

N-Halamine을 이용한 항균 멤브레인의 특성백지윤 · 김삼수 · 이재웅^{1,†}영남대학교 섬유패션학부, ¹(주) 코오롱Properties of Antimicrobial Membrane Using an *N*-Halamine MaterialJi Yoon Baek, Sam Soo Kim and Jaewoong Lee^{1,†}School of Textile, Yeungnam University, Gyeongsan, Korea, ¹Kolon Industries, Inc., Gumi, Korea

(Received: July 27, 2009/Revised: August 14, 2009/Accepted: August 18, 2009)

Abstract— *N*-Halamines are compounds which have covalent bonding between nitrogen and halogen. *N*-Halamine materials possess strong antimicrobial properties against wide spectrum of bacteria. The aim of this study is to prepare *N*-halamine membranes using *m*-aramid and poly(vinyl alcohol) (PVA). Surface characteristics using scanning electron microscope (SEM), pore size distribution, liquid permeability and mean pore size were measured to confirm feasibility as membrane. The results indicated that increased PVA portion up to 15% in the *m*-aramid/PVA blend resulted in improved pore size distribution, liquid permeability as well as mean pore size. Furthermore, antibacterial efficacy of the membranes after chlorination was confirmed and the results showed that bacteria in water were inactivated.

Keywords: *N*-halamine, antimicrobial, membrane, coagulation, *m*-aramid

1. 서 론

N-Halamine은 질소와 할로젠 사이에 하나 이상의 공유결합을 가졌으며, 박테리아에 내성을 유발하지 않고 탁월한 항균성을 지닌 물질로서, 지난 수십 년간 발전을 거듭하여왔다¹⁻⁴⁾. *N*-Halamine의 가장 일반적인 세 가지 구조는 아민(amine), 아마이드(amide) 그리고, 이미드(imide)이며, 이 중에서 가장 안정적인 구조인 amine은 할로겐의 방출속도가 느려 살균활동 또한 상대적으로 늦게 이루어진다. 반면에 imide는 가장 불안정한 구조이며 할로겐의 방출속도가 다른 두 가지 구조 대비 빨라서 상대적으로 신속한 살균활동을 할 수 있다. 두 구조의 중간적 특성을 갖는 amide는 항균성의 지속과 반응성에 있어서 가장 안정된 균형을 이루고 있다(Fig. 1).

그러나 amine, amide 및 imide 구조에 α -hydrogen이 있을 경우 UV광선 또는 열에 의해 할로젠화수소 이탈반응이 일어나는 문제점이 있어 이를 피하기 위해 heterocyclic 구조가 선호된다. 따라서 amide기를 가지면서 α -hydrogen이 없는 링으로 구성된 구조가

가장 우수한 *N*-halamine의 구조라 할 수 있다^{5,6)}.

아라미드(aramid)란 85%이상의 아마이드기(CO-NH)가 두 개의 방향족 고리에 직접 연결된 합성 폴리 아마이드로부터 제조된 섬유로 물리적 성질이 우수하여 다양한 분야에서 사용이 확대되고 있는 고부가 소재이다^{7,8)}. 아라미드 섬유는 크게 *m*-aramid와 *p*-aramid로 나누어지는데 그 중 *m*-aramid는 내열성과 내약품성 등의 특성이 우수하고, 인체에 무해한 독성이 없는 소재로서 향후 다양한 용도로 큰 성장 가능성이 있는 유기 고분자이다⁹⁾.

Fig. 2의 우측구조는 *m*-aramid의 구조를 나타낸 것으로, 두 개의 방향족 링 사이 1 및 3번의 위치에 amide기가 연결된 방향족 polyamide로 위의 두 가지 사향(amide기를 가지면서 α -hydrogen이 없는 링으로 구성)을 모두 충족하는 구조이다. *m*-Aramid는 *N*-halamine precursor(전구체)의 한 종류로서 Gram-positive 및 Gram-negative 박테리아에 뛰어난 항균성을 가지는 소재이다¹⁰⁾.

안전한 먹는 물은 생명유지와 건강한 생활을 위한 필수요건이다. 유해한 화학물질, 미량오염물질

[†]Corresponding author. Tel.: +82-54-469-3843; Fax.: +82-54-461-6113; e-mail.: leejaew@hotmail.com

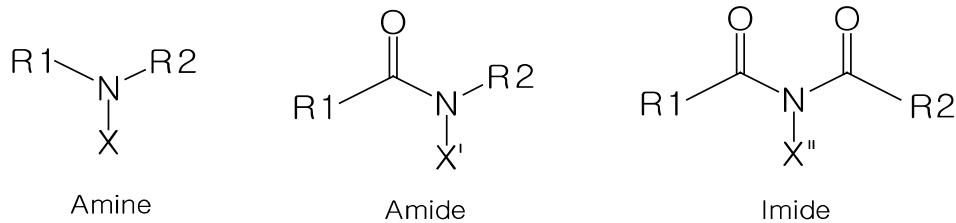
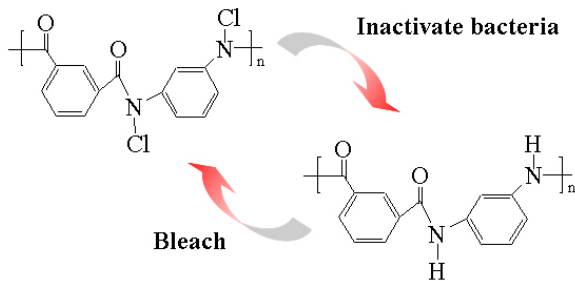


Fig. 1. Structures of amine, amide and imide.

Fig. 2. Scheme of the function of *m*-aramid disinfection.

및 미생물 등으로부터 수질오염을 방지하는 것은 먹는 물의 안전성 확보를 위하여 매우 중요하다.

이러한 수질오염인자들 중 대장균(coliforms)의 경우 수인성전염병 및 집단 식중독발생의 지표이며 원인이 되기도 한다¹¹⁾.

실제, 이러한 박테리아를 제거하기 위한 여러 방법 중의 하나가 멤브레인을 이용한 방법이다. 멤브레인이란 특정물질을 선택적으로 통과시킴으로써 혼합물을 분리시킬 수 있는 액체 혹은 고체 막으로 특정종류의 물질만을 선택적으로 통과시키는 재질로 정의한다¹²⁾.

일반적으로 박테리아의 투과를 막아 살균을 하는 시스템은 액체의 투과를 위해 상대적으로 큰 압력이 요구되나, 액체의 자연투과가 가능한 효과적인 항균성 멤브레인이 개발되어 진다면, 이러한 압력식 여과장치 없이, 정수가 필요한 곳 예를 들어, 식수가 오염된 지역이나 오지 등에 안전한 식수공급이 가능할 것이며, 이를 통해 수인성 전염병 예방에 크게 기여하리라 예상된다.

N-Halamine의 경우, water disinfection 관련한 많은 연구가 선행되었으나¹⁻³⁾, 아직 학문적인 분야에서의 *N*-halamine 멤브레인에 관한 연구는 확인되지 않고 있다. 본 연구는 *N*-halamine의 전구체 물질로 대표적인 *m*-aramid를 poly(vinyl alcohol)(PVA)와 함께 무독성의 용매 (i.e. Ionic liquid)에 용해시킨 용액을 이용하여 멤브레인을 제조한 후 Oxidative chlorine [Cl^+]을 부착시켜 수인성 박테리아에 대해 뛰어난 살균성을 갖는 식수 정제용 항균 멤브레인을 제조하는 것을 목적으로 한다.

2. 실험 및 방법

2.1 *m*-Aramid/Polyvinyl alcohol(PVA)용 제조

m-Aramid/PVA 블렌드 용액에 사용된 PVA는 중합도(DP)가 4,000내지 4,300이며 점화도는 99.9% 이상인 것을 사용하였다. *m*-Aramid는 Yantai Spandex Co., Ltd.(China)의 제품을 사용하였다. *m*-Aramid/PVA 블렌드 용액제조의 용매로는 Fluka의 Ionic liquid (1-butyl-3-methyl-imidazoliumchloride)를 사용하였다. Ionic liquid와 *m*-aramid는 Ionic liquid/*m*-Aramid (100/10, w/w)의 비로 그리고, PVA는 *m*-aramid 무게의 5%에서 25%까지 다양한 농도로 혼합하여 110℃의 온도에서 균일한 용액이 될 때까지 12시간 이상 교반시켰다.

2.2 *m*-Aramid 멤브레인 제조

m-Aramid/PVA 블렌드 용액을 유리판에 고르게 부어 필름 메이커(Baker Applicator YBA-4, Yoshimitsu, Japan)를 이용하여 필름을 제조한 후 이를 Methanol (-20℃)에 30분간 침지하여 응고시켰다. 필름 내의 PVA를 제거하기 위해 증류수 100℃에서 1시간 끓인 후 사면을 고정하여 상온에서 건조하였다.

2.3 Chlorination

Chlorination에 사용되는 sodium hypochlorite(NaOCl) 용액은 시중에서 판매되고 있는 것(4% NaOCl solution)을 증류수에 15%로 희석 시킨 후 사용하였다. NaOCl 용액을 pH를 7로 조정하여 앞서 제조된 *m*-aramid 멤브레인을 60분간 침지 시킨 후 결합되지 않은 염소를 제거하기 위해 다량의 증류수로 수세 하여 45℃에서 2시간동안 건조시켰다.

2.4 주사전자현미경

주사전자현미경(S-4100, Hitachi Co., Japan)을 사용하여 제조된 멤브레인의 표면을 관찰하였다. 관찰 이전에 시료를 백금으로 코팅하였고, SEM(Scanning

electron microscopy) 촬영 시 15kV의 가속 전압 하에서 관찰하였다.

2.5 적외선 분광분석

m-Aramid 멤브레인의 Chlorination 여부를 확인하기 위해, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) (Spectrum 100, Perkin-Elmer Co., USA)를 사용하였으며, Attenuated Total Reflection (ATR) 장치를 장착하여 분광분석을 실시하였다.

2.6 PMI 모세관 유동 공극측정기

제조된 *m*-aramid 멤브레인의 조건별 평균기공크기(Mean pore size), 기공분포(Pore size distribution), 액체투과도(Liquid permeability)를 살펴보기 위하여 PMI capillary flow porometer(Porous materials, Inc., USA)를 사용하였다. 멤브레인의 투과수로는 증류수를 사용하였다.

2.7 Oxidative chlorine contents(Titration)

증류수(100mL)에 KI(Potassium Iodide) 0.1%를 첨가한 후 pH를 4로 맞추기 위해 acetic acid 1mL를 첨가하였다. 제조된 용액에 염소화된 시료를 침지시켜 12시간동안 방치한 후 1%의 starch solution을 첨가하고 sodium thiosulfate solution(0.05M)을 떨어뜨려 보라색의 용액이 투명하게 변할 때까지의 양을 적정하였다.

$[Cl^+]$ %는 아래의 식(1)에 대입하여 측정하였다.

$$[Cl^+]\% = (V \times N \times 35.45) / (W \times 2 \times 10) \quad (1)$$

여기서, V는 적정된 sodium thiosulfate solution (0.05M)의 부피(mL)이고, N은 sodium thiosulfate solution(0.05M)의 노르말 농도, 35.45는 Cl의 분자량, W는 시료의 무게(g)이다.

2.8 항균성능 테스트(수질분석)

m-Aramid 멤브레인의 수인성박테리아에 대한 항균성능을 알아보기 위해 수인성박테리아 중 Gram-negative 박테리아인 대장균이 존재하는 물을 *m*-aramid 멤브레인으로 정수한 후 일반세균(Total colony counts) 및 총대장균군(Total coliforms)분석을 실시하였다.

수질 내에 존재하는 대장균에 대해서는 Table 1에 나타내었다. 또한 염소화된 멤브레인으로 정수 후

수질 내에 염소부산물 생성여부를 확인하기 위하여 잔류염소량을 측정하였다. 일반세균 및 잔류염소량은 먹는 물 수질공정시험법에 따라 분석하였고, 대장균군은 환경부제정 수질오염공정시험법에 준하여 분석하였다^{13,14)}.

Table 1. The type of bacteria

No. of bacteria	Name of bacteria	Cultivation temperature(°C)	Status of distribution
1039	<i>Escherichia coli</i>	37	Ampoule

3. 결과 및 고찰

3.1 *m*-Aramid 필름의 표면분석

조건별로 제조된 *m*-aramid 멤브레인의 기공은 SEM을 통하여 그 형상을 관찰하였다.

Fig. 3은 PVA가 들어가지 않은 *m*-aramid 10% 용액으로 제조된 필름이다. 표면에 요철만 있을 뿐 아무런 기공도 보이지 않음을 확인 할 수 있다. Fig. 4는 농도별 *m*-Aramid/PVA 블렌드 용액을 이용해 필름 제조 후 PVA를 제거한 멤브레인의 SEM 이미지이다. 용액 내에 PVA의 양이 증가할수록 표면에 기공의 크기가 커지고 단위면적당 공극의 비율이 높아짐을 확인 할 수 있다.

3.2 *m*-Aramid 멤브레인의 특성평가

제조된 멤브레인의 특성 평가를 통해 필터로서의 적합성을 확인하고자 기공분포, 평균 기공크기 및 액체투과도를 관찰하였다.

Fig. 5는 조건별 멤브레인의 기공분포를 살펴본 것이다. 첨가된 PVA의 양이 *m*-aramid의 5%인 용액

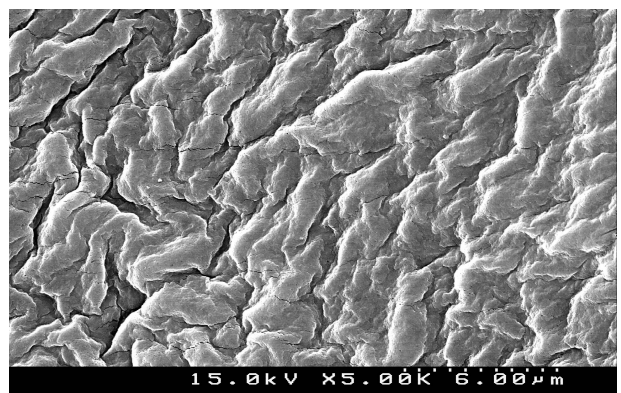


Fig. 3. SEM image of *m*-aramid film coagulated in methanol at -20°C.

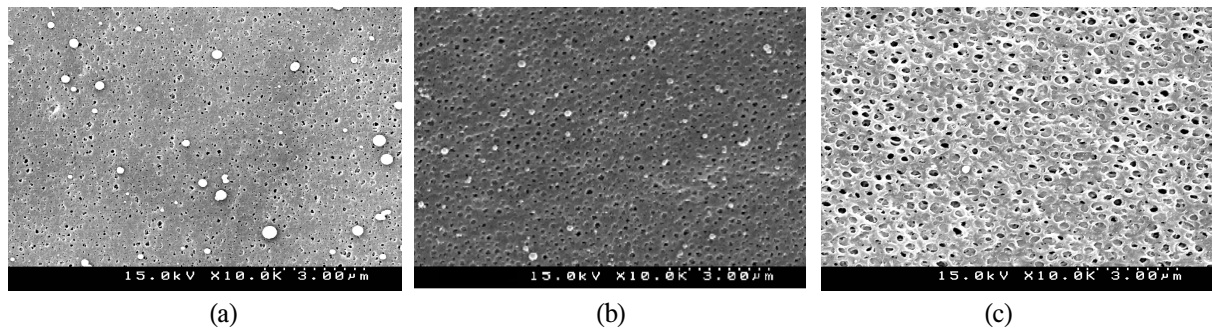


Fig. 4. SEM images of *m*-aramid membranes (a) *m*-aramid/PVA(100/5, w/w), (b) *m*-aramid/PVA(100/10, w/w), and (c) *m*-aramid/PVA(100/15, w/w).

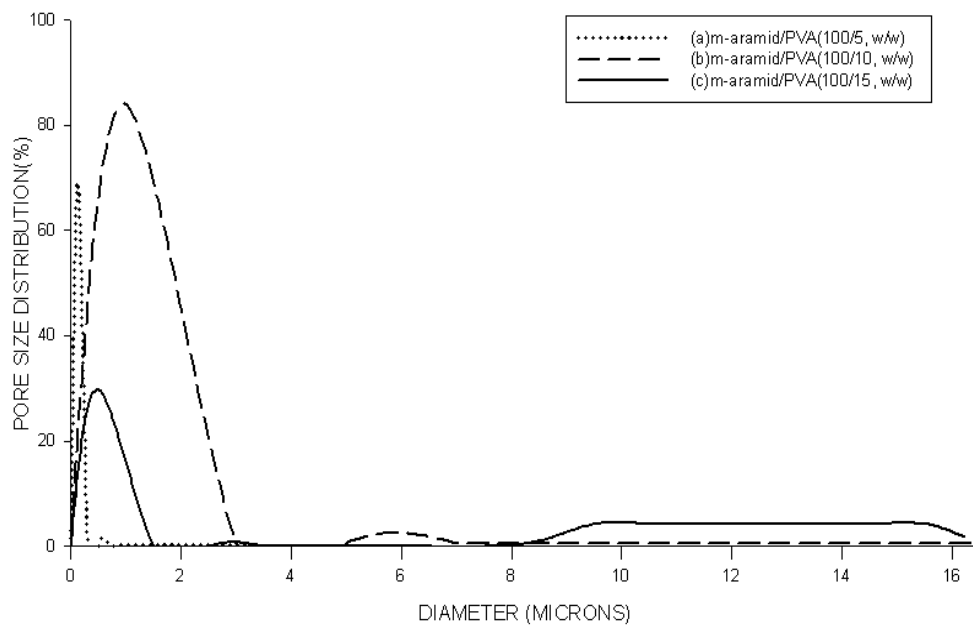


Fig. 5. Pore size distribution of *m*-aramid membranes.

Table 2. Pore size of *m*-aramid membranes under different PVA rate

PVA rate(%) in <i>m</i> -aramid/PVA solution	5%	10%	15%
Mean pore size (Microns)	0.0638	0.0649	0.1055

으로 제조된 멤브레인은 약 70%의 기공이 0.03~0.2 Microns 사이에서 주로 형성되어있는 것을 확인할 수 있었다. PVA의 양이 *m*-aramid 양의 10%인 용액으로 제조된 멤브레인은 0.05~2 Microns 사이에 80% 이상이 존재하였다. 또한, PVA의 양이 *m*-aramid 양의 15%인 용액으로 제조된 멤브레인은 기공이 0.03~1 Microns 사이에 약 30%가 존재하고 8~16 Microns 사이에도 30% 이상이 존재하는 것으로 나타났다. 즉, *m*-Aramid/PVA 용액에서 PVA의 양이 증가함에 따라 PVA 제거 후 *m*-aramid 멤브레인의 기공 분포가 더 넓게 형성 된다는 것을 알 수 있었다.

Table 2에는 각 조건별로 평균기공크기를 나타내었다. *m*-Aramid/PVA 용액내의 PVA 양이 증가할수록 제조된 *m*-aramid 멤브레인의 평균기공크기 또한 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 6는 *m*-Aramid/PVA 용액내의 PVA 농도에 따른 액체투과도를 나타낸 것으로 PVA 농도가 증가하면 *m*-aramid 멤브레인의 액체투과도 또한 증가한다는 것을 확인하였다.

즉, *m*-Aramid/PVA 블렌드 용액 내에 PVA의 비율이 증가하면 멤브레인의 평균 기공크기가 커지게 되고, 그에 따라 작은 압력에도 더 높은 액체투과도를 나타냄을 확인하였다.

3.3 적외선 분광분석 및 $[Cl^+]$ 농도

3.3.1 적외선 분광분석

제조된 *m*-aramid 멤브레인의 chlorination 후 염소 부착여부를 확인하기 위해, *m*-aramid 멤브레인 및 염소화된 *m*-aramid 멤브레인을 적외선 분광분석을 통하여 비교한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 아무 처리도 하지 않은 *m*-aramid 멤브레인과 염소화시킨 *m*-aramid 멤브레인의 적외선 분광분석 스펙트럼을 비교한 결과 untreated *m*-aramid의 C=O 밴드가 1652cm^{-1} 에서 chlorination 후에 1661cm^{-1} 로 이동된 것을 확인하였다. 염소화된 후에는 C=O 밴드가 더 높은 파장으로 옮겨가는 것은 선행된 연구에서 증명된바 있어¹⁵⁾, 이를 근거로 멤브레인에 염소가 부착되었음을 확인할 수 있었다.

3.3.2 Oxidative chlorine $[Cl^+]$ 농도

Fig. 8에는 *m*-aramid 멤브레인 제조시 적용된 *m*-Aramid/PVA의 비율에 따른 chlorination 후 $[Cl^+]$ 농도를 나타내었다. *m*-Aramid/PVA 블렌드 용액 내에 PVA 첨가량이 증가할수록 $[Cl^+]$ 농도가 증가하는 것으로 보아 멤브레인 내의 기공수가 많아짐에 따른 표면적 증가에 의한 것으로 추측할 수 있었다.

그러나 PVA가 20%이상 첨가되었을 경우 전반적인 기공의 크기가 적정선 이상으로 커져 오히려 전체적인 표면적이 감소하였음을 추측할 수 있었다. 이러한 결과를 토대로, *m*-aramid 멤브레인이 가장 우수한 항균성을 갖는 최적의 조건은 *m*-Aramid/PVA (100/15, w/w)임을 확인하였다.

3.4 항균성 분석

m-Aramid 멤브레인의 항균성을 알아보기 위해 일반 세균 및 대장균군수 측정을 실시한 결과를 Table 3에 나타내었다.

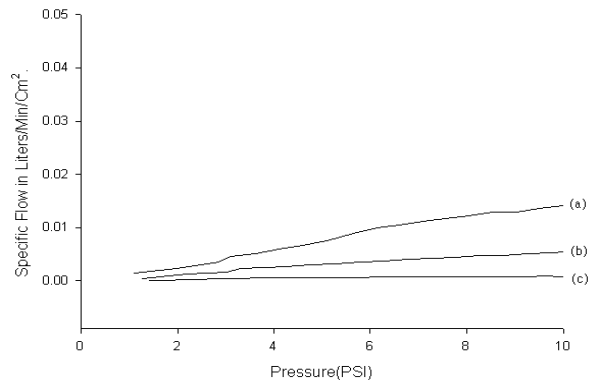


Fig. 6. Liquid permeability of *m*-aramid membranes: (a)*m*-Aramid/PVA(100/5, w/w), (b)*m*-Aramid/PVA(100/10, w/w), and (c)*m*-Aramid/PVA(100/15, w/w).

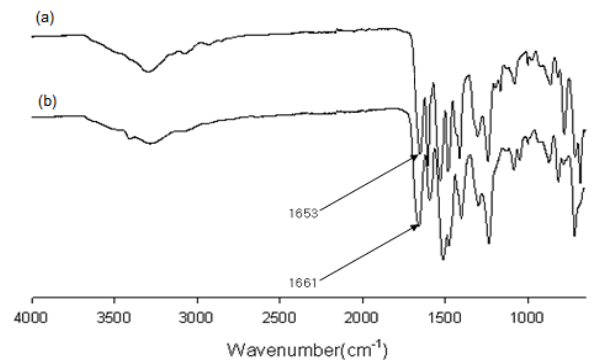


Fig. 7. FT-IR spectra of (a) unchlorinated *m*-aramid membrane and (b) chlorinated *m*-aramid membrane.

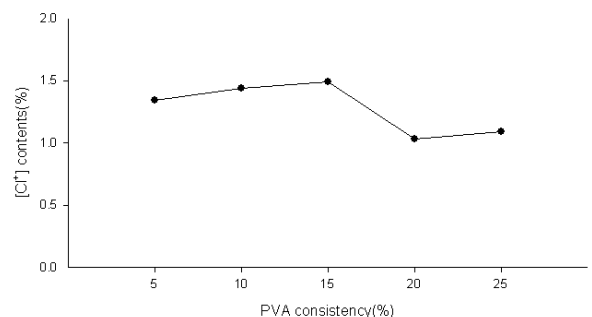


Fig. 8. Oxidative chlorine content of *m*-aramid membrane.

Table 3. The analysis of antimicrobial efficacy

		Test items	Unit	Result
Untreated water		Total colonies, General bacteria	CFU/mL	93
		Total coliforms	MPN/100mL	700
		Free chlorine residue	mg/L	Non-detected
Treated water	Unchlorinated <i>m</i> -aramid membrane	Total colonies, General bacteria	CFU/mL	310
		Total coliforms	MPN/100mL	240
		Free chlorine residue	mg/L	Non-detected
	Chlorinated <i>m</i> -aramid membrane	Total colonies, General bacteria	CFU/mL	0
		Total coliforms	MPN/100mL	<1.8
		Free chlorine residue	mg/L	Non-detected

일반세균 93 CFU/mL, 대장균 700 MPN/mL를 함유하고 있는 물을 염소화된 *m*-aramid 멤브레인으로 정수 후 일반세균과 대장균이 모두 멸균되었음을 확인할 수 있었다. 또한 염소부산물 생성여부를 확인하기 위해 측정된 유리잔류염소가 검출되지 않는 것으로 보아 식수정제용 멤브레인으로 사용하기에 적합한 특성을 가지고 있음을 확인하였다.

4. 결 론

수인성 박테리아에 대해 뛰어난 살균성을 갖는 식수 정제용 항균 멤브레인을 개발하기 위하여 다양한 블렌드 비(ratio)로 제조된 *m*-Aramid/PVA 블렌드 용액을 이용하여 필름을 제조한 후 PVA를 제거함으로써 얻어진 *m*-aramid 멤브레인의 특성 및 항균성능을 평가한 결과 다음과 같은 결론을 도출할 수 있었다.

1. SEM 측정 결과, *m*-Aramid/PVA 블렌드 용액 내에 PVA양이 증가할수록 표면의 기공크기가 커지고 단위면적당 공극의 비율이 높아짐을 확인하였다.
2. *m*-Aramid 멤브레인의 기공분포측정 결과, 블렌드 용액내의 PVA첨가량이 증가할수록 기공분포가 더 넓게 형성되는 것을 확인하였으며, 평균기공크기도 증가하였다. 뿐만 아니라 PVA양이 증가할수록 액체투과도 또한 증가하는 것을 확인하였다.
3. FT-IR 측정 결과, 염소화 후 *m*-aramid 멤브레인 C=O 밴드가 1652cm^{-1} 에서 1661cm^{-1} 로 이동된 것을 근거로 멤브레인 표면에 염소가 부착되었음을 확인하였다.
4. 제조된 *m*-aramid 멤브레인을 chlorination 후 $[\text{Cl}^+]\%$ 측정을 한 결과, *m*-Aramid/PVA(100/15, w/w)의 조건에서 가장 높은 $[\text{Cl}^+]\%$ 를 나타내었다.
5. Gram-negative 박테리아인 대장균이 존재하는 물을 chlorinated *m*-aramid 멤브레인을 이용해 정수 후 수질분석을 한 결과, 모든 일반세균 및 박테리아가 멸균되는 것을 확인하였으며, 이로써 제조된 *m*-aramid 멤브레인이 우수한 항균성을 가지고 있음을 검증하였다.

참고문헌

1. S. D. Worley, W. B. Wheatley, H. H. Kohl, H. D. Burkett, J. H. Fasion, J. A. Van Hoose and N. Bodor, "A Novel Bactericidal Agent for Treatment of Water, In Water Chlorination: Environmental Impact and Health Effects", Ann Arbor Science Publishers Inc., Ann Arbor, Mich., pp.1105-1113, 1982.
2. S. D. Worley, W. B. Wheatley, H. H. Kohl, J. A. Van Hoose, H. D. Burkett and N. Bodor, The Stability in Water of a New Chloramine Disinfectant, *Water Res. Bull.*, **19**, 97-100(1983).
3. S. D. Worley and D. E. Williams, Halamine Water Disinfectants, *CRC Critical Reviews in Environmental Control*, **18**, 133-175(1988).
4. S. D. Worley and G. Sun, Biocidal Polymers, *Trends Polym. Sci.*, **4**, 364-370(1996).
5. L. Qian and G. Sun, Durable and Regenerable Antimicrobial Textile; Synthesis and Applications of 3-methylol-2,2,5,5-tetramethyl-imidazolidin-4-one(MTMIO), *J. Appl. Polym. Sci.*, **89**, 2418-2425(2003).
6. J. Liang, R. Wu, J. W. Wang, K. Barnes, S. D. Worley, U. Cho, J. Lee, R. M. Broughton and T. S. Huang, N-Halamine Biocidal Coatings, *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.*, **34**, 157-163(2007).
7. 한인식, 이창배, 아라미드 섬유의 특성 및 응용, *섬유기술과 산업*, **10**, 339-349(2006).
8. 김경우, 고내열성 아라미드 섬유, *섬유기술과 산업*, **11**, 205-212(2007).
9. P. G. Tortora and B. J. Collier, "Understanding Textiles (5th Ed.)", Prentice-Hall, New Jersey, pp.153-164, 1997.
10. J. Lee, R. M. Broughton, S. D. Worley and T. S. Huang, Antimicrobial Polymeric Materials; Cellulose and *m*-Aramid Composite Fibers, *J. Eng. Fibers Fabr.*, **2**, 25-32(2007).
11. 손창규, 이춘우, 김태분, 박순길, 전찬준, 이창일, 박자영, 허완, 먹는 물에서 분리된 대장균군의 항균제 및 염소소독제 감수성, *경상북도 보건환경연구원보*, **20**, 183-200(2007).
12. 남궁은, 국내 막분리 고도정수처리시스템의 도입에 대하여, *설비저널*, **37**, 19-24(2008).
13. 환경부, 먹는 수질공정시험방법, 2004.
14. 환경부, 수질오염공정시험방법, 2004.
15. Y. Chen, S. D. Worley, J. Kim, C. L. Wei, T. Y. chen, J. Suess, H. Kawai and J. F. Williams, Biocidal Polystyrene Beads. II. Control of Chlorine Loading, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **42**, 5715-5720 (2003).