 체류시간과 수리학적 체류시간을 분리할 수 있는 장점이 있다(Nicolaisen 2003). 따라서, 높은 미생물 체류시

* Corresponding author: In Hwan Shin, Tel. +82-62-715-3720, Fax. +82-62-715-3721, E-mail. shininhwan@naver.com

간을 유지한 채 처리수량을 빠르게 증가시키는 것도 가능하며, 생물반응조의 크기를 크게 감소시킬 수 있다. 그러나 막여과는 감압 혹은 가압의 방식으로 물리적인 힘으로 물을 여과시킴으로써 막 공극 막힘으로 인한 유지관리에 따른 운전비용이 증가하는 단점을 가지고 있다(Nicolaisen 2003).

막 오염을 최소화하기 위해서 많은 연구자들이 다양한 종류의 분리막 소재를 사용한 공정운전을 시행하였다. 대표적으로 많이 사용되는 분리막 소재로는 폴리설폰(PS), 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP), 그리고 폴리플루오르화바이닐리덴(PVDF) 등이 있다. 그러나 폴리설폰, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등은 막 세척 시 사용되는 소독제로 인한 막 손상이 발생하여 최근에는 높은 기계적강도 및 내열성, 내화학성을 고루 갖춘 PVDF가 분리막 소재로 대두되고 있다(Choi and Park 2010). 그러나 PVDF 소재는 물을 배제하는 소수성을 띄는 소재로써 여타 소재에 비하여 낮은 수 투과도로 인하여 시간당 처리 수량이 여타 소재에 비해 떨어지는 단점을 가지고 있다. 많은 연구자들이 이러한 PVDF의 단점을 보완하고자 막 표면에 친수성을 가진 작용기를 도입하는 친수화 연구를 진행하였다(Kaur *et al*. 2007; Wang and Chen 2008).

막 표면의 성질을 변화시키는 방법은 크게 물리적 방법과 화학적 방법으로 나눌 수 있다(Chang *et al*. 2008). 그러나 물리적인 방법은 화학적인 표면특성변화법에 비해 내구도가 저해되는 단점으로 인해 화학적 방법이 주로 사용되고 있다. 화학적 방법은 주로 막표면을 다른 물질로 코팅하는 코팅법과 막 표면에 다른 모노머를 결합시키는 그래프트 기법이 주로 사용되고 있다(Wei *et al*. 2006; Boributh *et al*. 2009). 막 코팅법은 화학적 막 세척시에 코팅된 표면이 손상을 받을 수 있는 단점으로 인해 최근에는 그래프트 기법 위주로 사용되고 있다(Yeom and Lee 1996). 그래프트 기법에는 화학적 개시제를 주입하는 방법과 UV, Plasma, 그리고 방사선 조사를 통한 방법이 있다(Botelho *et al*. 2008; Zhai *et al*. 2008). 화학적 개시제를 사용하는 경우 균등한 반응을 유도하기 어려운 단점이 있으며 UV 조사방법은 반응을 완결하는 데 상당한 시간이 소요되는 단점이 있다. Plasma를 이용한 방법은 plasma 형성을 위한 가스 및 진공을 형성해 주어야 하는 등 까다로운 반응 조건이 필요하다. 방사선의 경우 반응을 유도하는 조건이 여타 방법들에 비해 자유로운 장점을 가지고 있으며, 높은 에너지 투과도로 인해 소재 외부와 내부에 고르게 반응을 유도할 수 있는 장점이 있다(O'Connell *et al*. 2008).

본 연구에서는 방사선을 이용하여 PVDF 분리막의 표면에 glycidyl methacrylate를 도입하고 설폰화를 통하여 친수성 작용기를 도입하여 친수성 PVDF 분리막으로 개질 연구를 수행하고 방사선 선량과 모노머의 양에 의한 막 특성에 대한 평가를 진행하였다.

재료 및 방법

1. 재료

실험에 사용된 PVDF 분리막은 밀리포어사의 소수성 다공성 분리막(평균 기공 사이즈: 0.2 μm, 막 두께: 100 μm)을 사용하였고 glycidyl methacrylate, methanol, isopropanol, 및 sodium sulfite는 99% 이상의 순도를 가진 시그마 알드리치사의 제품을 구매하여 사용하였다. 초순수는 미국 밀리포어사의 Milli-Q water purification system 장치를 이용하여 제조하여 사용하였다.

2. 방사선 조사

방사선 조사에 사용된 방사선 선원은 한국원자력연구원 첨단방사선과학연구소의 9.85×10^{15} Bq (=266200 Ci)의 방사능을 가지고 있는 캐나다 노르디온사의 고준위 코발트를 사용하였으며, 방사선량은 흡수선량을 기준으로 2.5, 5, 7.5, 15 kGy를 사용하였다. 방사선 선량률은 1 kGy·h^{-1}로 진행하였다.

3. 그래프트 중합 및 설폰화

모노머 용액은 1 L 미디어병에 초순수와 메탄올을 1 : 1 비율로 맞춘 후 모노머를 주입하여 1 L로 제조하였다. 주입 모노머의 양은 Table 1에 나타내었다. 제조된 모노머 용액에 PVDF 분리막을 11 cm×7 cm 크기로 잘라 침지시켰으며 질소가스를 사용하여 30분 가량 버블링을 통하여 용액 내부와 용기 내의 공기를 제거하였다. 준비된 용액을 방사선을 조사하여 그래프트 중합을 유도하였다. 모노머가 그래프트된 분리막은 막 표면의 미 반응된 폴리머와 호모 폴리머를 제거하기 위하여 순수한 메탄올에 30분간 침지시킨 후 초순수를 사용하여 씻어 주었다. 세척이 완료된 분리막은 60°C 진공오븐으로 24시간 건조하였다.

$$\text{Grafting degree}\,(\%)=\frac{W_g-W_o}{W_o}\times100 \quad (1)$$

그래프트율은 위 식(1)과 같은 방법으로 계산하였다. W_o는 개질 전 분리막 무게를 나타내며, W_g는 개질 후 분리막의 무게를 나타낸다.

그래프트된 분리막에 설폰기를 도입하기 위하여 1 L 미디어병에 아황산나트륨, 이소프로필 알콜, 그리고 초순수를 각각 10 : 15 : 75wt%로 제조하였다. 제조된 설폰화 용액에 그래프트된 분리막을 침지시킨 후 80°C에서 24시간 동안 반응을 진행 하였다. 반응이 완료된 분리막은 초순수를 사용하여 세척을 진행하였다. 세척이 완료된 분리막은 60°C에서 24시간 동안 건조하여 수분을 제거한 후 황산데시케이터에서 항량이 될 때까지 건조 후 마이크로 전자저울로 무게를

Table 1. Conversion ratio of epoxy group to sulfonic group after radiation grafting

GMA concentration (wt %)	Conversion (%)
0.0	0.0
0.05	93
0.1	98
0.25	99
0.5	97
0.75	98

Table 2. Characteristics of wastewater in this study

Parameters	Values
pH	7.7~8.5
Alkalinity (mg $CaCO_3 \cdot L^{-1}$)	1600±80
COD ($mg \cdot L^{-1}$)	3400±350
TS ($mg \cdot L^{-1}$)	1480±60
Lipids ($mg \cdot L^{-1}$)	1020±120
Proteins ($mg \cdot L^{-1}$)	350.3±70
Carbohydrates ($mg \cdot L^{-1}$)	440±30

측정하였다. 설폰화기의 도입정도는 다음의 식(2)를 사용하여 계산하였다.

$$\text{Conversion}(\%) = \frac{(W_s - W_g)/103}{(W_g - W_o)/142} \times 100 \quad (2)$$

W_s는 설폰화 이후의 분리막의 무게를 나타내며, 142와 103은 각각 GMA와 아황산작용기의 분자량을 나타낸다.

4. 특성분석

4.1 FT-IR 측정

분리막 표면의 화학결합을 확인하기 위하여 막표면의 IR spectra를 FT-IR spectrometer (Nicolet사, 미국)를 사용하였다. 분석 범위는 4,000~600 cm^{-1}로 진행하였고, resolution은 4 cm^{-1}에서 32번을 스캔하였다.

4.2 SEM-EDX 측정

개질된 분리막은 SEM-EDX (SEM, Tescan, 전남 나노 바이오 연구센터)를 사용하여 막표면의 변화를 관찰하였으며 EDX 모드를 사용하여 막 표면의 황 분포를 분석하였다. 분석은 20 kV의 전압으로 진행하였다.

4.3 AFM 측정

방사선량과 모노머의 함량에 따른 막 표면의 거칠기를 분석하기 위하여 AFM (PUCOstation AFM, Germany) 분석을 진행하였다. AFM 분석은 non-contact mode와 실리콘 프로브를 사용하여 진행하였고 모든 샘플은 무작위로 3번씩 위치를 조정하여 분석 후 평균값을 사용하였다.

4.4 Water contact angle 분석

분리막의 water contact angle은 휠리 플레이트방법을 사용하여 진행하였다(Tretinnikov and Ikada 1994). 실험조건은 온도는 20~24°C, 습도는 20~25% 조건에서 진행하였으며 모든 시료는 3번씩 실험을 진행하여 평균값을 기재하였다.

5. 막 성능 평가

분리막의 성능 평가는 증류수를 사용한 순수 물 flux와 flux recovery를 dead end 방식의 분리막 모듈을 사용하여 3번씩 진행하였으며 평균값을 사용하여 표기하였다. 유효분리막 면적은 3.1×10^{-3} m^2를 사용하였으며 50 kPa의 압력으로 15분간 컴팩션을 진행한 후 순수 물 flux를 측정하였다. 순수 물 flux는 전자저울과 컴퓨터를 사용하여 시간당 무게증가를 측정하였고 다음 식(3)을 사용하여 flux를 측정하였다.

$$J_i = \frac{Q}{A\Delta t} \quad (3)$$

여기서, J_i는 flux를 나타내고 A는 막 면적, Q는 유량, 그리고 t시간(초)을 나타낸다.

분리막 오염측정은 증류수를 기본으로 일정시간 흘려 보낸 후 실제 폐수를 주입하여 막오염의 전반적인 경향을 측정하였다. 막오염이 완결된 분리막은 증류수를 사용하여 15분간 세척을 진행 후 flux 실험을 진행하여 오염 전과 후를 비교하였다. 실험에 사용한 폐수의 성상은 Table 2에 표기하였고 flux recovery는 다음 식(4)를 사용하여 계산하였다.

$$FR = \frac{J_f}{J_i} \times 100 \quad (4)$$

6. 폐수 특성 분석

실험에 사용한 폐수는 정읍의 축산 폐수처리장의 폐수를 사용하였다. 폐수의 pH는 Thermo Orion 5-star pH 미터를 사용하여 측정하였고, Chemical oxygen demand (COD)는 Hach사의 COD 분석 키트를 사용하여 측정하였다. Total suspended solid, 알칼리도, 지질, 단백질, 그리고 탄수화물의 분석은 공정시험법을 토대로 분석하였다(American Public Health Association, 2005).

결과 및 고찰

1. 방사선 그래프트 및 설폰화

본 연구에서는 방사선량과 GMA 모노머의 양에 따른 PVDF 분리막의 물리화학적 특성변화에 관한 연구를 진행하였다. 방사선에 의한 기본적인 그래프트율의 변화를 관찰하기 위하여 0.1%의 GMA 모노머 용액을 각각 2.5, 5, 7.5,

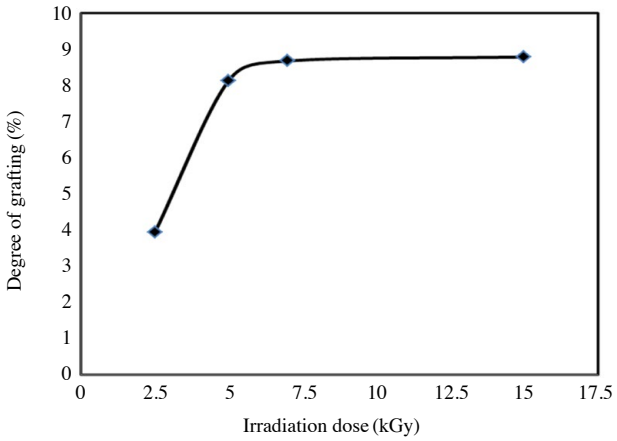


Fig. 1. Variations of grafting degree with increasing irradiation dose at GMA concentration of 0.1%.

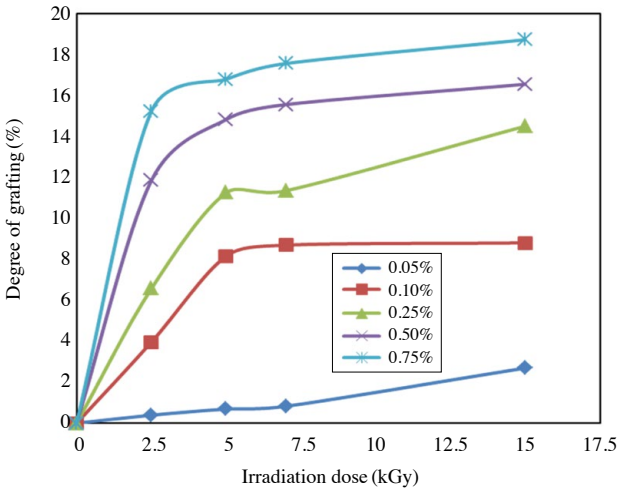


Fig. 2. Correlations of GMA concentrations and irradiation dose on grafting polymerization.

그리고 15 kGy의 방사선을 조사하였다. GMA 모노머를 그래프트한 분리막의 그래프트율은 각각 3.95, 8.15, 8.69 그리고 8.80%로 증가하였다. 최대 그래프트율을 나타낸 조건은 15 kGy의 방사선량임을 알 수 있다. Fig. 1을 보면 방사선량이 증가할수록 그래프트율이 증가하는 것을 확인할 수 있다. 그러나 방사선량이 5 kGy 이상 증가하면 그래프트율의 증가폭은 미미하게 변화한다. 초기 방사선에 의해 생성되는 라디칼은 막표면의 불소기가 떨어져 나가고 그 자리에 GMA 모노머가 부착되게 된다. 그러나 방사선량이 증가할수록 방사선에 의해 생성되는 라디칼에 의하여 GMA 모노머가 오히려 분해되며 동종 중합체의 형태로 변화할 수 있다. 방사선량이 증가하여 과도하게 생성된 라디칼에 의해 GMA가 분해되거나 동종 중합체 형태로 전환되면 막표면에 부착될 수 있는 작용기 부분이 소멸되어 더 이상의 그래프트율 증가를 보이지 않는다. 고분자 소재에 높은 방사선량을 사용한 그래프트를 유도할 때에 위와 유사한 결과를 나타낸다고 보고된 바 있다(Garnett 1979). 방사선량과 GMA 모노머의 양에 따른 그래프트율 변화를 확인하기 위하여 0.05, 0.1, 0.25, 0.5, 그리고 0.75%의 GMA 용액에 각각 2.5, 5, 7.5, 그리고 15 kGy의 방사선량을 조사하였다. Fig. 2를 보면 각각의 농도에서 그래프트율은 5 kGy 방사선량까지는 급격한 증가를 보이는 것을 알 수 있었다. 그러나 0.1% GMA 모노머 농도에서의 실험에서 보여주었듯이 5 kGy 이상의 방사선량에서의 그래프트율 증가는 급격히 떨어짐을 알 수 있었다. 가장 높은 그래프트율을 보여준 조건은 0.75%의 GMA 모노머와 15 kGy의 방사선량 조건임을 알 수 있었다.

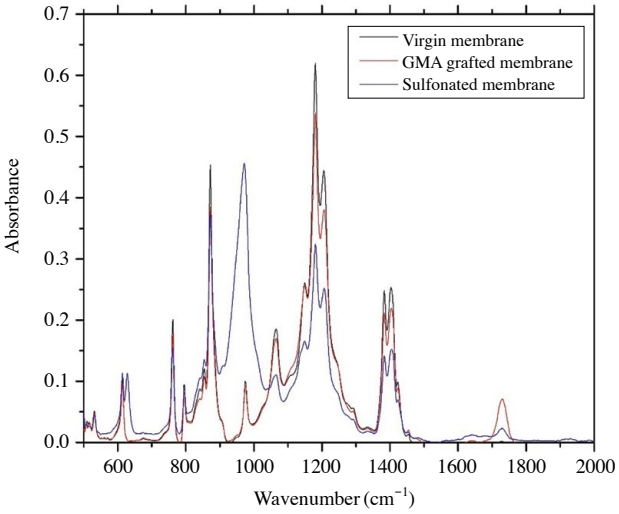
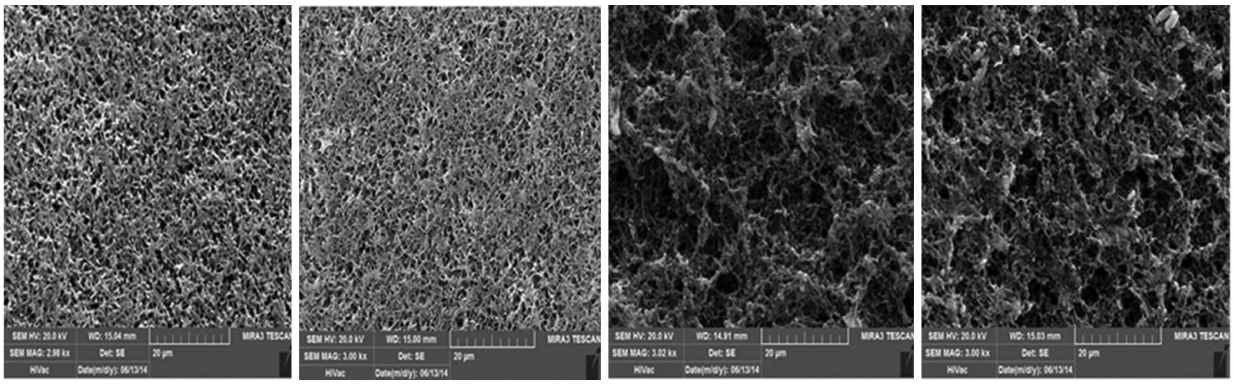


Fig. 3. FT-IR image for the virgin membrane, grafted membrane and functionalized membrane.

GMA 모노머의 그래프트가 완료된 분리막은 아이소프로필 알코올과 아황산나트륨, 그리고 물을 사용하여 만든 설폰화 용액에 침지하여 GMA 모노머의 에폭시 그룹에 설폰기를 도입하였다. Table 1을 보면 알 수 있듯이 설폰화 공정을 통하여 GMA의 에폭시 그룹에 성공적으로 설폰기가 도입된 것을 알 수 있다. 설폰화율은 각각 93, 98, 99, 97, 그리고 98%를 나타냈다. 다양한 방사선량에 의한 그래프트율 변화실험을 토대로 가장 최적화된 방사선량은 5 kGy 조건임을 확인할 수 있었다.

2. FT-IR 측정

Fig. 3는 방사선 그래프트를 진행하기 전의 분리막과 GMA 모노머를 그래프트한 분리막, 그리고 작용기를 도입한 분리막을 FT-IR을 이용하여 분석한 결과이다. Fig. 3을 보면 알 수 있듯이 1,720 cm^{-1} 부근에서 개질 전 분리막에서



(a) (b) (c) (d)

Fig. 4. SEM images for various GMA concentrations of grafted membrane surfaces: (a) 0%, (b) 0.05%, (c) 0.5% and (d) 0.75%.

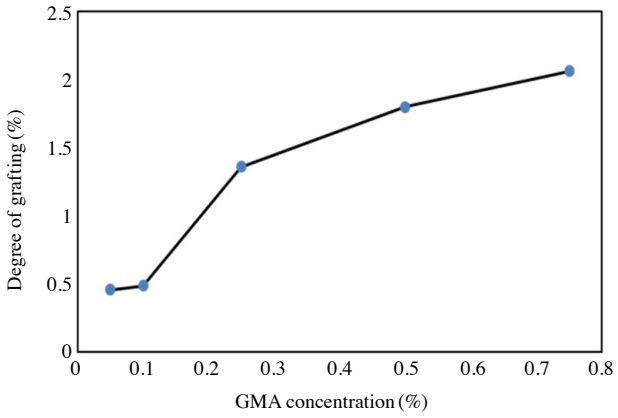


Fig. 5. Percentage of element sulfur on membrane surface.

는 볼 수 없었던 peak가 생성된 것을 알 수 있다. 이 peak는 GMA 모노머 분자내의 carbonyl stretching vibration peak 이다(Yuan and Dan-Li 2008). 설폰화 과정을 마친 후에는 1,720 cm^{-1}의 absorbance 값이 감소하는 것을 알 수 있다. 또한, 설폰화 후 900~1,000 cm^{-1}의 absorbance 값이 크게 증가하는 것을 알 수 있는데 이는 $-SO_3^-$ peak가 강하게 나타나기 때문인 것을 알 수 있다. 이와 같은 이유는 GMA 분자내의 에폭시 그룹이 설폰화에 의하여 깨어지면서 설폰기가 도입되기 때문이다(Lee *et al*. 2001).

3. SEM-EDX 분석

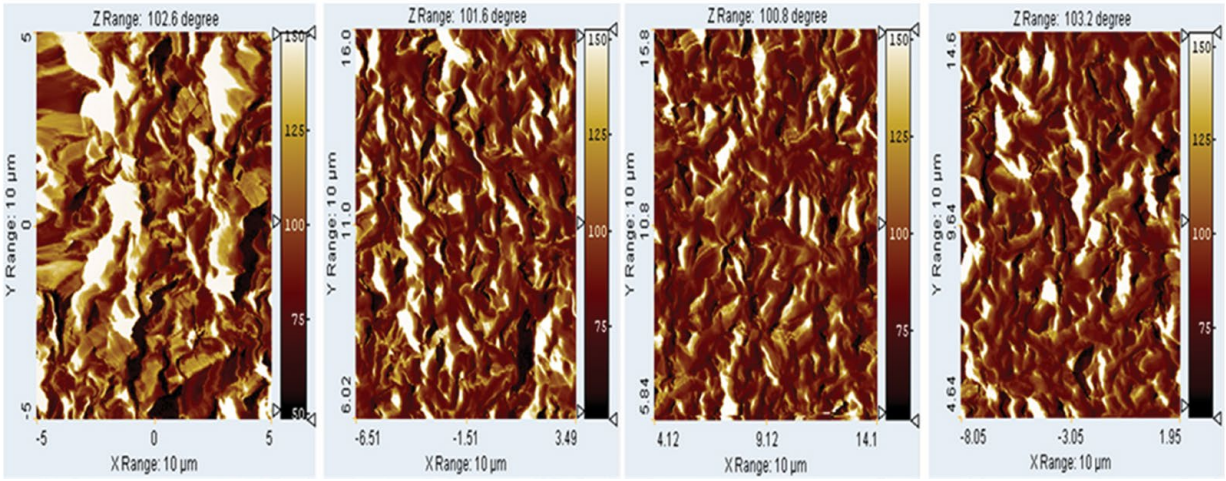
개질된 분리막의 표면 특성을 확인하기 위하여 SEM-EDX 분석을 실시하였다. 분석에 사용한 시료는 개질 하지 않은 분리막과 5 kGy 방사선량에서 각각 0.05, 0.5, 그리고 0.75%의 GMA 모노머 농도를 사용하여 개질한 분리막을 사용하여 진행하였다. Fig. 4를 보면 GMA 모노머의 양이 증가할수록 막 표면이 급격히 변화하는 것을 알 수 있다. 시료 표면의 황 함량을 확인하기 위하여 5 kGy의 방사선량에서 각각 0.05, 0.1, 0.25, 0.5, 그리고 0.75% 농도의 GMA 모노머를 사용하여 개질된 시료를 바탕으로 EDX 분석을 진행하였다. Fig. 5를 보면 GMA 모노머가 증가할수록 막 표면의 황 함량이 증가하는 경향을 확인할 수 있다. GMA 모노머의 농도가 증가하게 되면 설폰기가 치환될 수 있는 에폭시 그룹 또한 증가하게 된다. 따라서, GMA의 증가에 따른 막 표면의 황 함량의 증가를 설명할 수 있다. 위와 같은 결과를 통하여 방사선을 이용한 분리막 표면 GMA 그래프트와 설폰기 도입이 성공적으로 진행되었음을 알 수 있다.

4. AFM 분석

방사선 그래프트 및 설폰화된 분리막의 표면 거칠기를 평가하기 위하여 AFM 분석을 진행하였다. 분석에 사용된 시료는 0.5% GMA 농도조건에서 방사선량 조건을 달리하여 그래프트를 진행 후 설폰화를 거친 시료이다. Fig. 6은 10 μm × 10 μm의 범위를 랜덤하게 측정한 결과이다. AFM 이미지상에서 밝은 부분은 주황색 부분에 비하여 깊은 깊이를 가지고 있다. Fig. 6을 보면 방사선량이 증가할수록 짙은 부분이 많아지는 것을 확인할 수 있는데 이는 Fig. 2에서 볼 수 있듯이 방사선량이 증가할수록 막 표면에 GMA 모노머의 그래프트율이 증가하기 때문이다. Fig. 7을 보면 분리막 표면 거칠기가 400 nm 후반에서 200 nm로 줄어드는 것을 볼 수 있다. 이는 방사선 그래프트율이 증가하며 GMA 모노머가 막 표면에 조밀하게 플러깅되기 때문이다. 막 표면의 거칠기가 감소하면 폐수처리시에 유기물이 막 표면에 쌓이는 효과를 줄여줄 수 있기 때문에 분리막 공정을 통해 좀더 양질의 수질을 확보 할 수 있는 장점이 있다.

5. Water contact angle 측정

분리막 표면의 water contact angle은 분리막 공정의 효율에 가장 큰 영향을 미치는 인자 중 하나이다. 폐수는 상당량의 유기물질을 함유하고 있다. 이러한 유기물질들은 대다



(a) **(b)** **(c)** **(d)**

Fig. 6. AFM images for 0.5% GMA grafted membrane: (a) 0 kGy, (b) 2.5 kGy, (c) 5 kGy and (d) 7 kGy.

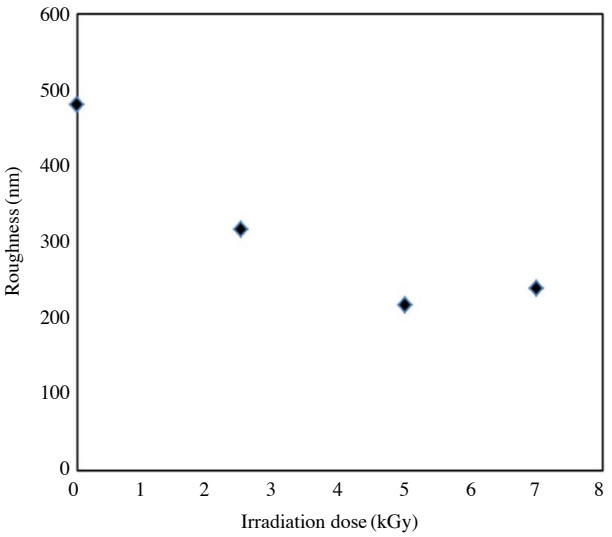


Fig. 7. Roughness of 0.5% GMA grafted membranes at applied various irradiation doses.

수가 소수성의 물질로 이루어져 있다. 분리막 표면의 water contact angle이 낮아졌다는 것은 친수성이 높아졌음을 의미하며, 막 표면에 소수성 유기물의 흡착이 쉽게 이루어지지 않음을 의미한다. 본 연구에서 가장 효율적인 방사선량인 5 kGy 조건에서 GMA 모노머의 농도에 따른 막 표면 water contact angle을 분석하였다. Table 3에 나타낸 것과 같이 분리막 표면의 water contact angle은 GMA 모노머의 농도가 증가할수록 함께 증가하는 것을 알 수 있었다. 이는 친수성을 가진 설폰기가 GMA 모노머의 농도가 증가할수록 막 표면에 더욱 많이 존재하기 때문으로 판단된다. 이와 유사한 결과가 전자빔을 이용한 분리막 특성 개질 연구에서 보고된 바 있다(Liu *et al*. 2006).

Table 3. Water contact angle with different GMA concentration at irradiation dose of 5 kGy

GMA concentration (wt %)	Water contact angle (°)
0.0	149.3
0.05	138.0
0.1	96.9
0.25	75.4
0.5	22.5

6. 분리막 성능평가

다양한 GMA 농도에서 그래프트 및 설폰화된 시료를 이용하여 dead-end 방식의 flux 실험을 진행하였다. Flux 실험은 초순수를 1차적으로 막에 여과시켜 순수한 물에 대한 flux를 계산하였다. 준비된 시료 각각의 막오염에 대한 저항도를 측정하기 위하여 주입 용액을 초순수에서 폐수로 전환하여 막 오염 특성을 관찰하였고 flux가 최소화된 시점에서 초순수만을 사용하여 물리적 세척을 진행한 후 다시 초순수를 주입하여 flux recovery를 측정하였다. 실험에 사용한 폐수의 성상은 Table 2에 나타냈다. Fig. 8을 보면 알 수 있듯이 GMA 모노머 조건에 따라 flux가 변화하는 것을 알 수 있다. 0.5% GMA 모노머 조건에서 가장 높은 flux를 나타내는 것을 알 수 있다. 이와 같은 결과는 water contact angle 실험에서의 결과와 연관성을 가지고 있는 것을 알 수 있다. 앞서 언급하였듯이 water contact angle은 분리막의 친수성과 큰 연관이 있다. 0.5% GMA 모노머 조건에서의 water contact angle은 22.5°로 가장 낮은 수치를 기록하였다. 이 수치는 개질하지 않은 분리막에 비해 약 6배 가량 낮은 값을 나타내고 0.25% 조건에 비하여 3배 가량 낮은 것을 알 수 있다. 또한, Table 4에서 알 수 있듯이 flux recovery 값 역

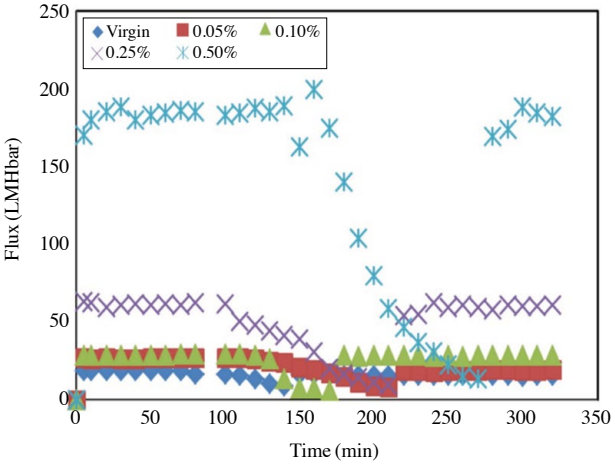


Fig. 8. Three stages flux test for swine wastewater filtration using various modified membranes at absorbed dose of 5 kGy.

Table 4. Flux of the virgin and the modified membranes by filtration experiment

GMA concentration (wt %)	Flux recovery (%)
0.0	30.5
0.05	84.4
0.1	96.9
0.25	96.8
0.5	97.9

시 개질 되지 않은 분리막에 비하여 3배 가량 높은 것을 확인할 수 있다. 이 결과를 통하여 방사선 그래프트 및 설폰화를 통하여 PVDF 분리막을 효과적으로 개질할 수 있는 것으로 판단할 수 있다.

결 론

본 연구를 통하여 방사선 그래프트 및 설폰화 공정을 통하여 PVDF 분리막의 친수성 및 막오염저항을 효과적으로 향상시켰다. 다양한 GMA 모노머 농도조건에서 가장 최적의 방사선 조사량은 그래프트율이 급격히 증가하는 방사선량인 5 kGy으로 판단된다. 막 표면의 거칠기는 방사선량이 증가할수록 감소하는 것을 알 수 있었다. 분리막의 water contact angle은 GMA 모노머의 농도에 영향을 받는 것을 확인할 수 있었으며, 순수 물 flux 역시 GMA 모노머 조건에 직접적인 영향을 받는 것을 확인할 수 있었다. 가장 높은 막오염 저항을 보인 조건은 0.5% GMA 모노머 조건으로 판단된다. 따라서, 방사선을 이용한 GMA 모노머 그래프트 및 설폰화를 진행할 때 가장 최적의 조건은 0.5% GMA 모노머 농도 및 5 kGy의 방사선량으로 판단된다.

사 사

이 논문은 한국원자력연구원의 주요사업과 과학기술정보통신부의 재원으로 한국연구재단의 방사선기술개발사업의 지원을 받아 수행된 연구입니다.

참 고 문 헌

American Public Health Association. 2005. Standard methods for the examination of water and wastewater. American Public Health Association (APHA): Washington, DC, USA.

Boributh S, Chanachai A and Jiraratananon R. 2009. Modification of PVDF membrane by chitosan solution for reducing protein fouling. *J. Membr. Sci.* **342**(1):97-104.

Botelho G, Silva M, Gonçalves A, Sencadas V, Serrado-Nunes J and Lanceros-Méndez S. 2008. Performance of electroactive poly (vinylidene fluoride) against UV radiation. *Polymer Testing* **27**(7):818-822.

Chang Y, Shih Y-J, Ruaan R-C, Higuchi A, Chen W-Y and Lai J-Y. 2008. Preparation of poly (vinylidene fluoride) microfiltration membrane with uniform surface-copolymerized poly (ethylene glycol) methacrylate and improvement of blood compatibility. *J. Membr. Sci.* **309**(1-2):165-174.

Choi R and Park H. 2010. Preparation of Higher Reinforced PVDF Hollow Fiber Microfiltration Membrane. *Membr. J.* **20(4)**:320-325.

Garnett JL. 1979. Grafting. *Radiat. Phys. Chem.* **14**(1):79-99.

Kaur S, Ma Z, Gopal R, Singh G, Ramakrishna S and Matsuura T. 2007. Plasma-induced graft copolymerization of poly (methacrylic acid) on electrospun poly (vinylidene fluoride) nanofiber membrane. *Langmuir* **23**(26):13085-13092.

Lee W-J, Kim Y-J, Jung M-O, Kim D-H, Cho DL and Kaang S. 2001. Preparation and properties of conducting polypyrrole-sulfonated polycarbonate composites. *Synthetic Metals* **123**(2):327-333.

Liu F, Zhu B-K and Xu Y-Y. 2006. Improving the hydrophilicity of poly (vinylidene fluoride) porous membranes by electron beam initiated surface grafting of AA/SSS binary monomers. *Appl. Surf. Sci.* **253**(4):2096-2101.

Nicolaisen B. 2003. Developments in membrane technology for water treatment. *Desalination* **153**(1-3):355-360.

O'Connell DW, Birkinshaw C and O'Dwyer TF. 2008. Heavy metal adsorbents prepared from the modification of cellulose: A review. *Bioresour. Technol.* **99**(15):6709-6724.

Tretinnikov ON and Ikada Y. 1994. Dynamic wetting and contact angle hysteresis of polymer surfaces studied with the modified Wilhelmy balance method. *Langmuir* **10**(5):1606-1614.

Wang C-C and Chen C-Y. 2008. Preparation and characteriza-

tion of a novel bipolar membrane by plasma-induced polymerization. *J. Membr. Sci.* **318**(1):429-434.

Wei J, Helm GS, Corner-Walker N and Hou X. 2006. Characterization of a non-fouling ultrafiltration membrane. *Desalination* **192**(1):252-261.

Yeom C-K and Lee K-H. 1996. Pervaporation separation of water-acetic acid mixtures through poly (vinyl alcohol) membranes crosslinked with glutaraldehyde. *J. Membr. Sci.* **109**(2):257-265.

Yuan Z and Dan-Li X. 2008. Porous PVDF/TPU blends asymmetric hollow fiber membranes prepared with the use of hydrophilic additive PVP (K30). *Desalination* **223**(1):438-447.

Zhai M, Hasegawa S, Chen J and Maekawa Y. 2008. Radiation-induced grafting of perfluorinated vinyl ether into fluorinated polymer films. *J. Fluorine Chem.* **129**(12):1146-1149.

Received: 1 February 2018
Revised: 2 March 2018
Revision accepted: 16 March 2018