

상변환 Polyethersulfone 한외여과막 제조시 무기염 첨가 효과

김민정·이상덕·염경호[†]

충북대학교 공과대학 화학공학부
(2001년 6월 18일 접수, 2002년 6월 7일 채택)

Effect of Inorganic Salt Additives on Formation of Phase-Inversion Polyethersulfone Ultrafiltration Membrane

Min Joung Kim, Sang Duck Lee, and Kyung Ho Youm[†]

School of Chemical Engineering, College of Engineering, Chungbuk National University, Cheongju 361-763,
Chungbuk, Korea

(Received June 18, 2001, Accepted June 7, 2002)

요약 : Polyethersulfone(PES) 상변환 막 제조 시 캐스팅 용액에의 무기염 첨가가 막의 구조 및 성능에 미치는 효과를 캐스팅 용액의 열역학적·속도론적 특성치로서 연구하였다. PES/NMP 캐스팅 용액에 첨가시킨 무기염의 종류[CaCl₂, LiCl, LiClO₄, ZnCl₂ 및 Mg(ClO₄)₂]와 양을 달리하여 제조된 막의 물폴로지와 막성능(순수 투과량 및 용질 배제도)을 캐스팅용액의 점도와 coagulation value, 제막시간에 따른 광투과도 변화, 총괄 다공도와 순수 투과량, bovine serum albumin(BSA) 용액의 한외여과 실험 및 막단면의 SEM 사진 결과로서 설명하였다. 이 결과 모든 종류의 무기염에 대해 첨가량이 증가할수록 캐스팅 용액의 점도는 증가하고, coagulation value는 낮아져 열역학적 불안정성이 증가하며, 막 단면 상층부(top layer below skin surface)의 두께가 증가하였으며, BSA 배제도는 감소하고 순수 투과량은 CaCl₂ 및 LiCl 무기염을 제외하고는 점차 증가하였다. CaCl₂ 및 LiCl 무기염을 첨가한 경우는 첨가량이 증가함에 따라 macrovoid의 형성이 억제되었으며, 순간분리의 침강형식은 유지하나 침강속도가 점차 느려졌다. 반면 LiClO₄ 및 Mg(ClO₄)₂ 무기염을 첨가한 경우는 침강속도가 점차 빨라졌다.

Abstract : The effect of addition of inorganic salts in polyethersulfone (PES) polymer solution on the membrane formation and ultrafiltration performance was studied through the thermodynamic and kinetic properties of casting solution. To control the thermodynamic and kinetic properties of casting solution, various inorganic salts [CaCl₂, LiCl, LiClO₄, ZnCl₂ and Mg(ClO₄)₂] were added in the PES/NMP solution. Variation of membrane morphology and performance of the resulting membranes with change of the salt type and content added in casting solution were discussed using viscosity, coagulation value, light transmittance measurement, overall membrane porosity, ultrafiltration experiment and cross-sectional SEM image. For all kind of inorganic salts, according as increase of the salt content in casting solution, viscosity is increased, coagulation value becomes lower, top layer thickness below the skin surface is increased, bovine serum albumin(BSA) rejection decreased and pure water flux is increased except CaCl₂ and LiCl. In case of CaCl₂ and LiCl, it is found that when the salt content is increased, the formation of

[†]주저자(e-mail : khyoum@cbucc.chungbuk.ac.kr)

macrovoids is suppressed and the precipitation rate becomes slow while instantaneous demixing of precipitation type is maintained. However, in case of LiClO_4 and $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, it is found that precipitation rate becomes faster.

Keywords : membrane formation, phase inversion, polyethersulfone, UF membrane, inorganic salt

1. 서 론

고분자막은 무기막에 비해 내용매성과 내열성이 낮고 기계적 강도가 약하긴 하나, 막 제조과정이 단순하며 다양한 형태로의 제막이 가능하고 또한 막구조의 조절이 용이하다는 장점이 있다. 1960년 Loeb와 Sourirajan [1]이 막의 투과선택성을 획기적으로 개선시킨 비대칭형 고분자막의 제조법을 발표한 후, 다양한 종류의 고분자들(예, 셀룰로오스류, 폴리설포닐, 폴리아마이드류, 폴리프로필렌 및 폴리플루오로류 등)이 상용 막의 제막 물질로서 사용되고 있다.

비대칭형 고분자막은 일반적으로 상변환(phase inversion)법에 의해 제조된다. 상변환법은 그 방식에 따라 다시 침지침강법, 열유도상분리법, 용매증발침강법, 증기상침강법 및 증발조절침강법으로 구분된다[2]. 이들 중 제막조작이 단순한 침지침강(immersion precipitation)법이 가장 널리 사용되고 있다. 침지침강법에 의한 비대칭형 고분자막의 제조는 먼저 고분자 용액을 평판 또는 중공사 형태로 캐스팅한 후, 이를 비용매의 응고조 내에 침지시킴으로서 완성된다. 이때 고분자 용액과 비용매 사이의 계면을 통해 용매와 비용매 간의 확산교환이 일어나 고분자가 상분리되고 고화됨으로서 비대칭형 막이 형성된다. 따라서 침지침강법에 의한 막 형성 과정은 고분자/용매/비용매로 구성된 3성분계 상도를 이용하면 정성적 해석이 가능하다[3].

고분자/용매로 이루어진 캐스팅 용액에 다양한 유·무기물을 첨가시킴으로서 비대칭형 막의 구조와 투과특성을 조절하고자 하는 방법들이 시도되어 왔다. Kraus 등[4]과 Darcovich와 Kutowy[5]는 폴리아마이드 용액에 LiClO_4 , $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, LiCl 등과 같은 무기염을 첨가시킨 역삼투막의 제조 시 이들 무기염의 첨가가 막의 투과특성에 미치는 영향을 활동도에 기초한 염효과로서 설명한바 있다. Lucie와 Frank[6]는 폴리에테르설포닐(polyethersulfone; PES) 한외여과막 제조 시 폴리비닐피롤리돈 첨가가 막의 투과특성에 미치는 영향을 연구하여, 고분자와 첨가제간의 상호작용이 능동층의 세공크기와 분포를 결정한다고 하였다. Lai 등[7]은 비용매 첨가제가 비대칭형 고분자막의 다공도와 구조 형성에 미치는 영향을 coagulation value와 용해도

파라메타를 사용하여 설명하고, 이들 변수가 적절한 첨가제 선정의 척도가 됨을 제안하였다. 최근 Kim과 Lee[8]는 폴리설포닐 용액에 폴리에틸렌글리콜을 첨가시킨 비대칭형 한외여과막을 제조하고, 이때의 막 형성 과정을 열역학적·속도론적 특성치를 사용하여 설명한 바 있다.

이처럼 캐스팅 용액에 다양한 유·무기물을 첨가시켜 비대칭형 고분자막을 제조하는 연구들이 진행되고는 있으나, 고분자/용매/첨가제/비용매로 이루어진 4성분 막 형성계의 이론적 해석이 어려워 현재까지의 대부분 연구는 이들 첨가제를 단지 세공 형성제(pore-forming agent)의 역할로서 이해하려는 수준에 머물러 있다. 한편 역삼투막 제조 시 캐스팅 용액에의 무기염 첨가 효과에 대한 연구는 많이 이루어져 왔으나, 무기염 첨가가 한외여과막 형성과 투과특성에 미치는 영향에 대한 체계적인 연구는 상대적으로 미진한 실정에 있다.

이에 본 연구에서는 비교적 내용매성과 기계적 강도가 우수하여 현재 막소재 물질로서 널리 사용되고 있는 PES를 대상으로 침지침강법으로 비대칭형 PES 한외여과막을 제조할 때 캐스팅 용액에의 무기염 첨가가 최종 형성된 막의 구조와 투과특성에 미치는 영향을 검토하였다. PES 용액에 첨가시킬 무기염으로는 CaCl_2 , LiCl , LiClO_4 , $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 및 ZnCl_2 의 5가지 종류를 사용하였으며, 이들 무기염의 첨가 증량비에 따른 효과를 PES/용매/무기염/물로 구성된 4성분 막 형성계의 열역학적 특성치와 속도론적 특성치로서 설명하였다. 이때 열역학적 특성치로는 캐스팅 용액의 coagulation value를, 속도론적 특성치로는 캐스팅 용액의 점도와 광투과도 측정으로부터 구한 침강속도와 침강형식을 사용하였다. 형성된 최종 막의 특성은 총괄 다공도, 막 단면구조, 한외여과 실험결과(순수 투과량 및 용질 배제도)로서 평가하였다.

2. 실험

2.1. 실험재료

PES는 독일 BASF Co.의 제품(Ultrason E6020P)을 사용하였으며, PES의 용매로는 미국 Aldrich Co.의

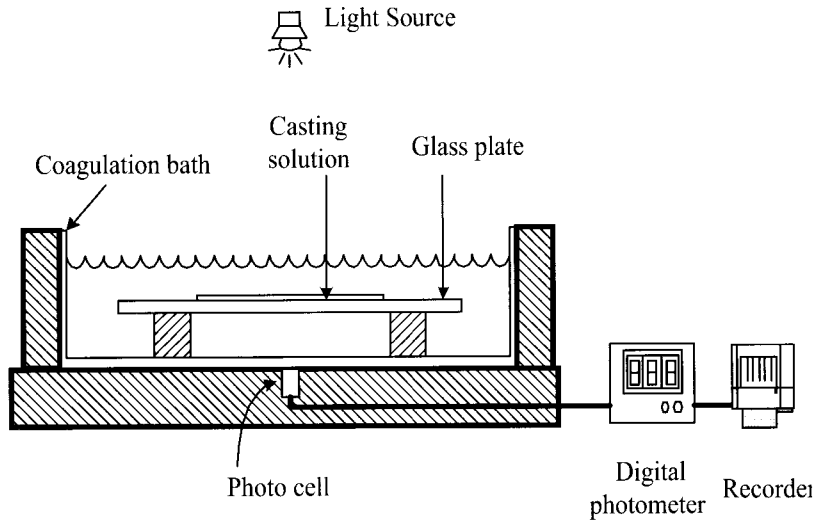


Fig. 1. System setup for light transmittance measurement.

N-Methyl-1-pyrrolidone(NMP)을 사용하였다. 고분자 용액에 첨가시킬 무기염으로는 일본 Hayashi Pure Chemical Co.의 $CaCl_2$ 와 미국 Sigma Co.의 LiCl, $LiClO_4$, $Mg(ClO_4)_2$, $ZnCl_2$ 를 사용하였다. 비용매로는 Milli-RO⁷/Milli-Q⁷ 장치(미국, Millipore Co.)에서 생산된 순수를 사용하였다. 한외여과 실험 시 분리대상 물질로는 bovine serum albumin(BSA, 미국 Sigma Co., fraction V, 96~99% albumin, Mw = 69,000)을 사용하였다. BSA 용액은 0.15 M NaCl 용액을 사용하여 1 g/l의 농도로 제조하였으며(pH 5.4), 미생물의 번식을 방지하기 위해 소량의 sodium azide를 첨가시켰다.

2.2. 실험장치

2.2.1 광투과도 측정장치

비용매 내에서의 막 형성 시 상변환에 따른 침강속도와 침강형식을 판단하기 위해 Fig. 1에 나타낸 광투과도 측정장치를 사용하였다. 이 장치는 광원(1 W의 텅스텐 램프), 응고조, photo cell(유효면적 5.1 mm², 미국 United Detector Technology Co., Model UDT455), 디지털 광도계와 기록계(미국, Cole-Parmer Co., Model G-08376-10)로 구성되어 있다. 응고조는 아크릴로 제작하였으며, 외부로부터의 빛 유입을 차단하기 위해 외면에 차광막을 설치하였다. 이때 광원과 photo cell 간의 거리는 항상 15 cm로 일정하게 유지시켰다.

2.2.2. 한외여과 실험장치

제조된 PES 막의 순수 투과량(PWF, pure water flux) 및 BSA의 배제도(SR, solute rejection) 측정에

사용된 막여과 장치를 Fig. 2에 나타내었다. 실험장치는 용액 저장조, dead-end 막모듈 및 투과량 측정부(전자저울 및 PC)로 구성되어 있다. 막모듈의 내용적은 250 mL이며, 모듈에 설치된 막의 유효 면적은 14.5 cm²이다. 장치의 모든 배관은 테프론 튜브를 사용하였으며, 막여과 압력은 압축질소를 용액 저장조 상단에 가하여 조절하였다. 용액의 온도는 용액 저장조(내용적 2.5 L)를 항온조 내에 설치하여 25±1°C로 일정하게 유지시켰다.

2.3. 실험방법

2.3.1. 캐스팅 용액의 점도 및 Coagulation Value 측정

상용 한외여과막의 PWF는 약 70~300 L/m²·hr 범위이다. 먼저 무기염을 첨가하지 않은 PES/NMP 용액을 대상으로 제막 예비 실험을 수행하여 PWF가 132 L/m²·hr, BSA의 배제도가 49%인 14.5 wt.%의 PES가 함유된 PES/NMP 용액을 한외여과막 제조의 기준조건으로 설정하였다. PES/NMP/무기염으로 이루어진 캐스팅 용액은 위의 기준조건인 14.5 wt.% PES/NMP 용액에 5가지 종류의 무기염을 첨가 증량비(g salt/g PES)를 각 염들의 용해도 한계를 고려하여 최소 1/30, 최대 1/1로 달리하여 첨가시킨 후 실온에서 3시간 동안 교반시켜 제조하였다. 이때 각 염들의 PES/NMP 용액에의 첨가 증량비는 Table 1과 같다.

캐스팅 용액의 점도는 상변환이 진행되는 동안 용매와 비용매의 교환속도를 변화시키는 속도론적 특성치이다. 각 캐스팅 용액의 점도는 25°C에서 Brookfield

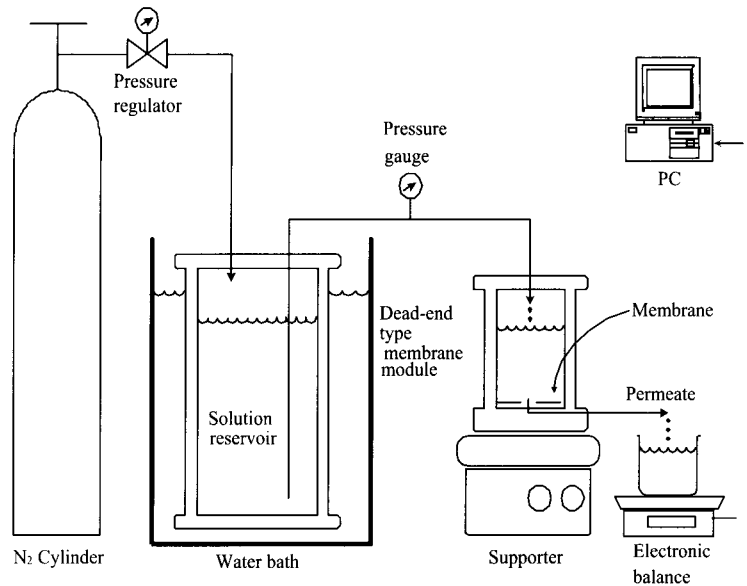


Fig. 2. System setup for dead-end type membrane filtration equipment.

Table 1. Composition of PES/NMP/Salt Casting Solutions

Inorganic Salt	CaCl ₂	LiCl	LiClO ₄	Mg(ClO ₄) ₂	ZnCl ₂
Salt to PES Ratio*	1/4	1/6	1/6	1/30	1/4
(g salt/g PES)	1/3	1/5	1/5	1/12	1/3
	1/2	1/4	1/4	1/6	1/2
	1/1	1/3	1/3	1/5	1/1

*Based on 14.5 wt.% PES in PES/NMP solution

점도계(미국, Brookfield Engineering Labs., Model DV-III)를 사용하여 측정하였다.

Coagulation value라는 용어는 섬유용액의 전-습식 용액 방사 시 고분자 방사액의 열역학적 특성을 나타내는 척도로서 Ziabicki[9]에 의해 처음으로 사용되었으며, 막 제조분야에서는 Yao 등[10]이 캐스팅 용액의 열역학적 특성을 표시하는 척도로서 사용하였다. 일반적으로 coagulation value는 캐스팅 용액을 비용매로 적정하여 측정한다. 본 연구에서는 용매인 NMP와 비용매인 물을 50:50의 중량비로 혼합시킨 용액을 25℃에서 각 캐스팅 용액 50 g에 서서히 적하시켜 cloud point에 도달할 때를 종말 점으로 하여 그때까지 적가된 NMP/물(50:50) 혼합액의 양(m)을 coagulation value로 정의하였다.

2.3.2. 상변환 막의 제조

5가지 종류 무기염을 첨가시킨 Table 1의 조성을 갖는 각 캐스팅 용액을 사용하여 다음의 절차로서 상변환 막을 제조하였다. 먼저 25℃ 상태에서 캐스팅

용액을 유리판 위에 부은 후 Gardner knife를 사용하여 균일한 두께(120 μm)로 캐스팅하고, 즉시 25℃의 순수(비용매)에 침지시켜 막을 형성시켰다. 이때 캐스팅 용액 내의 용매와 비용매 간의 충분한 확산교환을 위해 약 1시간 동안 1차 침지시키고, 이를 다시 25℃의 순수에서 약 12시간 동안 2차 침지시켜 막 내부에 존재하는 무기염을 완전히 제거하였다. 최종적으로 얻어진 막들의 두께는 micrometer(일본, Teclock Co.)를 사용하여 한 종류 막에 대해 20군데 이상의 부위를 측정하여 그 평균 값을 막두께로 하였으며, 측정의 오차는 ±1 μm이었다. 제조된 막들은 한외여과 실험에 사용하기 전까지 순수 중에 보관하였다.

2.3.3. 광투과도 측정

무기염이 첨가된 Table 1의 조성을 갖는 각 캐스팅 용액으로부터 상변환 막 제조 시 Fig. 1에 나타난 광투과도 측정장치를 사용하여 제막시간에 따른 막의 광투과도 변화를 측정하여 침강속도와 침강형식의 속도론적 특성을 판단하였다. 광투과도 측정방법은 다음

과 같다. 유리판 위에 각 용액을 캐스팅하여 즉시 25℃로 조절된 비용매가 담겨 있는 용고조 내로 침지시킨다. 이때부터 1 W의 광원으로부터 빛을 방출시켜 상변환이 일어나고 있는 막에 조사시키고, 막을 투과한 빛을 제막시간(침지시간)에 따라 검출하여 광도계에 의해 증폭된 신호를 기록계에 기록하였다. 이때 광투과도는 투과된 빛의 분율(= 각 침지시간에서의 투과된 빛의 강도/투과된 빛의 초기 강도)로서 나타내었다.

2.3.4. 막의 총괄 다공도 측정

무기염의 종류 및 첨가 중량비를 달리하여 제조된 상변환 막들의 총괄 다공도는 막의 전체 부피에 대한 세공 부피의 비로 정의하였다. 이때 세공 부피는 막의 전체 부피와 고분자(PES)가 점유하는 부피로부터 계산하였다. 막의 면적(A), 질량(W_m) 및 두께(d)를 알면 막의 전체 부피(V_m)는 $d \times A$ 가 되며, 이때 막에서 고분자가 점유하는 부피(V_p)는 W_m / ρ_p 가 된다. 여기서 ρ_p 는 PES의 밀도로서 1.337 g/cm³이다. 따라서 총괄 다공도는 다음 식에 의해 계산된다. 이 방법의 정확성은 Lai 등[7]에 의해 확인된 바 있다.

$$\begin{aligned} \text{Overall porosity (\%)} &= \frac{V_m - V_p}{V_m} \times 100 \\ &= \frac{d \times A - (W_m / \rho_p)}{d \times A} \times 100 \end{aligned} \quad (1)$$

2.3.5. 한외여과 실험

Fig. 2에 나타난 막여과 장치를 사용하여 제조된 상변환 막들의 PWF와 BSA 배제도를 측정하였다. PWF는 25℃의 순수수를 사용하여 3 atm의 압력에서 일정 시간간격(통상 2분)으로 막투과량을 측정하고 다음의 식으로 계산하였다.

$$\begin{aligned} \text{PWF(pure water flux; l/m}^2 \cdot \text{hr)} &= Q / (A \times \Delta t) \quad (2) \\ \text{Where, } Q &: \text{permeate volume of pure water (l)} \\ A &: \text{effective membrane area (m}^2\text{)} \\ \Delta t &: \text{time difference (hr)} \end{aligned}$$

BSA 배제도는 농도 1 g/l의 BSA 용액을 막모듈에 도입시켜 압력 3 atm에서 수시로 투과액 중의 BSA 농도를 측정하고, 그 값이 일정해지는 시점에서의 값을 투과액중의 BSA 농도로 택하였다. 이때 도입액 및 투과액 중의 BSA 농도는 Bradford 법[11]을 사용하여 UV/Vis 분광광도계(미국, Kontron Instrument Co., Model UVIKON 860)로 595 nm에서의 흡광도를 측정하여 정량하였다. BSA 배제도는 도입액 및 투과액 중의 BSA 농도로부터 다음의 식으로 계산하였다.

$$\begin{aligned} \text{SR(solute rejection; \%)} &= \left[1 - \left(\frac{C_p}{C_o} \right) \right] \times 100 \quad (3) \\ \text{where, } C_o &: \text{BSA concentration in feed (g/l)} \\ C_p &: \text{BSA concentration in permeate (g/l)} \end{aligned}$$

2.3.6. 막 단면구조 측정

막의 단면 구조는 주사 전자현미경(SEM, 일본, Hitachi Co., Model S-2500C)을 사용하여 측정하였다. SEM 측정 시 막 시료를 순수수로 5회 이상 완전히 세척시킨 후, 약 24시간 동안 실온에서 풍건하였다. 건조된 막 시료는 액체 질소 하에서 순간적으로 냉각시켜 절단하고 금속 스테브 위에 위치시킨 후 금으로 진공 증착시켜 막 단면의 SEM 이미지를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 캐스팅 용액의 점도

상변환 막 제조 시 캐스팅 용액의 점도는 상변환이 진행되는 동안 용매와 비용매의 교환속도를 변화시키는 속도론적 특성치의 하나이다. 캐스팅 용액의 점도가 달라지면 용액 내에서의 고분자 사슬의 크기가 변화되고 이로 인해 용매와 비용매의 교환속도가 달라져 결국 최종적으로 형성된 막의 구조와 투과특성을 변화시키게 된다.

Table 1의 조성으로 제조된 각 캐스팅 용액들의 점도를 측정하여 이를 Table 2에 나타내었다. 이 결과 PES/NMP 용액에 무기염을 첨가시키면 첨가 중량비

Table 2. Viscosity of PES/NMP/Salt Casting Solutions

No Salt	CaCl ₂		LiCl		LiClO ₄		Mg(ClO ₄) ₂		ZnCl ₂	
	g salt/ g PES	Viscosity (cP)	g salt/ g PES	Viscosity (cP)	g salt/ g PES	Viscosity (cP)	g salt/ g PES	Viscosity (cP)	g salt/ g PES	Viscosity (cP)
283	1/4	455	1/6	542	1/6	321	1/30	316	1/4	362
	1/3	578	1/5	645	1/5	374	1/12	345	1/3	391
	1/2	875	1/4	789	1/4	381	1/6	530	1/2	503
	1/1	1,125	1/3	1,185	1/3	429	1/5	544	1/1	610

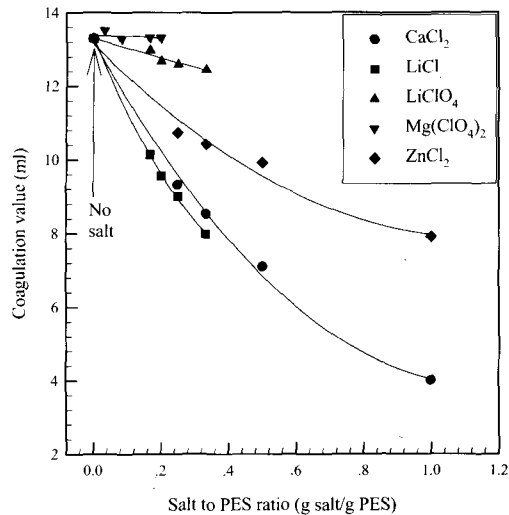


Fig. 3. Effect of salt type and salt to PES ratio on coagulation value of casting solution.

가 증가할수록 점도가 증가하였으며, 또한 첨가시킨 염의 종류에 따라 점도 증가의 정도가 달랐다. 특히 CaCl₂와 LiCl 염의 경우 다른 염에 비해 점도 증가가 크게 나타났다. 따라서 이들 염이 첨가된 캐스팅 용액으로 상변환 막을 제조할 경우 점도가 높으므로 용매와 비용매 간의 교환속도가 느려져 형성된 막의 구조가 보다 치밀해 질 것으로 예상된다.

3.2. 캐스팅 용액의 Coagulation Value

Table 1의 조성을 갖는 각 캐스팅 용액의 열역학적 안정성을 판단하는 인자로서 coagulation value를 측정하였다. 이 값은 NMP/물 혼합액(50 : 50 중량비)으로 캐스팅 용액을 적정하여 cloud point에 도달할 때까지 적가된 양(ml)으로 정의하였는데, 각 캐스팅 용액의 coagulation value를 종합하여 Fig. 3에 나타내었다. 이 결과 모든 염에 대해 첨가 중량비가 증가할수록 coagulation value가 점차 낮아져 열역학적 상태가 불안정해짐을 알 수 있으며, 이 결과는 Boom 등[12]이 제시한 PES/NMP/PVP 막형성 계에서의 열역학적 상태저동과 유사하였다. 특히 CaCl₂와 LiCl 염을 첨가한 경우는 coagulation value가 상대적으로 크게 감소하였다. 이는 CaCl₂ 및 LiCl 염은 다른 염들에 비해 PES와의 상호작용이 강해 상대적으로 소량의 비용매(물) 첨가로도 쉽게 PES의 응고가 진행되기 때문으로 사료된다.

3.3. 광투과도 변화

침지침강 상변환법에 의한 막형성 메커니즘을 이해

하기 위한 척도로서 상변환 속도를 측정하는 것은 매우 의미 있는 일이다. 막형성 계의 속도론적 특성을 측정하는 방법은 크게 Strathmann 등[3]이 제시한 광학 현미경법과 Mulder[13] 및 Reuvers와 Smolders[14]가 제시한 광투과도 측정법이 있다. 본 논문에서는 후자의 측정법을 사용하여 상변환의 속도론적 특성을 조사하였다.

상변환 막 제조에 있어 '침강속도(precipitation rate)'라는 용어는 Strathmann 등[3]이 처음으로 사용하였으며, '침강형식(precipitation type)'이라는 용어는 Reuvers와 Smolders[14]에 의해 사용되었다. 대부분의 경우 '침강속도'와 '침강형식'은 특별한 구분 없이 동일한 의미로서 사용하고 있으나, 본 논문에서는 상변환의 속도론적 특성을 보다 효과적으로 설명하기 위해 다음과 같은 서로 다른 의미를 부여하였다. 즉, '침강속도'는 막 형성이 완료되는 시간으로 정의한다: 캐스팅된 투명한 상태의 초기 용액을 응고조 내에 침지시킨 후 막이 형성되면서 점차 고화되어 광투과도가 초기 값으로부터 95%까지 감소할 때까지의 침지시간을 결정하여 이로부터 빠른 혹은 느린 침강속도를 구분하였다. '침강형식'은 막 형성 시의 액-액 분리의 형태를 구분하는 척도로 사용한다: 캐스팅된 투명한 상태의 용액을 응고조 내에 침지시킨 후 막이 형성될 때 광투과도의 최종 값이 어느 정도인가를 결정하여 이로부터 순간분리(instantaneous demixing) 또는 지연분리(delayed demixing)를 구분하였다.

Fig. 1에 나타낸 광투과도 측정장치를 사용하여 Table 1의 조성을 갖는 각 캐스팅 용액의 침지시간에 따른 광투과도 변화를 측정하여 이를 5가지 종류 무기염에 대해 Fig. 4에 나타내었다. 이 결과 첨가된 무기염의 종류 및 첨가 중량비에 따라 각기 다른 광투과도 변화가 관찰되었다. 염이 첨가되지 않은 경우 보다 CaCl₂, LiCl과 ZnCl₂ 염이 첨가된 경우는 그 첨가 중량비가 증가할수록 침강속도가 느려졌으며, 반면 LiClO₄와 Mg(ClO₄)₂ 염이 첨가된 경우는 침강속도가 빨라졌다. 일반적으로 열역학적으로 불안정한 막형성 계일수록 침강속도가 점차 빨라지며, 보다 다공성이 큰 막이 형성되는 것으로 알려져 있다. 앞 절의 coagulation value 측정 결과(Fig. 3) 대부분의 염에 대해 그 첨가 중량비가 증가할수록 열역학적 안정성이 감소하였다. 따라서 LiClO₄와 Mg(ClO₄)₂ 염의 경우는 막형성 계에 대한 일반 이론과 부합된다고 할 수 있으나, CaCl₂, LiCl과 ZnCl₂ 염의 경우는 그렇지 못하였다. 이는 Strathmann 등[3], Reuvers와 Smolders[14]가 제시한 결과에서도 설명된 예외적 현상으로서, 이는 무기염의 첨가 중량비가 증가함에 따라 캐스팅 용

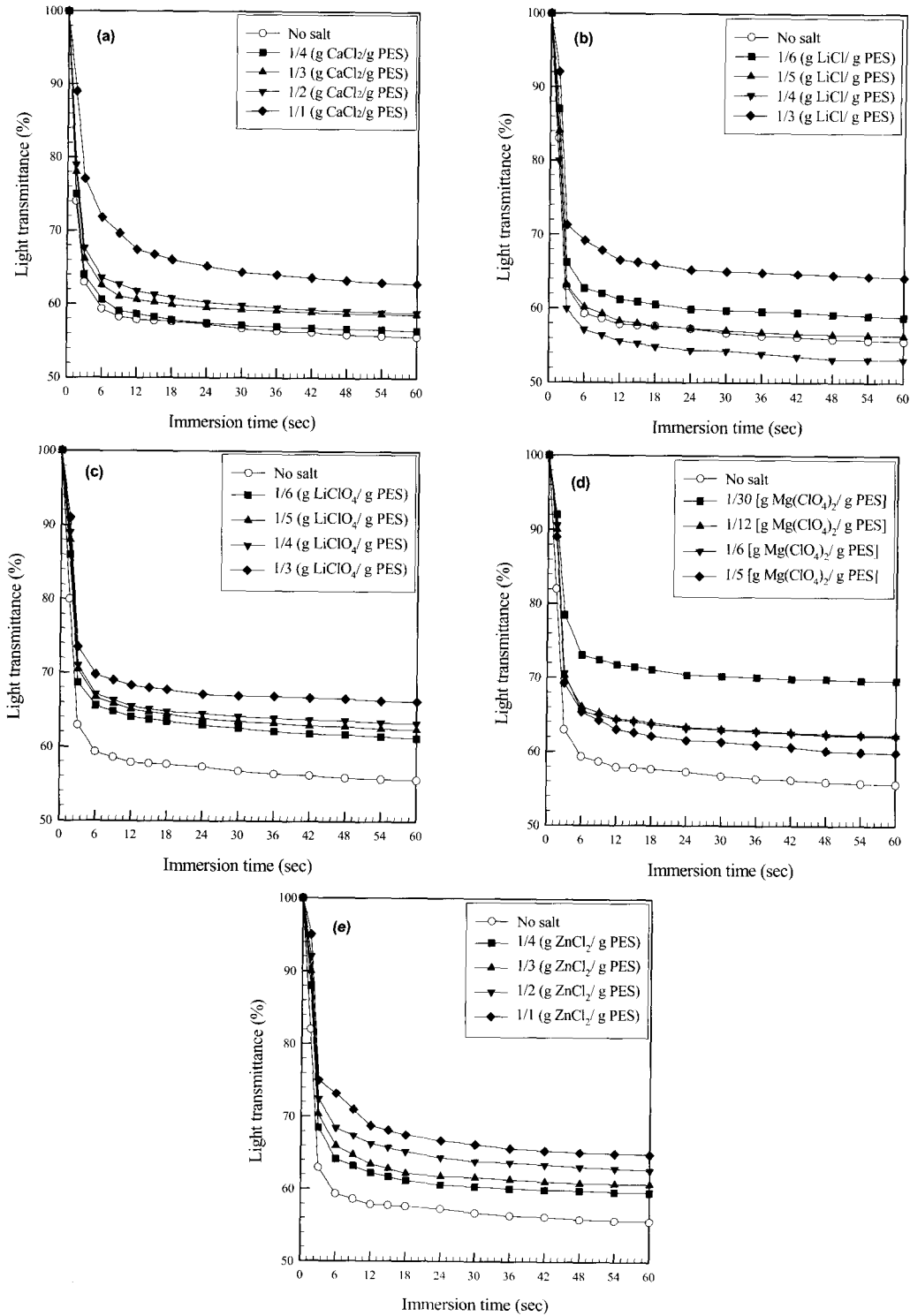


Fig. 4. Effect of salt type and salt to PES ratio on light transmittance. (a) CaCl₂, (b) LiCl, (c) LiClO₄, (d) Mg(ClO₄)₂, (e) ZnCl₂

Table 3. Overall Porosity of the Resulting Ultrafiltration Membranes

No Salt	CaCl ₂		LiCl		LiClO ₄		Mg(ClO ₄) ₂		ZnCl ₂	
OP [*] (%)	g salt/ g PES	OP(%)	g salt/ g PES	OP(%)	g salt/ g PES	OP(%)	g salt/ g PES	OP(%)	g salt/ g PES	OP(%)
80.47	1/4	81.14	1/6	80.43	1/6	81.17	1/30	80.47	1/4	81.50
	1/3	80.20	1/5	80.03	1/5	83.82	1/12	82.11	1/3	78.94
	1/2	80.75	1/4	81.38	1/4	83.05	1/6	81.10	1/2	81.20
	1/1	85.13	1/3	83.69	1/3	82.11	1/5	83.21	1/1	82.97

*OP : overall porosity

액의 점도가 커져 용매와 비용매 간의 교환속도가 느려지기 때문에 추측할 뿐 그 구체적인 이유는 현재까지 명확히 규명되지 못하고 있다.

또한 Fig. 4에 나타난 광투과도 변화 곡선의 형태를 보면 모든 경우에 대해 전체적으로는 순간분리의 침강형식을 나타내었으며, 어느 경우에도 완전한 지연분리는 관찰되지 않았다. 이는 비용매인 물과의 친화력이 강한 NMP를 폴리설폰류 고분자의 용매로 사용하였을 때는 항상 순간분리가 관찰되며, 또한 열역학적으로 불안정한 캐스팅 용액의 일반적 침강형식은 순간분리라는 Mulder[13]의 결과와 잘 일치한다. 한편 CaCl₂, LiCl과 ZnCl₂ 염의 경우는 그 첨가 중량비가 증가할수록 침강형식이 점차 지연(delay)되는 경향을, 반면 LiClO₄와 Mg(ClO₄)₂ 염의 경우는 순간화(instantaneous)되는 경향을 나타내었다.

3.4. 상변환 막의 특성

3.4.1. 총괄 다공도

무기염의 종류와 첨가 중량비가 최종적으로 형성된 막의 다공도에 미치는 영향을 조사하기 위해 총괄 다공도를 계산하여 그 결과를 Table 3에 나타내었다. 이 결과 제조된 막들의 두께는 첨가된 무기염의 종류 및 첨가 중량비에 관계없이 약 114±3 μm이었으며, 총괄 다공도는 약 80±5%로 거의 일정한 값을 나타내었다. 따라서 총괄 다공도만으로는 무기염의 종류 및 그 첨가량 변화에 따라 제조된 PES 상변환 막들의 미세한 세공특성 변화를 판단할 수 없었다.

3.4.2. 한외여과 특성

압력 3 atm의 상태에서 무기염을 첨가하지 않고 제조된 막과 5가지 종류 무기염 및 그 첨가 중량비를 달리하여 제조한 막들의 PWF와 BSA 배제도를 측정하여 그 결과를 각각의 무기염에 대해 Fig. 5에 나타내었다.

이 결과 CaCl₂와 LiCl 염을 첨가시킨 경우 염의 첨

가 중량비가 증가함에 따라 BSA 배제도는 감소하나, PWF는 CaCl₂를 첨가시킨 경우에는 염이 첨가되지 않은 때의 값(132 L/m²·hr)과 비슷한 수준이었으며 LiCl을 첨가시킨 경우에는 감소하였다. Table 2와 Fig. 3에 나타난 점도 및 coagulation value 측정결과에서 보면, 이들 두 가지 무기염은 다른 세 가지 무기염에 비해 염의 첨가 중량비가 증가할수록 점도가 매우 크게 증가하며, 또한 coagulation value도 크게 감소하였다. 열역학적으로 불안정한 막형성 계 즉, coagulation value가 낮은 계일수록 보다 다공성이 큰 막이 형성된다는 일반 이론[12]에 따르면 CaCl₂와 LiCl 염을 첨가시킨 경우 그 첨가 중량비가 증가함에 따라 BSA 배제도가 감소하는 것은 막 표면층(skin layer)의 다공도가 증가하기 때문으로 설명할 수 있다. 그러나 CaCl₂ 및 LiCl 염의 첨가량에 따른 PWF의 변화는 열역학적 안정성(coagulation value) 측정 결과와는 상반되는 결과로서, 이는 Strathmann 등[3], Reuvers와 Smolders [14]가 제시한 연구에서 설명된바와 같이 이들 무기염의 첨가 중량비가 증가함에 따른 캐스팅 용액 점도의 큰폭으로의 증가로 인해 용매와 비용매 간의 교환속도가 느려졌기 때문으로 추측된다. 한편 LiClO₄, Mg(ClO₄)₂와 ZnCl₂ 염을 첨가시킨 경우는 염을 첨가하지 않았을 경우에 비해 그 첨가 중량비가 증가함에 따라 PWF는 증가하였으며, BSA의 배제도는 감소하여 막 형성계의 일반 이론과 잘 일치하였다.

3.4.3. 막 단면구조

무기염이 첨가되지 않은 PES/NMP 캐스팅 용액을 사용하여 제조한 막의 단면 SEM 사진을 Fig. 6에 나타내었다. 이 결과 무기염이 첨가되지 않은 상변환 막의 단면은 전형적인 가지형(finger-like)의 macrovoid가 형성된 비대칭 구조이었다.

Table 1의 조성을 갖는 캐스팅 용액을 사용하여 제조된 막들의 단면 SEM 사진을 첨가시킨 무기염의 종류에 따라 Fig. 7~Fig. 11에 각각 나타내었다. 일반적

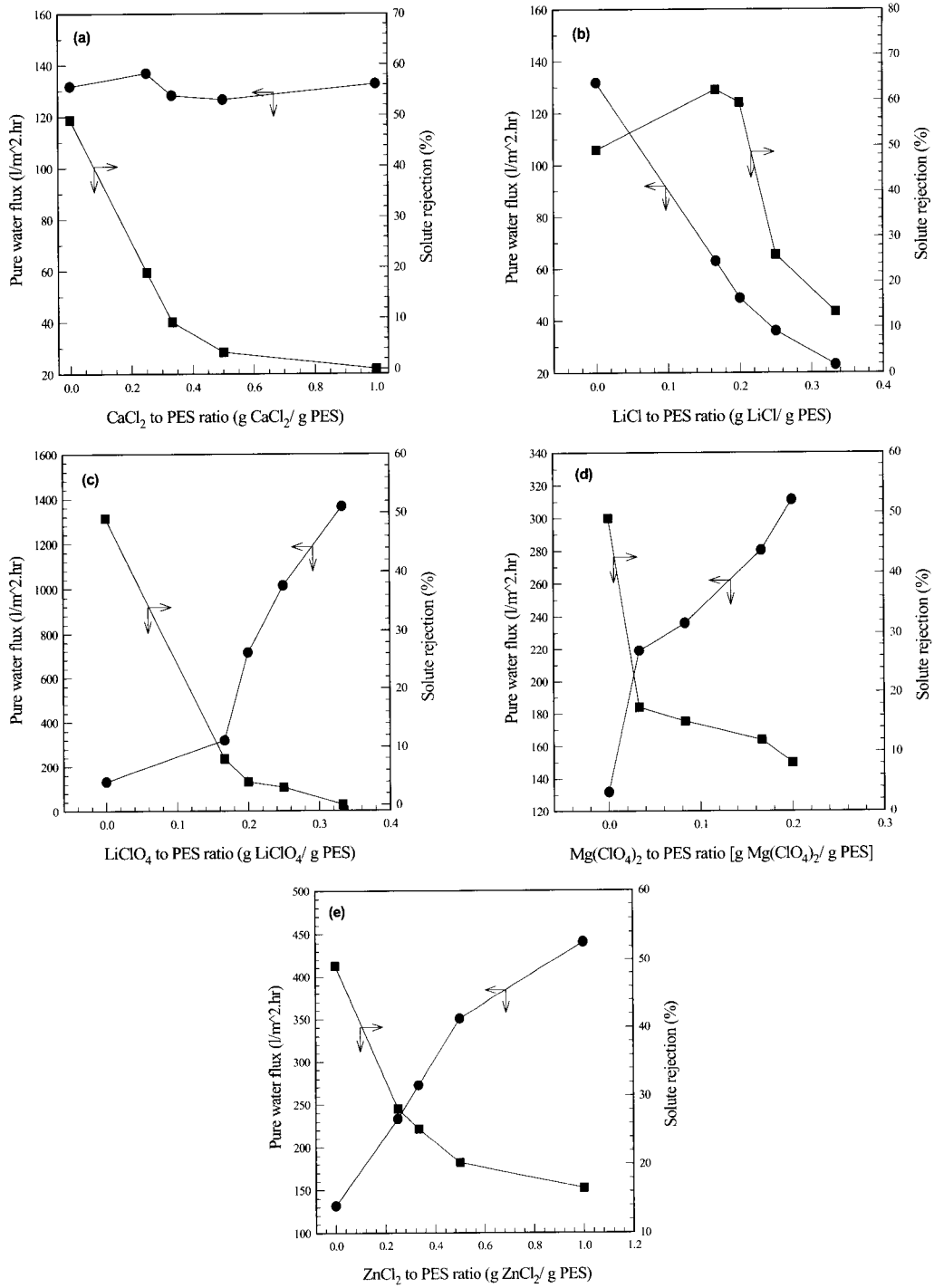


Fig. 5. Effect of salt type and salt to PES ratio on pure water flux and solute rejection. (a) CaCl₂, (b) LiCl, (c) LiClO₄, (d) Mg(ClO₄)₂, (e) ZnCl₂

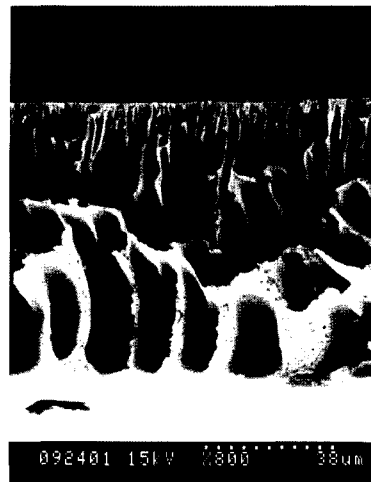


Fig. 6. Cross-sectional SEM view of the no salt added membrane.

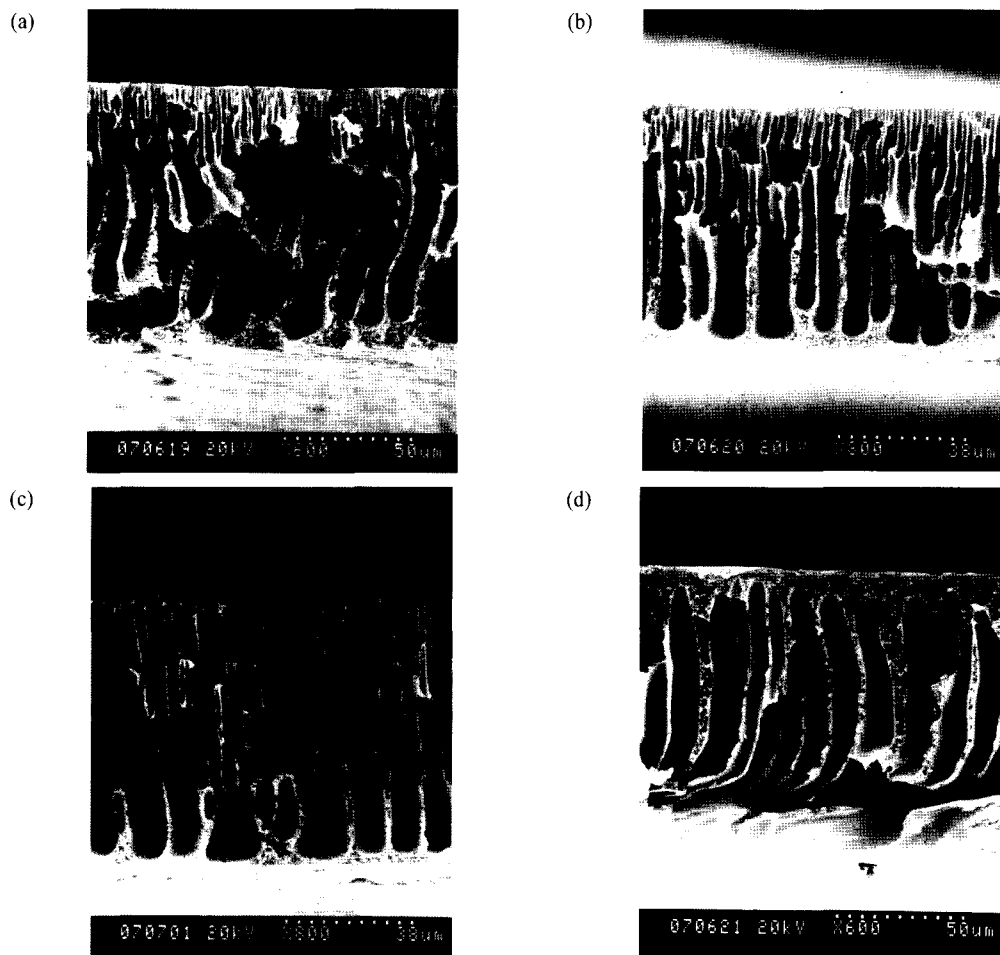


Fig. 7. Cross-sectional SEM views of the CaCl_2 added membranes. (a) 1g CaCl_2 /4 g PES, (b) 1 g CaCl_2 /3 g PES (c) 1 g CaCl_2 /2g PES, (d) 1 g CaCl_2 /1 g PES.

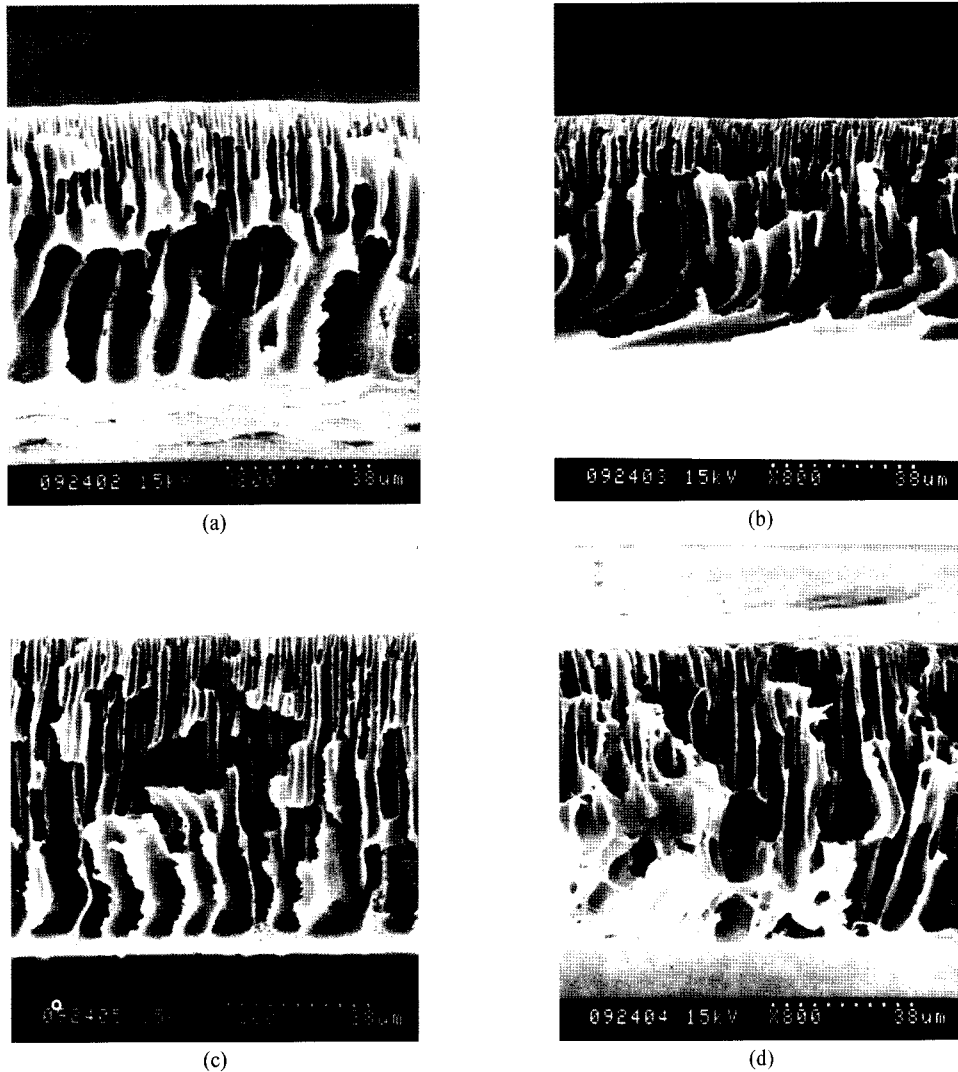


Fig. 8. Cross-sectional SEM views of the LiCl added membranes. (a) 1 g LiCl/6 g PES, (b) 1 g LiCl/5 g PES, (c) 1 g LiCl/4 g PES, (d) 1 g LiCl/3 g PES.

으로 막 표면의 세공크기는 막 표면층(skin layer) 또는 막 단면 상층부(top layer)에 위치하고 있는 고분자와 이들 응집체의 크기 및 이로 인한 표면 층의 거친 정도에 의해 결정되는 것으로 알려져 있다[15,16]. 따라서 비대칭형 막 단면 상층부의 구조를 관찰하면 막 표면층의 세공 치밀 정도를 추정할 수 있다.

Fig. 7~Fig. 11에 나타낸 막의 단면 SEM 사진 결과로부터 모든 염에 대해 염의 첨가 중량비가 증가함에 따라 전체적으로는 가지형의 비대칭 구조를 유지하면서 막 단면 상층부의 두께가 증가하였다. 특히 CaCl₂ 및 LiCl 염의 경우는 그 첨가 중량비가 증가함

에 따라 macrovoid의 형성이 억제되었는바, 이는 염의 첨가량이 증가함에 따른 점도의 급격한 증가로 용매와 비용매 간의 교환속도가 느려져 졌기때문으로 보인다. 그러나 LiClO₄, Mg(ClO₄)₂와 ZnCl₂ 염을 첨가시킨 경우는 염의 첨가 중량비에 따른 macrovoid 형성의 변화를 관찰할 수 없었으며, 막 표면층에의 세공을 명확히 관찰할 수는 없었으나 표면 층의 거친 정도가 증가하였다. 이 결과로부터 LiClO₄, Mg(ClO₄)₂와 ZnCl₂ 염을 첨가시킨 경우, 염의 첨가 중량비가 증가함에 따라 막 표면층에의 세공이 보다 커져 PWF와 SR이 감소한 것으로 사료된다.

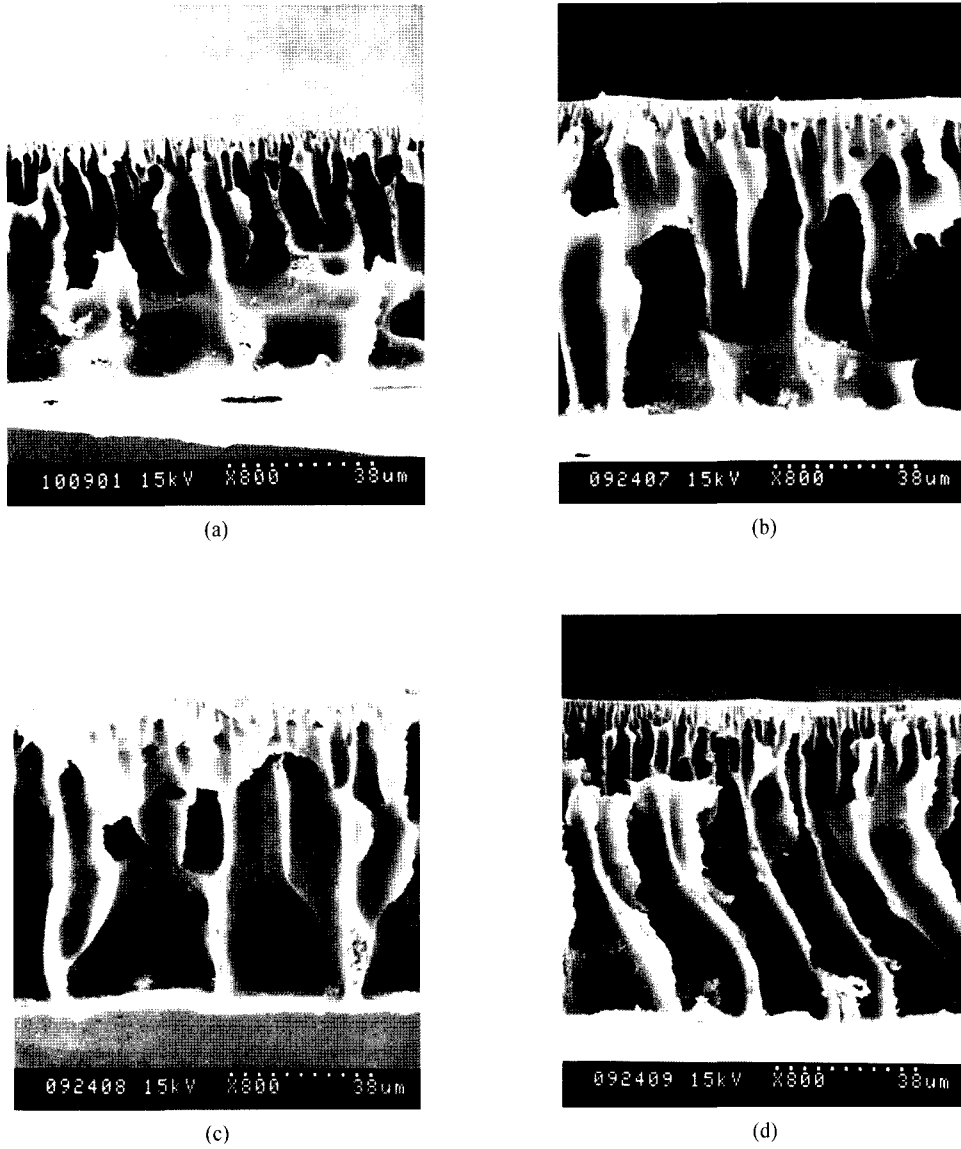
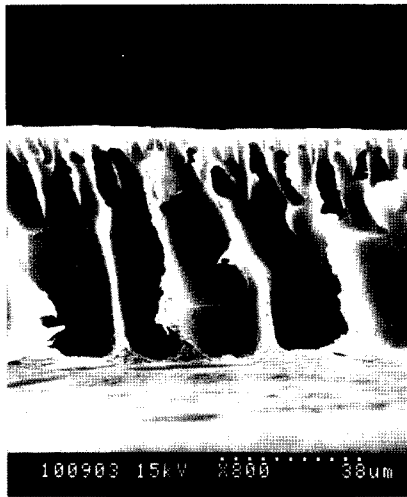
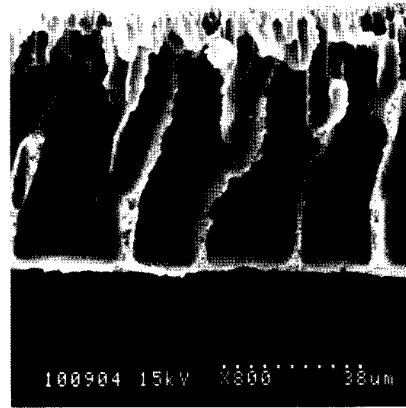


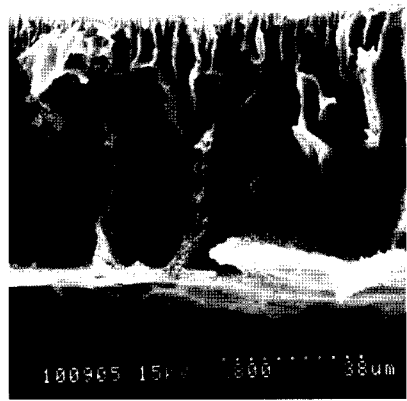
Fig. 9. Cross-sectional SEM views of the LiClO_4 added membranes. (a) 1 g LiClO_4 /6 g PES, (b) 1 g LiClO_4 /5 g PES, (c) 1 g LiClO_4 /4 g PES, (d) 1 g LiClO_4 /3 g PES.



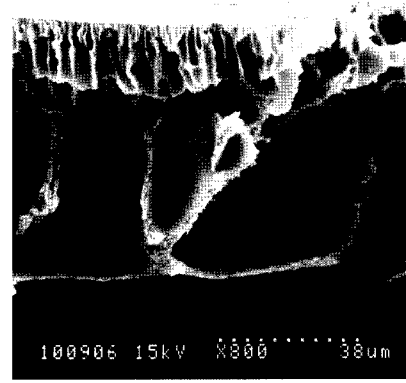
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 10. Cross-sectional SEM views of the $Mg(ClO_4)_2$ added membranes. (a) 1 g $Mg(ClO_4)_2$ /30 g PES, (b) 1 g $Mg(ClO_4)_2$ /12 g PES, (c) 1g $Mg(ClO_4)_2$ /6 g PES, (d) 1 g $Mg(ClO_4)_2$ /5 g PES.

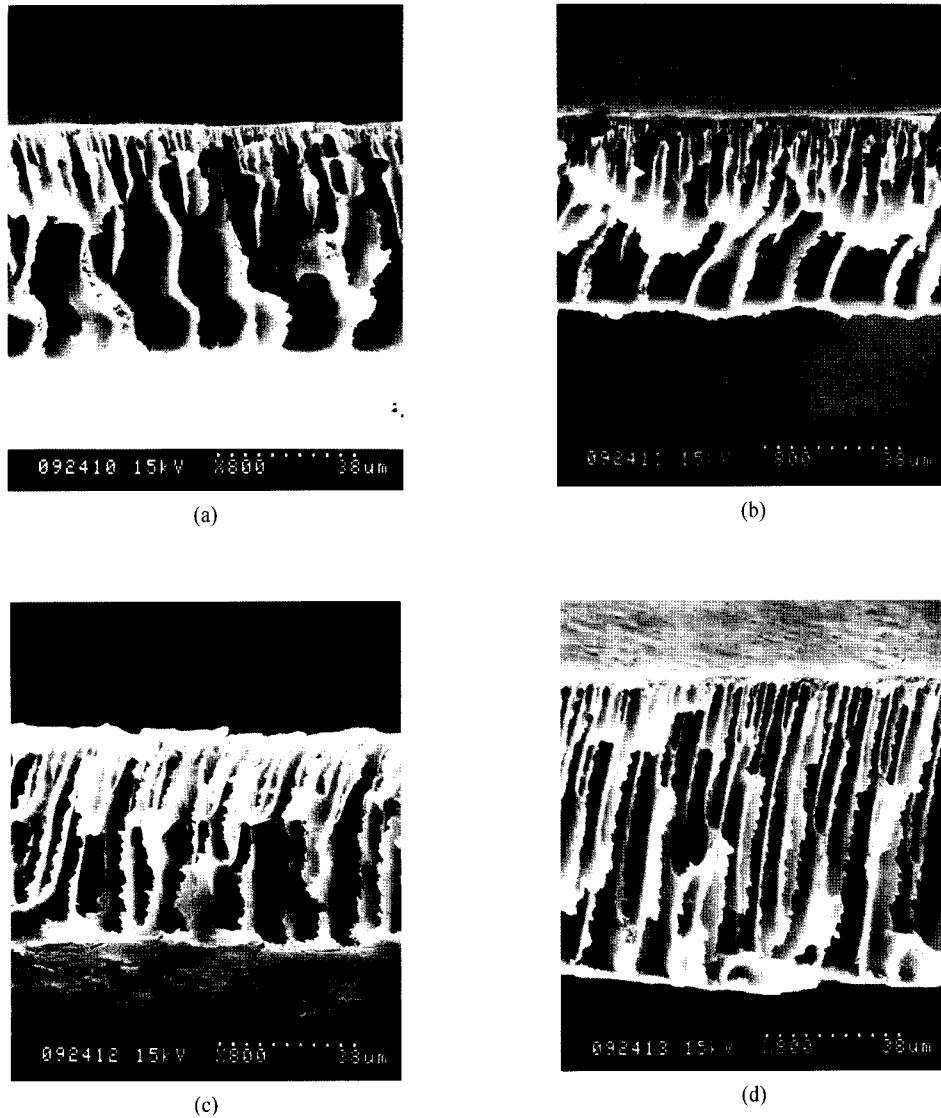


Fig. 11. Cross-sectional SEM views of the ZnCl_2 added membranes. (a) 1 g ZnCl_2 /4g PES, (b) 1 g ZnCl_2 /3 g PES, (c) 1 g ZnCl_2 /2 g PES, (d) 1g ZnCl_2 /1 g PES.

4. 결 론

침지침강 상변환법으로 PES 한외여과막의 제조 시 PES/NMP 캐스팅 용액에의 5가지 종류 무기염[CaCl_2 , LiCl , LiClO_4 , $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 및 ZnCl_2]의 첨가가 최종 형성된 막의 구조와 한외여과 특성에 미치는 영향을 열

역학적 특성치와 속도론적 특성치로서 연구한 결과 다음의 결론을 얻었다.

- (1) 모든 무기염에 대해 첨가 중량비가 증가할수록 캐스팅 용액의 점도는 증가하였으며, coagulation value는 점차 낮아져 열역학적 불안정성이 증가하였다.

- (2) 모든 종류의 무기염에 대해 상변환 시의 침강형식은 순간분리 형태를 나타내었으며, CaCl_2 , LiCl , ZnCl_2 염을 첨가한 경우는 그 첨가 중량비가 증가할수록 침강속도가 점차 느려진 반면, LiClO_4 , $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 염의 경우는 빨라졌다.
- (3) 모든 무기염에 대해 첨가 중량비가 증가할수록 용질 배제도는 점차 감소하였다. 그러나 순수 투과량은 CaCl_2 , LiCl 염의 경우에는 첨가량이 증가할수록 염을 첨가하지 않고 제조한 PES 막의 값과 유사하거나 또는 감소하였으나, LiClO_4 , $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, ZnCl_2 염의 경우는 증가하였는바, 이를 염의 첨가량에 따른 캐스팅 용액의 coagulation value 감소 및 점도의 증가 정도로서 고찰하였다.
- (4) 막 단면 구조의 관찰 결과, 모든 무기염에 대해 그 첨가 중량비가 막 단면 상층부의 두께가 증가하는 경향을 나타내었다. CaCl_2 및 LiCl 염의 경우는 그 첨가 중량비가 증가함에 따라 macrovoid의 형성이 억제되었으나, 반면 LiClO_4 , $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 와 ZnCl_2 염을 첨가시킨 경우는 macrovoid의 변화가 거의 없었다.

참 고 문 헌

1. S. Loeb and S. Sourirajan, UCLA Engineering Report No. 60-60 (1960).
2. H. Strathmann, "Production of microporous media," in: D. R. Lloyd Ed., Materials Science of Synthetic Membranes, ACS Symposium Series, No. 269., American Chemical Society, Washington D.C., pp. 165-197 (1985).
3. H. Strathmann, K. Kock, P. Amar and R. W. Baker, "The formation mechanism of asymmetric membranes," *Desalination*, **16**, 179 (1975).
4. M. A. Kraus, M. Nemas and M. A. Frommer, "The effect of low molecular weight additives on the properties of aromatic polyamide membranes," *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 445 (1979).
5. K. Darcovich and O. Kutowy, "Surface tension consideration for membrane casting systems," *J. Appl. Polym. Sci.*, **35**, 1769 (1988).
6. L. Y. Lafreniere, F. D. F. Talbot, T. Matsuura and S. Sourirajan, "Effect of polyvinylpyrrolidone additive on the performance of polyethersulfone ultrafiltration membranes," *Ind. Eng. Chem, Res.*, **26**, 2385 (1987).
7. J. Y. Lai, F. C. Lin, C. C. Wang and D. M. Wang, "Effect of nonsolvent additives on the porosity and morphology of asymmetric TPX membranes," *J. Memb. Sci.*, **118**, 49 (1996).
8. J. H. Kim and K.H. Lee, "Effect of PEG additive on membrane formation by phase inversion," *J. Memb. Sci.*, **138**, 153 (1998).
9. A. Ziabicki, "Fundamentals of Fiber Formation: The Science of Fiber Spinning and Drawing," Wiley, pp. 300 (1976).
10. C. W. Yao, R. P. Burford, R. P., A. G. Fane and C. J. D. Fell, "Effect of coagulation condition on structure and properties of membranes from aliphatic polyamides," *J. Memb. Sci.*, **38**, 113 (1988).
11. M. M. Bradford, "A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein dye binding," *Analytical Biochem.*, **72**, 248(1976).
12. R. M. Boom, Th. van den Boomgaard and C.A. Smolder, "Equilibrium thermodynamics of a quaternary membrane-forming system with two polymers. I. Calculations," *Macromolecules*, **27**, 2041 (1994).
13. M. Mulder, "Basic Principles of Membrane Technology," Kluwer Academic Publishers, London, pp. 86-99 (1991).
14. A. J. Reuvers and C. A. Smolder, "Formation of membranes by means of immersion precipitation. Part II. The mechanism of formation of membranes prepared from the system cellulose acetate-acetone-water," *J. Memb. Sci.*, **34**, 67 (1987).
15. R. E. Kesting, "The four tiers of structure in integrally skinned phase inversion membranes and their relevance to the various separation regimes," *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, 2739 (1990).
16. Z. Zhenxin and T. Matsuura, "Discussions on the formation mechanism of surface pores in reverse osmosis, ultrafiltration and microfiltration membranes prepared by phase inversion process," *J. Colloid Interface Sci.*, **147**, 307 (1991).