

일반강연 II-1

## Polyethersulfone 상변환 막 제조시 무기염 첨가 효과

이상덕, 염경호

충북대학교 공과대학 화학공학부

### Effect of Inorganic Salt Additives in Preparation of Polyethersulfone Phase Inversion Membranes

Sang Duck Lee, Kyung Ho Youm

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

#### 1. 서론

막 분리공정에 사용되고 있는 대부분의 고분자 막들은 침지침강(immersion precipitation) 상변환법에 의해 제조되고 있다[1]. 침지침강 상변환법으로 제조된 막의 최종 구조는 고분자 캐스팅 용액의 열역학적 특성과 캐스팅 용액과 비용매와의 속도론적 특성에 따라 대칭형 또는 비대칭형 막구조를 갖게 된다. 고분자/용매로 이루어진 캐스팅 용액에 제 3의 성분으로서 PVP, PEG, LiCl, ZnCl<sub>2</sub>와 같은 유·무기물을 첨가시킴으로써 막구조 및 투과성능을 변화시킬 수 있다. 이러한 점에서 이들 첨가제를 pore-forming agent라 부르기도 한다 [2].

본 연구에서는 상대적으로 열적·기계적 특성이 우수하고, 화학약품에 대한 안정성이 뛰어나 상변환 막의 소재물질로서 널리 사용되고 있는 polyethersulfone(PES)을 막 소재 물질로 사용하여 PES/NMP 캐스팅 용액에 다양한 종류의 무기염[CaCl<sub>2</sub>, LiCl, LiClO<sub>4</sub>, Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, ZnCl<sub>2</sub>]을 PES에 대한 중량비를 달리하여 첨가시켜 비대칭 막을 제조하여 무기염의 첨가가 막구조 형성 및 막 투과 특성에 미치는 영향을 연구하였다. 이때 첨가된 무기염 및 첨가 중량비에 따른 영향을 PES/NMP/salt 계의 coagulation value, light transmittance, 점도 등의 열역학 및 속도론적 특성으로서 설명하였다.

#### 2. 실험

PES(Ultrason E6020P, BASF), *N*-methyl-2-pyrrolidone(NMP, Aldrich) 및 순수를 각각 막소재 물질, 용매 및 비용매로 사용하였다. PES/NMP 용액에 첨가시킬 무기염으로는 CaCl<sub>2</sub>, LiCl, LiClO<sub>4</sub>, Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, ZnCl<sub>2</sub>의 5종류 염을 사용하였다. 캐스팅 용액의 제조는 먼저 PES의 농도가 14.5 wt%인 PES/NMP 용액을 제조하고 여기에 각각의 무기염을 PES에 대해 0~1(g salt/g PES) 범

위로 중량비를 달리하여 첨가하였다. 막은 PES/NMP/salt 용액을 유리판 위에 Gardner knife로 캐스팅시켜 30초간 풍건한 후, 25°C의 순수에 침지시켜 제조하였다. 캐스팅 용액의 점도는 25°C에서 Brookfield 점도계를 사용하여 측정하였다. PES /NMP/salt 용액의 열역학적 특성은 coagulation value로서 평가하였는바, 이때 coagulation value는 캐스팅 용액 50 g에 H<sub>2</sub>O/NMP(50/50 wt%)로 조성된 액을 서서히 적하시켜 turbidity가 형성될 때까지 적하된 H<sub>2</sub>O/NMP 액의 부피(mL)로서 정의하였다. 캐스팅 용액의 속도론적 특성은 light transmittance 변화로서 나타내었다. 제조된 막들의 단면 구조는 SEM으로 관찰하였으며, 순수 투과량(PWF)과 용질 배제도(SR)는 3 atm, 실온에서 각각 순수와 1 g/L의 BSA 용액을 사용하여 측정하였다. 이때 도입액과 투과액중의 BSA 농도는 Bradford법[3]으로 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

모든 종류의 무기염에 대해 캐스팅 용액에 첨가된 염의 중량비가 증가할수록 점도는 증가하였으며, coagulation value는 점차 낮아졌다. 이 결과로부터 무기염의 첨가량이 증가할수록 PES와 무기염과의 상호작용이 커지며, 캐스팅 용액의 열역학적 상태가 점차 불안정해짐을 알 수 있다. 이는 Boom 등[4]이 제시한 4성분계 막-형성계에서의 결과와 유사하다.

LiClO<sub>4</sub>, Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>와 ZnCl<sub>2</sub> 무기염의 경우, 이들 염의 첨가량이 증가함에 따라 다음의 결과를 얻었다. 1) 침강형태가 항상 instantaneous demixing 상태를 유지하나 첨가량이 증가함에 따라 침강속도가 점차 느려졌다. 이는 polysulfone의 용매로서 비용매인 물과의 친화력이 강한 DMF, DMAc 또는 NMP를 사용하면 항상 instantaneous demixing이 일어난다는 Mulder 등[1]의 결과와 일치한다. 2) 막단면 구조의 관찰 결과, 염의 첨가량이 증가함에 따라 macrovoids의 형성이 억제되었고, 막표면 아래 toplayer의 두께가 증가하였다 (Fig. 1 참조). 3) 염의 첨가량이 증가함에 따라 PWF는 증가하였으며 SR은 감소하였다. 일반적으로 열역학적으로 불안정한 막-형성계일수록 침강속도가 빨라지며, 따라서 보다 다공성인 막이 형성되는 것으로 알려져 있다. 본 연구의 열역학적 특성, 막단면 구조와 PWF 결과는 이 일반 이론과 일치한다. 그러나 염의 첨가량이 증가할수록 침강속도가 점차 느려지는 결과는 이 일반 이론과는 상반되는 결과로서 이는 캐스팅 용액의 점도가 증가되는 것에 기인하는 것으로 사료된다

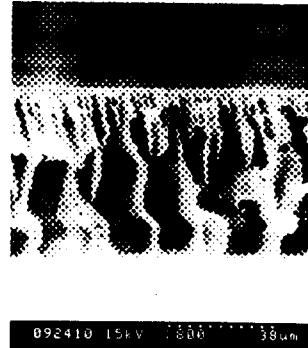
CaCl<sub>2</sub>, LiCl 무기염의 경우, 이들 염의 첨가량이 증가할수록 침강속도가 빨라지고 PWF가 증가하였다. 그러나 이들 염의 첨가는 macrovoids 형성에 영향을 미치지 않았다.

4. 참고문헌

1. M. Mulder, Basic Principles of Membrane Technology, Kluwer Academic Publishers, 1991, pp 86-99.
2. S. Munori, A. Bottino, G. Capannel, P. Moretti, P. Petit Bon, Preparation and Characterization of Polysulfone-Polyvinylpyrrolidone Based Membranes, *Desalination*, **70**, 265(1988).
3. Bradford, M. M., 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).
4. R. M. Boom, T. van den Boomgaard, C. A. Smolder, Equilibrium Thermodynamics of a Quaternary Membrane-forming System with two Polymers, 1. Calculation, *Macromolecules*, **27**, 2041(1994).



(a) Controlled membrane



(b) 1/4 (g ZnCl<sub>2</sub>/g PES)



(c) 1/3 (g ZnCl<sub>2</sub>/g PES)



(d) 1/2 (g ZnCl<sub>2</sub>/g PES)



(e) 1/1 (g ZnCl<sub>2</sub>/g PES)

Fig.1. Morphologies of membrane prepared by varying the weight ratio of PES to ZnCl<sub>2</sub>.