

고분자 전해질 복합체를 통해 제조된 aqueous phase separation membranes에 대한 총론

조 광 민* · 정 예 진** · 김 지 우** · 고 영 운*,**,*†

*전남대학교 고분자공학과 대학원, **전남대학교 고분자융합소재공학부
(2024년 8월 31일 접수, 2024년 9월 30일 수정, 2024년 9월 30일 채택)

Aqueous Phase Separation Membranes Prepared by Polyelectrolyte Complexation: A Review

Gwangmin Jo*, Yejin Jeong**, Jiwoo Kim**, and Yeongun Ko*,**,*†

*Department of Polymer Engineering, Graduate School, Chonnam National University, Gwangju 61186, South Korea

**School of Polymer Science and Engineering, Chonnam National University, Gwangju 61186, South Korea

(Received August 31, 2024, Revised September 30, 2024, Accepted September 30, 2024)

요약: 멤브레인 기술은 폐수 처리, 담수화, 혈액 투석 등의 분리 공정에서 사용되고 있다. 하지만, 고분자 멤브레인을 만들기 위해 사용되는 비용매상전이 방식에서 환경에 유해하고 독성인 유기 용매를 사용한다는 문제점이 있다. 따라서 비용매상전이 방식에서 사용되는 유기 용매를 물로 대체해 고분자 멤브레인을 제작하는 aqueous phase separation (APS) 방법이 주목받고 있다. 본 총설에서는 APS의 원리와 APS를 통한 멤브레인의 제작 공정을 소개하고자 한다. 멤브레인의 구조는 단량체의 비율, 수용액의 pH와 염 농도 차이, 캐스팅 용액의 점도, 가교제 농도를 통해 조절할 수 있다.

Abstract: Membrane technology has been used in separation processes such as wastewater treatment, desalination, and hemolysis. However, in process of the non-solvent-induced phase separation (NIPS) which is the most widely adopted method for fabricating porous polymer membranes, using toxic organic solvents is a critical problem for environmental aspect. To resolve this problem, the aqueous phase separation (APS) has received attention, which produces polymeric membranes without using the organic solvent. In this review, we provide principle and process of APS. The ratio of monomers, pH and salt concentration in aqueous solution, viscosity of casting solutions, and concentration of cross-linkers can leverage the structures of membranes.

Keywords: polyelectrolyte, complexation, coacervate, aqueous phase separation, biocatalytic membrane

1. 서론

멤브레인 기술은 높은 선택성(selectivity), 낮은 에너지 소비량, 다른 공정으로 확장이 용이하다는 장점이 있기 때문에 혈액 투석, 폐수 처리, 지표수 처리, 담수화, 가스 분리 공정 등의 산업 공정에서 사용되고 있다 [1]. 다공성 고분자로 이루어진 멤브레인은 주로 상전환(phase inversion) 방식을 통해 제조된다[2]. 상전환 방식은 고분자를 녹여 균일한 용액 상태로 만든 이후, 고분자 용액 상태에서 고체 상태로 변환시켜 멤브레인을 형성하는 과정이다. 상전환 과정은 용매의 증발을 제어

해 침전시키거나, 비용매유도상분리(nonsolvent-induced phase separation) 방법 등이 있다. 특히, 비용매유도상분리는 균일하게 섞은 고분자 용액을 기판 위에 필름 형태로 만들고, 이를 비용매가 담겨 있는 응고조(coagulation bath)에 침지 시킨다. 이때, 고분자 용액 필름에 존재하는 용매와 응고조에 존재하는 비용매의 교환이 일어나 침전(precipitation)이 발생하고, 그 결과 다공성을 가지는 고분자 멤브레인이 만들어진다[3].

하지만, 이러한 비용매유도상분리 방법은 균일한 고분자 용액을 만들기 위해서, 환경에 유해하고 독성이 있는 dimethylformamide (DMF), dimethylacetamide

† Corresponding author(e-mail: yeongunko@jnu.ac.kr; <http://orcid.org/0000-0001-5770-6707>)

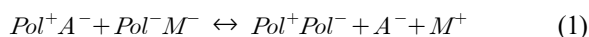
(DMAc), N-methyl-2-pyrrolidone (NMP)과 같은 용매를 필수적으로 사용한다. 최근, 유럽에서는 NMP와 같은 독성 용매의 사용량을 제한하고 있으며, 친환경 용매를 활용한 멤브레인 제조 공정을 권장하고 있다[4]. 따라서, 유기 용매를 친환경 용매로 대체하기 위한 연구나 비용매유도상분리 방법이 아닌 다른 방법을 통해 다공성 고분자 멤브레인을 만들고자 하는 연구가 관심을 받고 있다. 특히, 용매와 비용매 모두 물을 사용하여 상전환을 유도하는 aqueous phase separation (APS) 방법이 주목을 받고 있다[5,6].

본 총설 논문에서는 고분자 복합체에 대한 소개와, APS의 원리, 멤브레인의 구조와 성능을 조절할 수 있는 변수, 그리고 APS를 활용한 연구들을 간략히 소개하고자 한다.

2. APS를 통한 멤브레인 형성 원리

2.1. 고분자 전해질 복합체

APS를 통해 멤브레인을 제작하기 위해, 물을 용매로 하는 균일한 고분자 용액을 제조해야 한다. 또한, 침지 과정에서 고분자 용액이 고체상으로 상전환 되어야 한다. 이와 같은 조건을 만족하는 물질로써, 주로 고분자 전해질 복합체(polyelectrolyte complexes)가 활용된다. 고분자 전해질(polyelectrolyte)은 수용액에 녹아 해리될 수 있는 이온화 그룹을 가지고 있는 중합체로, 이온화 그룹이 해리되었을 때 고분자 전해질이 양전하를 가진다면 polycation, 음전하를 가진다면 polyanion이다[7]. 고분자 전해질 복합체는 서로 다른 전하를 가지고 있는 각각의 고분자 전해질의 강한 정전기적 인력을 통해 형성된다(Equation 1).



Equation 1에서 *Pol*은 침자에 해당하는 전하를 가지는 고분자 전해질을 의미하며, A와 M은 각각 음전하와 양전하를 가지는 짝이온을 의미한다. 서로 다른 전하를 가지고 있는 고분자 전해질 사이에 작용하는 주요 상호작용은 정전기적 인력이지만, hydrogen bonding, van der waals force, hydrophobic interaction 또한 존재하며, 이러한 복합적인 상호작용으로 인해서 화학적 가교제(chemical crosslinker)가 필요 없는 비영구적인 고분자 네트워크(Pol^+Pol^-)가 형성된다[7].

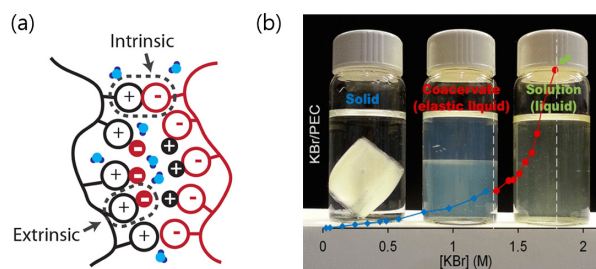


Fig. 1. (a) Schematic illustrating the concept of intrinsic ion pairs and extrinsic ion pairs (Reproduced with permission from Zhang *et al.*[13] Copyright 2018, American Chemical Society), and (b) photograph demonstrating the progressive phase transformation of the bulk PDADMAC/PSS complexes with increasing KBr concentrations (Reproduced with permission from Wang *et al.*[14], Copyright 2014, American Chemical Society).

고분자 전해질의 복합화(polyelectrolyte complexation) 원동력은 polyanion과 polycation의 정전기적 인력뿐만 아니라, 각각의 고분자 전해질과 상호작용하고 있는 짝이온들이 자유롭게 방출되면서 시스템에 엔트로피가 증가하는 것이다[8]. 고분자 전해질 복합화 과정은 세 단계로 구분될 수 있다[9]. 서로 반대 전하를 가지는 고분자 전해질 용액들을 섞게 되면, 각각의 고분자 전해질들이 정전기적 인력을 통해 무작위 형태로 빠르게 random primary complex를 형성한다. 이후에는 반대전하를 가지는 고분자 전해질의 이온화 그룹들이 지속적으로 분리와 결합을 반복하며 무작위 형태에서부터 ordered secondary complex 중간 복합체를 형성한다. 마지막으로, 중간 복합체들 사이의 hydrophobic interaction을 통해 응집(aggregation)이 발생하면서 물에 녹지 않는 고분자 전해질 복합체가 형성된다[7,8,10]. 응집체가 발생한 용액은 APS 방법을 활용하기 어렵기 때문에, 균일한 고분자 전해질 용액으로 만들기 위하여 아래와 같은 방법을 소개한다.

고분자 전해질 복합체 시스템은 서로 다른 전하를 가지는 고분자 전해질의 이온화 그룹들끼리 만나는 쌍(intrinsic ion pair)과 고분자 전해질의 이온화 그룹이 염 혹은 짝이온과 만나서 생기는 이온 쌍(extrinsic ion pair)이 있다(Fig. 1(a))[11]. 고분자 전해질 복합체 시스템에 외부 염(external salt)을 첨가하여 염의 농도가 높아지면, extrinsic ion pair가 증가하며 상대적으로 intrinsic ion pair가 감소한다. 따라서 고분자 전해질이 유동성을 가지게 되고, 고체상의 고분자 전해질 복합체에서 점도

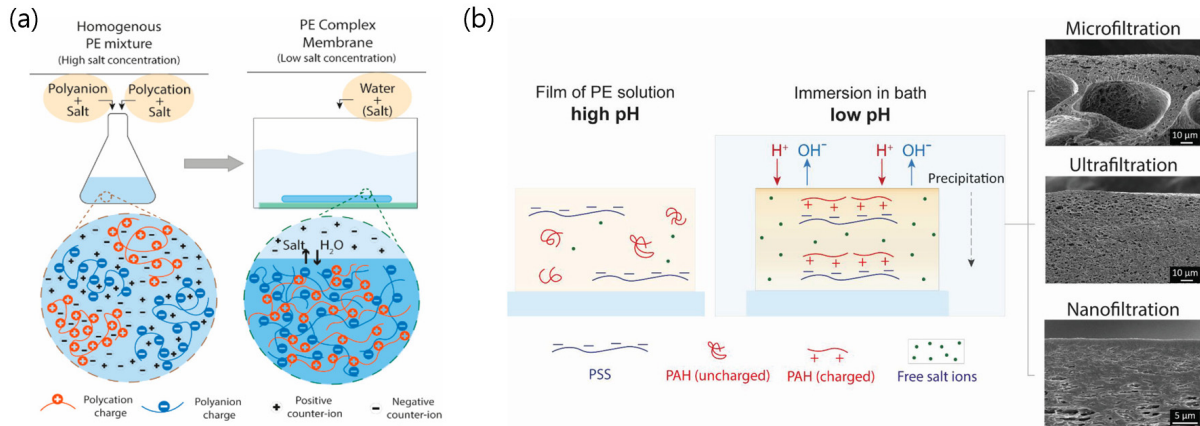


Fig. 2. (a) Schematic illustration of aqueous phase separation by controlling the salt concentration of coagulation bath (Reproduced with permission from Elif *et al.*[19], Copyright 2020, American Chemical Society), and (b) changing the pH of coagulation bath (Reproduced with permission from Baig *et al.*[5], Copyright 2020, John Wiley and Sons).

가 높은 액체상으로 상전환이 일어난다[7]. Fig. 1(b)는 poly(diallyldimethylammonium chloride) (PDADMAC)와 polystyrene sulfonate (PSS) 고분자 전해질 복합체가 외부 염 KBr의 농도의 증가에 따라, 고체에서 액체로 상전환이 발생하는 모습을 보여준다. 특정 KBr 농도 구간에서 고분자 전해질 복합체는 상 분리가 발생하는데, 고분자의 함량이 높은 상(phase)을 코아세르베이트(coacervate)라 하고, 고분자의 함량이 낮은 상을 상청액(supernatant)라 한다. 코아세르베이트는 반대 전하를 가진 고분자 사슬 내부의 이온 쌍이 동적으로 매개(mediated)되며, 고분자 사슬의 형태는 semi-dilute solution에서의 중성 고분자 사슬 형태와 유사하다고 알려져 있다[12].

고분자 전해질 복합체를 균일한 용액 상태로 만들기 위한 또 다른 방법은 수용액의 pH를 조절하는 것이다. 고분자 전해질은 strong polyelectrolyte (SPEL)과 weak polyelectrolyte (WPEL)로 고려된다. pH에 상관없이 항상 수용액에서 전하를 가지는 SPEL과는 달리, WPEL은 수용액의 pH에 따라서 이온화 그룹의 이온화 정도(degree of ionization)가 달라진다[14]. 양이온이 되는 WPEL의 경우, 수용액의 pH가 고분자 전해질 이온화 그룹의 pK_a 보다 높다면 이온화 정도가 낮다. 음이온이 되는 WPEL의 경우, 수용액의 pH가 이온화 그룹의 pK_a 보다 낮을 때 이온화 정도가 낮다[15]. 따라서, 서로 다른 전하를 가질 수 있는 고분자 전해질이 특정 pH 수용액에 존재할 때, WPEL이 이온화되지 않고 중성으로 존재하며 복합체/응집체가 생기지 않고 균일한 고분자

전해질 용액을 만들 수 있다.

2.2. APS를 통한 멤브레인 형성 과정

APS를 통한 멤브레인의 형성 과정은 비용매유도상분리를 통한 멤브레인의 형성 과정과 유사하다. 균일한 고분자 용액을 캐스팅한 후 비용매가 있는 응고조에 담그게 되면, 용매는 응고조 쪽으로 확산되고, 비용매는 필름 쪽으로 확산된다. 그 후, 비용매와의 접촉으로 인해 고분자 전해질 복합체의 상전환이 발생하여 멤브레인이 형성된다. 비용매와 직접적으로 접촉하여 침전된 멤브레인의 상단 부분은 기공(pore)이 없는 조밀한 막의 형태를 가지며, 멤브레인의 하단부에 있는 지지층은 다공성인 비대칭 멤브레인으로 형성된다[5].

고분자 전해질 복합체의 균일한 용액을 침전(precipitation)시키는 APS 방법은 주로 두 가지의 접근법이 사용된다. 첫 번째 방법은, 수용액의 염 농도를 제어하는 방식이다(Fig. 2(a)). 염 농도가 높은 수용액에서 양전하와 음전하를 갖는 각각의 고분자 전해질을 넣고 균일한 용액 상태로 만든다. 용액을 필름 형태로 캐스팅한 뒤, 염 농도가 낮은 응고조에 필름을 넣어 침전시키면 염이 응고조로 확산되어 고분자 전해질 복합화가 일어나 멤브레인이 형성된다[16,17]. 두 번째 방법은, 수용액의 pH를 제어해서 멤브레인을 형성하는 방법이다(Fig. 2(b)). WPEL이 이온화되지 않는 상태에서 WPEL과 반대되는 전하를 가지고 있는 SPEL과 만나면, 복합화가 발생하지 않고 두 고분자 전해질 모두 수용액에 녹는다. 이 균일한 용액을 기판 위에 얇게 캐스

팅한 뒤, WPEL이 이온화할 수 있는 pH의 수용액에 노출시키면 고분자 전해질의 복합화가 시작되어 침전 및 상전환이 일어나고 고체상의 멤브레인이 형성된다. 이러한 APS 방식을 통해, 100nm~10um의 기공 크기를 갖는 microfiltration 멤브레인부터 1nm~10nm의 기공 크기를 갖는 nanofiltration 멤브레인까지 제작할 수 있다[18].

3. APS 공정에 영향을 미치는 변수

기공의 크기와 모양, 표면 거칠기, 멤브레인의 두께, 공극률 등 멤브레인의 특징들을 제어하기 위한 변수들은 단량체 비율(monomer ratio), 수용액과 응고조 간의 pH(salt 농도) 차이, 염의 종류, 가교제, 고분자 전해질의 분자량 등이 있다.

3.1. 단량체 비율

고분자 전해질의 단량체 비율은 멤브레인 특징에 영향을 미치는 주요한 변수이다. 멤브레인이 침전되었을 때 고분자 전해질의 비율에 따라서 멤브레인의 표면 전하가 결정된다[20,21]. 한 고분자 전해질이 많다면 멤브레인의 표면 전하에 의해 고분자 전해질 간 이온 가교(ionic-cross linking) 정도가 영향을 받고, 그로 인해 멤브레인의 거칠기가 증가한다. 또한 멤브레인 표면 전하를 바꿀 수 있기 때문에, donnan exclusion을 통해 여과될 수 있는 물질의 종류가 바뀔 수 있다[17,18,20-22].

Haque Mizan 연구 그룹은 polyethyleneimine (PEI)/PSS를 기반으로 수용액 간의 pH 차이를 이용하여 멤브레인을 형성했다. 양전하를 가지는 PEI의 비율이 1:1.65에서 1:1.80으로 증가함에 따라 멤브레인의 zeta potential 수치가 상승하여, 표면에 양전하를 가진다는 것을 확인하였다. 단량체 비율이 1:1.65, 1:1.70, 1:1.75로 증가할 때, 기공 크기가 각각 0.95, 1.10, 5.20 nm로 증가하며 물 투수성이 높아지는 것을 발견했다. 단량체 비율이 1:1.65와 1:1.70의 경우, MWCO가 각각 ~214 Da에서 ~294 Da로 계산되었으며 이는 nanofiltration (MWCO 200~1000 Da) 응용으로 적합하다. 단량체 비율이 1:1.75인 경우, MWCO가 ~10100 Da로 추정되었으며 이는 ultrafiltration (1~1000 kDa) 응용에 적합하다[20].

Durmaz 연구 그룹은 PSS/PDADMAC 단량체의 몰 비율을 1:0.8에서 1:1.2로 제어하여 멤브레인을 제조하

는 연구를 수행하였다. PDADMAC의 몰 비율을 증가시키면 멤브레인의 zeta potential 수치가 음전하에서 양전하로 점차 상승하고, 멤브레인의 표면 전하가 강할수록 표면층의 두께가 감소해 물 투과성이 증가하며, 멤브레인이 거를 수 있는 분자량의 크기인 molecular weight cut-off (MWCO) 값도 감소함을 확인했다[21]. 이처럼 고분자 전해질 단량체의 비율 조절을 통해 멤브레인의 표면전하, 기공 크기 등의 특성을 제어할 수 있다.

3.2. 염의 종류와 수용액 간의 염 농도 차이

고분자 전해질 복합화의 원동력이 짝이온의 방출로 인한 시스템 전체의 엔트로피 증가인 것을 고려하면, 응고조 수용액과 캐스팅 용액 사이의 염 농도 차이를 통해 고분자 전해질 복합체의 침전 속도를 제어할 수 있다. 멤브레인의 침전이 발생하면 멤브레인 구성 성분의 비율이 변화함에 따라 stress를 받게 된다. 침전 속도가 빠르게 일어나는 멤브레인은 스트레스를 완화하지 못해 표면층에 균열이 생기고, 그 균열이 커져 지지층에 거대 기공(macrovvoids)이 형성된다. 반대로, 침전 속도가 천천히 일어나는 경우, 고분자의 밀도가 높은 상단부 표면층(skin-layer)을 갖고, 지지층에는 sponge의 형태와 유사한 기공을 가지는 멤브레인을 형성한다[23].

Durmaz 연구 그룹은 응고조 NaCl 농도를 조절하여 다양한 형태의 PSS/PDADMAC 복합체 멤브레인을 제작했다. 먼저, 15.4 wt%의 PSS/PDADMAC와 10 wt%의 NaCl (약 3 M)이 녹아있는 균일한 용액을 준비해 해당 용액을 캐스팅하여 필름을 만들고, NaCl 농도가 0~2.0 M의 응고조 수용액에 각각 침지시켜 다양한 형태의 멤브레인을 제조했다(Fig. 3). 응고조 수용액의 NaCl 농도가 0~1.0 M의 경우, 높은 밀도의 표면층이 존재하고 지지층에 스펀지와 같은 기공이 존재하는 비대칭 멤브레인의 형상을 띄고 있다. 응고조 수용액의 NaCl 농도가 증가할수록, 표면층의 두께가 증가해 멤브레인의 투수성이 감소한다. 응고조 수용액의 NaCl 농도가 1.5~2.0 M의 경우 멤브레인의 침전 속도가 느리고, PSS/PDADMAC 복합체가 완전히 고체로 변하지 않아 수백 마이크로미터 지름의 큰 기공이 있는 불안정한 멤브레인이 형성된다는 것을 보고했다[19].

추가적으로, 염의 종류가 멤브레인의 구조와 성능을 바꿀 수 있다. De Vos의 연구에 따르면, PS-alt-maleic acid를 통해서 멤브레인을 제작하는 과정에서, 염의 종류를 다양하게 변경하여 실험을 진행했고, 그 결과 이

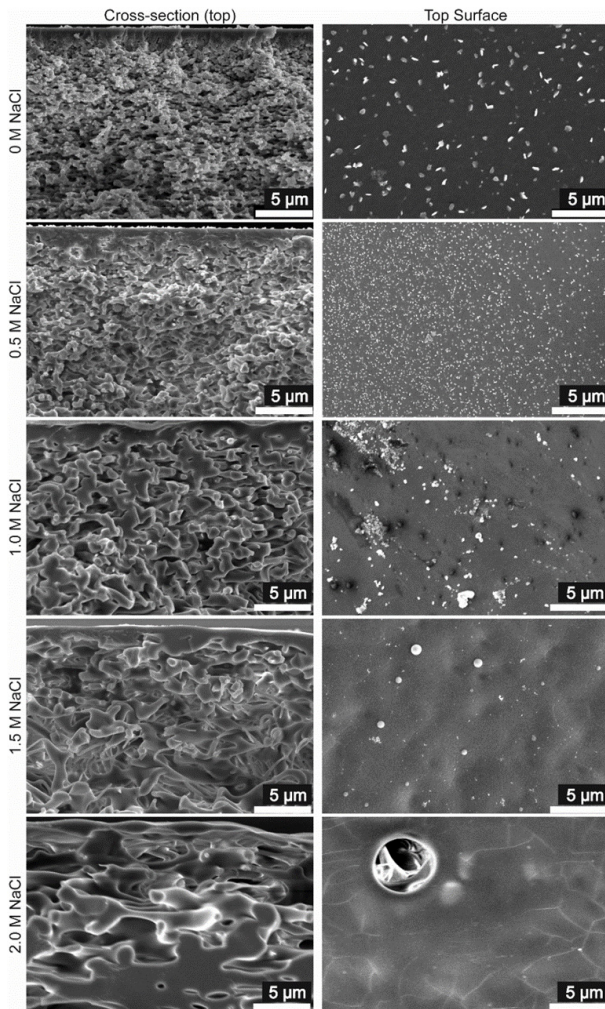


Fig. 3. SEM images for cross-sections and top surfaces of APS membranes prepared by varying salt concentrations in coagulation bath (Reproduced with permission from Durmaz *et al.*[19], Copyright 2020, American Chemical Society).

은 이동성과 이온-고분자 전해질의 상호작용 정도에 따라서 멤브레인의 구조가 바뀔 수 있다는 것을 확인했다. 이온 농도가 0.1 M일 때, LiCl, Na₂SO₄를 사용하는 경우, 멤브레인의 전체 부분에 기공이 형성된다. MgCl₂, NH₄Cl, NaNO₃를 사용하면 멤브레인 전체 부분에 걸쳐 기공이 있지만 높은 밀도의 표면층이 추가로 관찰된다. CaCl₂를 사용하여 제조된 멤브레인의 경우, 표면층의 기공이 없어지고 비대칭 멤브레인이 형성된다. 응고조 수용액의 이온 농도가 증가하면, 표면층의 기공이 감소하고 형성되는 멤브레인의 구조가 비대칭에 가까워진다[24].

3.3. 수용액 간의 pH 차이

고분자 전해질 복합화의 원동력(driving force)은 고분자 전해질과 extrinsic ion pair를 이루고 있는 짝이온들이 고분자 전해질로부터의 방출이다[8]. 캐스팅 용액과 응고조 수용액의 pH 차이가 크면, WPEL의 이온화 정도가 증가하면서 intrinsic ion pair의 증가 및 extrinsic ion pair가 감소하게 되고, 짝이온들이 더욱 빠르게 방출되며 멤브레인의 침전 속도가 빨라지게 된다. 이러한 침전 속도는 멤브레인의 기공 구조에 크게 영향을 주기 때문에 물의 투과성, ion retention 등 멤브레인의 성능을 결정짓는다[5,18,21,25,26]. Baig 연구 그룹에서는 PSS/PEI 용액을 사용하여, 응고조의 pH를 조절함으로써 멤브레인의 침전 속도를 연구했다. pH 12의 캐스팅 용액에서는 PSS는 음전하를 가지지만 PEI는 대부분의 아민 그룹이 이온화되지 않는다. 따라서, 응고조의 pH를 낮게 제어할수록, PEI의 이온화 정도가 증가하여 멤브레인이 빠르게 형성된다. 각각의 응고조 pH에서 제조된 멤브레인의 표면과 단면을 scanning electron microscopy (SEM)을 통해 멤브레인의 구조를 관찰했다. 응고조 수용액의 pH가 3.6인 경우, 침전 속도가 빠르고 다공성의 표면층이 형성되고 지지층에 손가락 형상의 거대기공이 존재한다. 응고조 수용액의 pH가 4인 경우, 침전속도가 빠르지만 pH 3.6의 멤브레인과 다르게 표면층에 기공이 존재하지 않으며, 지지층에 손가락 형상의 거대 기공이 존재한다. 응고조 수용액의 pH가 4.5와 5인 경우에서 PEI의 이온화 정도가 낮아지면서 멤브레인의 침전 속도가 느려지고, 표면층에 기공이 형성된다[25].

3.4. 캐스팅 용액 점도

캐스팅 용액의 점도가 낮을수록 용매와 비용매간의 교환 속도가 빨라져, 침전 속도가 빨라지게 되고 기공의 크기가 커진다[5,16,19,25]. Baig *et al.*은 PSS/polyallylamine hydrochloride (PAH) 각각의 농도와 분자량을 달리하여 APS 멤브레인을 제조하고 그 특성을 평가하였다. PSS의 분자량이 200 kDa이고 PAH의 분자량이 17.5 kDa를 사용한 경우, PSS (200 kDa)/PAH (17.5 kDa), 고분자 용액의 농도를 각각 10, 12, 14, 16, 18, 20 wt%로 조절하여 APS 멤브레인을 제조하였다. PSS (1000 kDa)/PAH (150 kDa)의 높은 분자량을 사용한 경우, 8, 10, 12 wt% 농도의 고분자 용액을 이용하여 멤브레인을 제조하였다. 고분자 용액의 농도가 증가하

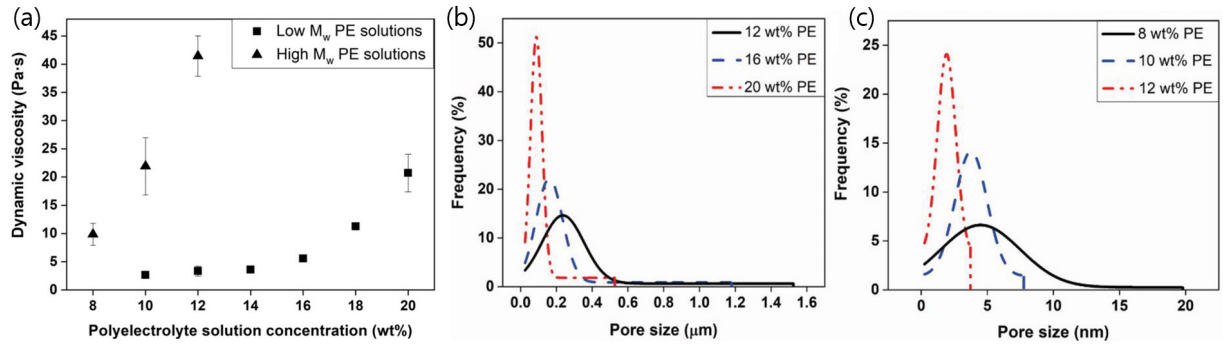


Fig. 4. (a) Dynamic viscosities of polyelectrolyte solutions for increasing molecular weights and polymer concentrations. (b) Pore size distributions for low molecular weights, and (c) high molecular weights of polyelectrolytes with varying polymer concentrations (Reproduced with permission from Baig *et al.*[5], Copyright 2020, John Wiley and Sons).

면 점도(dynamic viscosity)가 비선형적으로 증가하는 것을 확인했다(Fig. 4(a)). 또한, 같은 농도의 고분자 용액에서, 높은 고분자 분자량을 가지는 용액의 점도가 확연히 높은 것을 확인하였다. 점도가 높은 용액을 사용하면 APS 과정에서 용매와 비용매 간의 교환 속도가 감소하게 되어 밀도가 높고 기공이 작은 멤브레인이 형성된다. 이러한 멤브레인은 물질의 투과도를 낮추고, retention을 증가시킨다(Fig. 4(b),(c))[5]. 추가로, 캐스팅 용액의 온도가 높을수록 점도가 감소하기 때문에 용매의 교환이 빨라진다. 따라서, 캐스팅 용액의 온도를 증가시키면 멤브레인의 표면층 두께가 감소하고, 거칠기가 감소하며, 기공 크기가 커져 물 투과성이 증가한다[20].

3.5. 가교제 농도

멤브레인의 기계적 물성을 증가시키는 방법으로, 가교제를 첨가하는 접근법이 있다. 고분자 전해질 복합화 반응과 가교 반응이 동시에 발생해 가교제의 농도에 따라 멤브레인의 구조와 성능이 달라진다. 가교제의 농도가 증가하면, 가교 반응에 고분자 전해질을 소비함에 따라 고분자 전해질 복합체를 이루는 고분자 수가 감소하여 더 큰 기공을 갖는 멤브레인이 형성된다[25,26]. Biag 연구 그룹은 PSS/PAH를 기반으로 하고 pH를 변화해 멤브레인을 제작했으며, 가교제인 glutaraldehyde (GA) 농도에 따른 멤브레인의 구조와 성능 변화를 관찰했다. GA의 농도 0.05 wt%에서 0.5 wt%로 증가시키면, 표면층의 두께가 증가하지만, 표면 기공 크기가 18 nm에서 450 nm까지 늘어나고 멤브레인의 투수성이 증가하는 것을 발견했다[26].

4. APS를 응용한 멤브레인 형성 방법

4.1. Spontaneous water-on-water (SWOW) spreading membrane

물은 다른 용매에 비해 높은 표면 장력을 가지고 있다[27,28]. 이 특징을 이용해 캐스팅 용액을 기판 위에 도포해 침지 시켜서 멤브레인을 형성하지 않고, 캐스팅 용액을 응고조 용액 표면에 떨어뜨려 캐스팅 용액이 퍼지면서 고분자 전해질 복합화가 일어나 멤브레인을 제조하는 연구가 최근 보고되었다[29]. Tang 연구 그룹의 연구에 따르면, WPEL인 PEI와 SPEL인 PSS를 염기성 수용액에 넣어 PEI의 이온화 정도가 낮은 상태로 만든 후, 고분자 전해질 용액을 산성 용액이 담겨있는 응고조 위에 떨어뜨린다. 약 60 mN/m의 표면장력을 가지는 고분자 용액은 약 74 mN/m의 표면장력을 가지는 수용액 표면에서 퍼지게 되고, 낮은 pH로 인하여 이온화 정도가 증가된 PEI와 PSS의 복합화가 발생하면서 액상에서 고체상으로 상전환을 통해 멤브레인이 형성된다(Fig. 5(a)). 이때, 복합화는 산성 수용액과 접촉하는 면부터 시작된다. 따라서 수용액과 접촉하는 면은 상대적으로 매끄럽고 기공이 없지만, 기체상과 접촉하는 면은 거칠고 기공이 많다. 멤브레인의 크기는 고분자 전해질 용액과 응고조 수용액의 용액의 pH 차이와 두 용액의 표면 장력 차이로 조절할 수 있다. 두 용액 간의 표면 장력 차이가 커지면 형성되는 멤브레인의 크기가 커진다. 두 용액의 pH 차이가 커질수록 고분자 전해질 복합화가 빠르게 일어나 멤브레인의 크기는 감소하는 반면, 멤브레인 내부 기공의 크기는 증가한다(Fig. 5(b))[29].

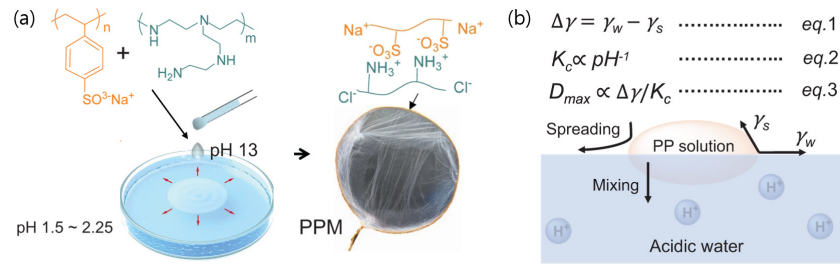


Fig. 5. (a) Schematic illustrating the fabrication process of PEI-PSSNa membranes at water-water interface. (b) Effect of the surface tension difference ($\Delta\gamma$) and PEI-PSSNa complexation (K_c) on maximum diameter (D_{max}) of the membranes (Reproduced with permission from Tang *et al.*[29], Copyright 2022, Springer Nature).

4.2. Enzyme enhanced membrane

Biocatalytic membrane이란, 멤브레인 내부 혹은 외부에 효소가 존재하는 멤브레인으로, 멤브레인에 효소를 계면 중합해 만들어내거나, 표면 개질을 통해 제조된다. 멤브레인 외부 표면에 효소가 고정되면, 효소 활동으로 여과 물질의 크기 또는 표면 전하를 변화시켜 분리 성능을 향상시킬 수 있다. 반대로 효소가 멤브레인 내부에 고정화 되었다면, 멤브레인 안으로 투과되는 물질이 효소 활동으로 분해되어 특정 물질의 제거 효율을 증가시킬 수 있다. biocatalytic membrane은 분리 공정에 도움이 되지만, 효소를 다시 멤브레인에 도입하는 reloading의 어려움이 있거나, 효소가 누출되는 등의 문제로 인해 아직 상용화 되지 않았다[30].

고분자 전해질 용액에 효소를 첨가하고 APS 방법을 통해 멤브레인을 제작하면 biocatalytic membrane을 제조할 수 있으며, 이렇게 만들어진 멤브레인의 성능은 효소의 첨가에 크게 영향을 받지 않고, 효소가 멤브레인 내부에 고정화되어 효소의 역할을 수행할 수 있다는 것을 보여주는 논문들이 있다[31,32]. Lente 연구 그룹의 연구에 따르면, 양전하를 가지는 lysozyme을 고분자 전해질 용액에 같이 섞어 기관에 도포하고 응고조의 pH를 조절하여 멤브레인을 형성할 수 있었다[31]. 제조된 멤브레인의 성능은 lysozyme에 의해 영향을 받지 않았고, lysozyme의 효소활동을 최대 1주일간 유지할 수 있다는 것을 보고했다[31]. Matthias Wessling 등의 연구에 따르면, PSS와 PDADMAC 복합체를 높은 농도의 KBr를 이용해서 균일한 용액 상태로 만들고, alkaline phosphatase (ALP) 효소를 용액에 첨가해서 hollow fiber 형태의 멤브레인을 가공하였다. ALP가 멤브레인 내에 고르게 분산 및 고정화된 것을 확인하였다. 멤브레인에 고정화된 효소의 활동이 효소 단독으로 존

재했을 때보다 높은 열 안정성과 저장 안정성(storage stability)을 보였다. ALP가 멤브레인에 고정화되었을 때 투수성이 약 1 LMH/bar 증가하였고, MWCO 값은 큰 변화를 보이지 않았다. Hollow fiber membrane의 wall thickness가 얇기 때문에 생긴 변화이고 MWCO 값은 비슷한 결과를 보여주고 있어 ALP의 존재가 멤브레인의 성능에 영향을 주지 않음을 보여주고 있다[32].

5. Summary

독성 유기 용매를 사용해야 하는 비용매유도상분리 방법을 대체할 수 있는 여러 방법 중, 수용액을 사용하는 APS 방법을 소개하였다. 서로 다른 전하를 가지는 고분자 전해질 수용액을 준비한다. 응고조 수용액의 pH와 염 농도를 조절하여 고분자 전해질 복합체 멤브레인을 형성한다. 고분자 전해질의 비율, 응고조와 캐스팅 용액간의 pH 차이와 염 농도 차이, 캐스팅 용액의 점도, 가교제 농도 등을 통해 멤브레인 구조와 성능을 정밀하게 제어할 수 있고 microfiltration 또는 ultrafiltration 멤브레인을 응용할 수 있다. 또한, APS 방식은 수용액을 용매로 사용하기 때문에 효소와 같은 biomacromolecule을 멤브레인에 고정화하여 biocatalytic membrane을 제작할 수 있다.

감 사

이 논문은 2021년도 교육부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 지자체-대학 협력기반 지역혁신 사업의 결과임(과제번호: 2021RIS-002). 또한, 이 논문은 전남대학교 학술연구비(과제번호: 2024-0369)지원에 의하여 연구되었음.

Reference

1. S. P. Nunes, P. Z. Culfaz-Emecen, G. Z. Ramon, T. Visser, G. H. Koops, W. Jin, and M. Ulbricht, "Thinking the future of membranes: Perspectives for advanced and new membrane materials and manufacturing processes", *J. Memb. Sci.*, **598**, 117761 (2020).
2. B. S. Lalia, V. Kochkodan, R. Hashaikheh, and N. Hilal, "A review on membrane fabrication: Structure, properties and performance relationship", *Desalination*, **326**, 77 (2013).
3. M. Mulder, "Membrane preparation", Encyclopedia of Separation Science: Phase inversion membranes, pp. 3331-3346, Elsevier, London (2000)
4. D. Kim and S. P. Nunes, "Green solvents for membrane manufacture: Recent trends and perspectives", *Curr. Opin. Green. Sustain. Chem.*, **28**, 100427 (2021).
5. M. I. Baig, E. N. Durmaz, J. D. Willott, and W. M. de Vos, "Sustainable membrane production through polyelectrolyte complexation induced aqueous phase separation", *Adv. Funct. Mater.*, **30**, 1907344 (2020).
6. M. I. Baig, J. D. Willott, and W. M. De Vos, "Enhancing the separation performance of aqueous phase separation-based membranes through polyelectrolyte multilayer coatings and interfacial polymerization", *ACS Appl. Polym. Mater.*, **3**, 3560 (2021).
7. V. S. Meka, M. K. G. Sing, M. R. Pichika, S. R. Nali, V. R. M. Kolapalli, and P. Kesharwani, "A comprehensive review on polyelectrolyte complexes", *Drug Discov. Today*, **22**, 1697 (2017).
8. A. D. Kulkarni, Y. H. Vanjari, K. H. Sancheti, H. M. Patel, V. S. Belgamwar, S. J. Surana, and C. V. Pardeshi, "Polyelectrolyte complexes: Mechanisms, critical experimental aspects, and applications", *Artif Cells Nanomed Biotechnol*, **44**, 1615 (2016).
9. E. Tsuchida, "Formation of polyelectrolyte complexes and their structures", *J. Macromol. Sci. A*, **31**, 1 (1994).
10. D. V. Pergushov, A. H. E. Müller, and F. H. Schacher, "Micellar interpolyelectrolyte complexes", *Chem. Soc. Rev.*, **41**, 6888 (2012).
11. S. Manoj Lalwani, C. I. Eneh, and J. L. Lutkenhaus, "Emerging trends in the dynamics of polyelectrolyte complexes", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **22**, 24157 (2020).
12. A. M. Rumyantsev, N. E. Jackson, and J. J. De Pablo, "Polyelectrolyte complex coacervates: Recent developments and new frontiers", *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.*, **12**, 155 (2020).
13. Y. Zhang, P. Batys, J. T. O'Neal, F. Li, M. Sammakorpi, and J. L. Lutkenhaus, "Molecular origin of the glass transition in polyelectrolyte assemblies", *ACS Cent. Sci.*, **4**, 638 (2018).
14. Q. Wang and J. B. Schlenoff, "The polyelectrolyte complex/coacervate continuum", *Macromolecules*, **47**, 3108 (2014).
15. H. N. Po and N. M. Senozan, "The Henderson-Hasselbalch equation: Its history and limitations", *J. Chem. Educ.*, **78**, 1499 (2001).
16. E. N. Durmaz, J. D. Willott, A. Fatima, and W. M. de Vos, "Weak polyanion and strong polycation complex based membranes: Linking aqueous phase separation to traditional membrane fabrication", *Eur. Polym. J.*, **139**, 110015 (2020).
17. K. Sadman, D. E. Delgado, Y. Won, Q. Wang, K. A. Gray, and K. R. Shull, "Versatile and high-throughput polyelectrolyte complex membranes via phase inversion", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11**, 16018 (2019).
18. G. R. Guillen, Y. Pan, M. Li, and E. M. V. Hoek, "Preparation and characterization of membranes formed by nonsolvent induced phase separation: A review", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **50**, 3798 (2011).
19. E. N. Durmaz, M. I. Baig, J. D. Willott, and W. M. De Vos, "Polyelectrolyte complex membranes via salinity change induced aqueous phase separation", *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2**, 2612 (2020).
20. M. M. Haque Mizan, M. Rastgar, S. A. Aktij, A. Asad, P. Karami, A. Rahimpour, and M. Sadrzadeh, "Organic solvent-free polyelectrolyte complex mem-

- brane preparation: Effect of monomer mixing ratio and casting solution temperature”, *J. Memb. Sci.*, **668**, 121197 (2023).
21. E. N. Durmaz, J. D. Willott, M. M. H. Mizan, and W. M. de Vos, “Tuning the charge of polyelectrolyte complex membranes prepared via aqueous phase separation”, *Soft Matter*, **17**, 9420 (2021).
 22. F. P. Cuperus and C. A. Smolders, “Characterization of UF membranes”, *Adv. Colloid. Interface Sci.*, **34**, 135 (1991).
 23. H. Strathmann, K. Kock, P. Amar, and R. W. Baker, “The formation mechanism of asymmetric membranes”, *Desalination*, **16**, 179 (1975).
 24. W. M. Nielen, J. D. Willott, Z. M. Esguerra, and W. M. de Vos, “Ion specific effects on aqueous phase separation of responsive copolymers for sustainable membranes”, *J. Colloid. Interface. Sci.*, **576**, 186 (2020).
 25. M. I. Baig, P. P. I. Sari, J. Li, J. D. Willott, and W. M. de Vos, “Sustainable aqueous phase separation membranes prepared through mild pH shift induced polyelectrolyte complexation of PSS and PEI”, *J. Memb. Sci.*, **625**, 119114 (2021).
 26. M. I. Baig, J. D. Willott, and W. M. de Vos “Tuning the structure and performance of polyelectrolyte complexation based aqueous phase separation membranes”, *J. Memb. Sci.*, **615**, 118502 (2020).
 27. E. Yakhshi-Tafti, R. Kumar, and H. J. Cho, “Measurement of surface interfacial tension as a function of temperature using pendant drop images”, *Int. J. Optomechatronics*, **5**, 393 (2011).
 28. E. W. Flick, “Industrial Solvents Handbook”, Noyes Data Corporation, Westwood, New Jersey (1991).
 29. S. Tang, J. Gong, Y. Shi, S. Wen, and Q. Zhao, “Spontaneous water-on-water spreading of polyelectrolyte membranes inspired by skin formation”, *Nat. Commun.*, **13**, (2022).
 30. J. Luo, S. Song, H. Zhang, H. Zhang, J. Zhang, and Y. Wan, “Biocatalytic membrane: Go far beyond enzyme immobilization”, *Eng. Life Sci.*, **20**, 441 (2020).
 31. J. J. van Lente, M. I. Baig, W. M. de Vos, and S. Lindhoud, “Biocatalytic membranes through aqueous phase separation”, *J. Colloid Interface Sci.*, **616**, 903 (2022).
 32. M. A. Restrepo, S. Emonds, A. Zhao, F. Karakas, J. Kamp, H. Roth, and M. Wessling “Self-supporting biocatalytic polyelectrolyte complex hollow fiber membranes via salt-dilution induced phase separation”, *J. Memb. Sci.*, **689**, 122157 (2024).