

## Quaternary Ammonium Polysulfone막의 제조 및 투과 특성 (II) - Quaternary Ammonium Polysulfone막의 투과특성 -

현진호 · 전종영 · 탁태문<sup>†</sup>

서울대학교 천연섬유학과  
(1995년 12월 8일 접수, 1996년 4월 3일 채택)

### The Preparation of Quaternary Ammonium Polysulfone and its Permeation Behavior (II) - The Permeation Characteristics of Quaternary Ammonium Polysulfone Membranes -

Jin-ho Hyun, Jong-young Jeon, and Tae-moon Tak

Dept. of Natural Fiber Sciences, Seoul National University, Suwon 441-744, Korea  
(Received December 8, 1995, Accepted April 3, 1996)

**요 약 :** 본 연구는 소수성 고분자재료인 PSf와 양이온성화된 AMPS막을 제조하여 이의 투과특성에 관하여 조사하였다. AMPS분리막은 소수성인 PSf막에 비하여 fouling이 감소하였다. 특히, AMPS막은 양이온성을 띠고 있어 염기성 염료, 단백질, 아미노산과 같이 막표면과 동일한 전하를 가지고 있는 용질을 효과적으로 분리할 수 있다.

**Abstract:** This study is undertaken to investigate the effect of positive charge on the permeation characteristics of quaternary ammonium polysulfone (AMPS) membrane. AMPS membrane having a hydrophilic property was less fouled than PSf membrane. AMPS membrane had a positive charge and was thought to be able to expel charged solutes, such as basic dyes, proteins and amino acids, having same sign as the membrane surface.

#### 1. 서 론

한외여과막은 sieving mechanism에 기초를 두고 용질을 분리하기 때문에 비슷한 분자 크기를 가지는 물질들을 분리가 아주 난해하였다. 따라서 최근에는 고정 전하를 가지는 한외여과막에 많은 관심을 가지게 되었다. 이들 하전막은 전하의 종류, 전하의 밀도, pore의 크기 등에 따라 막의 전하와 동일한 하전을 띠고 있는 용질과 콜로이드를 효과적으로 배제할 수 있기 때문에 막표면의 오염이 비이온성막보다 작게 일어난다[1]. 이온성 하전막은 전기적 효과에 의하여 무기염의 분리가 가능하게 되었으며, 특히, 단백질, 효소, 항체, 호르몬, 혈액 단백질과 같은 용액

구성 성분은 pH의 조건에 따라 양이온성, 음이온성, 중성을 띠고 있기 때문에 식품, 의학, 생명과학 등 다양한 분야에서 중성의 물질만을 분리해내는 것이 가능하다[2, 3].

본 연구에서는 제조된 양이온성 PSf의 하전막을 제조하여 하전효과와 친수성기의 도입에 의한 막오염 상태에 관하여 알아보았다.

#### 2. 실 험

##### 2. 1. 재 료

막소재로는 polysulfone(PSf, Udel P-3500, Amico)과 다양한 이온교환용량의 quaternary ammoni-

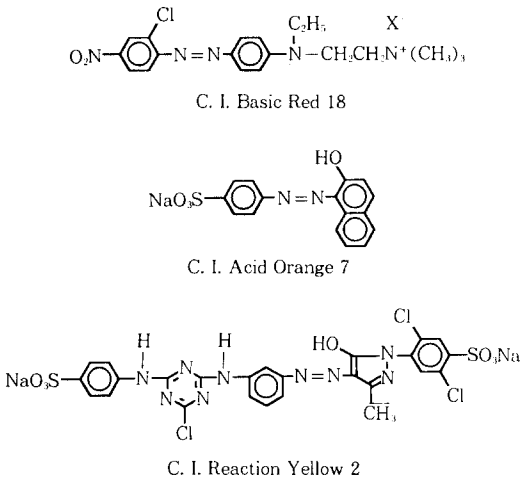


Fig. 1. Chemical structures of Dyes.

um polysulfone(AMPS)를 사용하였으며, 이들 모두 110℃ 진공건조기에서 충분히 건조시킨 후 정제없이 사용하였다.

1-Methyl-2-pyrrolidone(NMP, Aldrich Chemical Co.)과 dichloromethane(DCM, Aldrich Chemical Co.)은 CaH<sub>2</sub>로 수분을 제거한 후, 감압증류하여 4Å molecular sieves에 보관 사용하였다.

Polyvinylpyrrolidone(PVP, MW 10,000, Aldrich Chemical Co.), polyethyleneglycol(PEG, MW 10,000~50,000, Aldrich Chemical Co.), whey protein concentrate(WPC, Lacprodan-80)과 albumin(MW 69,000, Sigma)은 진공건조 후 그대로 사용하였다.

AMPS분리막의 하전효과를 측정하기 위해 염기성 염료인 C.I. basic red-18(MW:426.34), 산성 염료인 C.I. acid orange-7(MW:350.32) 및 반응성 염료인 C.I. reactive yellow-2(MW:786.95)를 사용하였으며, 이들 모두 정제없이 그대로 사용하였다. 사용된 염료의 구조는 Fig. 1에 나타내었다.

## 2. 2. 막 제조

PSf 또는 AMPS와 용매 및 첨가제로 조성된 제막 용액을 제조한 후, polypropylene부직포 위에 200μm 두께의 Doctor's knife로 유연시킨 후, 용매 증발 과정을 거쳐, 4℃ 이하의 응고액에 넣어 겔화시켜 분리막을 제조하였다.

## 2. 3. 특성 측정

막의 투과 유속(flux)은 1Kg/cm<sup>2</sup>의 압력 하에서 투과 유량을 측정된 후 식 (1)를 이용하여 계산하였다. 용질배제율(solute rejection)은 HPLC differential refractometer(Water 410)와 UV-visible 분광기(PHILIPS)를 사용하여 원액과 투과액의 농도를 측정된 후 식 (2)를 이용하여 계산하였다.

$$\text{Flux}(\ell/\text{m}^2\text{hr}) = \frac{\text{투과 유량}(\ell)}{\text{막 유효면적}(\text{m}^2) \times \text{시간}(\text{hr})} \quad (1)$$

$$\text{Rejection}(\%) = \left(1 - \frac{\text{투과액 농도}}{\text{원액 농도}}\right) \times 100 \quad (2)$$

막의 구조는 분리막을 액체질소 내에서 동결, 절단한 후, 단면층에 금을 증착시켜 주사전자현미경(SEM, Akashi-DS-130)을 이용하여 관찰하였다.

Fouling은 시간에 따른 투과유속의 감소비(RFR) 및 막표면에 형성된 cake층의 저항성에 기초를 둔 membrane filtration index(MFI)[4]를 계산하여 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

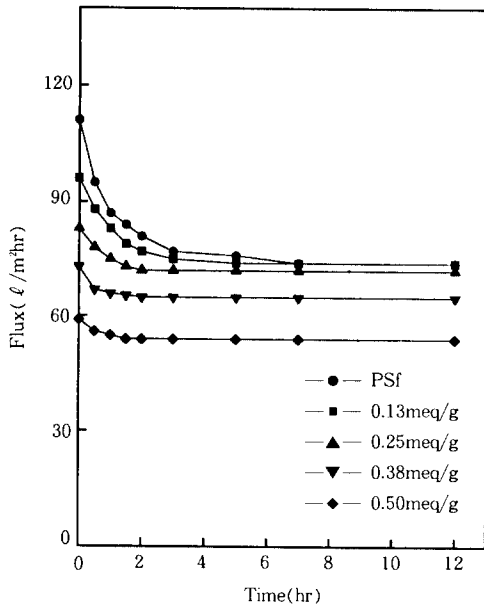
Fig. 2는 이온교환용량에 따른 AMPS분리막의 순수 투과유속을 측정된 결과이다. 막은 시간이 지남에 따라 압력에 의하여 막의 내부가 치밀하게 되어 투과 유속이 점차 감소하며, 일정시간 후에는 안정된 정상 상태에 도달하여 일정한 값을 보이게 된다. 그림에서와 같이 정상 상태에서 투과유속은 이온교환용량이 증가할수록 감소하였으나, 투과유속의 상대적 감소비는 이온교환용량이 적을수록 큰 값을 나타내었다. 이는 응고육내 겔화 과정에 있어서 AMPS의 이온교환용량이 증가할수록 친수성이 증가하여 응고육인 물에 의한 겔화속도가 느려지게 되어 막의 상부치밀층의 두께가 증가되는 것을 시사해 주고 있다[4]. 이러한 결과 이온교환용량이 증가할수록 압력에 대한 막내부의 안정성이 상대적으로 증가하게 되어 투과유속의 상대적 감소비는 감소되는 것으로 생각된다.

Table 1은 AMPS막의 PVP 첨가량에 따른 막의 투과유속과 용질배제율을 각각 보여주고 있다. PVP의 첨가량이 증가할수록 투과유속은 증가하는 반면에 용질배제율은 감소하는 경향을 보여주고 있다. 제막된 막을 증발과정을 거쳐 응고육에 넣었을 때, 응고액 및 용매의 확산에 의해 먼저 겔화가 개시되고

**Table 1.** Permeation Characteristics of AMPS Membranes with Different Contents of PVP<sup>1)</sup>

I.E.C. (meq/g)	PVP content <sup>2)</sup> (wt%)	PWF <sup>3)</sup> ( $\ell/m^2hr$ )	Solute Rejection <sup>4)</sup> (%)			
			10,000	20,000	35,000	50,000
0.25	0	72	< 10	42	56	98
	10	119	< 10	20	29	95
	15	129	< 10	< 10	15	93
	25	140	< 10	< 10	13	94

- 1) Conditions ; Solvent : NMP, polymer concentration : 20wt%, solvent evaporation temp. : 25°C, solvent evaporation time : 30sec, relative humidity : 65%, and casting thickness : 200 $\mu$ m.
- 2) PVP content : wt% against polymer weight.
- 3) Applied operating pressure : 1Kg/cm<sup>2</sup>.
- 4) Feed solution concentration : aqueous PEG(1,000ppm) solution



**Fig. 2.** Pure water flux of PSf and AMPS membranes with different ion exchange capacity.

첨가제인 PVP는 수용성 고분자이므로 순차적으로 막내부로부터 용출된다. 이러한 현상에 의해 막의 겔화가 종료될 때까지 막내부에서 PVP는 분산된 상태를 유지하게 되고 겔화과정이나 세척과정에서 대부분 용해, 용출되어 다공성의 하층구조가 형성된다. 따라서 막의 다공성이 증가하게 되어 투과유속은 증가하고 용질배제율은 감소하는 것으로 생각된다. 막의 공극을 증가시키기 위해 사용하는 첨가제는 고분자와 용매제로 조성된 제막 용액에 혼합이 잘되어야 하고, 응고액에 용해성이 있어야 한다. 또한 다른 성분과 화학 반응을 일으켜서는 안 되며, 응고욕에 침지시

막으로부터 쉽게 용출되어야 한다. 일반적으로 첨가제의 종류 및 첨가량으로 막의 투과특성을 변화시킬 수 있다[5, 6].

Table 2는 혼합용매계에서 DCM량에 따른 AMPS 분리막의 투과특성을 보여주고 있다. 용매/조용매의 혼합용매는 막의 투과특성에 많은 영향을 주고 있다 [7]. 본 연구에서는 저비점의 DCM을 조용매로 사용하여 NMP/DCM 혼합용매계를 조성하여 사용하였다. 저비점의 조용매의 양이 증가함에 따라 막의 투과유속은 감소하는 반면 용질배제율은 증가하는 경향을 보여주고 있다. 이러한 결과는 혼합용매계에서 저비점의 조용매가 용매 증발과정에서 상대적으로 빠른 속도로 증발되어 막의 상부표면층의 고분자의 밀도가 상대적으로 높아져 치밀한 구조의 막이 형성되기 때문이라고 생각된다[10].

Table 3은 이온교환용량에 따른 하전막의 투과유속 및 용질배제율을 보여주고 있다. 이온교환용량이 증가함에 따라 순수 투과유속은 감소하고 용질배제율은 증가하는 경향을 보여주고 있다. 이온교환용량이 증가할수록 극성 용매와의 친화력이 증가하여 응고용액내에서 비용매와의 교환속도가 느려지게 되어 막의 상부 치밀층의 두께가 증가한다[8, 9]. 따라서 투과유속은 감소하고, 용질배제율은 증가하게 되는 것으로 생각된다. 이러한 현상은 Fig. 3의 PSf와 AMPS로 제조된 분리막의 단면 SEM사진에서 확인할 수 있다. 그림에서 보면, 이온교환용량이 증가할수록 막의 상부 고밀도층은 두께가 증가하면서 더욱 치밀한 구조가 형성되었음을 관찰할 수 있다. 이는 앞서 언급한 같이 응고욕내에서 비용매와의 교환속도차이 때문으로 생각된다.

**Table 2.** Effect of DCM/NMP Mixed Solvent System on the Permeation Characteristics of AMPS Membrane<sup>1)</sup>

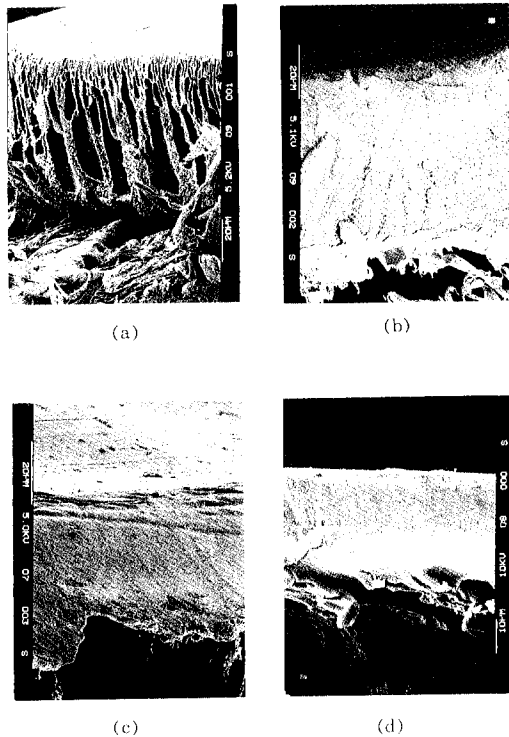
I.E.C. (meq/g)	DCM/NMP (wt ratio)	PWF ( $\ell/m^2hr$ )	Solute Rejection (%)			
			10,000	20,000	35,000	50,000
0.25	0/80	129	< 10	< 10	15	93
	5/75	122	< 10	15	40	95
	10/70	109	< 10	20	43	97
	15/65	89	< 10	24	57	97
	20/60	-	-	-	-	-

1) Casting and evaluated conditions are the same as the preceding case.

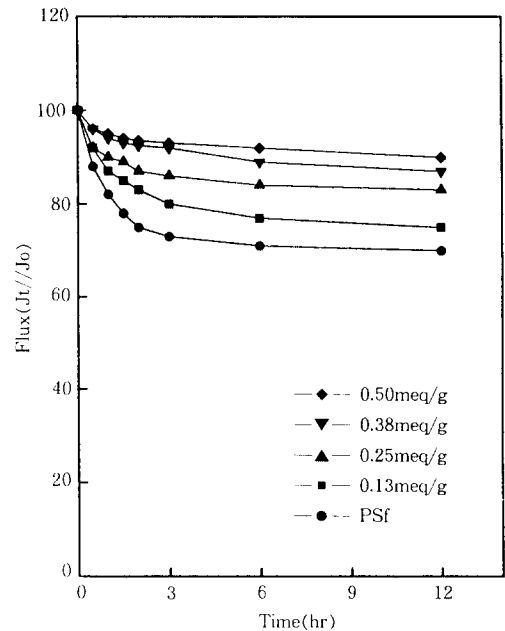
**Table 3.** Effect of Ion Exchange Capacity on the Permeation Characteristics of AMPS Membrane<sup>1)</sup>

I.E.C. (meq/g)	PWF ( $\ell/m^2hr$ )	Solute Rejection (%)			
		10,000	20,000	35,000	50,000
0	74	< 10	< 10	40	95
0.13	74	< 10	20	43	95
0.25	72	< 10	42	56	98
0.38	65	25	54	85	98
0.50	58	51	70	86	98

1) Casting and evaluated conditions are the same as the preceding case.



**Fig. 3.** SEM photographs of (a) PSf, (b) 0.13meq/g, (c) 0.38meq/g, and (d) 0.50meq/g AMPS membranes.



**Fig. 4.** The  $J_t/J_0$  vs time plotting of PSf and AMPS membranes with different ion exchange capacity ( $J_0$  is flux at  $t=0$  and  $J_t$  is flux at  $t$ ).

Fig. 4에 PEG(MW 20,000) 1,000ppm 수용액을 사용하여 AMPS막의 이온교환용량에 따른 막의 투과유속의 거동을 나타내었다. 그림에서와 같이, 이온

**Table 4.** The Rejection of Dyes by AMPS and PSf Membranes<sup>1)</sup>

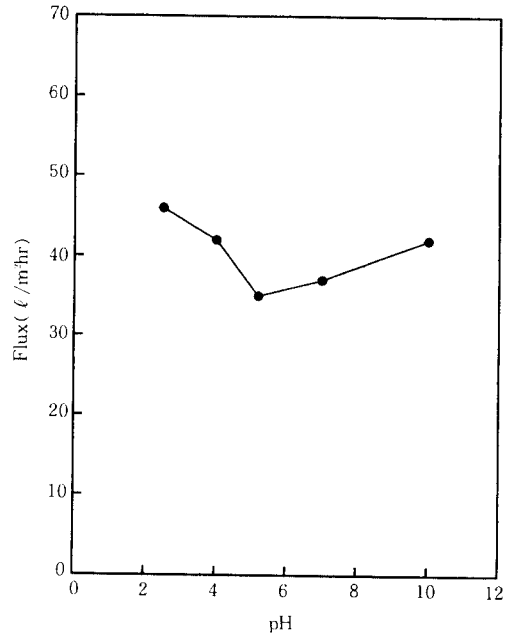
Membrane	Rejection (%)		
	Basic dye	Acidic dye	Reactive dye
PSf	15	18	24
AMPS <sup>2)</sup>	80	19	34

1) Casting and evaluated conditions are the same as preceding case.

2) I.E.C. of AMPS : 0.25meq/g.

교환용량이 증가함에 따라 시간에 따른 투과유속의 감소가 완만함을 알 수 있다. 대부분의 UF, MF 막은 운전시 정상상태에 도달한 후에도 농도분극과 fouling에 의하여 투과유속의 감소가 계속 일어나게 된다. 이는 투과물질이 막의 내부나 표면에 비가역적으로 흡착되기 때문에 발생한다. 이러한 fouling 현상은 분리방법, 분리물질과 막의 종류에 따라 다양하지만, fouling을 억제하기 위해 일반적으로 열처리, pH조절, 첨가제 이용, feed 용액의 전처리, 막표면의 세척 등을 이용하고 있으나 근본적인 해결책이 되지 않으며 막에 손상을 주어 성능저하와 수명단축을 가져오고 있다. 따라서 막의 재질을 변화시켜 fouling을 억제시키는 방법이 많이 연구되고 있다[10-14]. 일반적으로 막의 구조가 치밀할수록, 또는 pore 크기의 분포가 작고 친수성막의 경우에 fouling 정도가 작다. 본 연구의 결과에서도 소수성인 PSf 막에 비하여 친수성의 AMPS막의 fouling정도가 작음을 알 수 있었다. 또한 막의 오염정도를 나타내기 위하여 시간에 따른 누적투과부피를 측정하여 산출한 MFI를 측정할 결과 PSf의 경우 0.06, AMPS의 경우 0.03으로 PSf 막의 오염도가 크다고 할 수 있다.

Table 4는 다른 하전을 띠고 있는 염료 수용액의 PSf 및 AMPS분리막의 투과 실험의 결과이다. 염료는 수용액상에서 양이온성을 띠고 있는 염기성 염료와 음이온성을 띠고 있는 산성 염료가 있다. 하전막의 고정전하와 동일한 전하를 띠는 염료의 경우 하전효과로 인하여 다른 염료에 비하여 높은 배제율을 나타내어 염료의 폐수처리에 효과적일 수 있다. 표에서 보는 바와 같이, 수용액상에서 양이온성을 띠고 있는 염기성 염료는 소수성의 PSf막에 비하여 동일한 고정전하를 띠고 있는 AMPS막에서 약 3배의 높은 배제 효과를 나타내고 있으며, 산성 염료나 분자량이 큰 반응성 염료에 비하여 상대적으로 높은 배제율을



**Fig. 5.** Typical flux of WPC with various pH for 0.50 meq/g AMPS membrane.

보여주고 있다. 음이온성의 산성 염료와 반응성 염료는 PSf 및 AMPS막에서 비슷한 용질배제율을 보여주고 있으며, 특히, PSf막에서 반응성 염료는 산성 염료 및 염기성 염료에 비하여 높은 용질배제율을 보여주고 있다. 이는 양이온성을 띠고 있는 AMPS 하전막의 표면에 고정된 양이온 전하와 염료사이에 발생하는 전기적 반발 효과와 PSf와 AMPS분리막의 치밀도 차이, 그리고 염료의 분자량에 의한 결과라 생각된다.

Fig. 5와 6은 다양한 pH에서 AMPS분리막에 대한 WPC와 albumin 수용액(1,000 ppm)의 투과특성을 각각 나타내고 있다. 단백질 수용액은 등전점 아래의 pH 조건에서는 양이온성을 띠게 되고, 등전점에서는 중성을 띠고, 등전점 위의 조건에서는 음이온성을 띠게 된다[15]. 사용된 WPC는 pH 5.2 그리고 albumin은 pH 4.8에서 등전점을 나타낸다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 등전점 부근의 pH하에서 최소값의 투과속도를 나타내었으며, AMPS 분리막의 양이온성 고정전하와 동일한 전하를 띠고 있는 등전점 이하의 pH에서 상대적으로 높은 투과유속을 보여주고 있다. 이러한 이유는 AMPS막 표면의 고정전하와 WPC간의 하전효과와 pH에 따른 WPC의 활성상태의 변화 때문으로 생각된다[16]. Fig. 6에서 수용액

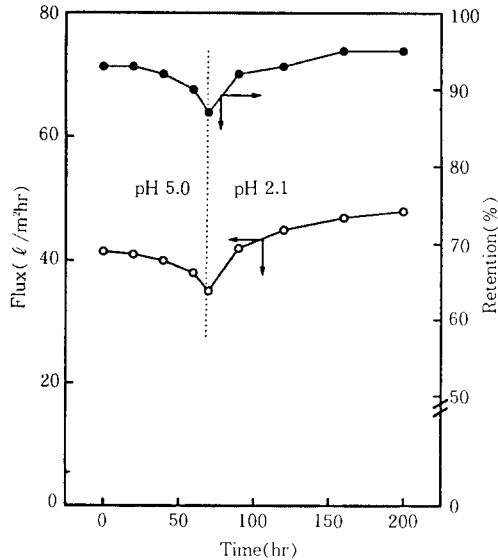


Fig. 6. Effect of pH on flux and rejection of albumin by 0.50meq/g AMPS membrane.

의 pH를 다르게 하였을 때, 시간에 따른 albumin 수용액의 투과유속 및 용질배제율을 측정된 결과를 나타내었다. 그림에서와 같이 등전점 부근에서의 투과유속 및 용질배제율은 시간이 지남에 따라 서서히 감소하였으나 등전점 이하에서는 증가하는 경향을 보여주고 있다. 등전점 부근에서는 albumin이 중성을 띠기 때문에 용질배제율은 단지 분자크기에 의존하여 시간이 증가함에 따라 albumin이 막 표면에 흡착이 되어 투과유속이 감소하게 된다. 그러나 pH 2.1의 조건에서는 albumin이 양이온성을 띠게 되므로 막 표면의 고정 양이온과의 전기적 반발과 albumin의 활성에 의하여 투과속도 및 용질배제율이 증가하는 것으로 생각된다[1].

#### 4. 결 론

본 연구에서는 AMPS분리막을 제조, 투과거동을 살펴보았다. 실험을 통하여 얻은 결과는 다음과 같다.

1. AMPS분리막은 이온교환용량이 증가할수록 순수투과유속은 감소하고, 용질배제율은 증가하였다. 이것은 극성기의 도입으로 극성용매와의 결합력이 증가하여 비용매와의 친화속도가 감소하고, 막이 상부 치밀층의 두께가 증가하기 때문이다.

2. AMPS분리막은 친수성으로 인하여 소수성인

PSf분리막에 비하여 시간에 따른 투과유속의 감소가 상대적으로 작다. 이는 막의 친수화로 용질의 막에 대한 흡착이 작아지고, 물이 막내부로 침투가 쉬워지기 때문이다. 친수성막에 있어서 fouling이 작게 일어난다.

3. AMPS분리막은 전기적으로 양전하를 띠기 때문에 양이온성 용질을 투과시킬 경우 전기적인 반발에 의한 하전효과가 나타난다. 따라서 단백질의 분리와 염기성 염료의 분리에 효과적이다.

#### 감사의 글

본 연구는 '92년도 한국과학재단 협력과제의 지원에 의해 이루어진 것입니다.

#### 참고문헌

1. S. Nakao, H. Osada, H. Kurata, T. Tsura, and S. Kimura, *Desalination*, **70**, 191 (1988).
2. I. Jitsuhara and S. Kimura, *J. Chem. Eng. Japan*, **16**, 394 (1983).
3. H. Miyama, K. Tanaka, N. Fujii, H. Tanzawa, and S. Nagata, *Proc. of the 1987 Int. Congres on Membranes and Membrane Processes*, p. 376 (1987).
4. M. Mulder, *Basic Prin. of Memb. Tech.*, p. 192
5. H. Kawabe and M. Yanagita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **41**, 1518 (1968); **46**, 38 (1973).
6. H. Kawabe, *ibid.*, **47**, 2936 (1974).
7. A. Bunn and J. B. Rose, *Polymer*, **34**, 1114 (1993).
8. K. M. Persson, G. Capannelli, A. Bottino, and G. Tragadh, *J. Memb. Sci.*, **76**, 61 (1993).
9. R. Simons and M. R. Dickson, *J. Memb. Sci.*, **76**, 73 (1993).
10. W. F. Blatt, A. Dravid, A. S. Michaels and L. Nelson, *Membrane Science and Technology*, Plenum Press, New York, pp. 44-97 (1970).
11. Guntragardh, *Desalination*, **71**, 325 (1989).
12. M. N. Sabolouki, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 743 (1984).
13. B. C. Johnson, I. Yilgor, C. Tran, H. Iqbal, J. P. Wightman, D. R. Lloyd, and J. E. McGrath, *J.*

- Polym. Sci.*, **22**, 721 (1984).
14. M. Drzewinski and W. J. Macknight, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 4753 (1985).
15. K. H. Meyer, and J. F. Sievers, *Helv. Chim. Acta*, **19**, 649 (1936).
16. D. Martinez, R. Saneaux, J. Sandeaux, and C. Gavach, *J. Memb. Sci.*, **69**, 273 (1992).