

## 자극감응성 유도용질로서 정삼투막에 부착된 온도감응성 고분자

이청천 · 이종휘<sup>†</sup>

중앙대학교 공과대학 화학신소재공학부

(2014년 2월 13일 접수, 2014년 4월 7일 수정, 2014년 4월 15일 채택)

### Temperature-Sensitive Polymers Adhered on FO Membrane as Drawing Agents

Chong-Cheon Lee and Jonghwi Lee<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering and Materials Science, Chung-Ang University,  
221 Heukseok-dong, Dongjak-gu, Seoul 156-756, Korea

(Received February 13, 2014; Revised April 7, 2014; Accepted April 15, 2014)

**초록:** 물을 정수하기 위해서는 그에 상응하는 막대한 양의 에너지가 소모되고, 이 때 소모되는 에너지는 환경오염을 야기할 수 있다. 이러한 문제 때문에 정수 공정 중에 상대적으로 낮은 에너지를 요구하는 정삼투 방법이 많은 관심을 받아왔다. 그러나 정삼투 방법은 오염수로부터 물을 끌어오기 위해서 높은 삼투압을 발생시킬 수 있는 유도용질이 필요하다는 점 때문에 어려움이 있었고 본 연구에서는 poly(*N*-isopropylacrylamide)(PNIPAM)이라는 온도 감응성 고분자 하이드로젤을 기본으로 하는 양쪽성 이온 물질과의 공중합체와 interpenetrating polymer network(IPN) 구조를 가지는 하이드로젤을 제작하고 이를 정삼투막에 부착시켜 성공적으로 유도용질 역할을 수행함을 확인하였다. 공중합체의 경우 팽윤비가 급격히 증가한 것을 확인할 수 있었으나, 그 만큼의 온도감응성이 떨어지는 모습을 보였고 IPN 구조의 경우는 온도감응성과 팽윤비 값이 PNIPAM 젤에 약간 못 미쳤다. 여기에 팽윤비 값과 삼투압의 관계를 확인하였다.

**Abstract:** Water purification requires a large amount of energy that can cause pollution problems. For this reason, forward osmosis (FO) has attracted intense interest that required a relatively low amount of energy for water purification. The forward osmosis has a serious problem that it needs drawing agents creating osmotic pressure to extract water from contaminated water. In this study, a copolymer of zwitterionic moiety and an interpenetrating polymer network (IPN) hydrogel based on thermo-responsive polymer hydrogel, poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNIPAM) were prepared and attached on FO membranes, which successfully played the role of drawing agents. In the copolymer hydrogel, its swelling ratio was improved, but thermo-sensitivity was decreased. The swelling ratio and thermo-sensitivity of IPN hydrogel was lowered. We could confirm that swelling ratio is related to osmotic pressure.

**Keywords:** forward osmosis, osmosis membrane, PNIPAM hydrogel, IPN hydrogel.

## 서 론

전 세계적으로 깨끗한 물을 얻기 위한 연구는 끊임없이 진행되고 있고 더 환경친화적이고 효율적인 시스템은 계속해서 요구되어왔다. 전통적인 정수 공정으로는 증류(distillation), 역삼투(reverse osmosis), 전기투석(electrodialysis) 방법 등이 있는데 이 중에서 현재 가장 많은 연구가 진행되고 있는 것은 증류 방법과 역삼투 방법이다.<sup>1-3</sup> 먼저 증류란, 바닷물을 증발시키고 얻은 수증기를 응축(condensation)하여 깨끗한 물을 얻는 방식이며, 그 중 물을 고온으로 올려서 여러 차례 증류를 통해 물을 얻는 방식은 다중효용증류(multi-effect distillation)라고 한다. 이는 먼저 바닷물을 95 °C까지 올려 증발을 시킨

후 온도를 조금씩 낮춰가면서 여러 차례 증발을 통해 물을 정수하는데 80-95 °C 정도로 고온을 유지해야 하는 단점이 있다. 두 번째로 역삼투 방법은 막을 이용하여 이온은 차단하면서 물만을 통과시킨다. 이 방법은 이온을 차단시키는 특성 때문에 해수의 담수나 공장폐수의 처리에 많이 쓰이고 있다. 이 막의 구동원리는 정수가 되지 않은 물에 압력을 가해 밀어줌으로써 물만 투과되어 정수되는 원리를 가지고 있다. 이 때 막 반대편으로 물을 밀어줄 상당한 압력이 필요한데 이 역시 상당한 에너지가 지속적으로 투입이 되어야 하는 단점을 지니고 있다. 또한 역삼투 막은 정수되지 않은 물의 찌꺼기들이 막에 달라붙는 파울링(fouling) 현상으로 투과효율을 감소시키기 때문에 주기적으로 이를 갈아주어야 한다. 정수막에서 이 파울링 문제는 상당히 중요한 문제로 자리잡고 있으며,<sup>4,5</sup> 현재 막 표면의 패터화를 통해 막 표면의 유체흐름을 유도하는 방법<sup>6</sup> 등 여러 방안들이 연구되고 있다.

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: leex303@gmail.com

정수공정 중에서도 미래의 정수방식으로 가장 각광받고 있는 것이 바로 정삼투 방식이다. 정삼투 방식의 원리는 삼투압에 근거를 두고 있는데<sup>7</sup> 삼투압은 크게 두 가지의 힘이 작용한다. 첫째는 엔트로피, 즉 정삼투막을 두고서 농도의 차이로 인해 물이 이동하게 되는 힘과 두번째는 엔탈피로 물을 빨아들이는 힘이다. 정삼투막을 통해 순수한 물을 얻기 위해서는 유도용질을 쓰게 되는데 이 때 유도용질로 물을 끌어오게 되면 물과 이 유도용질을 또 분리해줘야 하는 후처리 과정이 필요로 하게 된다.

우리의 실험에서는 이 엔탈피의 힘을 이용하기 위해 정삼투막의 일종인 투석막에 하이드로젤을 붙인 형태를 구현하였다. 여기에 사용된 물질은 *N*-isopropylacrylamide(NIPAM)라는 단량체를 중합하여 만든 온도감응성 하이드로젤 고분자이며 하한임계용액온도(lower critical solution temperature, LCST)가 존재하여 LCST(약 32°C)를 기준으로 급격한 부피 변화를 갖는다. 온도가 LCST 이상에서는 하이드로젤 내부의 사슬들이 소수성을 띠게 되면서 상분리가 일어나는데 하이드로젤은 물을 배제하고 수축하게 된다. 반대로 온도가 이보다 낮을 경우에는 하이드로젤 내부의 사슬들이 친수성을 띠게 되면서 사슬 사이사이에 많은 물분자를 가져오게 되어 하이드로젤은 팽윤을 하게 된다.<sup>8</sup>

PNIPAM 하이드로젤 입자들을 유도용질로 이용하여 정삼투막을 통해 물을 얻어낸 연구가 보고된 바가 있다. 온도감응성을 가지는 PNIPAM 하이드로젤 입자들을 유도용질로 이용했다는 점은 새로웠으나 사용된 젤의 크기는 50~150 μm 정도의 매우 작은 입자들을 사용했다. 물론 크기가 작은 입자의 경우 온도 변화에 따르는 응답시간이 빨라서 효율을 높일 수 있다는 장점이 있으나 이를 상업적으로 사용하기에는 젤 입자들을 다루기가 쉽지가 않고, 그 입자들을 단순히 온도변화만을 가한 것이 아니라 압력까지 가해가며 물을 짜내는 공정이 필요하기 때문에 과도한 에너지가 소모되는 단점을 가지고 있었다.<sup>9</sup>

본 연구에서는 작은 입자들을 사용하는 것이 아닌 필름형태의 온도 감응성을 지닌 poly(*N*-isopropylacrylamide),<sup>10</sup> 즉 PNIPAM 하이드로젤을 직접 정삼투막에 붙이는 방법을 이용하여 막에 부착된 상태에서 젤에 온도변화만을 가해주어 이 젤이 정삼투막에서 펌프역할을 하도록 설계하였다. 젤 자체가 갖는 팽윤비(swelling ratio)와 저온과 고온에서의 온도변화를 통해 물을 내뱉는 양이 얼마나 되는지에 관한 water recovery를 측정해 보았다. 그리고 PNIPAM을 기본으로 다양한 젤의 형태가 존재할 수 있는데 PNIPAM의 온도특이성을 가지면서 동시에 높은 팽윤비를 가질 수 있도록 하고자 양쪽성 이온을 가지는 [3-(methacryloylamino)propyl]dimethyl(3-sulfopropyl)ammonium hydroxide inner salt(SPP)라는 물질을 NIPAM과 같이 사용한 공중합체 하이드로젤과<sup>11</sup> interpenetrating polymer network(IPN)라고 불리는 상호침투고분자 즉,

PNIPAM 사슬과 SPP 사슬이 서로 독립적으로 얽혀 존재하는 구조를 가지는 하이드로젤을<sup>12</sup> 제조하였다. 또한 하이드로젤에 -OH기를 갖는 셀룰로오스를 첨가한 IPN 하이드로젤을 제조하여, 정삼투막에 부착시킨 후 건조된 상태에서 일정 시간 간격으로 팽윤비를 측정하였다. 이를 통해 젤 자체가 갖는 팽윤비가 막과 접촉된 상태에선 어떤 영향을 미치는지에 대해서도 연구하였다.

## 실 험

**시약.** *N*-isopropylacrylamide(NIPAM, >97%), *N,N'*-methylenebisacrylamide(MBA, 99%), [3-(methacryloylamino)propyl]dimethyl(3-sulfopropyl)ammonium hydroxide inner salt(SPP, 96%)는 Aldrich(미국)에서, 이가큐어(Irgacure® 2959)는 CIBA(미국)에서, 콤포차는 지역 산물을 이용하였고, yellow label tea는 Lipton(미국)에서 구매하였다. 수산화나트륨(NaOH, >98%), 아세톤(acetone, 95%), 황산(sulfuric acid, 98%)은 삼전화학(한국), 투석막(dialysis membrane, MWCO:1000)은 MFPI(미국)에서 구입하였다. 증류수는 2차 증류수를 사용하였으며 모든 물질은 정제 없이 사용하였다.

**Micro Fibrillated Cellulose(MFC) 정제.** 100 mL의 따뜻한 물에 티백을 담그고 설탕 10 g을 넣고 충분히 우려낸 후, 콤포차가 들어있는 1 L 비이커에 넣고 400 mL의 물을 채워 15 일간 25 °C 온도를 유지하면서 배양시켰다. 이를 통해 얻어낸 홍차버섯을 꺼내 잘게 조각을 내고 끓는 물로 3번 세척하였다. 그 뒤, 수산화나트륨 50 g을 물 500 mL에 넣고 녹인 후 잘라낸 홍차버섯을 넣고 25분간 끓여주는 과정을 3번 거렸다. 이 홍차버섯을 증류수로 씻어내서 중성의 pH를 갖게 한 뒤 얼린 후에 동결건조 과정을 거치고 건조된 홍차버섯을 30 °C의 황산(50%, v/v in water) 500 mL에 넣고 3일간 보관했다. 이후 원심분리기(Mega 17R+, 한일과학산업, 한국)를 이용해 12000 rpm에서 20분간 원심분리를 하였다. 상층액을 버리고 바닥부분에 쌓인 셀룰로오스를 모아서 투석막에 넣고 물속에서 pH가 중성이 되고 남은 황산이 제거될 때까지 투석과정을 거렸다. 후에 아세톤에 이 셀룰로오스를 넣고 다시 원심분리 하였다. 역시 상층액은 버리고 상온에서 하루간 건조하면 하얀색의 macro fibrillated cellulose(MFC)가 얻어진다.

**PNIPAM 하이드로젤 제조.** 단량체 NIPAM을 15%(w/w)의 농도가 되도록 상온에서 물에 녹이고 이어서 가교제인 MBA 1 mol%와 광개시제인 이가큐어 2 mol%를 넣어준 단량체의 몰수 대비만큼 같이 넣고 상온에서 녹여주었다. 충분히 녹은 이 용액을 몰드에 채워 넣고 UV램프(365 nm, EN-180/FE, Spectronics Corporation, 미국)에 30분간 쬐어주었다. 젤이 완성되면 500 mL 증류수에 담아 하루에 3번 물을 갈아주는 것을 3일간 반복하여 세척하였다. 여기서 제조된 최종 하이드로젤은 'PNIPAM'으로 명명한다.

**Copolymer 하이드로젤 제조.** NIPAM과 SPP의 몰비(molar ratio)를 75:25로 맞추는 뒤 두 단량체가 전체의 15%(w/w)이 되도록 물에 녹여주었다. 이후의 과정은 하이드로젤 제조 과정과 똑같다. 여기서 제조된 하이드로젤은 ‘Copolymer’로 명명한다.

**IPN 하이드로젤 제조.** IPN 하이드로젤을 만들기 위해 두 개의 용액을 제조하였다. NIPAM 17.5%(w/w)을 물에 녹인 후에 가교제 1 mol%, 광개시제 2 mol%를 녹인 용액과 SPP 15%(w/w)를 물에 녹인 후에 가교제 4 mol%와 광개시제 2 mol%를 녹인 용액을 제조하였다. NIPAM 17.5%(w/w) 용액을 먼저 하이드로젤 제조과정의 방법에 따라 젤을 제조하였다. 후에 만들어진 젤을 -20 °C에서 2시간 동안 완전히 얼린 후에 동결건조기(FDU-2200, 선일아이라)를 이용해 동결 건조를 하였다. 건조된 젤을 제작한 SPP 용액에 담그고 24시간 동안 팽윤시켰다. 팽윤된 젤을 꺼내 다시 UV 램프를 이용해서 3시간 동안 UV를 쬐어 가교를 진행하였다. 이렇게 완성된 젤은 하이드로젤 제조 과정과 동일한 세척과정을 거친다. 이후에 이 하이드로젤은 ‘IPN’으로 명명한다.

**셀룰로오스가 첨가된 IPN 하이드로젤 제조.** NIPAM 용액을 IPN 하이드로젤 제조 과정과 같이 만든 후에 전체 용액 대비 10%(w/w)만큼의 앞서 합성한 MFC를 첨가해주었다. 나머지 과정은 IPN 하이드로젤 제조 과정과 똑같이 제조되었다. 이후에 이 하이드로젤은 ‘IPN+cellulose’으로 명명한다.

**투석막에 부착된 하이드로젤 제작.** 기본적으로 하이드로젤 제조 과정과 유사하다. 단량체, 가교제, 그리고 개시제가 녹아있는 용액을 제조한 뒤에 막 위에 몰드를 세우고 몰드 내에 용액을 채웠고 그 후에 하이드로젤 제조과정에서의 가교과정을 그대로 따라가면 가교가 되면서 젤이 막과 붙게 됨을 확인하였다.

**팽윤비와 Water Recovery 측정.** 다양한 형태로 제조된 하이드로젤을 각 종류별로 3개의 샘플을 사용하였다. 먼저 위의 제조방법으로 얻은 하이드로젤은 5 °C로 유지되는 물에 젤을 넣고 24시간 동안 보관한 후에 꺼내서 무게를 측정하였다. 무게를 측정한 젤을 50 °C로 유지되는 물에 넣고 다시 24시간 동안 보관한 후 꺼내서 무게를 측정하였다. 두 번의 무게 측정과정을 거친 하이드로젤을 이번엔 냉동실(-20 °C)에 6시간 동안 보관하여 얼린 뒤에 건조기를 이용해 48시간 동안 진행하였고 건조된 젤의 무게를 측정하였다. 또한 막이 부착된 하이드로젤은 냉동실(-20 °C)에서 6시간 동안 보관하며 완전히 얼렸다. 그 후에 동결건조를 24시간 동안 진행하여 완전히 건조를 시켰고 막을 기준으로 젤이 붙은 반대 면에 물을 채운 상태에서 48시간 동안 시간 간격을 두고 무게를 측정하였다.

팽윤비는 아래의 식을 이용해 계산하였다.

$$\text{Swelling ratio}(\%) = \frac{W_s - W_d}{W_d} \times 100(\%) \quad (1)$$

여기서,  $W_s$ 는 팽윤된 상태에서의 무게이고  $W_d$ 는 건조된 젤의 무게를 나타낸다.

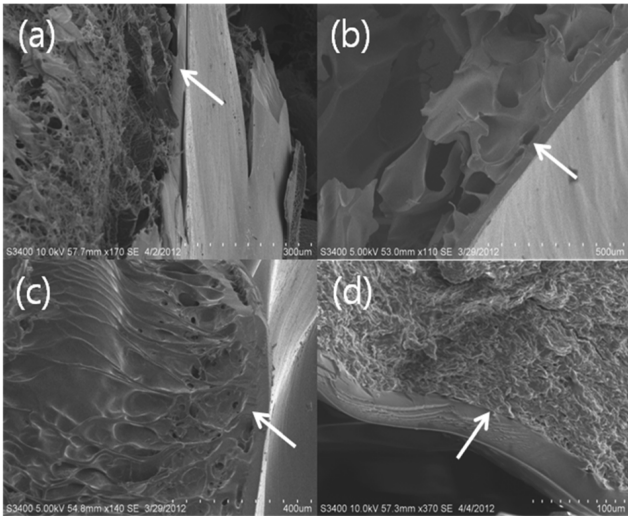
$$\text{Water recovery}(\%) = \frac{W_a - W_b}{W_a} \times 100(\%) \quad (2)$$

식 (2)는 water recovery를 계산하는 식으로,  $W_a$ 는 5 °C에서 보관한 후의 무게이고,  $W_b$ 는 50 °C에서 보관한 후의 무게를 나타내고 있으며, 이 recovery는 5 °C에서 팽윤되어 있는 젤의 무게를 기준으로 온도가 50 °C까지 올라갔을 때 몇 %의 물을 방출할 수 있는지를 나타내고 있다.

**투석막이 부착된 하이드로젤의 모폴로지, FTIR 및 UV 분석.** 투석막과 하이드로젤의 접착 상태는 scanning electron microscopy(SEM, S-3400N, Hitachi, 일본)로 확인하였다. 샘플은 액체질소를 이용해 완전히 얼린 후에 동결건조(FD-1000, 선일아이라, 한국)를 24시간 동안 진행하였다. 건조된 샘플은 carbon coater(E-1030, Hitachi, 일본)에 의해 백금-카본을 6.7 nm/min 속도로 120초간 코팅하였고 7~25 kV 조건 하에서 조사되었다. 하이드로젤의 구조를 확인하기 위해 FTIR(Nicolet 6700, Thermo Scientific, 미국)을 이용하여 물에 팽윤된 상태에서 attenuated total reflectance(ATR) 방식으로 측정되었다. 그리고 사용된 4종류의 하이드로젤 각각의 LCST에 해당하는 온도범위를 찾기 위해서 UV/vis 분광기(V-600 series, JASCO, 미국)를 이용하였다. 샘플은 각각 1×1 cm 셀에 하이드로젤을 넣고 450 nm UV 파장에서 온도를 2 °C씩 올려가면서 UV transmittance(투과도)를 조사하였다.

## 결과 및 토론

**온도감응성 하이드로젤 층.** 본 연구에서 삼투막과 하이드로젤의 접착성은 연구의 가장 중요한 부분이다. 투석막에 부착된 하이드로젤을 제작한 후에 젤을 건조하였다가 다시 팽윤시켰을 때에도 하이드로젤이 막에서 떨어지는 현상을 관찰하지 못하였다. 그리고 온도변화를 통해 PNIPAM 하이드로젤의 급격한 부피변화에 대해서도 접착면에서 떨어지는 현상은 나타나지 않았다. 본 실험에서 PNIPAM 하이드로젤의 두께는 2 mm, 지름이 1.6 cm의 크기로 제작되었다. 두께가 2 mm 이상으로 두꺼워질 경우에는 온도에 따른 부피변화에 의해 부분적으로 삼투막에서 떨어지는 현상이 관찰되었으며 이보다 넓은 면적의 하이드로젤을 제작할 경우, 표면과의 접착성은 더욱 약해질 수 있다고 사료된다. 본 실험에서 제작된 온도감응성 하이드로젤 층과 삼투막의 계면은 경우 UV 광가교를 통해 제작된 하이드로젤과 막의 계면은 SEM을 통해 그 접착된 정도가 단단함을 확인할 수 있었다. Figure 1에서 pore가 많은 부분과 pore 없는 구조의 두 가지 그림을 볼 수 있는데 여기서 pore가 많은 부분이 하이드로젤 부분이고 없는 부분이 막 부분이다. 여기서 볼 수 있듯이 4가지 종류

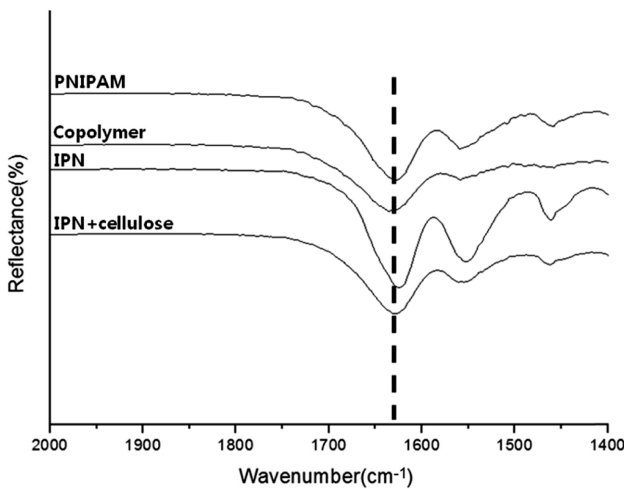


**Figure 1.** SEM images of the interfaces between hydrogel and membrane. The white arrows point the interfaces: (a) PNIPAM; (b) copolymer; (c) IPN; (d) IPN+cellulose.

의 하이드로젤이 모두 셀룰로로스 계통의 투석 막과 잘 붙어 있는 모습을 볼 수 있었다.

**FTIR 분석.** Figure 2는 각 하이드로젤을 FTIR을 이용하여 ATR 방식으로 측정된 결과를 나타낸 것이다. NIPAM, SPP 그리고 가교제인 MBA에서 관찰할 수 있는 secondary amide(R-CO-NH-R)에서 C=O 결합의 피크는 1680-1630 cm<sup>-1</sup>에서 나타난다고 알려져 있다. Figure 2에서 4종류의 하이드로젤은 1630 cm<sup>-1</sup> 부근에 모두 피크가 나타나는 것을 볼 수 있었다. 이를 통해 제조한 하이드로젤의 조성이 NIPAM, SPP, 그리고 MBA임을 간접적으로 확인하였다.

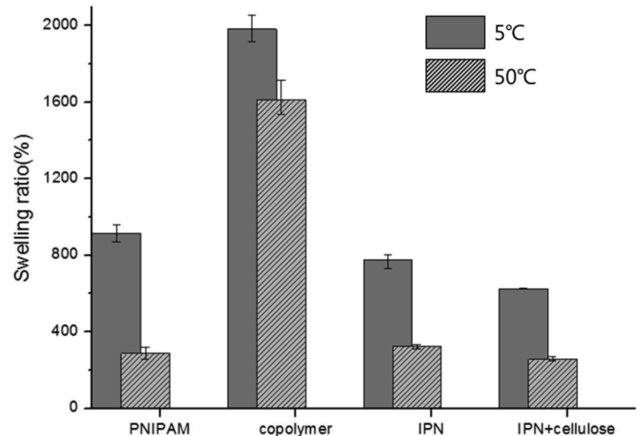
**팽윤비와 Water Recovery.** 팽윤비란 젤이 머금을 수 있는 물의 양을 자신의 건조된 무게를 기준으로 표현하는 방식



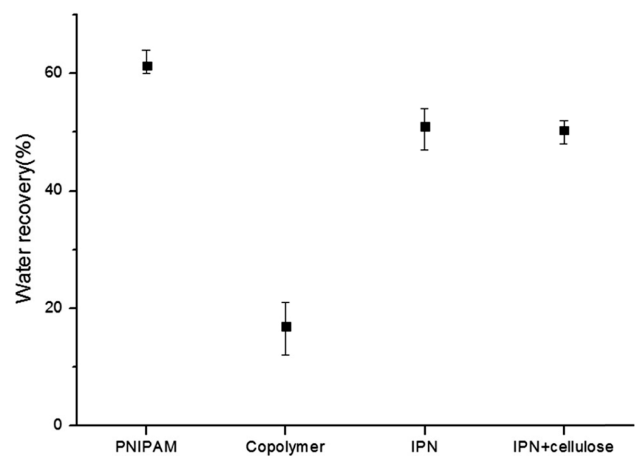
**Figure 2.** FTIR peaks of hydrogels. The secondary amide peak exists around 1630 cm<sup>-1</sup>.

으로<sup>13</sup> Figure 3을 보면 4가지 종류의 젤 모두 다른 팽윤비 값을 갖는 것을 확인할 수 있었다. PNIPAM 하이드로젤의 경우, 5 °C에 해당하는 팽윤비 값이 대략 870~960% 정도로 나타났는데 이는 젤이 건조된 상태에서 자신의 무게에 약 8.7~9.6 배에 달하는 물을 함유한다는 것을 의미한다. 그리고 50 °C 까지 온도가 올라가면 팽윤비 값이 대략 260~320% 정도로 급격히 작아지는데 이는 PNIPAM 하이드로젤이 LCST를 넘어서면서 고분자 사슬 내부가 상당한 소수성을 띠어 내부에 함유하고 있는 물을 방출하기 때문이다. Copolymer의 경우는 SPP 단량체가 양쪽성 이온을 가진 물질이기 때문에 전체적으로 팽윤비가 PNIPAM에 비해 비교적 상당히 높은 값을 가지는 것을 볼 수 있었는데 이는 이온 반발력에 의해 SPP 자체가 가지는 양, 음이온이 더 많은 물을 잡아두는 데 도움을 주기 때문인 것으로 판단된다. 또한 본 실험에서는 이 온도 차이에 의해 방출되는 물의 양이 얼마나 되는지를 확인하기 위해 water recovery를 측정하였다(Figure 4).

PNIPAM 하이드로젤의 경우 방출되는 물의 양이 무게의



**Figure 3.** Swelling ratios of hydrogels at 5 and 50 °C.



**Figure 4.** Water recoveries of hydrogels.

60% 정도를 50 °C에서 방출하는 것으로 나타난 반면, copolymer 하이드로젤은 PNIPAM에 비해 상당히 낮은 값을 갖는 것을 볼 수 있었다. 이는 NIPAM과 SPP가 공중합체가 되면서 LCST가 50 °C를 넘어 섰기 때문인 것으로 사료된다.<sup>15</sup> 여기서 IPN 구조는 NIPAM의 온도감응성을 최대한 살리면서 SPP가 가지는 양쪽성 이온을 이용해 팽윤을 늘리고 water recovery를 높이고자 이용하였다. 결과적으로 팽윤비나 water recovery가 PNIPAM 하이드로젤에 못 미치는 것을 확인할 수 있었는데 이는 SPP와 NIPAM의 double network(DN)가 형성 되면 하이드로젤 내부의 사슬의 밀도가 높아지고 이에 따라 물을 저장할 공간이 그만큼 부족해지기 때문에 낮은 온도에서부터 PNIPAM에 비해 팽윤비 값이 낮은 것을 볼 수 있었다. 마지막으로 IPN+cellulose 하이드로젤의 경우 팽윤비 값은 작게 나타났으며, 여기서 우리가 기대했던 셀룰로오스를 첨가함으로써 water recovery를 상승시키는 점에서는 효과를 확인할 수 없었다. 팽윤비 상승을 유도하기 위한 물질이 투입되어도 결국엔 DN 구조로 인한 내부 공간이 제한되어 팽윤에 한계가 있는 것으로 보였다. 결국 IPN 구조의 하이드로젤은 팽윤이 효과적이지 못하였으며 water recovery 값을 크게 높이지도 못하였다.

**막의 투과 측정.** Figure 5는 건조된 젤이 시간에 따라서 얼마나 많은 물을 막을 통해 끌어오는 지를 알아보았다. 먼저 젤과 막을 붙인 후에 이를 동결건조를 진행하였으며, 젤이 붙은 투석막의 반대 면에 물을 채운 상태에서 건조된 젤의 무게변화를 일정 시간 별로 살펴보고 각 시간에 해당하는 팽윤비를 측정하였다. 그 결과, 4가지 종류의 젤 모두 시간에 따라 팽윤비가 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 비교적 큰 팽윤비를 갖는 copolymer 하이드로젤의 경우, 같은 시간 동안에 많은 물을 막을 통해 가져오는 것을 확인할 수 있었는데 이는 젤 자체의 팽윤비 값이 클수록 높은 삼투압을 형성해 물을 빠르게 가져올 수 있다는 것을 알 수 있었다. 나머지 하

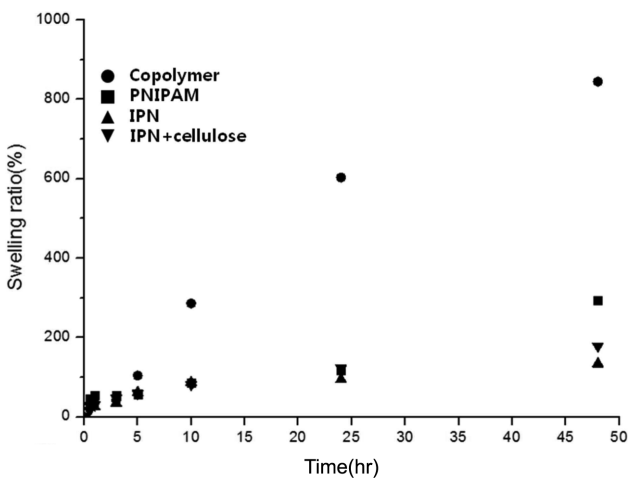


Figure 5. Swelling ratios of hydrogels.

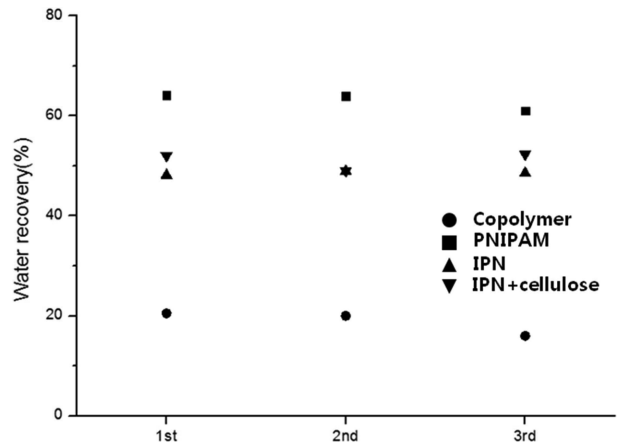


Figure 6. Repeated water recovery measurement of hydrogels.

이드로젤들도 Figure 3에서의 팽윤비의 순서에 따라 같은 시간 동안 물의 투과된 양이 나타나는 것을 볼 수 있었다.

팽윤비 측정은 0, 0.5, 1, 3, 5, 10, 24 및 48시간 후의 팽윤비를 측정하였는데, 여기서 50 °C까지 온도를 올렸던 젤을 다시 온도를 5 °C까지 낮추고 이 무게를 측정하고 같은 젤을 다시 온도를 50 °C까지 올려서 무게를 측정하여 2차, 3차 water recovery를 측정하였다. 이는 같은 젤이 반복적인 온도 변화를 통해 얼마나 water recovery가 유지되는가를 확인해보고자 했다. Figure 6을 보면 결과적으로 모든 샘플이 3번의 반복과정에서 일정한 water recovery를 계속 유지하고 있는 점을 발견할 수 있었다. 이를 통해 반복적인 팽윤과 수축 중에서 막과 젤의 계면에서의 안정성이 유지됨을 알 수 있었다.

**LCST 측정.** Figure 7은 4가지 종류의 젤들의 UV/Vis 분광기를 이용해서 LCST를 측정한 것이다. 그 결과, PNIPAM 하이드로젤의 경우 알려진 대로 LCST는 대략 32와 34 °C 사이에서 나타났으며, IPN 하이드로젤은 전체적으로 온도가 40 °C까지 증가하는 동안 비슷비슷한 감소폭을 보였지만 30~32 °C 부근에서 가장 급격한 감소를 보였다. 그리고 copolymer 하이드로젤의 경우, 온도가 증가하는 동안 투과도가 크게 감소하는 구간이 나타나지 않았는데 이는 양쪽성 이온을 가지는 SPP가 첨가되면서 LCST가 높아졌을 것으로 예측되며 그 온도는 40 °C보다 높은 영역에서 생기는 것이라 생각된다. 마지막으로 IPN+cellulose 하이드로젤은 셀룰로오스의 첨가로 인해 젤이 상대적으로 불투명한 상태였으며 이로 인해 다른 젤들에 비해 투과도가 낮은 것을 확인할 수 있었으며, IPN 하이드로젤과 비슷하게 30 °C 부근에서 투과도가 상대적으로 큰 감소폭을 보이고 있다.

온도의 변화는 산업 공업 폐수의 온도를 이용하면 손쉽게 적용할 수 있고, 높은 water recovery를 가지는 조건을 찾아 지속적인 정수가 가능할 수 있다. 이와 같이 정삼투막에 붙인 자극감응성 하이드로젤이 물을 흡수하고 내뱉는 성질을 통해 지속적인 정삼투 기작을 유도할 수 있다. 자극감응성 재

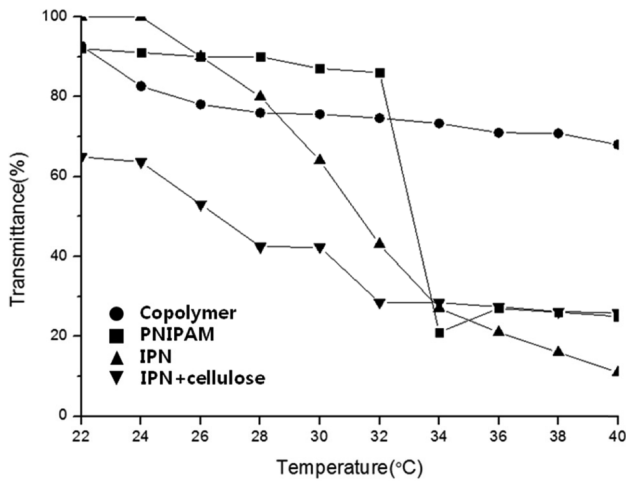


Figure 7. Light transparency of hydrogels as a function of temperature.

료에 대한 연구는 점점 다양한 분야로 확대되고 있는데,<sup>16-20</sup> 본 연구는 향후 자극감응성 하이드로젤 소재의 응용 분야를 다양화하는데 기반이 될 것이다.

**다른 정수기술과의 비교.** 본 실험은 온도만을 가해서 정수 효과를 나타낼 수 있는 방법으로 비교 가능한 정수방법은 막증류(membrane distillation) 방법이다. 최근 보고된 논문에서 하면<sup>21</sup> 전기방사 방법을 통해 만든 polyvinylidene fluoride 막을 40 °C의 온도만 가해주었을 때 1~4 g/(m<sup>2</sup>s) 정도의 flux를 기록하였다. Copolymer의 막의 투과를 통한 팽윤비 측정을 토대로 flux를 계산하면 3.96 g/(m<sup>2</sup>s)를 얻을 수 있었다. 이는 순수하게 하이드로젤이 막을 통해 흡수한 물의 양을 기준으로 측정되었으며 같은 방법으로 PNIPAM, IPN, 그리고 IPN+cellulose는 각각 1.29, 1.06 그리고 1.39 g/(m<sup>2</sup>s)의 값을 얻었다. 막증류에 사용되는 막은 물이 증발되는 방향에 위치해야 한다는 단점이 있다. 그리고 추가적으로 응축장치가 필요한데 본 연구는 막증류 방법에 비해 flux는 조금 낮으나 물과 접촉만 가능하면 어떤 형태로든 제작이 될 수 있으며 추가적인 응축장치의 구축이 필요 없다는 점에서 향후 막증류보다 더 나은 정수방법으로 자리잡아갈 것으로 기대된다.

## 결론

본 실험에서 정삼투막에 하이드로젤을 붙일 수 있음을 확인하였으며, 이를 통해 하이드로젤 층이 유도용질 역할을 할 수 있음을 처음으로 확인하였다. 온도감응성을 지닌 하이드로젤에 팽윤비를 늘리기 위한 공중합체 구조나 IPN 구조를 이용하여 유도용질로서의 성능을 테스트하였으나 결과적으로 PNIPAM 하이드로젤을 사용하는 것이 가장 바람직하다고 보여지는데, 이는 가장 좋은 water recovery 값을 가지기 때문

이다. 팽윤비가 높더라도 자극에 대한 반응성이 약하다면 유도용질로 물을 얻어내는 데에 치명적인 단점을 지니게 된다. 이러한 연구 결과는 향후 정삼투막의 담수연구에 새로운 가능성을 제시할 수 있을 것으로 기대된다.

**감사의 글:** 본 연구는 삼성종합기술원과 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(Engineering Research Center of Excellence Program NRF-2014-009799).

## 참고 문헌

1. B. V. D. Bruggen and C. Vandecasteele, *Desalination*, **143**, 207 (2002).
2. A. M. Alklaibi and N. Lior, *Desalination*, **171**, 111 (2005).
3. L. F. Greenlee, D. F. Lawler, B. D. Freeman, B. Marrot, and P. Moulin, *Water Res.*, **43**, 2317 (2009).
4. I. S. Chang, P. L. Clech, B. Jefferson, and S. Judd, *J. Environ. Eng.*, **128**, 1018 (2002).
5. A. L. Lim and R. Bai, *J. Membrane Sci.*, **216**, 279 (2003).
6. Y. K. Lee, Y. J. Won, J. H. Yoo, K. H. Ahn, and C. H. Lee, *J. Membrane Sci.*, **427**, 320(2013).
7. T. Y. Cath, A. E. Childress, and M. Elimelech, *J. Membrane Sci.*, **281**, 70(2006).
8. K. Otake, H. Inomata, M. Konno, and S. Saito, *Macromolecules*, **23**, 283 (1990).
9. D. Li, X. Zhang, J. Yao, G. P. Simon, and H. Wang, *Chem. Commun.*, **47**, 1710 (2011).
10. R. Pelton, *J. Colloid Interf. Sci.*, **348**, 673 (2010).
11. M. Arotcarena, B. Heise, S. Ishaya, and A. Laschewsky, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 3787 (2002).
12. X. Z. Zhang, D. Q. Wu, and C. C. Chu, *Biomaterials*, **25**, 3793 (2004).
13. T. Taguchi, A. Kishida, and M. Akashi, *J. Biomater. Sci.*, **10**, 331 (1999).
14. K. N. Plunkett, X. Zhu, J. S. Moore, and D. E. Leckband, *Langmuir*, **22**, 4259 (2006).
15. S. Hirotsu, Y. Hirokawa, and T. Tanaka, *J. Chem. Phys.*, **87**, 2 (1987).
16. H. J. Seo, H. J. Cha, T. S. Kim, and J. C. Kim, *J. Ind. Eng. Chem.*, **19**, 310 (2013).
17. K. Halake, M. Birajdar, B. S. Kim, H. Bae, C. Lee, Y. J. Kim, S. Kim, H. J. Kim, S. Ahn, S. Y. An, and J. Lee, *J. Ind. Eng. Chem.*, DOI: 10.1016/j.jiec.2014.01.006.
18. Y. S. Jeon, Q. T. Bui, J. H. An, D. J. Chung, and J. H. Kim, *Polymer(Korea)*, **38**, 108 (2014).
19. O. J. Lee, J. H. Kim, H. W. Ju, B. M. Moon, H. J. Park, F. A. Sheikh, and C. H. Park, *Polymer(Korea)*, **37**, 717 (2013).
20. S. Park, Y. Lee, and J. Lee, *Polymer(Korea)*, **37**, 533 (2013).
21. L. D. Tijing, J. S. Choi, S. Lee, S. H. Kim, and H. K. Shon, *J. Membrane Sci.*, **453**, 435 (2014).