

## 불균일계 술폰화에 의한 한외여과용 폴리에테르 술폰 막소재 합성과 fouling 감소효과

김 인 철 · 최 중 구 · 최 남 석 · 김 종 호\* · 탁 태 문

서울대학교 생물자원공학부, \*상주대학교 섬유공학과  
(1998년 7월 25일 접수, 1998년 10월 26일 채택)

### Synthesis of Sulfonated Polyethersulfone Membrane Material for Ultrafiltration by Heterogeneous Sulfonation and Fouling Reduction Effect

In-Cheol Kim, Jung-Goo Choi, Nam-Seok Choi, Jong-Ho Kim\*, and Tae-Moon Tak

Division of Biological Resources and Materials Eng., Seoul National Univ., Suwon, Korea

\*Dept. of Fiber Eng., Sangju Univ., Sangju, Korea

(Received July 25, 1998, Accepted October 26, 1998)

**요 약 :** Fouling을 줄이기 위한 한외여과용 친수성 막을 제조하기 위해서 chlorosulfonic acid (CSA)를 사용하여 이온교환용량이 다른 여러 종류의 sulfonated polyethersulfone (SPES)을 불균일계에서 제조하고 특성조사를 하였다. CSA농도, 반응온도, 반응시간 등의 반응조건에 따른 반응도와 분해정도를 알아본 결과 10℃ 이상의 온도와 0.05 mol 이상의 CSA 농도에서 효과적으로 반응이 일어나지만 고분자 주쇄의 분해가 심하게 일어나는 경향을 나타내었다. 술폰산기의 치환여부는 FTIR과 <sup>1</sup>H-NMR로 확인할 수 있었다. 불균일계에서 개질된 SPES 한외여과막의 단백질에 의한 fouling 감소효과를 알아보기 위해 같은 투과성능을 갖는 막을 비용매인 DCM과 pore 형성제 PVP를 첨가제로 사용하여 막을 제조하였다. 이온교환용량이 증가함에 따라 투과속도는 감소하고 배제율은 상당히 증가되었다. 이런 결과는 SEM에 의해서도 확인할 수 있었다. Finger 구조가 사라지면서 top layer의 두께도 증가하였다. 비용매인 DCM에 의해서 치밀한 막을, pore 형성제인 PVP에 의해서 다공성 막을 제조할 수 있었다. 이온교환용량이 높을수록 친수성이 증가하여 fouling을 감소시킬 수 있었다.

**Abstract :** Sulfonated poly(ether sulfone)(SPES) of various ion exchange capacity (IEC) was prepared by heterogeneous sulfonation with chlorosulfonic acid (CSA) to make hydrophilic ultrafiltration membrane for reducing fouling. The effects of CSA concentration, reaction temperature and reaction time has been investigated. The reaction was effective when the temperature is above 10℃ and the CSA concentration is over 0.05 mol, although polymer chain has been significantly degraded. The substitution of sulfonic acid groups was characterized by FTIR and <sup>1</sup>H-NMR. Transport properties and fouling test have been conducted to the modified SPES ultrafiltration membranrs by heterogeneors method. Membranes were obtained using DCM and PVP as a non-solvent and pore forming agent, respectively. Flux reduced and rejection increased with ion exchange capacity. Finger-like structure was disappeared and the thickness of top layer was increased. Dense membrane by non-solvent DCM and porous membrane by pore forming agent PVP was prepared. Fouling was reduced with increasing ion exchange capacity because of hydrophilicity.

## 1. 서 론

상업적으로 사용되고 있는 한외여과막 재료로 cellulose acetate (CA), polysulfone (PSf), polyacrylonitrile (PAN) 등과 같은 유기 고분자가 주로 쓰이고 있다. 각각의 고분자들은 fouling 저항성, 친수성, 온도·용매·pH 안정성, 기계적 강도같은 특성들에 맞추어 막소재로 선택되고 있다. 막으로 사용될 때 응용 범위가 광범위하므로 모든 상황에 사용될 수 있는 이상적인 막소재는 없다. 그 중에서도 PSf은 기계적 강도, 화학적 안정성 등이 뛰어나므로 한외여과용이나 복합막의 지지체로서 널리 사용되고 있다. PSf보다 물리, 화학적 특성, 열적 특성, 기계적 특성 면에서 우수하고 보다 친수성을 띠는 PES는 우수한 막소재로 사용될 수 있지만 CA, PAN에 비해 소수성을 띠므로 단백질이나 다가 이온의 농축과 분리에 이용될 때 fouling에 민감하여 막의 수명을 단축시킬 수 있다 [1-3]. 지금까지 이루어진 PSf의 개질은 metalation [4,5]이나 sulfur trioxide의 complex에 의한 방법[6], CSA에 의한 직접적인 개질 방법[7] 등이 주로 사용되고 있다. PES는 PSf와는 달리 개질하기가 어려워서 발표된 연구 결과가 매우 적다[8].

한외여과공정에는 가역적인 투과속도의 감소 (농도분극)와 비가역적인 투과속도의 감소 (fouling)가 있다. 단백질 농축과정에서는 막과 단백질 간의 상호작용에 의한 fouling으로 인하여 막의 수명이 단축되고 경제성이 떨어지게 된다[10]. 비가역적인 흡착이란 물에 의한 세척시 흡착된 용질이 탈착되지 않는 것을 일컫는 것으로서[11] 한외여과공정의 경제성과 효율성을 높이기 위해서는 이러한 fouling을 최대한 줄여야 할 필요가 있다. 한외여과막의 fouling을 최소화하기 위해서 여러 가지 방법이 사용되고 있다. 이러한 방법들은 단백질 분자와 막 표면의 상호작용에 기초를 두고 있다. 즉, 막의 개질을 통해서 단백질/막 표면 상호작용(흡착)의 효과를 최소화해서 fouling을 방지하는 것이다. 소수성 막재질을 친수성을 갖도록 개질함으로써 우수한 fouling 감소효과가 보고 되고 있다[12,13]. fouling 감소효과뿐만 아니라 막의 하전성을 이용해서 단백질과 아미노산의 분리에도 효과가 있다는 보고도 있다 [14].

소수성을 갖는 막이 친수성을 띌 수 있도록, 친수성을 갖는 고분자와 blending을 시키거나[15] 막 표면에 다른 고분자층을 흡착시켜서 투과특성을 변화시키는 방법이 있다[16]. 또, 수용성 고분자를 한외여과나 정밀여과막에 흡착시켜서 친수성을 띄도록 개질하거나 [17] 계면활성제가 들어있는 용액에 막을 전처리하여

표면 특성을 바꾸는 방법도 보고 되고 있다[18]. 자외선 조사에 의한 poly(ethylene glycol) 그래프트화[19], acrylic acid의 플라즈마 적층법[20], 광화학적 그래프트화[21,22] 등도 보고 되고 있다.

본 논문에서는 PES에 친수성을 부여하기 위해 CSA를 이용하여 반응온도, 반응시간, 반응농도에 따른 불균일계 술폰화를 행하고 반응조건에 따른 반응도와 분해정도를 알아보고 최적의 반응조건을 구하였다. 술폰산기의 치환여부를 확인하기 위해 여러 가지 특성 조사를 행하고 불균일계에서 합성된 SPES를 이용하여 상전환법에 의해 다양한 투과특성을 갖는 한외여과막을 제조한 후 투과특성을 알아보고 단백질에 의한 fouling 감소효과를 살펴보았다.

## 2. 실험

### 2.1. 재 료

Ultrason PES (BASF)를 130°C에서 10시간 동안 진공 건조한 후 정제없이 사용하였다. 술폰화제로는 CSA (Aldrich)를 사용하고 반응매질로 carbon tetrachloride (CCl<sub>4</sub>) (Aldrich)를 이용하였다. 최종 반응물을 얻기 위해서 methanol (MeOH)을 사용하였다. 이온교환용량을 측정하기 위해서 0.1 N sodium hydroxide (NaOH)와 0.1 N hydrochloric acid (HCl)를 사용하였다.

첨가제는 분자량이 1만인 poly(vinyl pyrrolidone) (PVP) (Sigma), 비용매는 dichloromethane (DCM) (Aldrich)을 사용하였다. 제막용액을 제조하기 위한 용매로는 calcium hydride 하에서 잔존해 있는 수분을 제거하여 정제한 N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) (Aldrich)을 사용하였다. fouling test를 위해 단백질로는 bovine serum albumine (BSA)(Sigma)을 사용하였고, 배제를 측정하기 위해서는 평균분자량이 각각 6000, 10000, 20000, 35000인 poly(ethylene glycol)(Waco)을 이용하였다.

### 2.2. 불균일계 술폰화반응

PES에 술폰산기 (-SO<sub>3</sub>H)를 도입하기 위해서 CCl<sub>4</sub> 200 ml와 PES 20 g의 불균일계 혼합액에 질소를 주입하면서 CSA와 CCl<sub>4</sub> 50 ml 혼합액을 적하시키고 반응온도와 반응시간을 변화시키면서 반응을 완료하였다. 반응이 어느 정도 경과 후에는 적갈색의 겔이 생성되었다. 이온교환용량의 변화가 없을 때까지 계속 반응을 진행시키고 최종적으로 CCl<sub>4</sub>를 제거한 후에 겔화된 SPES를 MeOH에 침전하여 고화시켰다. 얻어진 고분자에 잔존해 있는 CSA를 제거하기 위하여 하루

동안 흐르는 물에 세척하였다. 최종적으로 형성된 환 고분자를 70°C에서 24시간 동안 건조하여 여러 가지 특성 조사를 행하였다.

### 2.3. SPES의 특성 조사

술폰산기의 생성여부는 PES와 SPES를 film 상태로 제조하여 FTIR (BOMEM DA 8.16)에 의해 조사하였고, 술폰화도는 Fisher와 Kunin에 의한 방법[9]에 따라, 0.1 N NaOH에 술폰화된 고분자를 상온에서 하루 동안 침적시켜 염의 형태로 치환시킨 후 자동적정기 (Orion 960)를 이용하여 0.1 N HCl로 적정한 후 다음 식을 이용하여 이온교환용량을 구하였다.

$$IEC \text{ (meq/g)} = (50 \times N_{NaOH} - Y \times N_{HCl}) / \text{polymer weight}$$

여기서,

$Y$  : 소모된 HCl의 양

$N_{NaOH}$  : NaOH의 노르말 농도

$N_{HCl}$  : HCl의 노르말 농도

또한  $^1\text{H-NMR}$  spectroscopy (500 MHz, 11.7 T, solvent:  $d_6$ -DMSO)를 사용하여 aromatic proton signal을 조사한 후 치환위치를 알아보고 이온교환용량도 구하였다. SPES의 원소분석은 술폰산기의 수분흡착이 너무 강하여 유용하지 못했다. 고온, 고농도에서 CSA에 의해 고분자 주쇄가 분해될 수 있으므로 분해정도를 알아보기 위하여 ubbelohde viscometer로 30°C에서 NMP에 녹아 있는 0.5g/dl의 inherent viscosity를 측정하였고, 열적 거동을 살펴보기 위해 DSC (Dupont 2000)를 통해 조사하였다. scanning 속도를 10°C/min으로 하고 초기에 고분자에 잔존해 있는 수분을 제거하기 위해 120°C까지 작동시킨 후 다시 25°C에서부터 작동시켜서 diagram을 얻었다.

### 2.4. 막 제조 및 투과특성 측정

상전환법에 의해 한외여과막을 제조하였다. 여러 가지 성능을 갖는 막을 제조하기 위해 고분자 (PES, SPES), 용매 (NMP), 비용매 (DCM), pore 형성제 (PVP)의 조성을 달리하여 고분자 용액을 제조한 후 200  $\mu\text{m}$  두께의 doctor's knife로 casting하여 일정한 증발시간을 두고 4°C의 증류수에 응고시켰다. 최종적으로 용매를 제거하기 위하여 흐르는 물에 24시간 동안 세척하였다. 이온교환용량별로 비슷한 성능을 갖는 막을 제조조건을 달리하면서 제조하였다. 1 Kg/cm<sup>2</sup>의 압력과 2.5 l/min의 유량을 고정시키고 순수투과속도를 측정하고 HPLC로 배제율을 측정하였다.

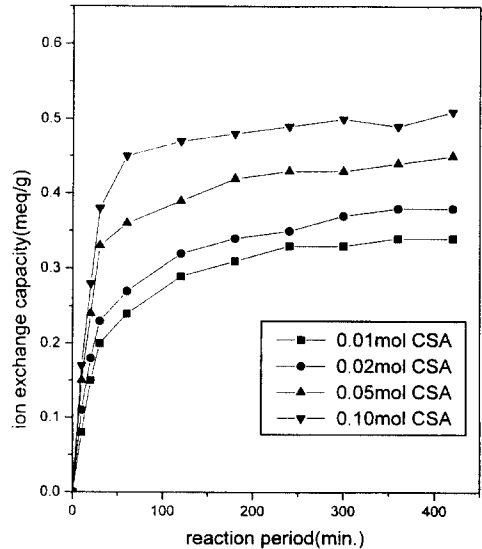


Fig. 1. Change in ion exchange capacity of polyethersulfone with reaction period in sulfonation at 0°C.

### 2.5. Fouling 감소효과

Fouling 감소효과를 알아보기 위해 BSA 농도를 500 ppm으로 하고 pH는 HCl과 NaOH로 조절했다. fouling 정도는 relative flux reduction (RFR)을 이용하였다. 즉,

$$RFR = J_t / J_0$$

여기서,  $J_t$  : 시간 t에서의 투과속도

$J_0$  : 순수투과속도

### 2.6. 막구조 관찰

한외여과막의 단면과 표면을 관찰하기 위해 scanning electron microscopy (SEM)를 이용하였다. 이때 SEM 시료는 액체질소에서 동결 건조된 막을 금으로 coating하여 제조하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 술폰화 반응

술폰화를 시키기 위해 술폰화제로 CSA를 사용하고 반응의 최적조건을 구하기 위해서 반응시간, 반응온도, 반응농도 등을 변화시켜가면서 행하였다. Fig. 1은 반응온도를 0°C로 고정시키고 CSA 농도를 각각 0.01, 0.02, 0.05, 0.10 몰로 변화시키면서 반응시간에 따른

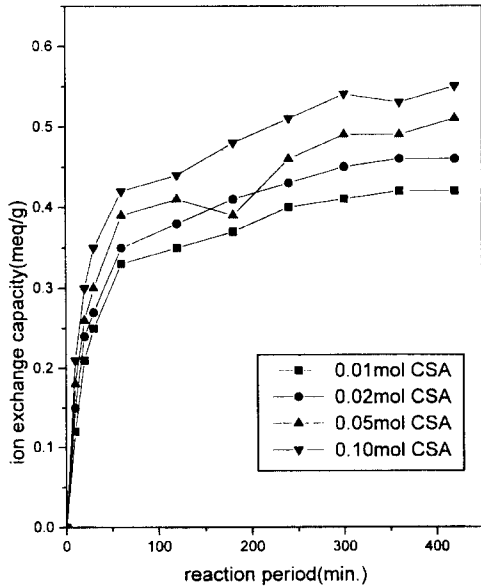


Fig. 2. Change in ion exchange capacity of polyethersulfone with reaction period in sulfonation at 10°C.

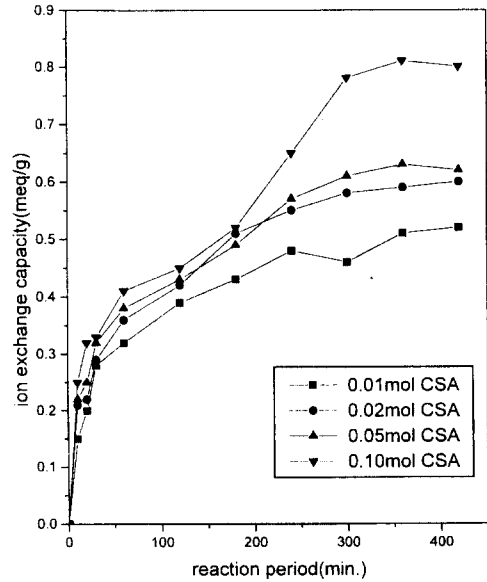


Fig. 3. Change in ion exchange capacity of polyethersulfone with reaction period in sulfonation at 20°C.

이온교환용량의 변화를 보여주고 있다. 반응 초기에 급격하게 이온교환용량이 증가하는 것을 관찰할 수가 있다. 불균일계에서 반응을 시키는 경우 반응 초기에 반응이 격렬히 일어나면서 적갈색의 겔이 생성되고 반응이 표면에 한정되고 겔 내부에서의 반응이 어려워져서 반응시간에 따라 더이상 이온교환용량의 증가가 일어나지 않았다. 고분자 주쇄의 분해를 막기 위해 저온 (0°C)에서 반응을 시키는 경우 충분한 반응이 일어나기 전에 겔화가 일어나서 높은 이온교환용량을 얻을 수가 없었다. Fig. 2는 반응온도를 10°C로 하여 여러 CSA농도에서 반응시간에 따른 이온교환용량을 살펴본 것이다. Fig. 1과 마찬가지로 반응초기에 겔의 형성에 의한 높은 이온교환용량을 얻을 수가 없었다. Fig. 3은 반응온도를 20°C로 하였을 때의 CSA 농도별 반응시간에 따른 이온교환용량의 변화를 알아본 것이다. CSA 농도를 증가시킬수록 고분자 주쇄의 분해가 심하게 일어나서 반응초기에 겔화가 일어나지만 반응시간이 경과할수록 겔이 파괴되어 미반응 CSA의 반응이 계속 진행되어 반응시간을 오래할수록 이온교환용량의 증가가 큰 것을 관찰할 수 있었다. 반응온도와 CSA 농도를 증가시킬수록 이온교환용량의 변화가 없는 평형상태에 도달되는 시간이 오래 걸린다는 것을 확인할 수 있었다.

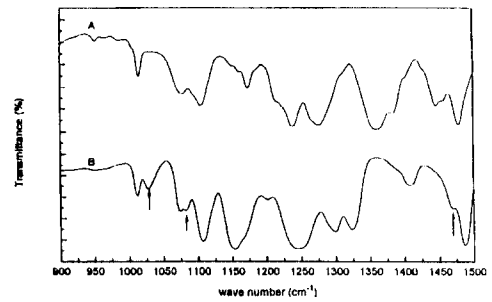


Fig. 4. FT-IR spectra of (A) PES and (B) SPES (IEC=0.57 meq/g).

### 3.2. SPES의 특성조사

Fig. 4는 PES와 SPES의 FTIR spectra를 보여주고 있다. 이온교환용량이 0.57 meq/g인 SPES film을 이용하여 FTIR을 조사해 본 결과 1028 cm<sup>-1</sup>에서 술폰산기의 symmetric -SO<sub>2</sub>- stretching에 의한 새로운 peak을 발견할 수 있었고, 술폰산기가 치환됨으로서 1075 cm<sup>-1</sup>에서 aromatic ring vibration이 방해받아서 1028 cm<sup>-1</sup>과 대칭적으로 나타나고 있다. 1470 cm<sup>-1</sup>에서는 aromatic double bond의 stretching이 변형된 새로운 peak으로 생성되었다. 이온교환용량이 0.17,

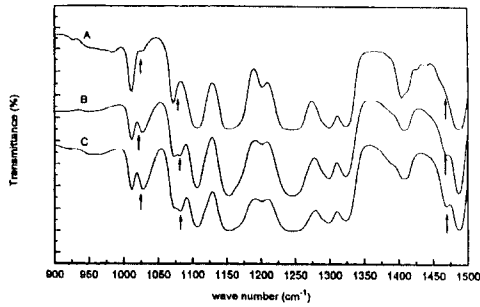


Fig. 5. FT-IR spectra of (A) SPES (IEC = 0.17 meq/g), (B) SPES (IEC = 0.57 meq/g), and (C) SPES (IEC = 0.81 meq/g).

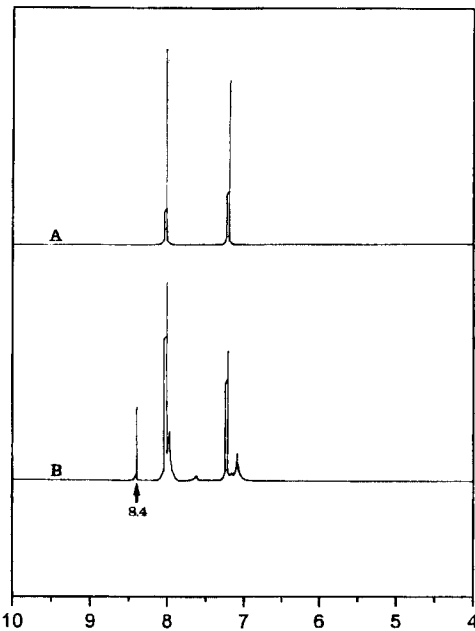


Fig. 6. <sup>1</sup>H-NMR spectra of (A) PES and (B) SPES (IEC = 0.81 meq/g).

0.57, 0.81 meq/g로 증가함에 따라 1028, 1075, 1470 cm<sup>-1</sup>에서의 각 peak의 투과도가 증가하는 것을 Fig. 5에서 확인할 수 있었다.

Fig. 6은 PES와 이온교환용량이 0.81 meq/g인 SPES의 <sup>1</sup>H-NMR spectra를 나타내었다. 술폰산기에 의한 aromatic ring의 ortho위치의 수소가 7.24 ppm에서 8.4 ppm으로의 down field shift가 일어났다. PES의 spectrum에서 8 ppm의 signal은 H<sub>AA'</sub>을 나타내고 7.24 ppm은 H<sub>BB'</sub>을 나타내며 술폰화는 ortho위치의

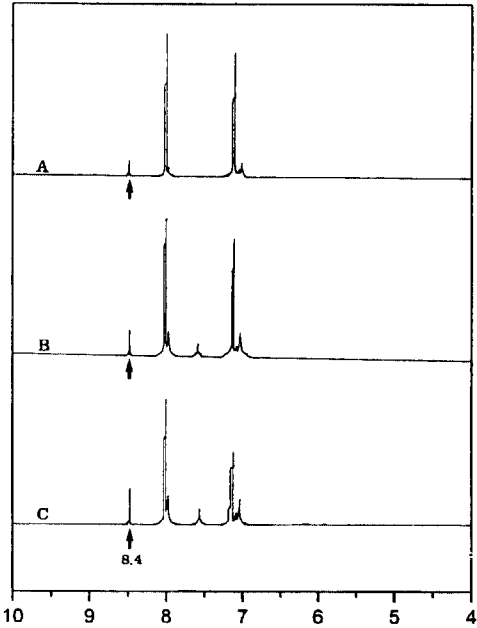
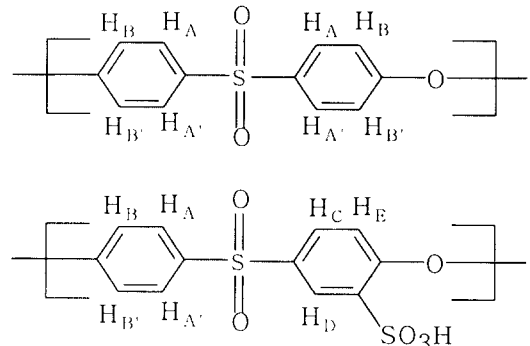


Fig. 7. <sup>1</sup>H-NMR spectra of (A) SPES (IEC = 0.17 meq/g), (B) SPES (IEC = 0.57 meq/g), and (C) SPES (IEC = 0.81 meq/g).

H<sub>BB'</sub>에서 일어남을 알 수 있다. 술폰산기 옆에 위치한 수소에 해당하는 signal의 peak면적과 다른 aromatic hydrogen에 해당하는 signal의 peak면적과의 비를 측정하여 술폰화도를 구하였다[8].



$$n/(8-2n) = A(H_E)/A(\Sigma H_{A,A',B,B',C,D}) = z$$

$$n = 8z/(1 + 2z)$$

여기서,

$A(H_E)$  : integral H<sub>E</sub>

$A(\Sigma H_{A,A',B,B',C,D})$  : integral H<sub>A,A',B,B',C,D</sub>

$n$  : H<sub>E</sub>의 수 (술폰산기의 수, 술폰화도 (DS))

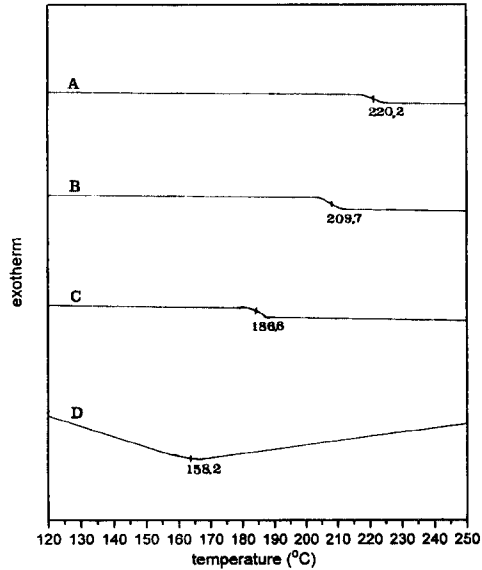


Fig. 8. DSC diagrams of (A) PES (B) SPES (IEC = 0.17 meq/g), (C) SPES (IEC = 0.57 meq/g), and (D) SPES (IEC = 0.81 meq/g).

SPES의 이온교환용량이 0.17, 0.57, 0.81 meq/g으로 증가함에 따라  $H_g$ 에 해당하는 8.4 ppm signal의 강도가 강해지는 것을 Fig. 7에서 확인할 수 있었다.

숯분화에 따른 고분자 주쇄의 분해정도를 살펴보기 위해서 DSC와 점도를 측정하였다. Fig. 8은 이온교환용량을 각각 0.17, 0.57, 0.81 meq/g으로 변화시켜가면서 DSC에 의해 유리전이온도의 변화를 살펴본 것이다. 숯분산기가 도입됨에 따라 분자간 극성기의 상호작용과 탄소-산소 결합의 자유 회전을 방해하므로 유리전이온도가 상승한다는 보고가 있지만[7], 본 연구에서는 극성기의 도입이 증가함에 따라 즉, 이온교환용량이 증가함에 따라 유리전이온도의 감소가 일어났다. 특히 이온교환용량이 0.81 meq/g인 경우에는 반응온도와 반응농도를 높임에 따라 고분자 주쇄의 분해가 심하게 일어나서 분자간 극성기(숯분산기)의 분자내, 분자간 상호작용으로 인한 유리전이온도의 상승보다는 고분자 주쇄의 분해에 의한 유리전이온도 감소가 더 강하게 작용한 것으로 보인다. 이러한 결과는 Fig. 9에 의해서도 확인할 수 있었다. 이온교환용량이 증가함에 따라 inherent viscosity가 크게 감소하는 것을 관찰할 수 있다. 이온교환용량을 높이기 위해서 반응조건을 10°C 이상의 온도와 0.10 몰 이상의 CSA농도로 했을 때 고분자 주쇄의 분해가 심하게 일어나는 것을 확인할 수 있었다.

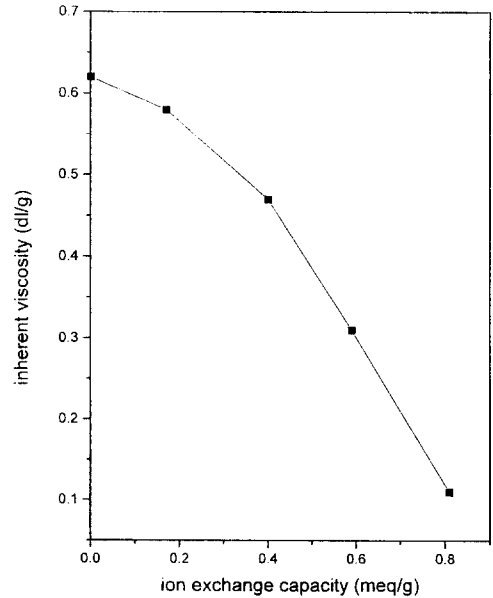


Fig. 9. Change of inherent viscosity on ion exchange capacity.

### 3.3. SPES 막의 투과특성

Fig. 10은 이온교환용량에 따른 막의 투과성능 변화를 나타낸 것이다. PES와 이온교환용량이 각각 0.17, 0.45, 0.57, 0.81 meq/g인 SPES 농도를 23 wt%로 하여 4°C 증류수에 응고시켜서 한외여과막을 제조하였다. 이온교환용량이 증가함에 따라 투과속도는 감소하고 배제율을 증가하는 결과를 얻을 수 있었다. 이것은 이온교환용량이 증가함에 따라 치환된 숯분산기에 의해 용매와의 수소결합이 증가하므로 용매의 용출속도가 느려지고 delayed liquid-liquid demixing이 일어나서 표면층이 치밀한 막이 형성되었기 때문이다. 일반적으로 용매의 용출속도가 느려지면 치밀한 막이 형성된다고 보고하고 있다[23, 24]. Fig. 11~12는 Fig. 10의 결과를 뒷받침하기 위해 SEM으로부터 막의 단면과 top layer를 조사한 것이다. 이온교환용량이 0.17, 0.57, 0.81 meq/g으로 증가함에 따라 top layer가 두꺼워지고 finger 구조가 사라지는 것을 알 수 있다. 이러한 결과로부터 이온교환용량이 증가함에 따라 투과속도가 감소하고 배제율이 증가하는 Fig. 10의 경향을 확인할 수 있었다. Fig. 13은 비용매인 DCM의 농도를 달리하면서 이온교환용량이 0.45 meq/g인 SPES용액에 첨가해서 Fig. 10과 같은 방법으로 막을 제조했을 때의 투과성능을 나타낸 것이다. DCM의 농도를 증가시킬수록 증발과정에서 비점이 낮은 DCM이 용매

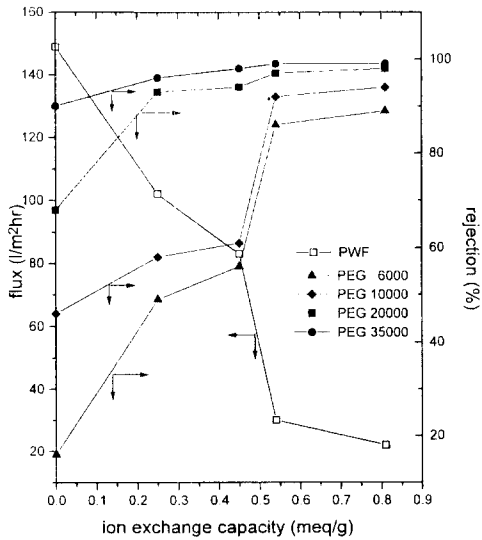


Fig. 10. Effect of IEC on the membrane performance.

인 NMP보다 빨리 증발하여 표면의 고분자 농도가 증가하면서 치밀한 표면구조가 형성되고 그에 따라 투과속도는 감소하고 배제율은 증가하는 경향을 나타내었다[25]. Fig. 14는 이온교환용량이 0.45 meq/g인 SPES와 PES 제막용액에 첨가제인 PVP의 농도를 달리하면서 제조된 한외여과막의 투과성능을 나타낸 것이다. 수용성 고분자인 PVP가 응고 과정에서 용출되어 나오면서 pore를 형성하고 상대적으로 막표면의 고분자 농도가 낮아짐으로서 느슨한 구조의 막이 형성되어 투과속도는 증가하지만 배제율은 그다지 감소하지 않는 경향을 보여주고 있다[25]. 즉, pore size는 크게 커지지 않고 표면의 porosity가 증가한다.

### 3.4. Fouling 억제 효과

Fig. 15~17은 PES와 이온교환용량이 0.45, 0.81 meq/g인 SPES를 이용하여 투과성능이 비슷한 한외여과막을 제조한 후 구상단백질인 BSA의 pH에 따른 RFR값의 변화를 나타낸 것이다. 이온교환용량이 증가함에 따라 친수성을 나타내고 이에 따라 RFR값의 변화가 적은 것을 알 수 있었다. 또, 등전점 (pH 4.8) 부근에서 fouling이 가장 심하게 일어나고 등전점 양쪽 pH에서 fouling 현상이 적어지는 것을 알 수 있었다. 이런 결과는 다른 일반 보고 결과와 일치한다[26, 27]. 소수성 고분자인 PES는 시간에 따라 fouling이 심하게 일어나서 RFR값이 계속적으로 감소하지만, 본 연구에서 제조한 SPES를 이용하여 얻은 막은 PES에

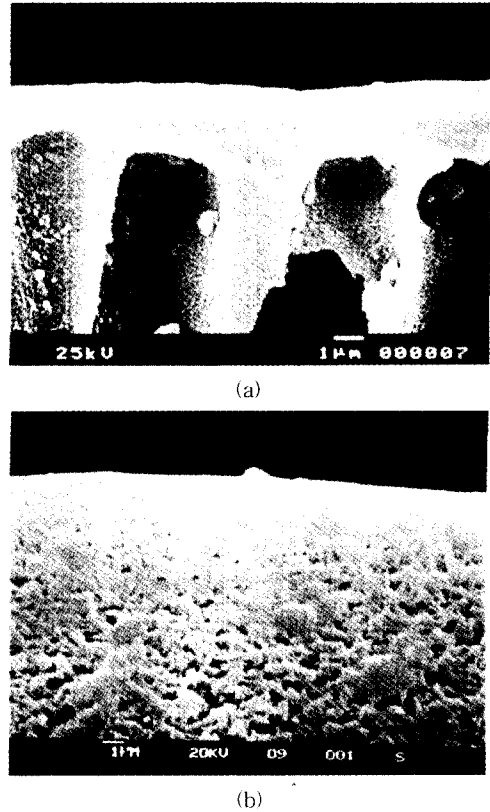


Fig. 11. Top layer of membranes (a) PES and (b) SPES (IEC = 0.81 meq/g).

비해 친수성을 띄므로 RFR값의 변화가 크지 않은 것을 알 수 있었다.

## 4. 결론

본 연구에서는 물리, 화학적 특성이 우수한 PES에 술폰산기를 도입하기 위해 불균일계에서 CSA를 이용하여 반응온도, 반응시간, 반응농도를 변화시켜가면서 이온교환용량 0.81 meq/g까지 높은 SPES를 제조하여 특성조사를 해본 결과 10°C, 5시간, CSA 농도 0.05 mol에서 높은 이온교환용량과 고분자 주쇄의 분해정도가 낮은 결과를 얻을 수 있었다. FTIR과 <sup>1</sup>H-NMR에 의해 술폰산기의 치환여부를 확인할 수 있었고 <sup>1</sup>H-NMR에 의해서는 치환도도 구할 수 있었다. 이온교환용량이 다른 여러 종류의 SPES로부터 첨가제로 DCM과 PVP를 사용하여 상전환법에 의해 막을 제조할 수 있었다. SPES의 경우 응고과정에서 물의 치환속도가 PES에 비해 느려서 치밀한 표면이 형성되어

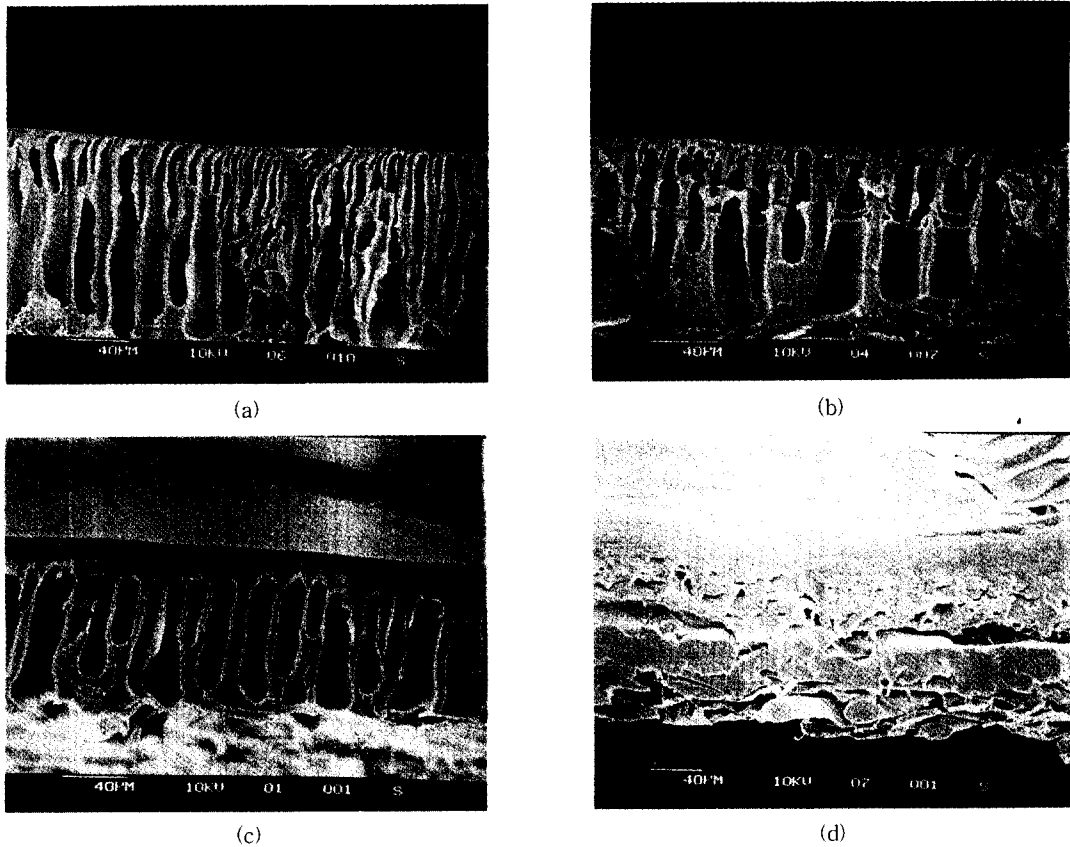


Fig. 12. Cross-section of membranes (a) PES (b) SPES (IEC = 0.17 meq/g), (c) SPES (IEC = 0.57 meq/g), and (d) SPES (IEC = 0.81 meq/g).

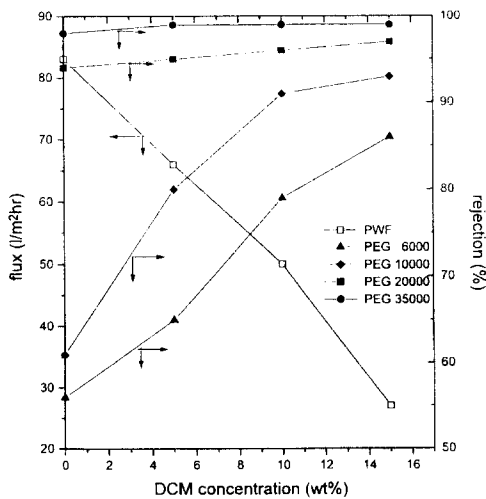


Fig. 13. Effect of non-solvent on membrane performance (IEC = 0.45 meq/g).

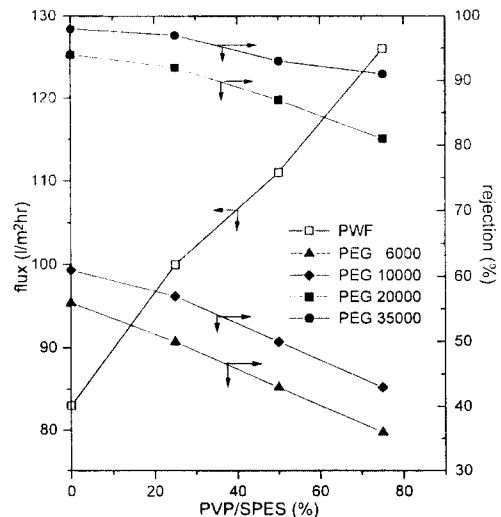


Fig. 14. Effect of additives on membrane performance (IEC = 0.45 meq/g).



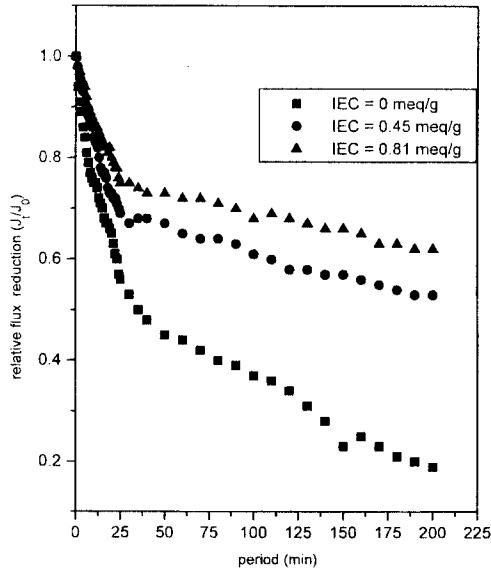


Fig. 15. Change of RFR as time at pH 4.8.

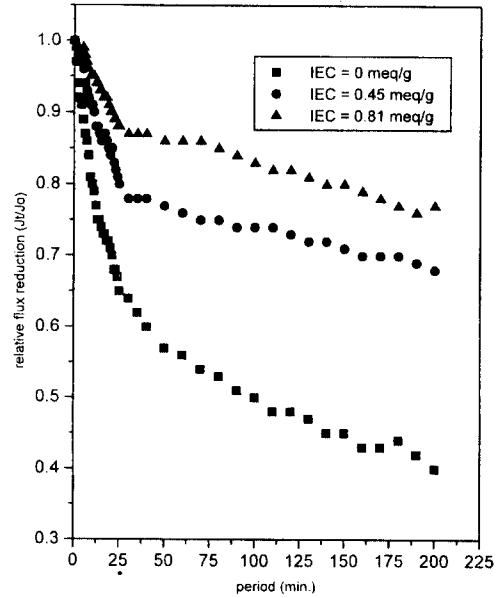


Fig. 17. Change of RFR as time at pH 8.4.

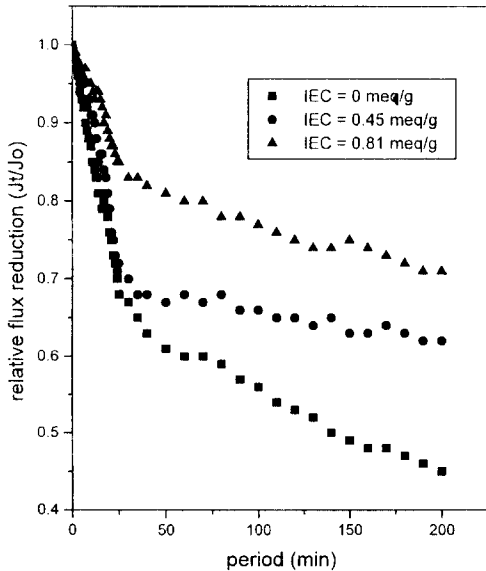


Fig. 16. Change of RFR as time at pH 3.0.

투과속도가 감소하고 배제율이 증가하는 결과를 얻을 수 있었다. 비용매로 DCM을 사용할 경우 DCM의 비점이 낮아서 증발과정에서 막의 상부층의 고분자 농도가 증가하여 치밀한 표면층이 생성되고 이에 따라 투과속도가 감소하고 배제율은 증가하였다. 첨가제로 PVP를 사용할 경우 응고과정에서 PVP가 용출되어

나오면서 pore를 형성하고 하부층에 비해 상부층의 농도가 감소하면서 느슨한 표면층이 형성되고 투과속도의 증가, 배제율의 감소 결과를 얻을 수 있었다. 단백질에 대한 fouling 효과를 살펴본 결과, 이온교환용량이 증가할수록 친수화도가 커져서 fouling 감소효과가 큰 것을 살펴볼 수 있었고, 단백질의 등전점 부근에서 fouling이 가장 심했고 등전점 양쪽 부근에서 fouling이 줄어드는 것을 확인할 수 있었다.

### 감 사

본 연구는 한국과학기술원 기능성고분자친소재연구센터의 지원에 의해 수행된 것으로 이에 감사드립니다.

### 참 고 문 헌

1. G. Crozes, C. Anselme and J. Mallevalle, *J. Membr. Sci.*, **84**, 61(1993).
2. Catharina Jonsson and Ann-Sofi Jonsson, *J. Membr. Sci.*, **108**, 79(1995).
3. M. J. Munoz-Aguado, D. E. Wiley and A. G. Fane, *J. Membr. Sci.*, **117**, 175(1996).
4. Michael D. Guiver, Paul Black, Chung M. Tam and Yves Deslandes, *J. Appl. Polym.*

- Sci.*, **48**, 1597(1993).
5. Mechael D. Guiver and John W. Apsimon, *J. Polym. Sci. Part C : Polym. Lett. Ed.*, **26**, 123(1988).
  6. Ikuo Jitsuhara and Shoji Kimura, *J. Chem. Eng. Japan*, **16**, 389(1983).
  7. A. Noshay and L.M. Robeson, *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 1885(1976).
  8. R. Nolte, K. Ledjeff, M.Bauer and R. Mulhaupt, *J. Memb. Sci.*, **83**, 211(1993).
  9. S. Fisher and R. Kunin, *Anal. Chem.*, **27**, 1191 (1955).
  10. Ana Maria Brites and Maria Norberta de Pinho, *J. Memb. Sci.*, **78**, 265(1993).
  11. W. Norde, F. MacRitchie, G. Nowicka and J. Lyklena, *J. Colloid Interface Sci.*, **112**, 447(1986).
  12. R. Nolte, K. Ledjeff, M. Bauer and R. Mulhaupt, *J. Memb. Sci.*, **83**, 211(1993).
  13. Ikuo Jitsuhara and Shoji Kimura, *J. Chem. Eng. Japan*, **16**, 389(1983).
  14. A. Higuchi, S. Mishima and T. Nakagawa, *Desalination*, **57**, 175(1991).
  15. C. Blicke, K.V. Peinemann and S.P. Nunes, *J. Memb. Sci.*, **79**, 83(1993).
  16. L. J. Zeman, *J. Memb. Sci.*, **15**, 214(1983).
  17. L. E. S. Brink, S. J. G. Elbers, T. Robbertson and P. Both, *J. Memb. Sci.*, **76**, 281(1993).
  18. A. G. Fane, C. J. D. Fell and K. J. Kim, *Desalination*, **53**, 37(1985).
  19. S. Mok, D. J. Worsfold, A. Fouda and T.Matsuura, *J. Appl. Poly. Sci.*, **51**, 193(1994).
  20. D. L. Cho and O. Ekengren, *J. Appl. Polym. Sci.*, **47**, 2125(1993).
  21. J. Hopkins and J.P.S. Badyal, *Macromolecules*, **27**, 5498(1994).
  22. U. Ulbricht and G. Belfort, *J. Memb. Sci.*, **111**, 193(1996).
  23. P. van de Witte, P. J. Dijkstra, J. W. A. van den Berg and J. Feijen, *J. Memb. Sci.*, **117**, 1(1996).
  24. Tai-Horng Young and Leo-Wang Chen, *Desalination*, **103**, 233(1995).
  25. 김윤조, 전종영, 구성희, 탁태문, *멤브레인*, **6**, 10 (1996).
  26. A. G. Fane, C. J. D. Fell and A. Suki, *J. Memb. Sci.*, **16**, 195(1983).
  27. A. Suki, A. G. Fane and C. J. D. Fell, *J. Memb. Sci.*, **21**, 269(1984).