

최소 기공층 구조가 PES계 정밀여과막 투과 성능에 미치는 영향

김 노 원[†]

동의대학교 공과대학 환경공학과
(2008년 12월 8일 접수, 2009년 1월 22일 수정, 2009년 3월 3일 채택)

Effect of the Structure of the Smallest Poresize Layer on the Permeability of PES Microfiltration Membranes

Nowon Kim[†]

Department of Environment Engineering, Dong-Eui University, 995 Eomgwangno, Busanjin-Gu, Busan 614-714, Korea
(Received December 8, 2008, Revised January 22, 2009, Accepted March 3, 2009)

요 약: PES/DMF/TSA/PVP 고분자용액을 물에 침지시키기는 상전이 공정을 통하여 비대칭성이 향상된 PES 멤브레인을 제조하였다. PES (polyethersulfone) 용액에 응고제 (p-toluenesulfonic acid, TSA)와 습윤제 고분자 (polyvinylpyrrolidone, PVP)의 첨가와 습윤 상태에 노출 시간으로 일어나는 멤브레인 표면의 pre-coagulation 현상은 멤브레인의 구조적 특성과 투과량 특성에 있어 중요한 역할을 한다. PES 용액은 폴리에스터 필름에 코팅된 후 약 72~144초 동안 80%의 습도하에서 공기에 노출된 후 응고조에 침지되었다. Capillary flow porometer, FE-SEM과 수투과 평가장치를 통하여 멤브레인의 특성을 살펴보았다. TSA 20 wt%와 PVP 10 wt%가 첨가된 11 wt%의 PES 용액에서 멤브레인 구조의 비대칭성이 크게 향상되었으며 최소 기공층의 두께도 얇아짐을 볼 수 있었다. 그 결과로 수투과량에 큰 증가를 가져옴을 볼 수 있었다.

Abstract: PES (polyethersulfone) membranes with highly enhanced their asymmetry were prepared by phase inversion process. The membranes were prepared by using PES/DMF (N,N-dimethylformamide)/TSA (p-toluenesulfonic acid)/PVP (polyvinylpyrrolidone) casting solution and water coagulant. The pre-coagulation of membrane surface which was induced by an addition of TSA as a demixing agent and PVP as a swelling polymer in the PES solution and humid exposure time, played a crucial role in determining morphological properties and the PWP (pure water permeation) performance. The PES solution was coated on polyester film under condition of 80% humidity for a while (72~144 sec) before immersing in a coagulation bath. The characterization of membranes was carried out by a capillary flow porometer, a FE-SEM and a permeation test apparatus. As the thickness of the smallest pore size layer (SPL) decreased, the asymmetry of membrane increased under conditions of 20 wt% of TSA and 10 wt% of PVP in 11 wt% of PES solution during longer humid contact time. As a result, the membranes showed a remarkable increase of PWP.

Keywords: polyethersulfone, asymmetry, membrane, the smallest pore size layer, humid

1. 서 론

고분자의 상 전이를 통하여 제조되어진 멤브레인은 많은 분리 공정 중 특히 수처리 분야에서 비약적인 성능 향상을 이루어왔다. 특히 삼상계 상전이를 이용하는 용매-비용매 치환 방법은 고분자 용액의 응고 조건을 조절함으로써 멤브레인의 표면 또는 내부 구조를 조절

할 수 있어 높은 투과 선택성과 투과 수량을 얻을 수 있다[1-3].

용매-비용매 치환 상 전이법을 이용한 비대칭성 분리막의 개발은 초기 셀룰로오스계 역삼투막의 개발에 있어 중요한 업적으로 평가되어진다. 방향족 복합 박막이 셀룰로오스계 역삼투막을 대체하면서 역삼투막으로서의 비대칭성 분리막의 성능이나 구조 연구에 대한 관심이 감소해 온 것이 사실이다. 반면, 분리막의 다른 분야인 정

[†]주저자(e-mail : known@deu.ac.kr)

밀여과막 또는 한외여과막의 분야에서는 상 전이법을 이용한 비대칭성 분리막의 비중이 점차 증가하고 있으며, 이는 전자재료, 식품, 제약 및 정밀화학 산업에서의 분리 정제의 중요성이 증가함에 따른 것으로 판단된다[4].

분리 공정에 사용되어지는 분리막의 가장 중요한 특성은 얼마나 정교한 비대칭 구조를 가지고 있는가이다. 정교한 비대칭 구조를 가지는 분리막은 물질 이동이라는 측면에서 선택성과 수송 용량을 결정할 뿐만 아니라 기계적 강도를 제공한다. 비대칭성 분리막은 표면에 0.1~1 μm 의 매우 얇은 박막층을 구성하며 하층부에 100~200 μm 의 다공성 구조를 가지는 고분자 막들이 선호되었다. 박막층은 분리막의 pore size를 결정하며 분리 성능을 결정하는 기능을 가진다고 알려져 있다[5]. 일반적으로 분리막의 성능은 고분자의 물리·화학적 특성과 pore size에 의해 결정되어지는 분리 선택성과 박막층의 두께, 분리막 전체의 두께, 그리고 다공성 구조의 공극률에 의해 결정되어지는 투과량을 중요시한다[6]. 비대칭성 분리막은 압력에 의해 구동되는 공정을 가지므로 동일 압력에서 투과되는 용액의 양이 성능에 있어 중요한 요소를 차지한다. 또한 기저층에서 표면층으로의 점진적인 pore size 감소는 입자의 막힘 현상을 분산하는 효과를 보이며 총투과량 및 내오염성에 중요한 역할을 한다[2].

본 연구는 분리막 중 한 분야인 정밀 여과막의 제조에 관한 것으로 특히 전자 재료용 산업 용수에 적합한 여과수준 0.1~0.45 μm 의 평막형 Polyethersulfone (PES)계 정밀 여과막의 제조 방법에 관하여 연구가 진행되었다. 평막형 정밀여과막의 제조는 균질상의 고분자 용액을 박막 형태로 캐스팅한 후 고분자 용매계와 비용매계 사이의 치환을 통하여 대칭 또는 비대칭 구조를 갖는 멤브레인 형태로 상분리 과정을 통하여 얻을 수 있다. 상분리에 의한 분리막 형성 과정은 고분자 용액의 침전 과정에 관한 열역학적 해석에 관한 결과들에 의해 다양하게 해석되어지고 있으나 표면에서의 즉각적인 상전이 현상과 캐스팅 용액 내부의 완속 침전 현상간의 관계에 대한 명확한 규명은 아직도 이루어지지 않고 있다. 특히 상전이 과정에서 캐스팅 용액에 첨가되어지는 비용매 첨가제, 습윤제 고분자, 금속 염 등과 같은 pore forming agent는 각각 다른 이유로 멤브레인 구조에 영향을 주는 것으로 알려져 있다[7-14]. 이러한 첨가제들은 조성 상의 열역학적 불안정성, 표면 장력, 용매-비용매의 확산 속도와 같이 열역학적 안정성과 운동학적 선

호도 등의 복합적인 메카니즘으로 설명되고 있어 실제 멤브레인 제조상의 이론적 최적화가 어렵다.

또한 분리막의 내부 구조 제어는 캐스팅 필름 용액 내에 고분자들이 solid-liquid phase separation이나 liquid-liquid phase separation과 같은 demixing 상태에서 비용매의 전달 및 용액과의 혼화 과정에서 생기는 고분자 용액계의 조성의 변화를 조절함으로써 가능하게 되므로 캐스팅 용매에 demixing agent가 존재할 때 침지 시간이 멤브레인 내부의 pore structure를 성장시키는데 직접적인 영향을 준다[15]. 특히 분리막의 표면이 되는 비용매와의 접촉면 표면층의 구조나 형태가 demixing agent의 첨가에 의해 먼저 결정되어지고 하층부의 용매-비용매간의 혼화 상태에서의 조성 변화가 pore 성장 시간에 달라질 경우 고분자 분리막의 매트릭스 구조에 큰 영향을 미친다[16,17]. 본 연구에서는 PES/DMF 고분자 용액계에 demixing agent로 TSA와 PVP를 사용하여 조성을 일정하게 유지한 상태에서 습윤 공기와의 노출 시간 및 응고 침지 시간에 따른 demixing 현상과 멤브레인의 구조 및 투과 특성과의 관계를 밝히고자 한다.

2. 실험

2.1. Materials

멤브레인 고분자로 Polyethersulfone (PES, Ultrason-E 6020, BASF), 응고제로 p-toluenesulfonic acid (TSA, Junsei chemical co.), 팽윤제로 polyvinylpyrrolidone (PVP, M.W. 58,000, Acros), 용매로 dimethylformamide (DMF, 삼성정밀화학)를 각각 정제없이 사용하였다. Dope solution은 11 wt%의 PES와 18, 20 wt%의 TSA, 10, 12 wt%의 PVP를 DMF 용매에 첨가한 후 60°C로 4시간 이상 교반하여 균일한 용액이 될 때까지 녹였다. 이때 고형 첨가제 함량을 총 20 wt%로 유지하고 DMF 용매 함량을 59 wt%로 유지하여 고분자 캐스팅 용액을 준비하였다. 감압 조건하에서 초음파 진동으로 용액의 기포를 충분히 제거한 후 40°C의 항온기에 보관하여 사용하였다.

2.2. 멤브레인 제조

멤브레인의 제조는 용매치환 상전이법으로 이루어졌으며 polyester film 상에서 250 μm 의 gap을 가지는 casting knife에 dope solution을 캐스팅하였다. 이때 상대 습도는 80%, 온도는 19°C를 유지하였다. 캐스팅 용액을 필름 상에서 일정 시간 체류시킨 후 비용매인 물

Table 1. Composition of Polymer Solution, Air Exposure Time and Quenching Time

Membrane	Casting Solution				Air exposure time (sec)	Quenching time (sec)
	PES	DMF	TSA	PVP		
PESa-72	11	59	20	10	72	165
PESa-90	11	59	20	10	90	207
PESa-120	11	59	20	10	120	276
PESa-144	11	59	20	10	144	331
PESb-72	11	59	18	12	72	165
PESb-90	11	59	18	12	90	207
PESb-120	11	59	18	12	120	276
PESb-144	11	59	18	12	144	331

에서 polyester film에서 고분자 필름을 탈리시키는 방법으로 이루어졌다. 캐스팅 나이프에서 침전조까지의 거리와 침전 후 멤브레인과 polyester film 필름과의 탈리되는 거리는 1 : 2.3으로 고정된 연속 캐스팅 장치를 이용하여 실험하였다. 상 전이 공정의 비용매계로는 물을 사용하였으며 응고조의 온도는 $10 \pm 2^\circ\text{C}$ 로 조절되었고 polyester film 필름과의 탈리가 일어나는 세정조는 상온으로 유지하였다. 세정이 끝난 멤브레인은 $90\sim 95^\circ\text{C}$ 에서 완전 건조하였다. 본 연구에서는 캐스팅된 용액의 응고조 입수까지의 체류 시간, 응고조에서의 탈리까지 소요 시간에 따른 멤브레인의 구조 변화, 투과 특성, 기공 분포도를 관찰하였다. Table 1에 상세한 공정 조건을 제시하였다.

2.3. 순수 투과 성능 평가

멤브레인 투과 성능 평가는 cross-flow cell에서 1.0 kgf/cm^2 의 압력으로 실시하였다. 멤브레인 샘플의 투과 유효 면적은 28.5 cm^2 이며 필름에서 탈리된 표면이 feed water쪽을 향하게 장착되었다. 멤브레인의 투과수로는 증류수를 사용하였으며 투과 유량만을 살펴보았다. 투과수의 유속은 1 L/min 으로 조절되었으며 25°C 에서 투과량을 측정하였다. 유량은 아래 식 (1)을 이용하여 계산하였으며 Q는 수 투과 부피, A는 멤브레인의 유효 단면적, T는 운전 시간, P는 구동압력을 의미한다.

$$\text{Flux (mL/kgf} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{min)} = Q/(A \cdot T \cdot P) \quad (1)$$

2.4. Characterization

멤브레인의 morphology에 있어 중요한 인자는 형성된 pore size, 표면층의 pore density, pore size distribution,

porosity, 그리고 smallest pore size layer의 pore size와 두께 등을 들 수 있다. 멤브레인의 morphology 분석은 FE-SEM (Quanta 200 FEG, Chalmers co.)과 Flow Porometer (CFP-1200-AE, Porous Material Inc.)를 이용하여 분석하였다. FE-SEM으로부터 단면과 표면 사진을 촬영하였으며 멤브레인의 평균 기공의 크기, 공기 투과도, 기공 크기의 분산도를 Flow Porometer를 이용하여 얻었다.

FE-SEM을 이용할 경우 기공의 정확한 구조와 비대칭성 내부 구조를 image로 확인할 수 있는 장점이 있지만 평면 및 노출된 일부 부분만의 분석이 가능하다는 점과 실제 분리막이 가지는 투과 성능에 대한 정확한 자료를 수치적으로 해석하기 어렵다. 반면 Microflow Porometer의 경우 분리막이 가지는 pore size, pore density, pore size distribution 그리고 smallest pore size layer의 값을 수치로 정확히 표현할 수 있는 장점은 있으나 내부 기공의 분포나 전체적인 기공 형태를 확인할 수 없다. 그러므로 FE-SEM과 Microflow Porometer 분석을 같이 실시함으로써 보다 정확한 멤브레인의 morphology 분석이 수행될 수 있다.

Microflow Porometer에서 미세 압력에 다른 공기 투과량을 측정하였으며 표면장력(γ)과 접촉각(θ)에 대한 측정값을 가지고 있는 wetting solvent (Galwick, Porous Material Inc.)를 사용하여 식 (2)의 Cantor equation을 사용하여 각 압력에서의 pore size (r_p)를 계산한 후 식 (3) Hagen-Poiseuille equation으로 변환시켜 각 r_p 에 해당하는 pore의 분포량을 계산하였다. 식 (3)에서 F는 공기 투과량, η 는 Galwick 용액의 점도, n은 P 압력에서 r_p 의 기공의 크기를 갖는 기공의 개수, L은 기공의 깊이를 의미한다. 식 (2)와 (3)을 이용하여 계산하면 각 공급

압력에서의 average pore size, air permeability, pore size distribution 값 등의 파라미터 계산이 가능하다[18,19].

$$P = 2 \gamma \cos\theta / r_p \quad (2)$$

$$F = \frac{n \pi r_p^4 p}{8 \eta L} \quad (3)$$

정밀여과막의 실제 입자 제거 성능 평가를 위하여 0.1~1.0 μm 의 입자 크기 영역을 가지고 있는 ISO test dust A3 medium (Powder Technology Inc, USA) 입자를 사용하였다. 초순수에 1 mg/L의 입자를 분산시킨 후 멤브레인으로 여과한 후 이 여과액을 HIAC Ryocoulter counter (Pacific Science Co., USA)로 측정하여 각 입자 크기별 입자 분포를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 PES 고분자, PVP 팽윤제, TSA 응고제의 조성을 일정하게 유지한 상태에서 공정 조건에 따른 PES 멤브레인의 구조 변화를 살펴보았다. PVP와 같은 친수성 고분자는 다공도가 높은 막을 형성하는 것으로 알려져 있으며, TSA와 같은 유기산 응고제는 용매 DMF와 비용매 물의 섞임 현상이 일어날 때 응고 속도를 향상시키는 첨가제로 알려져 있다. 고분자 용액이 응고조에 입수할 때 표면에서는 비용매인 물과 용매인 DMF가 직접 접촉하여 순간적으로 응고되면서 기공이 없는 면과 비교적 큰 기공으로 나누어지는 표면층이 형성된다. 이 표면층의 기공 크기와 기공의 수는 표면층 바로 아래의 멤브레인의 가장 작은 기공 크기를 갖는 층인 SPL (smallest pore size layer)의 구조를 결정하는데 있어 가장 중요한 인자가 된다. 또한 이 SPL은 정밀여과막의 평균 pore size를 결정한다. 반면 멤브레인의 유량의 결정은 상 전이 공정에 따라 각각 다른 요인에 의해 결정되는데 유량을 결정하는 대표적인 인자로는 표면 기공의 크기와 밀도, SPL의 기공크기와 두께, 전체 멤브레인의 porosity, 고분자 화합물의 친수성, 그리고 멤브레인의 비대칭성 등이 있다. 다른 여러 가지 인자들이 우수하다 하여도 이들 중 한 인자만이라도 투과에 영향을 미칠 경우 멤브레인 전체의 유량에는 크게 변화하게 된다.

본 연구에서는 PES 고분자를 이용하여 PES와 TSA

의 조성, 캐스팅 전 체류 시간 및 침지 시간의 인자를 조절하여 표면의 기공 구조 및 SPL의 구조 변화를 주어 멤브레인의 투과 특성에 미치는 영향을 살펴보았다.

3.1. 표면 및 단면 구조

PES 고분자를 이용하여 PES와 TSA의 조성, 캐스팅 후 침지까지의 체류 시간 및 침지 시간을 조절하여 표면의 기공 구조와 단면 구조를 살펴보았다. Fig. 1에 각 멤브레인의 단면 사진을 각각 나타내었다. Fig. 1(a)~(d)는 응고제 TSA 20 wt%, 습윤제 PVP 10 wt%로 고분자 용액이 비용매인 물에 입수하여 초기 표면 응고 속도 효과를 확인하고자 하였으며, Fig. 1(e)~(h)는 TSA 18 wt%, PVP 12 wt%로 고분자 용액이 침지조 내에서 습윤성 고분자 PVP의 함량 증가로 멤브레인 내부 구조의 변화를 파악하고자 하였다. 두 recipe의 용액 모두 침지 전 체류 시간과 침지 후 체류 시간을 증가시키며 동일 recipe에서 멤브레인 구조의 변화도 살펴보았다.

Fig. 1(a)~(d)와 Fig. 1(e)~(h)는 극단적인 다른 구조의 단면 형태를 띄고 있다. 응고제 함량이 높은 Fig. 1(a)~(d)에서는 표면층과 SPL의 구분이 힘들 정도의 아주 얇은 구간의 SPL을 가짐을 볼 수 있다. 표면층의 응고 속도가 일정 속도를 넘게 되면 표면층이 조밀하고 큰 기공을 갖게 되며 이에 따라 소량의 용매-비용매 치환이 일어난다. 이는 SPL 두께를 줄이는 결과를 가져오며 얇아진 SPL 때문에 멤브레인 내부 전체의 용매-비용매는 치환은 비교적 용이하게 일어난다. 즉, 멤브레인 내부의 용매-비용매 고분자 용액의 gel화 현상은 표면에서부터 필름면으로 서서히 이동함으로써 전체적으로 비대칭성이 크게 향상된 구조를 가질 수 있게 된다.

응고제 함량이 상대적으로 낮고 습윤제의 함량이 높은 Fig. 1(e)~(h)의 경우는 표면층 하부에 두꺼운 SPL 층을 가지게 된다. 응고조 내에서 접촉된 비용매 물이 하부 용액으로 침투하는데 비교적 짧은 시간에 이루어지며, 습윤제에 의해 표면층 하부로의 물의 확산도 용이하다. 그 결과 작은 기공으로도 상대적으로 많은 양의 비용매가 표면 하층부로 침투할 수 있어 SPL 구조를 나타낼 수 있다. 그러나 SPL의 구조가 비용매의 확산 능력을 상쇄시킬 수 있을 만큼 성장하면 필름 방향의 하층부까지 물이 침투하기 어렵다. 즉 하층부의 구조는 탈리 과정에서 접촉하는 물과 SPL 형성으로 체류된 물-DMF 용액간의 상전이에 의해 상층부와 전혀 다

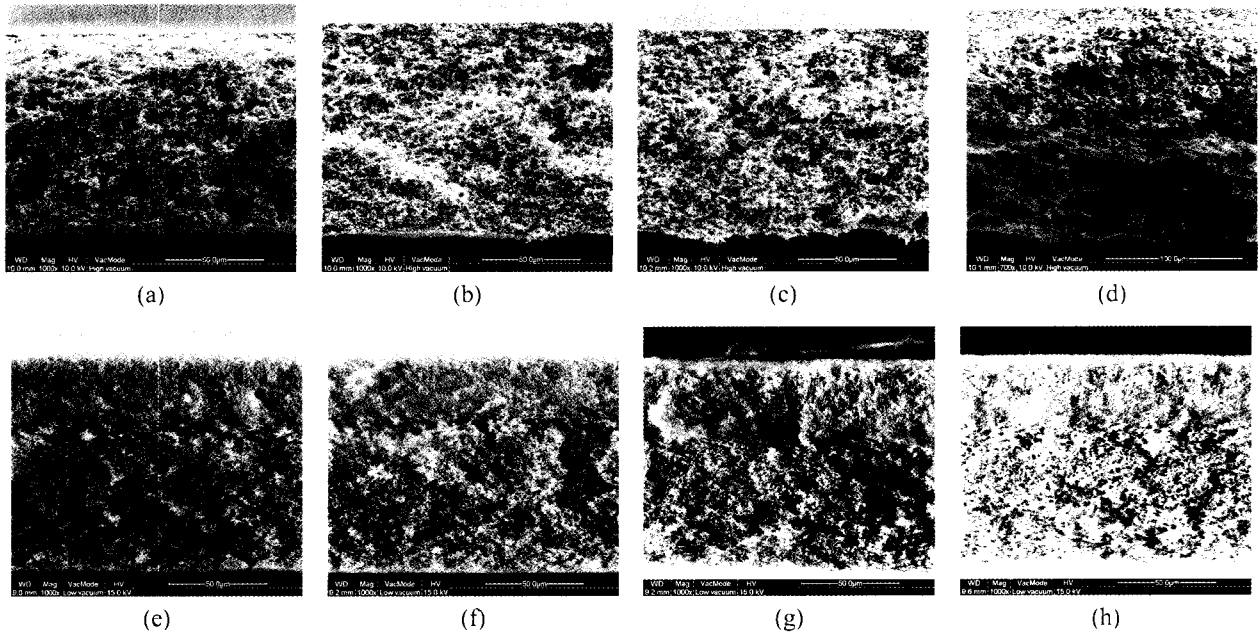


Fig. 1. Cross sections of the PES membranes: (a) PESa-72, (b) PESa-90, (c) PESa-120, (d) PESa-144, (e) PESb-72, (f) PESb-90, (g) PESb-120, and (h) PESb-144.

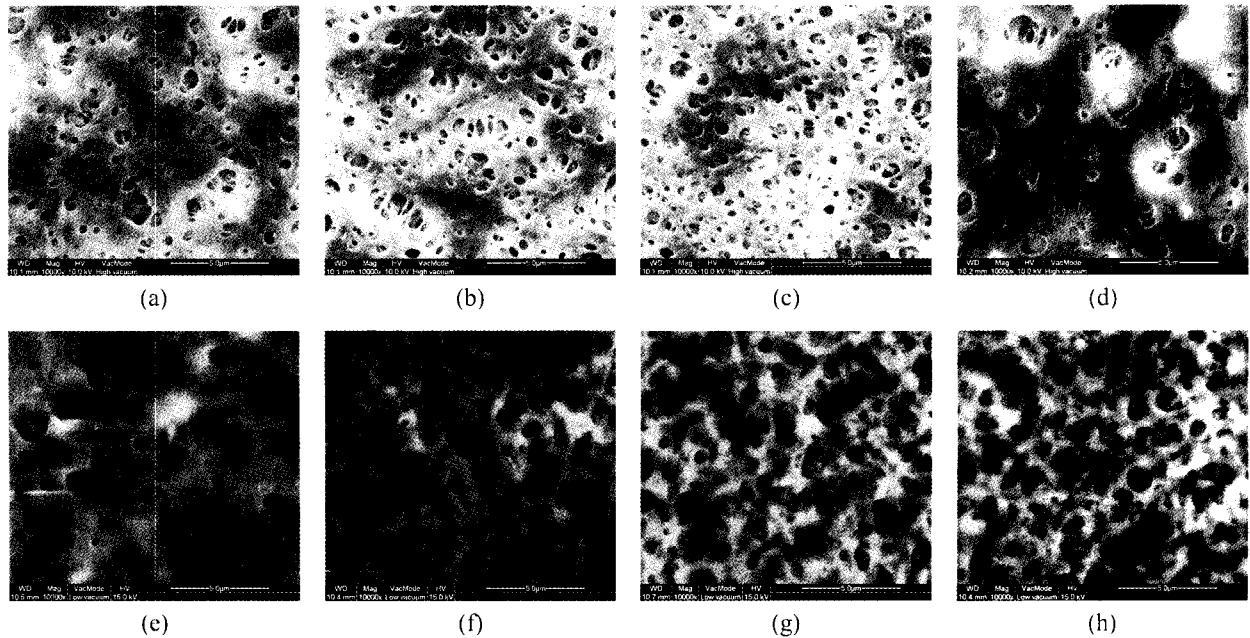


Fig. 2. Top surfaces of the PES membranes: (a) PESa-72, (b) PESa-90, (c) PESa-120, (d) PESa-144, (e) PESb-72, (f) PESb-90, (g) PESb-120, and (h) PESb-144.

른 멤브레인이 형성됨을 볼 수 있다. Fig. 1(e), (f)는 두 층간의 경계면을 뚜렷이 확인할 수 있게 해준다. Fig. 2에 멤브레인 상층부의 표면 FE-SEM 사진을 수록하였다. 동일 recipe에서 캐스팅 후 침지까지의 체류 시간 및

탈리 시간을 달리한 결과는 Fig. 1(a)~(d) 간의 비교와 Fig. 3(a)~(d) 간의 비교로 확인할 수 있다. Fig. 3은 PESa 고분자 용액으로 캐스팅 한 막의 필름으로부터 탈리된 면의 FE-SEM 사진이다. Fig. 1(a)~(d)의 비교

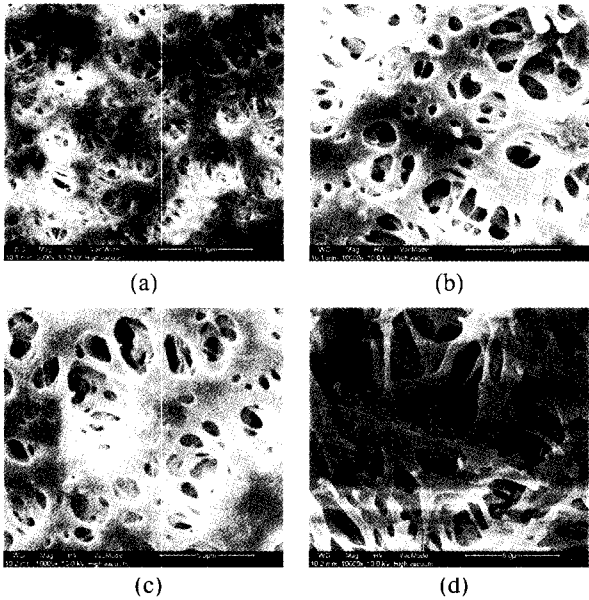


Fig. 3. Film side surface images of the PES membranes: (a) PESa-72, (b) PESa-90, (c) PESa-120, (d) PESa-144.

에서는 캐스팅 후 침지까지의 체류 시간 및 탈리 시간의 증가에 따라 비대칭성이 크게 향상됨을 볼 수 있다. 캐스팅 전 체류 시간 증가는 고분자 용액의 침지 전 공기 접촉에 의한 공기-용액간의 표면 상평형이 진행되면서 표면과 내부 고분자 용액 사이에 조성, 증기압, 온도 등의 다양한 열역학적 상태에서 기인한 것으로 보인다. 즉 pre-coagulation이 공기와 접촉한 면에서 일어나며 그 정도는 캐스팅 후 침지까지의 체류 시간이 길수록 고분자 용액의 meta-stable 상태로 진행이 많이 일어나며 그 결과는 위에서 설명한 바와 같이 SPL의 두께 감소, 필름과의 탈리 전 멤브레인 내부 전체의 용매 - 비용매는 치환 진행 증가, 전체적으로 비대칭성이 크게 향상된 구조의 멤브레인 형성으로 나타나게 된다. Fig. 3의 필름 탈리 면의 표면구조를 볼 때, 캐스팅 전 체류 시간 증가할수록 필름으로부터 탈리된 표면의 기공 크기 역시 성장함을 볼 수 있다.

3.2. 공기 투과 분석

멤브레인의 구조와 투과 성능과의 관계를 조사하는데 유용한 방법으로 기체의 투과 성능을 평가하는 방법을 들 수 있다. 기체의 투과 특성은 2.4.절에서 기술한 바와 같이 압력을 달리하면서 투과하는 기체의 양을 통하여 멤브레인의 평균 기공 크기, 기공 크기의 분산도,

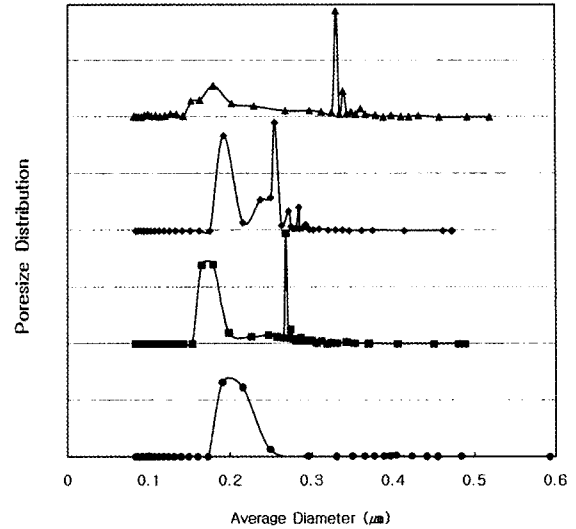


Fig. 4. Pore size distribution of the PESa membranes: PESa-72 (●), PESa-90 (■), PESa-120 (◆), and PESa-144 (▲).

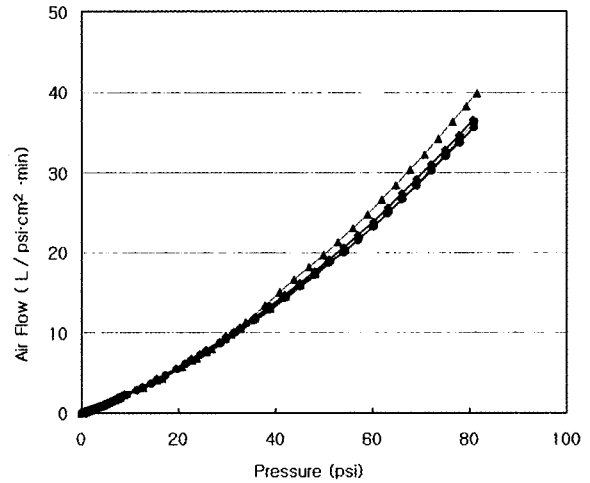


Fig. 5. Specific air flow of the PESa membranes: PESa-72 (●), PESa-90 (■), PESa-120 (◆), and PESa-144 (▲).

기체 투과량 등을 얻을 수 있다. 특히 멤브레인의 평균 기공 크기와 기공 크기의 분산도는 SPL의 평균 기공 크기와 기공크기의 분산도를 의미하며 특정 크기를 갖는 입자 또는 물질을 투과시켜 제거되는 효율과 밀접한 상관 관계를 가진다. 기체 투과능 실험은 멤브레인의 사용이 가능한 최대 압력에 관한 정보를 제공하며 일반적으로 기체 투과량은 멤브레인 내부에 결함이 없는 범위에서 액체의 투과량과 유사한 경향성을 보여 준다.

Fig. 4와 5에 PESa 용액으로 제조되어진 멤브레인의

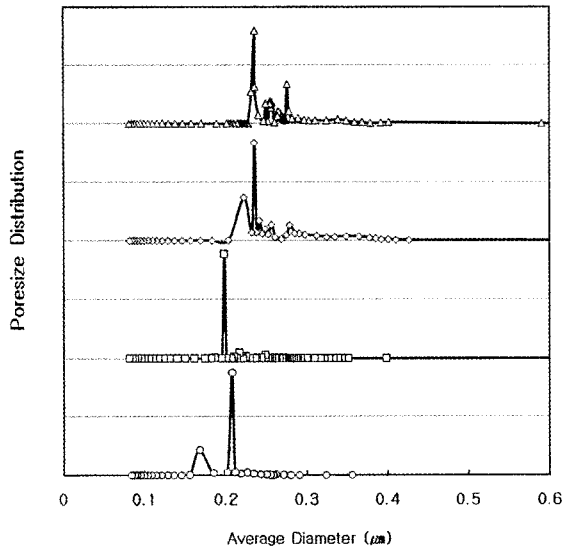


Fig. 6. Pore size distribution of the PESb membranes: PESb-72 (○), PESb-90 (□), PESb-120 (◇), and PESb-144 (△).

pore size distribution과 air flow rate를, Fig. 6과 7에 PESb 용액으로 제조되어진 멤브레인의 pore size distribution과 air flow rate를 각각 나타내었다. Fig. 4에 의하면 PESa 용액으로 제조된 멤브레인의 경우 mean pore size의 main peak가 0.15~0.2 μm에서 주로 나타나지만 캐스팅 후 침지까지의 체류 시간 및 침지 시간이 길어짐에 따라 mean pore size의 main peak가 점점 작은 곳에서 형성되려는 성향을 볼 수 있다. 반면 캐스팅 후 침지까지의 체류 시간 및 침지 시간이 길어짐에 따라 mean pore size의 main peak보다 큰 기공 크기를 갖는 분포 또한 늘어남을 볼 수 있다. 이는 SEM 단면 사진의 결과에서 보듯이 침지까지의 체류 시간 및 침지 시간이 길어지는 것이 SPL의 기공 크기를 작게 하면서 두께 또한 얇아지는 현상으로 설명할 수 있다. 즉 너무 빠른 표면 응고가 SPL의 두께를 얇게 형성하고 그 결과로 SPL이 고루 분포하지 못하므로 소수의 pore size가 큰 기공이 산재하게 되었다고 설명할 수 있다. 소수의 pore size가 큰 기공이 산재한다는 해석은 Fig. 5의 specific air flow data로 설명할 수 있다. 비록 pore size가 큰 기공이 산재한다고 해도 그 수가 mean pore size의 main peak에 비해 상대적으로 작을 경우 막 저항이 작은 공기에 대해서는 공기 투과량 차이가 얼마 나지 않게 된다.

Fig. 6에서는 PESb 용액으로 제조된 멤브레인의 pore

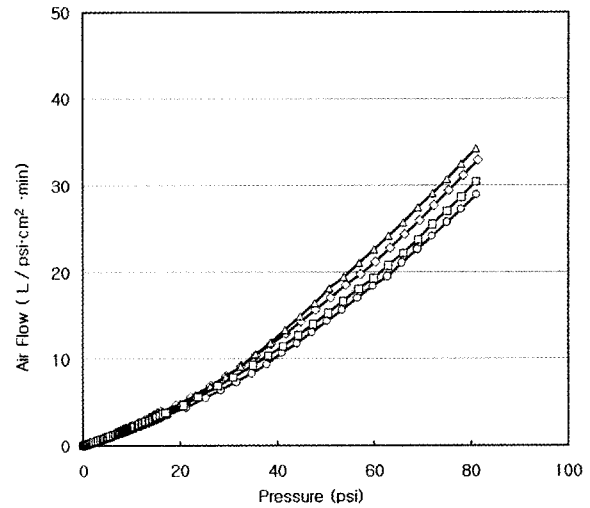


Fig. 7. Specific air flow of the PESb membranes: PESb-72 (○), PESb-90 (□), PESb-120 (◇), and PESb-144 (△).

size distribution을 나타낸다. 거의 0.2~0.23 μm의 유사한 mean pore size를 보이고 있으며 PESa 용액처럼 크게 mean pore size를 벗어난 peak는 찾아보기 어렵다. 이러한 결과는 SEM 단면 사진의 결과에서 SPL이 두텁게 형성되어 하부층의 구조가 전체 멤브레인의 물성에 영향을 줄 수 없기 때문이다. 즉 SPL의 구조가 바로 멤브레인의 mean pore size를 결정한다. 흥미로운 사실은 침지까지의 체류 시간 및 침지 시간이 길어지는 것이 SPL의 기공 크기를 미세하나마 키우고 있다는 점이다. 이는 Fig. 7에서 침지까지의 체류 시간 및 침지 시간이 길어지는 것에 따라 specific air flow 역시 조금씩 증가하는 모습을 보여주는 것으로 SPL의 기공 크기가 약간씩 커짐을 확인 할 수 있다. Fig. 1의 (e)~(h)에서 SPL 내에서도 가장 작은 기공의 구조는 SPL과 하층부의 경계면 바로 위인데 이곳의 구조가 (e), (f)는 상대적으로 균일하며 작은 반면 (g), (h)로 갈수록 불균일해지며 크기도 약간씩 커지는 결과에서 기인한 것으로 추측된다.

3.3. 순수 투과량 및 입자 제거성

멤브레인의 성능을 평가하는데 있어 가장 정확한 방법은 투과하고자 하는 물질을 직접 투과시켜 나오는 투과량의 측정과 특정 크기를 갖는 입자 또는 물질을 투과시켜 제거되는 효율의 측정하는 방법이다. Fig. 8에 각 멤브레인의 순수 투과(PWP, pure water permeation) 속도를 제시하였다. 동일한 캐스팅 후 침지까지의 체류

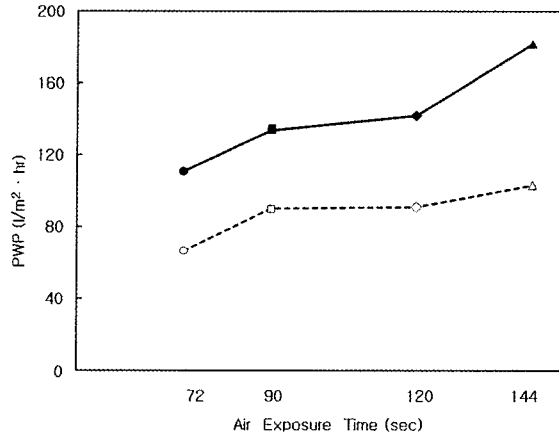


Fig. 8. Pure water permeation of PES membranes prepared by (a) PESa (dash line) and (b) PESb (dot line) solution.

시간 및 침지 시간을 갖는 조건이라 할지라도 PESb 용액에 비해 PESa 용액으로 캐스팅한 멤브레인의 순수 투과량이 각각 72초에서 1.66배, 90초에서 1.48배, 120초에서 1.56배, 140초에서 1.77배씩 증가하였다. Fig. 4와 6에서 mean pore size의 main peak가 비슷한 값을 가지고 있으며 Fig. 5와 7에서 공기 투과도 역시 큰 차이가 없음에도 불구하고 Fig. 8의 저항이 큰 매질인 순수 투과한 결과는 투과량에서 큰 차이가 나타나고 있다. 이러한 결과는 투과 수량이 SPL이 결정하는 mean pore size보다는 내부 구조의 porosity 영향을 크게 받기 때문으로 해석할 수 있다. 즉 물과 같은 저항이 큰 매질의 이송에 있어서는 멤브레인 내부 구조의 비대칭성 향상이 직접적으로 투과량을 결정하는 중요한 인자가 됨을 확인시켜주는 결과이다.

Table 2에는 다양한 입자 크기를 갖는 수용액을 각 멤브레인으로 투과하여 얻어진 투과수의 제거 효율을 나타낸 결과이다. PESa 용액으로 제조된 멤브레인의 경우 입자 제거 효율은 Fig. 4에서 나타난 입자 분포도와 잘 일치함을 볼 수 있다. 또한 PESb의 용액으로 제조된 멤브레인의 경우 Fig. 4에서 나타난 입자 분포도 결과보다 제거 효율이 더 우수함을 볼 수 있는데 이는 여과 중 입자가 멤브레인에 여과되어지면서 유사 크기의 입자를 잡아주었기 때문으로 추측할 수 있다.

4. 결 론

정밀여과막의 투과 성능 및 제거 효율을 향상시키는

Table 2. Particle Distribution Analysis (particle/mL)

	Particle size (μm)							
	0.1	0.15	0.2	0.3	0.45	0.6	0.8	1.0
PES12-a	94.2	98.9	99.4	99.6	99.6	99.7	99.7	99.8
PES12-b	91.4	95.3	96.9	97.7	99.7	99.7	99.8	99.8
PES12-c	90.1	94.5	96.6	97.6	99.7	99.7	99.8	99.8
PES12-d	88.6	93.4	95.8	96.9	99.6	99.6	99.6	99.8
PES13-a	97.9	99.3	99.6	99.8	99.8	99.9	99.9	99.9
PES13-b	97.8	99.3	99.5	99.6	99.8	99.8	99.8	99.8
PES13-c	97.3	99.1	99.5	99.6	99.6	99.8	99.8	99.8
PES13-d	95.1	98.3	99.2	99.4	99.5	99.5	99.6	99.7

방법으로 PES/DMF 용액 시스템에 투과 팽윤제 PVP와 응고제 TSA를 각각 또는 혼합하여 캐스팅 용액을 준비하고 용매 추출 상전이법을 이용하여 평막의 비대칭형 멤브레인을 제조하였다. 본 연구에서는 팽윤제 PVP와 응고제 TSA의 조성에 따른 멤브레인 제조 특성의 효과를 극대화하기 위하여 캐스팅 후 침지 시간 및 응고 시간을 달리함으로써 SPL의 구조 및 멤브레인 투과 성능을 향상시키고자 하였다.

본 연구에서 제조되어진 멤브레인들은 표면 구조의 변화 따라 SPL의 구조 및 두께가 결정되었으며, SPL은 다시 멤브레인 하부층의 구조 결정에 영향을 미칠 수 있었다. 팽윤제와 응고제의 조성을 조절함으로써 유사한 mean pore size를 갖는 SPL을 만들면서도 SPL의 두께 조절이 가능함을 알 수 있었고 이러한 SPL의 두께 조절이 전체 멤브레인의 구조를 비대칭성이 부여될 수 있도록 하는 인자가 됨을 확인할 수 있었다. 본 연구에서 제조된 얇은 SPL층을 갖는 멤브레인은 입자 제거 효율이 낮았지만 향상된 전체 멤브레인의 비대칭성과 순수 투과량 증가를 보여준다. 즉, SPL 구조 조절로서 동일한 mean pore size에서 투과 성능을 극대화하는 방법을 달성할 수 있으며 그 방법으로 본 연구에서는 응고제, 첨가제, 캐스팅 후 침지 시간 및 응고 시간을 제시하였다.

감 사

본 연구는 동의대학교 일반 연구 과제의 연구비 지원 (2007AA190)에 의해 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. M. Mulder, "Basic Principles of Membrane Technology", pp. 71-89, Kluwer Academic Publishers, London (1996).
2. I. F. Wang, R. A. Morris, and R. F. Zepf, "Highly asymmetric, hydrophilic, microfiltration membranes having large pore diameters", U.S. Patent 6,939,468 (2005).
3. Z. Li and C. Jiang, "Investigation into the rheological properties of PES/NMP/ nonsolvent membrane-forming systems", *J. Appl. Polym. Sci.*, **82**, 283 (2001).
4. J. Y. Jang, Y. S. Chung, Y. M. Lee, and S. Y. Nam, "Preparation and properties of membranes for the application of desalting, refining and concentrating for dye processing", *Membrane Journal*, **16**, 213 (2006).
5. M. C. Porter, "Handbook of Industrial Membrane Technology", pp. 114-134, Noyes Publication, New Jersey (1990).
6. L. Y. Lafreniere, F. Talbot, T. Matsuura, and S. Sourirajan, "Effect of poly-(vinylpyrrolidone) additive on the performance of poly(ethersulfone) ultrafiltration membranes", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 2385 (1987).
7. T.-H. Young and L.-W. Chen, "Pore formation mechanism of membranes from phase inversion process", *Desalination*, **103**, 233 (1995).
8. C. W. Yao, R. P. Burford, A. G. Fane, and C. J. D. Fell, "Effect of coagulation conditions on structure and properties of membranes from aliphatic polyamides", *J. Membr. Sci.*, **38**, 113 (1988).
9. S. Munari, A. Bottino, G. C. Roda, and G. Capanneli, "Preparation of ultrafiltration membranes. State of the art", *Desalination*, **77**, 85 (1990).
10. T.-H. Young and L.-W. Chen, "A two step mechanism of diffusion-controlled ethylene vinyl alcohol membrane formation", *J. Membr. Sci.*, **57**, 69 (1991).
11. M. S. Lee and K. H. Youm, "Preparation of PES-TiO₂ hybrid membranes and evaluation of membrane properties", *Membrane Journal*, **17**, 219, (2007).
12. B. G. Park, S.-H. Kong, and S. Y. Nam, "Phase Behavior and morphological studies of polysulfone membranes; The effect of Alcohols used as a non-solvent coagulant", *Membrane Journal*, **15**, 272 (2005).
13. T.-H. Young and L.-W. Chen, "A diffusion-controlled model for wet-casting membrane formation", *J. Membr. Sci.*, **59**, 169 (1991).
14. Y. L. Lucie and D. F. Talbot, "Effect of Polyvinylpyrrolidone Additive on the Performance of Polyethersulfone Ultrafiltration Membranes", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 2385 (1987).
15. S.-J. Shin, J.-P. Kim, H.-J. Kim, J.-H. Jeon, and B.-R. Min, "Preparation and characterization of polyethersulfone microfiltration membranes by a 2-methoxyethanol additive", *Desalination*, **186**, 1 (2005).
16. M.-J. Han, "Effect of propionic acid in the casting solution on the characteristics of phase inversion polysulfone membranes", *Desalination*, **121**, 31 (1999).
17. A. Idris, N. M. Zain, and M. Y. Noordin, "Synthesis, characterization and performance of asymmetric polyethersulfone (PES) ultrafiltration membranes with polyethylene glycol of different molecular weights as additives", *Desalination*, **207**, 324 (2007).
18. N. Kim, "Preparation and characteristics of polyethersulfone microfiltration membranes", *Membrane Journal*, **17**, 329 (2007)
19. W. Wilson, K. Gupta, A. Jena, R. Webber, M. Connolly, E. Mayer, B.V. Ramarao, and C. Dryer, "Advanced technique for pore structure characterization theory & practices: PMI Short Course June 2004", PMI, New York (2004).