

방사선 조사 그래프트중합에 의한 폴리프로필렌 정밀여과막의 친수화 및 물 투과특성

박재형[†] · 이근우* · 황택성 · 이재원* · 오원진*

충남대학교 화학공학과, *한국원자력 연구소
(1999년 8월 12일 접수, 1999년 9월 16일 채택)

Hydrophilic Modification of Polypropylene Microfiltration Membrane by Radiation-Induced Graft Polymerization and Water Permeability

Jae-Hyung Park[†], Kune-Woo Lee*, Taek-Sung Hwang, Jae-Won Lee*, and Won-Jin Oh*

Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, Taejeon 305-764, Korea

*Korea Atomic Energy Research Institute, Taejeon 305-606, Korea

(Received August 12, 1999; accepted September 16, 1999)

요약: 본 연구에서는 소수특성의 PP 정밀여과막에 방사선을 조사하여 친수성 모노머인 2-hydroxyethyl methacrylate(HEMA), acrylic acid(AAc) 및 methacrylic acid(MAAc)를 그래프트 중합하였다. 3가지 모노머에 대한 그래프트 중합반응에서 물/메탄올 혼합용매의 조성에 따라 그래프트율에 미치는 효과를 조사하였으며, 이에 대한 각 모노머의 농도에 따른 영향을 고찰하였다. 가장 높은 그래프트율을 얻는 용매조건은 AAc는 순수한 물에서, MAAc는 물/메탄올 혼합비가 50/50 vol %에서, 그리고 HEMA는 25/75 vol %이었다. 그래프트된 PP 다공성 분리막의 모노머 도입여부와 표면특성변화는 FTIR-ATR 및 SEM을 이용하여 관찰하였다. 또한 인장강도와 연신율을 측정하여 그래프트율에 따른 막의 기계적 특성을 평가하였다. 그래프트된 PP막은 본래의 PP막보다 물 투과속도가 증가하였으며, 물 투과에 적당한 모노머로 HEMA임을 알았고 99%의 그래프트율에서 가장 좋은 물 투과속도를 보였다. 또한 AAc가 그래프트된 PP막 및 MAAc가 그래프트된 PP막의 물 투과속도는 pH나 Cu^{2+} 에 의해 크게 좌우되나 HEMA는 pH나 Cu^{2+} 에 영향이 거의 없었다.

Abstract: Radiation-induced grafting of 2-hydroxyethyl methacrylate(HEMA), acrylic acid(AAc) and methacrylic acid(MAAc) onto polypropylene microfiltration membrane has been studied. The effect of grafting conditions such as solvent composition(MeOH and H_2O) and monomer concentration on the grafting yield is investigated. The highest degree of grafting is obtained at a solvent composition of 25% H_2O :75% MeOH for HEMA, pure water for AAc and 50% H_2O :50% MeOH for MAAc. Modification of the PP membranes with hydrophilic monomers is shown to cause an increase in the water permeation flux of the membranes. It is found that HEMA is the best monomer to increase the water permeation flux and the highest water permeation flux is obtained at 99% degree of grafting. The water permeation flux of AAc-grafted PP membrane and MAAc-grafted PP membrane is very sensitive to environmental pH and Cu^{2+} ion, but the water permeation flux of HEMA-grafted PP membrane scarcely depends on pH and Cu^{2+} ion.

Keywords: radiation grafting, polypropylene MF membranes, hydrophilic monomer, solvent composition, water permeation flux

1. 서 론

폴리프로필렌(PP) 다공성 분리막은 산, 알칼리에 대한 내화학성이 우수하고, 기계적 성질이 우수하며 다른 고분자 막에 비하여 상대적으로 높은 열적 안정성을 가지고 있으나 막의 소수 특성 때문에 일부 영역에만 제한적으로 사용되고 있다. PP막을 폐수처리 등의 산업에 적용할 때 가장 큰 문제점은 유기물 등의 흡착에 의한 막의 오염 때문에 운전시간 경과에 따른 막 투과의 감소를 초래하여 공정의 성능을 감소시키는 것이다.

소수성 막의 성능을 향상시키기 위해서 친수성의 작용기(-COOH, -OH, -SO₃Na, -O-, -NH₂ 등)를 가지는 모노머의 그래프트중합에 의한 표면개질에 대한 연구가 많이 수행되고 있다. 친수성 단량체의 그래프트중합은 화학적 처리[1], 오존[2], 광 조사

[3], 플라즈마[4-8], UV[9], 그리고 방사선[10-16] 등을 이용하는 방법이 있다.

이 중 방사선 조사에 의한 그래프트 중합법은 방사선의 높은 에너지에 의해 다공성막 전체에 다량의 라디칼을 생성하여 균일하게 모노머를 그래프트 중합할 수 있다는 장점이 있다.

최근 방사선 조사된 다공성 PP막에 AAc[10,11], MAAc[12], AAc-acrylonitrile(AN)[13] 혼합 모노머 등의 그래프트중합 및 Chitosan막에 HEMA의 그래프트 중합에 대하여 연구되었다. 이들의 연구에서 그래프트 중합에 사용되는 용매는 그래프트율에 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다. Taher[10,12]는 AAc 및 MAAc에 대하여 Benzene을 용매로 사용하여 우수한 그래프트율을 얻었으며, Metha[11]는 AAc의 그래프트중합에서 물/메탄올 혼합용매를 사용하여 물의 함량이 많아질수록 그래프트가 잘 진행됨을 확인하였다. 또한 Taher는 모노머 농도의 효과에 관해서도 연구하여 AAc 및 MAAc의 농도에 대한 그래프트속도가 1.2차 및 1.1차로 의존함을 보고하였다. 또한 Singh[9]는 Chitosan에 HEMA의 그래

[†] 주 저자 (e-mail: pk2389@hanmail.net)

프트 반응에서 물/메탄올 혼합용매에서 높은 그래프트율을 얻었다. 그러나 이들의 연구는 각각의 모노머에 대해, 용매의 조성에 따라 매우 상이한 결과를 나타내었다. 따라서 모노머 종류별 용매의 조성이 미치는 영향과 모노머 농도의 영향에 대한 다양한 실험적 연구가 필요하다.

한편 그래프트된 막의 물 투과속도는 그래프트 중합에 사용된 모노머와 용액의 조건에 따라 크게 변하는 것으로 알려져 있으며, 특히 산 및 염기성 모노머는 용액의 pH 및 이온강도에 따라 매우 다른 투과거동을 나타내는 것으로 알려져 있다[3,4].

본 연구에서는 방사선 조사 그래프트중합 방법을 이용하여, 전조사한 PP막에 AAc, MAAC, HEMA를 도입함에 있어서 물 및 메탄올을 용매로 사용하여 그래프트율을 비교하였으며 모노머 농도의 효과를 조사하였다. Fourier transform infrared spectroscopy for chemical attenuated total reflectance mode (FTIR-ATR)를 이용하여 그래프트된 모노머의 도입 여부를 확인하였고, SEM을 이용하여 그래프트 전후의 표면 변화를 관찰하였다. 각각의 모노머로 그래프트된 막의 인장강도와 연신율을 측정하여 그래프트된 PP막의 기계적 특성 변화를 비교하였다. 또한 물 투과속도 실험을 통하여 그래프트된 막의 모노머 종류별 친수화의 변화가 물 투과속도에 미치는 영향을 조사하였고, pH 및 이온강도에 대한 물 투과 거동을 고찰하였다.

2. 실험

2.1. 재료 및 시약

기재 폴리프로필렌막은 AKZO NOVEL사의 공극크기가 0.1 μm 인 Accurel[®] 1E 평막을 사용하였다. 평막의 공극도는 75%, 두께는 92.5 μm 이며 물 투과속도는 1,950~2,400 L/m²hr.bar이다.

친수성 모노머인 HEMA, AAc 및 MAAC는 Junsei Chemical 사 제품으로 정제 없이 사용하였고 금속염은 Wako pure chemical사 제품의 FeSO₄·7H₂O를 사용하였다. 그래프트 중합에 용매로 사용된 메탄올은 Junsei Chemical 사 제품을, 물은 millipore사의 초순수 제조장치인 milli Q로 여과된 것을 사용하였다.

2.2. 그래프트 중합

PP막을 5×5 cm로 절단하여 무게를 측정 후 50 kCi-Co⁶⁰ γ -ray선원 (AECL type C-188)을 이용하여 공기 중 상온에서 총 조사량 1 Mrad와 3 Mrad로 조사하였다. 반응기에 친수성 모노머인 HEMA, AAc, MAAC를 각각 넣었다. 반응 중에 생성되는 호모폴리머를 억제하기 위하여 5.0×10⁻³ M의 금속염 (FeSO₄·7H₂O)을 첨가하였다[15]. 질소가스로 10분간 bubbling하여 산소를 제거한 후 반응기에 조사된 PP막을 주입하고 다시 질소 가스로 10분간 bubbling한 후 밀봉하여 50 °C에서 그래프트 반응을 하였다. 그래프트 반응이 종결되면 잔류 모노머와 생성된 호모폴리머를 제거하기 위하여 그래프트 막을 40~50 °C의 초순수에 반복세척하고, 감압 건조하여 무게를 측정하였다. 무게 증가로부터 아래와 같이 그래프트율을 계산하였다.

$$\text{Degree of Graft}(\%) = \frac{W_g - W_i}{W_i} \times 100$$

여기서 W_g 와 W_i 는 각각 그래프트된 PP막의 무게와 본래 PP막의 무게를 나타낸다.

2.3. 표면분석

그래프트된 PP막의 모노머 도입여부를 확인하기 위하여 Fourier

transform infrared spectroscopy for chemical attenuated total reflectance mode (FTIR-ATR, Nicolet Model 205 FTIR-ATR spectrometer)를 이용하였다. 또한 SEM을 이용하여 그래프트 진행에 따른 표면의 변화를 관찰하였다.

2.4. 인장강도와 연신율

길이 40 mm와 폭 10 mm로 절단하여 준비한 그래프트된 PP막의 인장강도와 연신율은 LLOYD사의 LR-30K 인장강도 측정기를 이용하여 측정하였다. 이때 연신 속도는 12.5 mm/min으로 하였다. 인장강도, T_b 와 연신율, E_b 는 다음과 같이 계산하였다.

$$T_b = \frac{\text{Load of break (N)}}{\text{Cross sectional area of the sample (mm}^2\text{)}}$$

$$E_b(\%) = \frac{L - L_0}{L_0} \times 100$$

여기서 L은 연신 후 파괴되는 순간의 시료의 길이이고, L_0 는 두 집게 사이의 거리를 나타낸다.

2.5. 물 투과속도 측정

실험장치는 Amicon사 제품의 stirred cell(용량: 50 mL)을 사용하였고, 막의 유효면적은 13.4 cm²이었다. 증류수를 stirred cell에 넣고, 공급 측은 질소가스에 의해 0.069 MPa의 압력으로 일정하게 유지하여 그래프트된 PP막에 대한 물 투과속도를 측정하였다.

3. 결과 및 토의

3.1. 반응용매의 영향

그래프트 반응에서 용매의 역할은 폴리머를 팽윤하여 생성된 라디칼에 모노머의 접근을 용이하게 한다. 또한 모노머의 희석체로서 전제속도를 조절하는 역할을 한다. PP막에 1 M의 HEMA, AAc 및 MAAC를 각각 물/메탄올 혼합용매의 조성변화에 따라 그래프트 반응을 하였다. 이때 HEMA를 그래프트 중합한 PP막은 1 Mrad, AAc 및 MAAC를 그래프트 중합한 PP막은 3 Mrad로 된 것이다. 물과 메탄올을 용매로 사용하여 이들의 조성 변화에 따른 그래프트율을 Figure 1에 나타내었다.

Figure 1에서 보는 바와 같이 물/메탄올 조성이 변함에 따라 각각의 모노머의 그래프트율은 매우 다른 특성을 보였다. HEMA의 경우 순수 메탄올 용매에서 그래프트율은 85%이었으며, 75 vol %의 메탄올 조성에서는 120%로 높은 그래프트율을 얻었다. 물을 계속 첨가하면 그래프트율은 감소하는 경향을 나타내어 순수한 물을 용매로 사용한 경우 10% 미만의 매우 낮은 그래프트율을 얻었다. AAc는 메탄올 100%에서 10%의 낮은 그래프트율을 나타내었으며, 물의 함량 증가에 따라 그래프트율이 증가하여 순수 물에서 58%의 그래프트율로 나타났다. MAAC는 메탄올 용매에서 20%의 그래프트율로 낮은 값을 보였으며 물을 첨가하여 50 vol %의 메탄올 조성에서 62%로 가장 높았다. 물의 함량이 50 vol % 이상 증가하면 그래프트율은 감소하는 경향을 보였다.

HEMA의 경우 순수한 메탄올에서 AAc, MAAC보다 상대적으로 높은 그래프트율을 나타내는 이유는 HEMA가 메탄올에서 용해성이 좋기 때문에 기재 폴리머의 라디칼에 접근을 용이하게 하기 때문이다. 하지만 물/메탄올 조성이 25/75 vol %에서 그래프트율이 증가하는 이유는 순수한 메탄올에서는 라디칼 전이현상으로 인하여 그래프트율이 감소하는 역할을 하기 때문에 물의 첨가에 의해 라디칼의 전이현상을 억제시키기 때문이다. 반면에 기재 PP막의 팽윤성은 물에서 보다 메탄올에서 좋지만 AAc는 물에서 용해성이 좋기 때문에 AAc와 그래프트된 층에서 성장하는 라디칼과의 반응

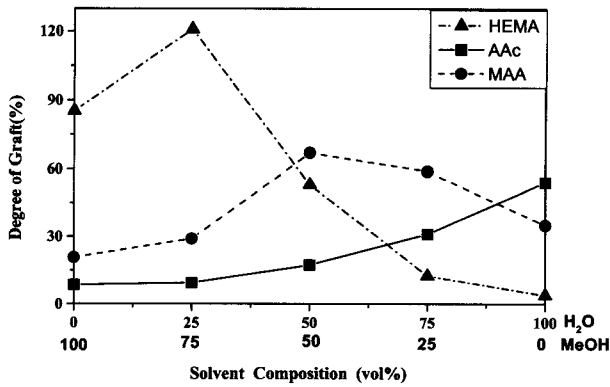


Figure 1. Effect of the solvent composition in water/methanol mixture on the grafting of HEMA, AAc and MAAc onto PP membranes at 50 °C for 240 min. Irradiation dose on PP is 1 Mrad(at HEMA) or 3 Mrad(at AAc, MAAc).

은 물을 용매로 사용하는 경우가 메탄올을 용매로 사용하는 경우보다 좋기 때문이다. 이와 같은 결과는 Metha[11]와 Choi[13]의 연구에서도 비슷한 결과를 나타내었다. Metha는 PP막에 대한 AAc의 그래프트 반응에서 순수한 메탄올보다 물/메탄올 조성이 50/50 vol %의 혼합용매에서 그래프트율이 증가한 것을 보였으며, Choi는 PP막에 AAc 및 AN의 혼합 모노머의 경우 물의 함량이 많아짐에 따라 그래프트율이 증가하는 결과를 보였다. MAAc가 AAc와 비교하여 메탄올 첨가에 의해 일부 그래프트율이 증가하는 이유는 MAAc내의 소수특성의 메틸기에 의한 입체효과 때문에 물에서 보다 메탄올 첨가에 의해 용해성 및 반응성이 증가하기 때문인 것으로 고려된다.

3.2. 모노머 농도 효과

총선량을 1 Mrad로 하여 전조사한 PP막에 HEMA, AAc 및 MAAc의 농도를 0.2~3.0 M로 변화시키면서 반응온도 50 °C에서 240분 동안 그래프트 반응하였다. 이때 사용된 용매의 조건은 Figure 1의 결과로부터 얻은 HEMA는 25/75 vol % 물/메탄올 조성, AAc는 순수 물, 그리고 MAAc는 50/50 vol %의 물/메탄올 조성을 이용하였다.

Figure 2에서 보는 바와 같이 AAc 및 MAAc는 실험조건 내에서 모노머의 농도가 증가함에 따라 그래프트율은 증가하였다. AAc는 3 M 농도에서 82%의 그래프트율을 얻었고, MAAc는 114%까지 증가하였다. 모든 그래프트 반응은 표면에서 개시되어 점차 내부로 진행되며, 모노머 농도가 높아짐에 따라 PP막에 형성된 라디칼과 반응하는 개시속도가 증가한다. 또한 모노머의 농도가 높으면 저 농도에 비하여 PP막의 팽윤성이 커서 모노머의 확산이 용이해지기 때문에 그래프트율은 상승한다. 한편 HEMA의 경우 2 M 농도에서 300%의 높은 그래프트율로 최고점을 나타냈으며 2.5 M 이상에서는 오히려 감소하였다. 이러한 현상은 바로 Trommsdorff 효과에[15,17] 의해서 유발되는 것으로 해석되며, 용매를 사용하는 그래프트 반응에서 일반적으로 나타나는 현상이다.

3.3. FTIR - ATR spectra

HEMA, AAc 및 MAAc에 의해 그래프트된 PP 다공성막의 모노머 도입여부를 FTIR-ATR spectra를 이용하여 확인하여 그 결과를 Figure 3에 나타내었다.

본래의 PP막과 상기 3가지 모노머로 그래프트된 PP막이 비교되었다. 본래의 PP막에서는 1450 cm⁻¹과 1375 cm⁻¹에서 -CH- 및

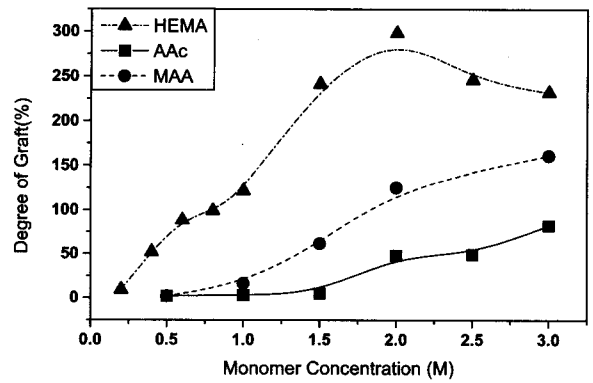


Figure 2. Effect of the monomer concentration on the grafting of HEMA, AAc and MAAc onto 1Mrad irradiated PP membranes at 50 °C for 240 min. Using solvents are H₂O/MeOH (25/75 vol %) on HEMA, pure water on AAc and H₂O/MeOH (50/50 vol %) on MAAc.

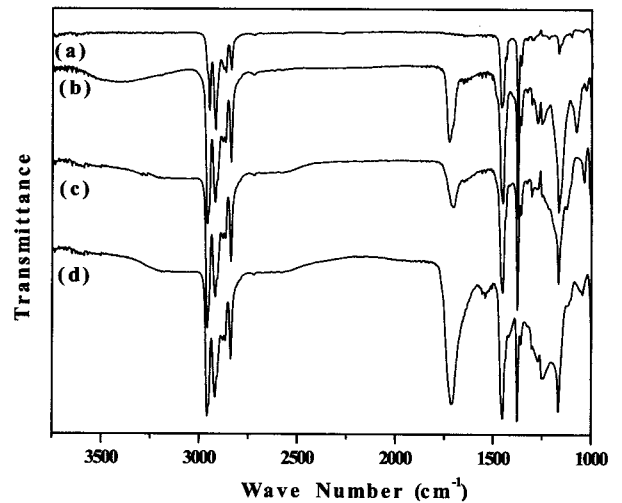


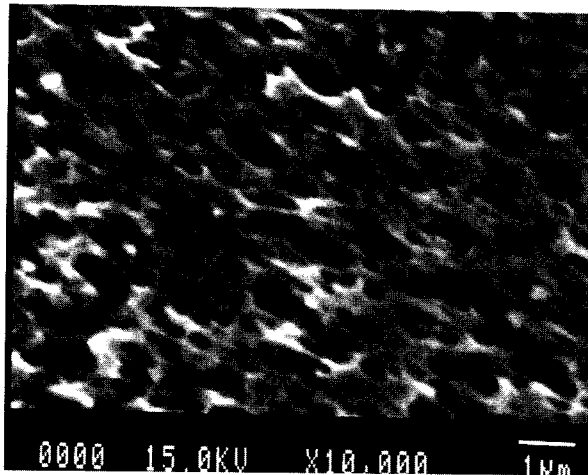
Figure 3. FTIR-ATR spectra of the PP membranes; (a) original PP, (b) HEMA-g-PP, (c) MAAc-g-PP and (d) AAc-g-PP.

-CH₃ 피크가 관찰되었다. 친수성 모노머의 그래프트에 의해 1730 cm⁻¹에서 상기 3가지 친수성 모노머가 가지고 있는 C=O의 특성 피크가 나타났으며, AAc가 그래프트된 PP막 (AAc-g-PP) 및 MAAc가 그래프트된 PP막 (MAAc-g-PP)에서는 2500~3300 cm⁻¹에서 카르복실기의 -OH 피크가 넓고 약하게 관찰할 수 있었고, HEMA-g-PP막에서는 3450 cm⁻¹ 피크 근처에서 HEMA의 작용기인 -OH 피크가 관찰되어 모노머의 도입을 확인하였다.

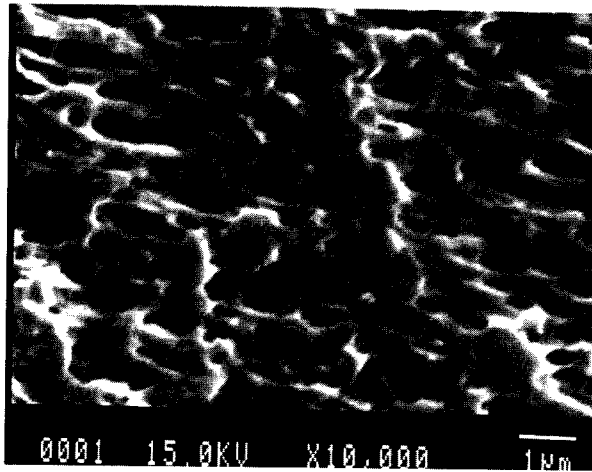
3.4. SEM

HEMA의 그래프트 반응 후에 그래프트율의 변화에 따른 막 표면의 변화는 SEM을 이용하여 관찰하였고, 이것의 SEM 사진을 Figure 4에 나타내었다.

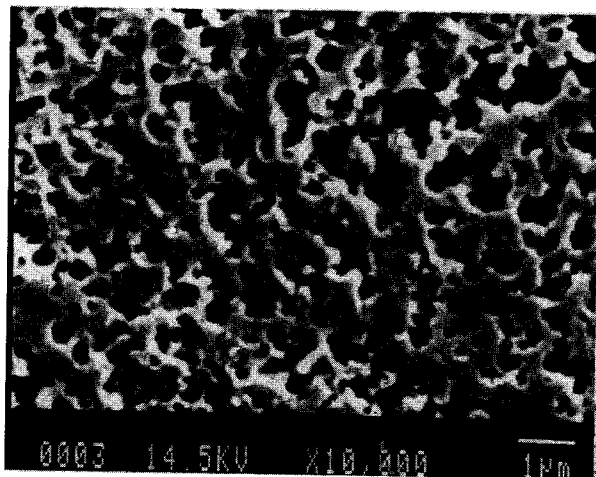
Figure 4의 (a)는 기체 PP의 표면이고, (b)는 HEMA 모노머가 10% 그래프트된 PP막이며, (c)는 HEMA 52% 그래프트된 PP막이다. (b)에서 PP막에 모노머가 도입된 것이 관찰되며, (c)에서는 그래프트반응이 더욱 진행되어 기공이 균일하게 줄어드는 것이 관찰되었다.



(a)



(b)



(c)

Figure 4. SEM micrographs of the PP membranes; (a) original PP, (b) 10% grafted HEMA-g-PP, (c) 52% grafted HEMA-g-PP.

Table 1. Tensile Strength and Elongation of Original PP, HEMA-g-PP, AAc-g-PP and MAAC-g-PP Membranes

Membranes	Degree of graft (%)	Tensile strength (N/mm ²)	Elongation (%)
OPP	0	4.453	165.4
	19	3.722	29.48
HEMA-g-PP	65	5.339	10.51
	120	5.784	6.50
AAc-g-PP	20	4.016	58.56
	62	5.681	38.58
	99	5.823	27.3
MAAc-g-PP	20	3.825	6.47
	63	4.535	2.83
	103	5.221	1.76

3.5. 인장강도와 연신율

그래프트 PP막은 실제 적용에 있어 좋은 기계적 특성이 요구된다. 그래프트율의 변화에 따라 건조된 그래프트 PP막의 인장강도와 연신율을 Table 1에 나타내었다.

그래프트전의 PP막의 인장강도는 4.453 N/mm²이고, 연신율은 165.4%이었다. 인장강도는 HEMA-g-PP막, AAc-g-PP막 및 MAAC-g-PP막 모두 약 20%의 그래프트율에서는 그래프트 전의 PP막에 비하여 감소하였다. 그러나 그래프트율이 20%를 초과하면 인장강도는 증가하였다. 그래프트율이 낮을 경우 인장강도의 감소현상은 PP막이 방사선 조사에 의해서 분해(degradation)되기 때문이며, 그래프트율의 증가에 따른 인장강도의 증가현상은 PP막의 내부로 그래프트가 진행되고, 그래프트된 모노머의 사슬이 내부에서 분자간 결합으로 가교되기 때문이다. 위와 같은 현상으로 연신율은 그래프트율의 증가에 따라 급격히 감소하였다. AAc-g-PP막에 비하여 MAAC-g-PP막의 연신율이 작은 것은 MAAC의 methyl 기에 의해 연신율이 큰 항장효과를 가지는 것으로 고려된다. 이는 Poly(tetrafluoroethylene-perfluoropropylvinyl ether)(PFA)에 AAc 및 MAAC의 그래프트 중합체에 대한 Taher[16] 등의 연구와 유사한 결과를 보였다.

막의 산업현장 적용은 대부분 수용액에서 이루어진다. 이를 고려하면 그래프트된 막의 친수성 작용기는 물에서 팽윤되어 그래프트된 사슬의 유동성을 증가시켜 연신율은 보다 더 증가할 것으로 기대된다.

3.6. 물 투과속도

PP막은 낮은 표면에너지 값을 가지고 있기 때문에 극성이 높은 물과 젖음성이 없어 0.069 MPa의 압력에서도 물이 투과하지 않는다. 대부분의 경우 친수성 모노머를 그래프트 중합한 막의 물 투과속도는 증가하지만 그래프트된 모노머의 종류와 용액의 조건(pH, 이온강도 등)에 따라 투과속도는 크게 변하는 것으로 알려져 있다[3,4]. Table 2는 상기 3가지 모노머의 종류별 그래프트율의 증가에 따라 물 투과속도와 상관관계를 나타내었다.

HEMA-g-PP막의 경우 그래프트율이 증가됨에 따라 물 투과속도는 크게 증가하여 100% 그래프트율에서 최대 투과속도(1,547 L/m²hr)를 보였다. 그래프트율이 100%이상 증가하면 투과속도는 감소하는 경향을 보였다. 반면에 AAc-g-PP막 및 MAAC-g-PP막의 물 투과속도는 그래프트율이 10-20%에서 최대속도로 각각 53 L/m²hr 및 33.1 L/m²hr를 보였고, 더 이상 그래프트율이 증가하면 물 투과속도가 감소하였다.

Table 2. Water Permeation Flux of Original PP, HEMA-g-PP, AAc-g-PP and MAAc-g-PP Membranes

HEMA-g-PP		AAc-g-PP		MAAc-g-PP	
Degree of graft (%)	Water flux (L/m ² hr)	Degree of graft (%)	Water flux (L/m ² hr)	Degree of graft (%)	Water flux (L/m ² hr)
0	0	0	0	0	0
10	0	6	0	6	0
22	2.3	10	53	17	33.1
52	769	26	8.0	48	20.6
88	1444	39	5.1	63	14.5
99	1547	68	1.2	79	9.7
142	987	99	0	109	2.5

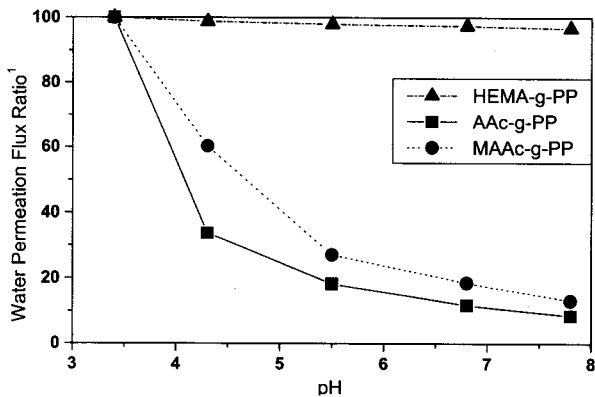


Figure 5. Effect of pH on the water permeation flux for PP membranes grafted with 52% HEMA, 26% AAc and 79% MAAc at 0.069 MPa. Water permeation flux ratio is each permeation flux/permeation flux at pH 3.4.

상기조건으로 그래프트된 모든 PP막의 투과속도는 그래프트 되지 않은 본래의 PP막보다 매우 높은 투과속도를 나타내었다. 이와 같은 현상은 각각의 그래프트된 모노머에 대한 용매와의 작용과 그래프트율의 증가로 인한 기공 구조의 변화에 의한 것으로 설명된다. 투과속도의 감소현상은 기공크기가 줄어들고 그래프트된 폴리머에 의해서 기공의 부분적인 파복(coverage) 현상을 야기하기 때문인 것으로 생각된다.

HEMA-g-PP막은 AAc-g-PP막 및 MAAc-g-PP막에 비하여 매우 높은 투과속도를 나타내었고 그래프트율의 증가에 따라 투과속도는 AAc-g-PP막 및 MAAc-g-PP막과 비교해 매우 다른 특성을 보였다. 이와 같은 현상은 HEMA-g-PP막이 AAc-g-PP막 및 MAAc-g-PP막보다 팽윤 정도가 적어 막의 겉보기 기공크기의 감소율이 적으며, AAc 및 MAAc의 관능기인 -COOH의 이온화 현상에 의해서 기공이 변화되기 때문인 것으로 생각된다. Iwata[4] 및 Ulbricht[8]의 연구에서도 유사한 결과를 나타내었다. Iwata는 acrylamide(AAm)로 그래프트된 막의 투과속도가 AAc 그래프트 막보다 훨씬 더 높은 투과 성능을 얻었으며, Ulbricht는 HEMA가 AAc에 비하여 투과 성능이 더 우수함을 보고하였다.

HEMA는 높은 용해도를 갖는 비이온성 폴리머이며 용해도는 pH 변화에 거의 무관하다. 반면에 AAc 및 MAAc는 높은 용해도를 갖는 이온성 폴리머이며 관능기인 카르복실기는 중성 및 알칼리 용액에서 carboxylate 이온으로 해리된다. 비이온성 및 이온성 폴리머에 의해서 그래프트된 막의 투과성능은 pH 및 이온강도에 대하여 매우 다른 특성을 나타낸다.

Figure 5에 pH 변화에 따른 그래프트된 막의 물 투과 특성을

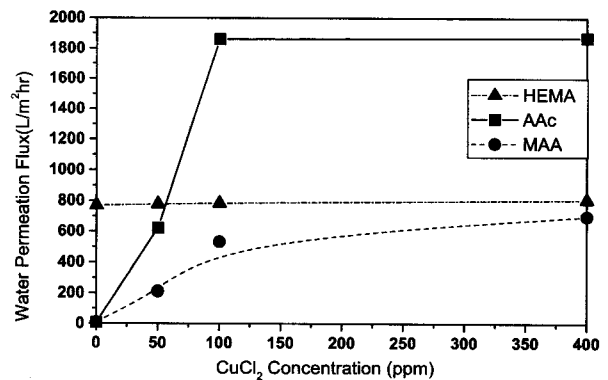


Figure 6. Effect of Cu²⁺ ions on the water permeation flux for PP membranes grafted with 52% HEMA, 26% AAc and 79% MAAc at 0.069 MPa.

나타내었다.

pH 3.5에서 그래프트된 막의 물 투과속도는 HEMA-g-PP막은 796 L/m²hr, AAc-g-PP막은 44 L/m²hr, 그리고 MAAc-g-PP막은 36 L/m²hr 이었다. 실험조건에서 HEMA-g-PP막의 물 투과 거동은 pH 변화에 따라 거의 영향이 없었다. 그러나 AAc-g-PP막과 MAAc-g-PP막의 투과속도는 pH 3.5에서 pH 7.5로 증가할 경우 급격히 감소하였다. AAc-g-PP막의 경우 pH 7.5에서 투과속도는 pH 3.5에서보다 약 90%의 감소율을 나타내었다. 이와 같은 현상은 AAc 및 MAAc의 카르복실기는 중성 및 알칼리 영역에서 해리되어 용매와의 작용에 의하여 그래프트된 폴리머(PAAc 및 PMAAc)의 사슬이 팽창함으로써 막의 겉보기 기공을 감소시키기 때문이다. Y. M. Lee[5,6]는 AAc와 MAAc에 대한 투과 속도의 비교연구에서 AAc-g-PP막의 투과 속도는 pH 4.5에서 크게 변화하였지만, MAAc-g-PP막내 methyl기의 소수특성에 의해서 중성에 가까운 pH 영역에서 급격히 변화함을 보고하였다. 또한 Bednar[18] 등은 그래프트된 사슬은 pH 변화에 따라 수축 및 팽창하게 되며, 이의 정도는 AAc 보다는 MAAc에서 더 크게 작용함을 보고하였다. 그러나 본 연구에서는 실험에 사용된 AAc와 MAAc의 그래프트율이 크게 다르기 때문에 이의 특성을 비교하지 못하였다.

그래프트된 AAc 및 MAAc의 카르복실기는 전이금속과의 작용에 의해서 분자간에 브리지(bridge)를 형성함으로써 그래프트사슬의 배열이 변하는 것으로 알려져 있다[7,19]. Figure 6에 CuCl₂ 농도에 따라 그래프트된 막의 투과속도에 대한 영향을 나타내었다.

Cu²⁺의 농도증가에 따라 HEMA-g-PP막의 투과속도는 거의 일정하게 유지되었다. 그러나 AAc-g-PP막 및 MAAc-g-PP막의 경우는 미량의 Cu²⁺이온의 첨가에 의해서 투과속도는 크게 증가하여

초기 속도 보다 수십 배~수백 배의 투과증대 효과를 보였다. 이는 AAC-g-PP막 및 MAAc-g-PP막의 카복실기와 Cu^{2+} 의 결합에 의해 그래프트된 PAAc 및 PMAAc의 사슬이 수축하여 막의 기공을 크게 하기 때문이다. AAC-g-PP막(26% 그래프트율)과 MAAc-g-PP막(79% 그래프트율)은 서로 다른 그래프트율을 갖기 때문에 직접적인 비교는 어려웠다. AAC-g-PP막이 MAAc-g-PP막에 비하여 상대적으로 더 높은 투과속도를 나타내는 것은 AAC-g-PP막의 그래프트율이 MAAc-g-PP막보다 낮기 때문에 AAC 막의 기공 감소율이 MAAc보다 더 작기 때문으로 생각된다. AAC-g-PP막의 투과 속도는 Cu^{2+} 이온의 농도 증가에 따라 급격히 증가하여 Cu^{2+} 이온의 농도가 100 ppm 이상에서 거의 일정하였고, MAAc-g-PP막의 투과속도는 Cu^{2+} 이온의 농도가 증가함에 따라 증가하여 Cu^{2+} 이온의 농도가 400 ppm까지 계속 증가하는 경향을 보였다. 이와 같은 결과는 AAC-g-PP막의 그래프트율은 MAAc-g-PP막보다 상대적으로 낮기 때문으로 기공내의 -COOH의 밀도가 낮아 저 농도의 Cu^{2+} 이온에서 흡착평형에 도달하기 때문인 것으로 생각된다.

이상의 결과로부터 AAC-g-PP막 및 MAAc-g-PP막에서의 물 투과속도는 pH 변화에 의한 영향보다 Cu^{2+} 이온에 더욱 의존함을 알았다. 이는 Cu^{2+} 이온과 결합하는 -COOH에 의해서 사슬의 축소로 인한 기공크기의 감소현상이 pH에 의한 효과보다 훨씬 크기 때문이다.

4. 결 론

소수성의 PP 다공성 분리막의 친수화를 위해 방사선 조사에 의해 세 가지 모노머 HEMA, AAC 및 MAAc에 대한 그래프트 반응에서 물/메탄올 혼합용매에 대한 효과를 조사하였으며 이에 대한 각 모노머의 농도에 따른 영향을 고찰하였다. 연구결과 가장 높은 그래프트율을 갖는 물/메탄올 조성은 세 가지 모노머에 대하여 매우 다른 특성을 보였다. AAC는 순수한 물에서, MAAc는 물/메탄올 조성이 50/50 vol %에서, 그리고 HEMA는 25/75 vol %에서 가장 좋은 그래프트 효과를 보였다. 또한 이러한 용매 조건에서 모노머의 농도 증가에 따른 그래프트율은 실험조건에서 HEMA는 300%, AAC는 82% 및 MAAc는 114%까지 증가하였다.

그래프트된 막의 물 투과속도를 측정된 결과 친수화에 적당한 모노머로 HEMA임을 알았으며, 99%의 그래프트율에서 가장 좋은 물 투과속도를 보였다. 또한 HEMA는 pH나 Cu^{2+} 이온 영향이 거의 없었으나 AAC-g-PP막 및 MAAc-g-PP막은 이온성 관능기의 작용에 의해서 pH나 Cu^{2+} 이온에 의해 물 투과속도가 크게 좌우되었다.

참 고 문 헌

1. D. H. Garg, W. Lenk, S. Berwald, K. Lunkwitz, F. Simon, and K. J. Eichhorn, *J. Appl. Polym. Sci.*, **60**, 2087 (1996).
2. P. Gatenholm, T. Ashida, and A. S. Hoffman, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, **35**, 1461 (1997).
3. F. M. Winnik, A. Morneau, A. M. Mika, R. F. Childs, A. Roig, E. Molins, and R. F. Ziolo, *J. Chem.*, **76**, 10 (1998).
4. H. Iwata and T. Matsuda, *J. Memb. Sci.*, **38**, 185 (1988).
5. Y. M. Lee, S. Y. Ihm, J. K. Shim, J. H. Kim, C. S. Cho, and Y. K. Sung, *Polymer*, **36**, 81 (1995).
6. Y. M. Lee and J. K. Shim, *Polymer*, **38**, 1227 (1997).
7. Y. Osada, K. Honda, and M. Ohta, *J. Memb. Sci.*, **27**, 327 (1986).
8. M. ULbricht and G. Belfort, *J. Memb. Sci.*, **111**, 193 (1996).
9. H. Yamagishi, J. V. Crivello, and G. Belfort, *J. Memb. Sci.*, **105**, 237 (1995).
10. N. H. Taher, A. M. Dessouki, and F. H. Khalil, *Radiat. Phys. Chem.*, **36**, 785 (1990).
11. I. K. Mehta, S. Kumar, G. S. Chauhan, and B. N. Misra, *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, 1171 (1990).
12. N. H. Taher, E. Hegazy, A. M. Dessouki, and M. El-Arnaouty *Radiat. Phys. Chem.*, **33**, 129 (1989).
13. S. H. Choi and Y. C. Nho, *Polymer Journal(Korea)*, **6**, 287 (1998).
14. D. K. Singh and A. R. Ray, *J. Appl. Polym. Sci.*, **53**, 1115 (1994).
15. J. S. park, Oh H. Kwon, and Y. C. Nho, *Polymer(Korea)*, **21**, 718 (1997).
16. N. H. Taher, A. M. Dessouki, F. H. Khalil, and M. B. El-Arnaouty, *Polymer international*, **41**, 383 (1996).
17. E. Trommsdorff, H. Kohle, and P. Lagally, *Markrol. chem.*, **1**, 169 (1948).
18. B. Bednar, H. Morawetz, and J. A. Shafer, *Macromolecules*, **18**, 1940 (1985).
19. K. Kontturi, S. Mafe, J. A. Manzanares, B. L. Svarfvar, and P. Viinikka, *Macromolecules*, **29**, 5740 (1996).