

## Sulfonated Polysulfone막의 제조 및 투과특성

김 윤 조 · 전 종 영 · 구 성 회\* · 탁 태 문†

서울대학교 천연섬유학과 · \*선경인더스트리 연구소  
(1995년 8월 11일 접수, 1996년 1월 19일 채택)

### Preparation of Sulfonated Polysulfone Membranes

Yun-Jo Kim, Jong-Young Jeon, Seong-Hoe Koo\*, and Tae-Moon Tak†

Dept. of Natural Fiber Sciences, Seoul National University, Suwon, Korea

\*S. K. I R & D Center, Suwon, Korea

(Received August 11, 1995, Accepted January 19, 1996)

**요 약 :** 본 연구는 소수성 물질인 PSf의 친수화 및 친수화된 SPSf의 분리막을 제조하여 이의 투과특성과 fouling억제에 대한 친수화의 효과에 관하여 조사하였다. PSf의 친수화는 CSA와 황산을 이용하였으며, 이온교환용량은 친수화제의 농도, 반응시간, 반응온도가 증가할수록 증가하는 경향을 보였다. SPSf의 분리막은 이온교환용량이 증가할수록, 투과유속은 감소하고 용질배재율은 증가하였다. 막의 fouling억제 정도의 척도인 MFI를 측정된 결과 친수화된 SPSf의 분리막은 PSf의 분리막의 1/4정도의 값을 나타내었다.

**Abstract:** This study is undertaken to investigate the major factor which causes a fouling phenomenon in membrane separation system and effect of hydrophilic treatment on fouling repression of hydrophobic polymer (polysulfone, PSf). Chlorosulfonic acid (CSA) and sulfuric acid as a sulfonating agents are used to produce sulfonated PSf (SPSf). SPSf membrane is prepared under several conditions to investigate its separation process. The extent of fouling-repression is measured by membrane filtration index (MFI) value. With increasing the ion exchange capacity (I.E.C), the flux of SPSf membrane is decreased but the rejection is increased and the flux is less reduced. According to the MFI value, the SPSf membrane has a fouling-retardant effect.

### 1. 서 론

분리막의 재질은 주로 polysulfone (PSf)계를 비롯하여 polyamide계, cellulose acetate (CA)계를 사용하고 있다. 특히 PSf계는 뛰어난 내유기용매성, 기계적 특성에 의하여 많은 분야에 이용되고 있지만 [1], 소수성을 띄고 있기 때문에 운전도중에 fouling으로 인하여 flux가 짧은 시간내에 감소되어 막의 성능을 급감시키는 단점이 있다[2]. Fouling을 억제하

기 위하여 전처리과정[3], 세정[4] 등이 있으나 근본적인 해결책이 되지 않으며 막에 손상을 주어 막의 성능 저하와 수명 단축을 가져오고 있다. 따라서, 최근에는 기존의 막소재에 화학적인 개질을 통해 친수성기를 도입시켜 친수성을 부여시킴으로서 fouling을 억제시키는 연구가 많이 진행되고 있다[5-7].

막의 친수성을 높이는 방법에는 첫째, 막소재 고분자 사슬에  $-SO_3H$ ,  $-R_3N^+$  등과 같은 친수성 pendant group을 도입시키는 방법[8], 둘째, 제막된 분리막

표면에 친수성기를 grafting시키는 방법[9], 그리고 마지막으로 친수성 고분자와 소수성 고분자를 blend 시켜 제막하는 방법[10] 등이 있다.

본 연구에서는 fouling을 억제시키기 위한 방법의 하나로서 PSf에 sulfonate기를 도입시켜 친수화된 SPSf의 한외여과막을 제조한 후, 이의 투과특성 및 fouling형성에 관하여 실험하였다.

## 2. 실험

### 2. 1. 재료

본 실험에 사용된 polysulfone(PSf, Udel P-3500, Amico)은 110°C 진공 건조기에서 8시간동안 건조시킨 후 정제없이 사용하였다.

Chlorosulfonic acid(CSA, Aldrich Chemical Co.)와 황산(Junsei Chemical Co.)은 특급시약을 그대로 사용하였다. 1,2-Dichloroethane (DCE, Aldrich Chemical Co.)과 N-methyl-2-pyrrolidone(NMP, Aldrich Chemical Co.)은 CaH<sub>2</sub>를 사용하여 수분을 제거한 후, 감압증류하여 4Å molecular sieves에 보관 사용하였다. Methanol은 특급시약을 그대로 사용하였다. Polyvinylpyrrolidone(PVP, MW 10,000, Aldrich Chemical Co.), polyethyleneglycol(PEG, MW 5,000~50,000, Aldrich Chemical Co.)와 whey protein concentrate(WPC, LACPRODAN-80)은 건조 후 그대로 사용하였다.

### 2. 2. Sulfonation

#### 2. 2. 1. CSA를 이용한 sulfonation

밀폐형 테프론 교반기, dropping funnel, 질소기류 장치 및 환류응축기가 장치된 4구 flask에 PSf를 DCE에 용해시킨 후, 질소기류 하에서 강렬한 교반과 함께 CSA용액을 아주 느린 속도로 적하시켜 반응을 진행시켰다. 술폰화 반응이 진행 되면서 형성된 SPSf는 DCE에서 서서히 침전이 일어나게 된다. 반응이 종결되면 침전된 SPSf를 회수, 건조시켜 NMP에 용해시킨 후, G-3 glass filter로 여과시켰다. 이어서 메탄올에 침전 여과, 세척 후 진공건조시켜 칩 또는 분말상태의 SPSf를 준비하였다.

#### 2. 2. 2. 황산을 이용한 Sulfonation

상기와 동일한 flask에 칩상태의 PSf와 다양한 농도의 황산수용액을 넣어 질소기류하에서 교반과 함께

4시간 동안 반응시켰다. 반응 종결 후, 칩상태의 SPSf를 증류수로 4~5회 세척하여 미반응 황산을 제거시키고, 진공 건조기에서 건조시켰다. 준비된 칩상태의 SPSf는 상기와 동일한 방법으로 칩 또는 분말상태의 SPSf를 준비하였다.

### 2. 3. 막제조

SPSf와 NMP로 된 제막용액을 제조한 후, polypropylene 부직포위에 200μm 두께의 Doctor's knife로 유연시킨 후, 용매의 증발과정을 거쳐 4°C 이하의 응고욕에 넣어 겔화시켜 분리막을 제조하였다.

### 2. 4. 막특성 측정

이온교환용량은 Fisher의 역적정방법을[11] 이용한 식(1)을 사용하여 측정하였다.

$$\text{이온교환용량 (meq/g)} = \frac{50 \times N_{\text{NaOH}} - Y \times N_{\text{HCl}}}{\text{Polymer wt.}} \quad (1)$$

여기에서 Y는 소모된 HCl량, N<sub>NaOH</sub>는 NaOH의 노르말 농도, 그리고 N<sub>HCl</sub>은 HCl의 노르말 농도를 나타낸다.

구조 확인은 필름상태로 적외선 분광기(IR, BOMEM DA 8.16)를 이용하였으며, 열시차분석기(DSC, DuPont 2000, heat flow rate 10°C/min)를 사용하여 열적 특성을 측정하였다.

투과유속(flux)은 1 Kg/cm<sup>2</sup>의 압력하에서 증류수의 투과유량을 측정 후 식 (2)를 이용하여 계산하였으며, 용질배제율(solute rejection, SR)은 HPLC differential refractometer (Water 410)를 이용하여 투과액과 원액의 농도를 측정 후, 식 (3)을 이용하여 계산하였다.

$$\text{Flux} (\ell / \text{m}^2 \text{hr}) = \frac{\text{투과유량} (\ell)}{\text{막 유효면적} (\text{m}^2) \times \text{시간} (\text{hr})} \quad (2)$$

$$\text{SR} (\%) = \left(1 - \frac{\text{투과액 농도}}{\text{원액 농도}}\right) \times 100 \quad (3)$$

또한 접촉각 측정기(G-1, Enama)를 이용하여 접촉각을 측정하여 친수화 정도에 따른 막의 젖음성을 알아보았으며, 막의 구조는 분리막을 액체질소내에서 동결 절단 후, 단면 및 표면층에 금을 증착시켜 주사전자현미경(SEM, AKASHI-DS-130)을 이용하여 관찰하였다. 아울러, 광학현미경을 이용하여 SPSf와 PSf의 용액에 대한 물의 확산거동을 관찰하여 이온교환용량에 따른 상대적 응고속도를 알아보았다.

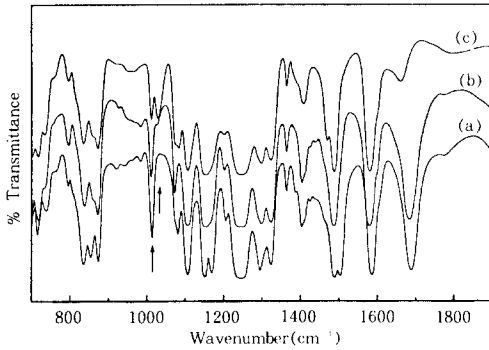


Fig. 1. IR spectra of PSf and SPSf, a) PSf, b) SPSf ( $H_2SO_4$ ), and c) SPSf (CSA).

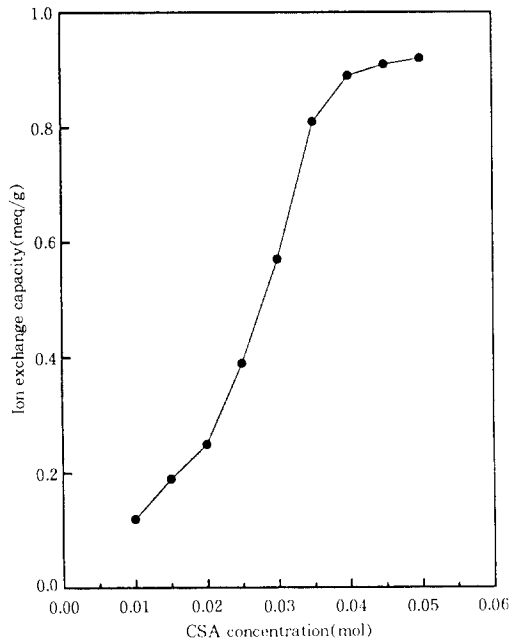


Fig. 2. I. E. C. as a function of the CSA concentration. 1) Reaction was carried out at  $2^\circ C$  for 4 hrs.

Fouling은 시간에 따른 투과유속의 감소비(RFR) 및 막표면에 형성된 cake층의 저항성에 기초를 둔 membrane filtration index(MFI)[12,13]를 측정하여 알아보았다.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 PSf 및 SPSf의 IR spectrum을 각각 보

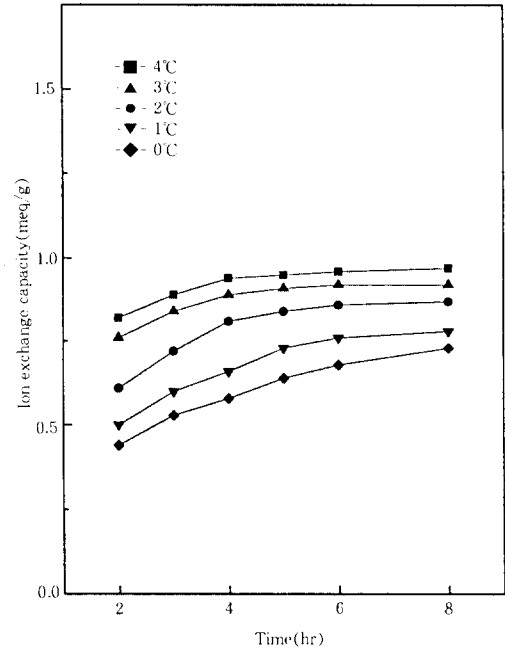


Fig. 3. I. E. C. as functions of reaction temperature and time.

1) Reaction was carried out with 0.035 mol of CSA concentration.

여 주고 있다. Sulfonic acid( $-SO_3H$ )의  $-SO_3$  asymmetric stretching peak의 특성을 나타내는  $1040\sim 1080cm^{-1}$  부근의 peak가 황산 및 CSA를 이용하여 제조된 SPSf IR spectrum에서 모두 나타나며, PSf의 1,4-disubstituted benzene ring의 vibration을 나타내는  $1010cm^{-1}$  부근의 흡수 peak가 PSf에 치환된  $-SO_3H$ 기에 의하여 1,2,4-trisubstituted benzene이 되기 때문에 흡수 강도가 감소함을 보여주고 있다. 따라서 고분자내에  $-SO_3H$ 의 치환이 일어났음을 알 수 있다.

Fig. 2는 반응시간과 반응온도가 4시간  $2^\circ C$ 로 일정할 때, CSA의 농도에 따른 이온교환용량의 변화를 보여주고 있다. 그림에서와 같이, CSA의 농도가 증가함에 따라 이온교환용량이 증가하였으나, CSA의 농도가 0.035mol 이상에서는 이온교환용량이 거의 증가하지 않음을 알 수 있다. 특히 0.06mol 이상의 농도에서는 CSA를 적하시키는 순간 침전에 의한 상분리가 발생하여 정상적인 반응이 진행되지 않았다.

Fig. 3은 CSA농도가 0.035mol로 일정할 때, 반응온도와 반응시간에 따른 이온교환용량의 변화를 나타

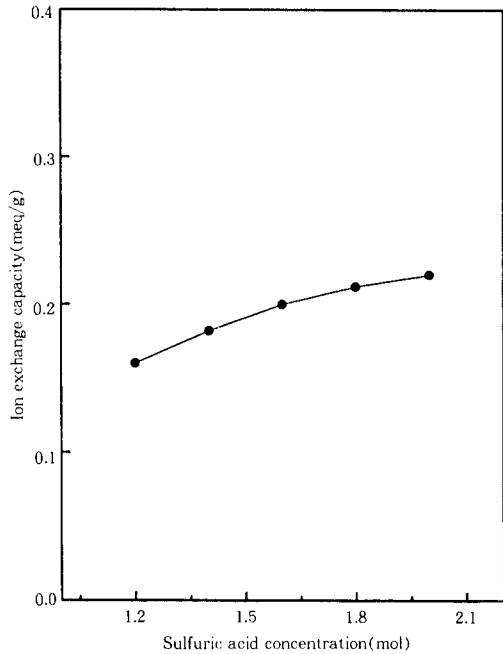


Fig. 4. I. E. C. as a function of the sulfuric acid concentration. 1) Reaction was carried out at 25°C for 4 hrs.

내고 있다. 그림에서와 같이, 반응온도가 높아짐에 따라 이온교환용량이 소량 증가함을 알 수 있다. CSA와 용매로 DCE를 사용할 경우 10°C 이상의 반응온도에서는 PSf의 degradation이 일어난다고 알려지고 있으며[14], 본 연구에서도 10°C 이상의 반응온도에서 CSA를 사용하여 술폰화시킨 SPSf는 필름이 형성되지 않은 것으로 보아 degradation이 일어났음을 알 수 있다. 반응시간과 함께 이온교환용량은 증가하는 경향을 보여주고 있으나, 4시간 이후에는 이온교환용량의 증가폭이 감소하였다. 특히, 7시간 이후에는 반응시간에 관계없이 이온교환용량은 거의 일정한 값을 보여주고 있다.

Fig. 4는 sulfonating agent로 황산을 사용하였을 때, 황산의 농도에 따른 이온교환용량을 나타내고 있다. 반응은 25°C, 질소기류 하에서 강렬한 교반과 함께 4시간 동안 시켰다. 그림에서 보면, 황산의 농도가 증가함에 따라 이온교환용량은 증가함을 알 수 있다. 그러나 3.0mol이상의 황산농도에서는 PSf와 SPSf가 모두 반응제내에서 용해되어 반응종결 후 SPSf의 회수가 불가능하였다.

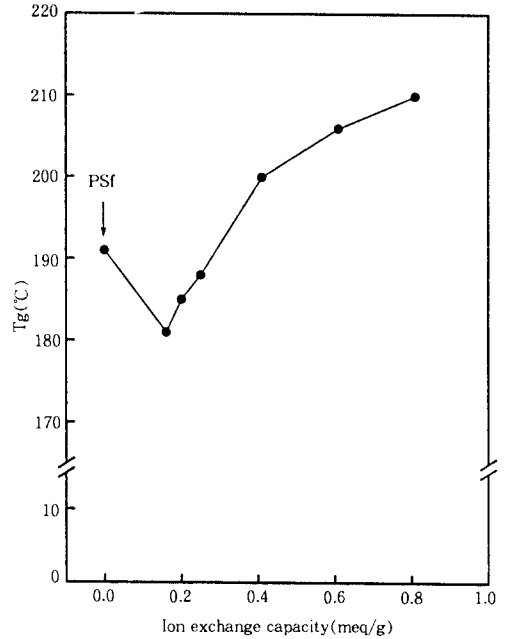


Fig. 5. Relation between the Tg and the ion exchange capacity of SPSf.

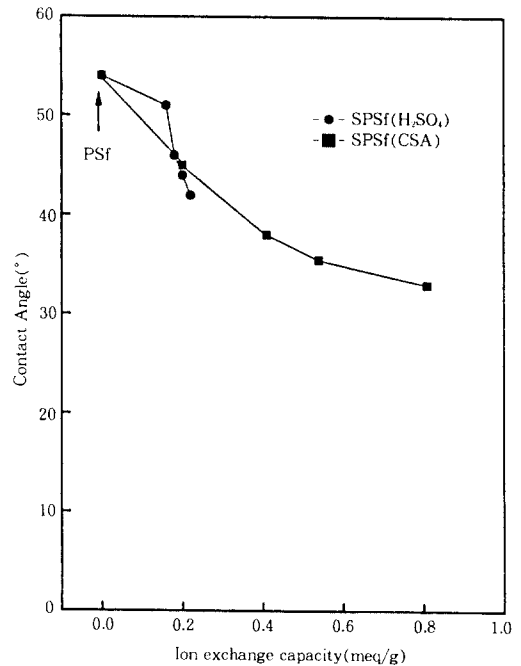


Fig. 6. The contact angle of SPSf membrane as a function of ion exchange capacity.

**Table 1.** The Effect of Ion Exchange Capacity on the Typical Water Flux and Solute Rejection of the Blend Membrane of PSf and SPSf Treated with CSA<sup>1)</sup>

Contents of SPSf(wt%)	I.E.C <sup>2)</sup> (meq/g)	Flux <sup>3)</sup> ( $\ell/m^2hr$ )	Rejection(%) <sup>4)</sup>			
			10,000	20,000	35,000	50,000
0	0	162	<5	<5	<5	96
25	0.20	135	<5	<5	<5	97
50	0.41	128	<5	<5	<5	98
75	0.61	21	54	83	95	98
100	0.81	3	95	97	97	99

1) Conditions ;

Solvent : NMP, polymer concentration : 20wt%, PVP content : 50wt% against polymer wt, solvent evaporation temp. : 25°C, solvent evaporation period : 30 sec, relative humidity : 65 %, and casting thickness : 200 $\mu$ m.

2) Ion exchange capacity of the blend membrane.

3) Applied operating pressure : 1 Kg/cm<sup>2</sup>.

4) Feed solution concentration : 1,000 ppm PEG aqueous solution.

**Table 2.** The Effect of ion Exchange Capacity on the Typical Water Flux and Solute Rejection of Membrane of SPSf Treated with Sulfuric Acid<sup>1)</sup>

Conc. of H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (mol)	I.E.C. (meq/g)	Flux ( $\ell/m^2hr$ )	Rejection(%)			
			10,000	20,000	35,000	50,000
0	0	162	<5	<5	<5	96
1.2	0.16	151	<5	<5	14	98
1.4	0.18	145	5	8	15	98
1.6	0.20	140	7	8	25	98
2.0	0.22	121	10	11	28	97

1) Experimental conditions are the same as shown in Table 1.

Fig. 5는 이온교환용량에 따른 SPSf 유리전이온도 (T<sub>g</sub>)를 나타내고 있다. 이온교환용량이 증가함에 따라 T<sub>g</sub>가 증가함을 그림에서 보여주고 있다. 이온교환용량이 0.3meq/g 이하의 SPSf는 PSf에 비해 낮은 T<sub>g</sub>값을 그리고 그 이상의 이온교환용량을 가지는 SPSf는 PSf에 비하여 높은 값을 나타내고 있다. 낮은 이온교환용량을 가지는 SPSf가 PSf보다 T<sub>g</sub>가 낮은 이유는 PSf에 도입된 -SO<sub>3</sub>H가 bulky한 구조를 가지기 때문이다[15]. 그러나 이온교환용량이 증가함에 따라 치환된 -SO<sub>3</sub>H의 극성이온효과에 의한 분자간의 결합력이 증가하기 때문에 T<sub>g</sub>가 상대적으로 높아지는 것으로 생각된다.

SPSf의 이온교환용량에 따른 친수화정도를 알아보기 위하여 이온교환용량에 따른 접촉각의 변화를 Fig. 6에 나타내었다. 일반적으로 젖음성이 증가하면 접촉각은 감소하게 된다. 그림에서 보는 바와 같이, 이온교환용량이 증가함에 따라 접촉각이 감소하고 있

는 것으로 보아 친수화도가 증가했음을 알 수 있다. 이는 PSf에 도입된 친수성기인 -SO<sub>3</sub>H로 인하여 물과의 친화력이 증가하였기 때문이라고 생각된다.

CSA를 사용하여 제조된 SPSf의 분리막은 표면이 불균일하고 강도가 약하여 SPSf와 PSf을 혼합하여 분리막을 제조하였으며, 황산을 이용하여 제조된 SPSf의 경우에는 SPSf만으로 막을 제조하였다. Table 1은 CSA를 이용하여 제조된 SPSf와 PSf를 혼합하여 제작된 막의 이온교환용량에 따른 투과유속과 용질배제율을 나타내고 있다. 이온교환용량이 증가함에 따라 투과유속은 감소하고 용질배제율은 증가하는 경향을 나타내고 있다. 이러한 결과는 SPSf에 치환된 -SO<sub>3</sub>H와 용매인 NMP사이에 수소결합이 형성되고, 수소결합의 수는 이온교환용량이 증가할수록 상대적으로 증가하게 되어 SPSf와 NMP간 결합력을 크게 하기 때문이라고 사료된다. 수소결합은 겔화 과정에 있어서 응고욕으로 사용한 물과 NMP와의

**Table 3.** Permeation Characteristics of SPSf Treated with CSA and PSf Blend Membrane with Different Contents of PVP

I. E. C. <sup>2)</sup>	PVP content (wt%)	Flux ( $\ell/m^2hr$ )	Rejection(%)			
			10,000	20,000	35,000	50,000
0.41	10	97	11	21	45	98
	30	119	<5	11	25	97
	50	128	<5	<5	<5	98

1) PVP content : wt% against polymer weight.  
Other conditions are the same as shown in Table 1.

**Table 4.** Permeation Characteristics of SPSf Treated with Sulfuric Acid Membrane with Different Contents of PVP

I. E. C. (meq/g)	PVP content(wt%)	Mixed solvent (DCM/NMP)	Flux ( $\ell/m^2hr$ )	Rejection(%)			
				10,000	20,000	35,000	50,000
0.22	10	0/80	103	13	20	45	98
	30		108	10	12	29	98
	50		121	10	11	28	97
	10	5/75	91	17	30	53	96
	30		99	16	29	38	96
	50		108	13	25	34	96

1) Experimental conditions are the same as shown in Table 1.

**Table 5.** The Effect of DCM/NMP Mixed Solvent System on the Permeation Characteristics of the Blend Membrane of PSf and SPSf Treated with CSA

I. E. C. (meq/g)	DCM/NMP (wt. ratio)	Flux ( $\ell/m^2hr$ )	Rejection(%)			
			10,000	20,000	35,000	50,000
0.20	0/80	135	<5	<5	<5	97
	5/75	132	6	6.9	14.4	96
	10/70	92	8	9.2	81.6	98
0.41	0/80	128	<5	<5	<5	98
	5/75	123	8	17	28	97
	10/70	78	10	50	87	98

1) Experimental conditions are the same as shown in Table 1.

교환속도를 느리게 하며, 이로 인하여 고분자의 결정화 속도가 상대적으로 감소되어 두꺼운 막의 상부 고밀도층이 형성되는 것을 시사해 주고 있다. 이러한 현상은 PSf와 SPSf용액으로 물의 상대적 확산 속도를 광학현미경으로 관찰한 Fig. 7의 사진을 이용하여 확인할 수 있다. 그림에서 보는 바와 같이, 친수화된 SPSf에 응고욕으로 사용한 물의 확산 속도가 PSf에 비하여 상대적으로 느려짐을 볼 수 있다. 이는 SPSf와 PSf로 제조된 분리막의 단면과 표면층의 전자현미경 사진을 나타낸 Fig. 8에서도 명확하게 관찰할 수 있다. 그림에서 보면, 친수성기인  $-SO_3H$ 를 도입

시킨 SPSf막의 상부 고밀도층은 PSf막의 고밀도층에 비하여 훨씬 더 두꺼운 것을 관찰할 수 있다.

Table 2는 황산으로 제조된 SPSf를 이용하여 제조된 막의 성능을 나타내고 있다. 앞의 결과와 같은 이유로 이온교환용량이 증가함에 따라 투과유속은 감소하고 용질배제율은 증가하는 경향을 보이고 있다.

Table 3, 4는 CSA로 처리하여 제조된 SPSf와 PSf의 혼합막과 황산으로 처리하여 제조된 SPSf막의 첨가제 양에 따른 막의 투과유속과 용질배제율을 각각 보여주고 있다. 분리막 제조에 있어서 첨가제의 종류 및 첨가량으로 막의 투과특성을 변화시킬 수 있



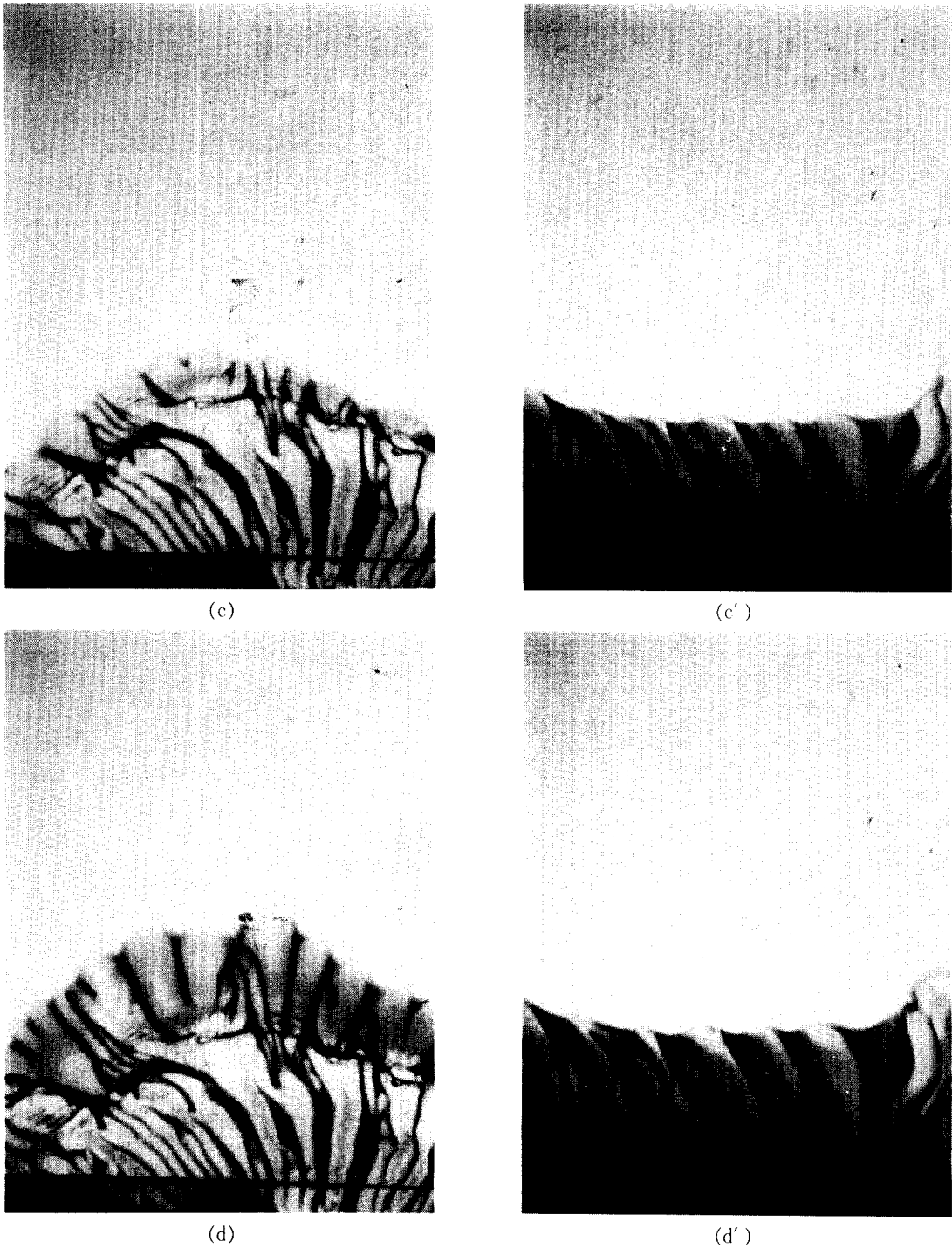


Fig. 7. The microscopic photographs of the relative diffusion of water in PSf and SPSf solutions.

PSf : (a) 0 sec, (b) 5 sec, (c) 20 sec, (d) 40 sec.

SPSf : (a') 0 sec, (b') 5 sec, (c') 20 sec, (d') 40 sec.



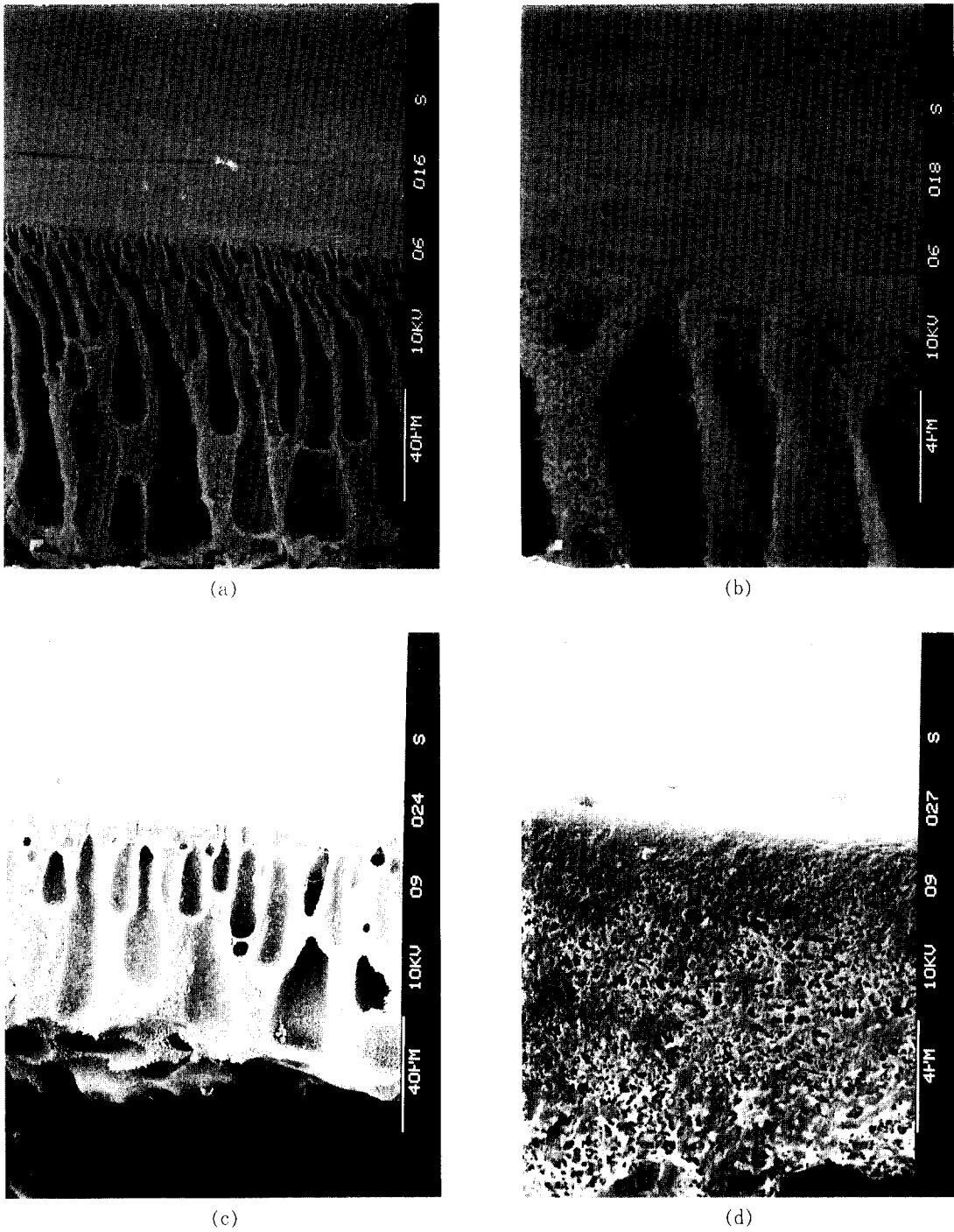
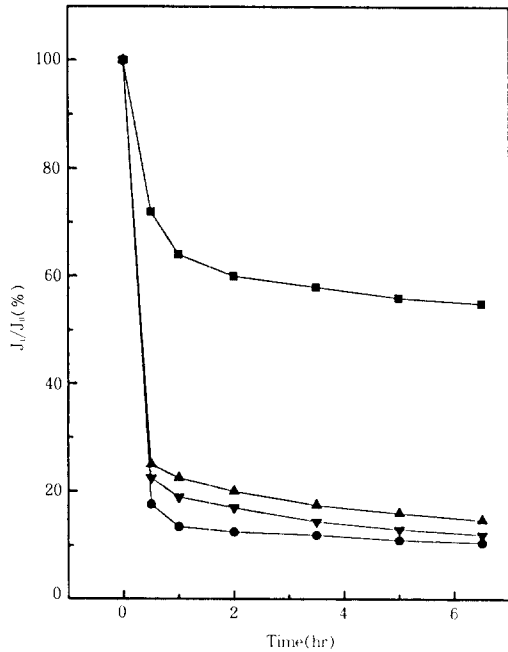


Fig. 8. SEM photographs of PSf membrane and SPSf membrane, a) the cross-section of PSf, b) the top-layer of PSf, c) the cross-section of SPSf, and d) the top-layer of SPSf.

**Table 6.** Effect of DCM/NMP Mixed Solvent System on the Permeation Characteristics of the SPSf Treated with Sulfuric Acid Membrane

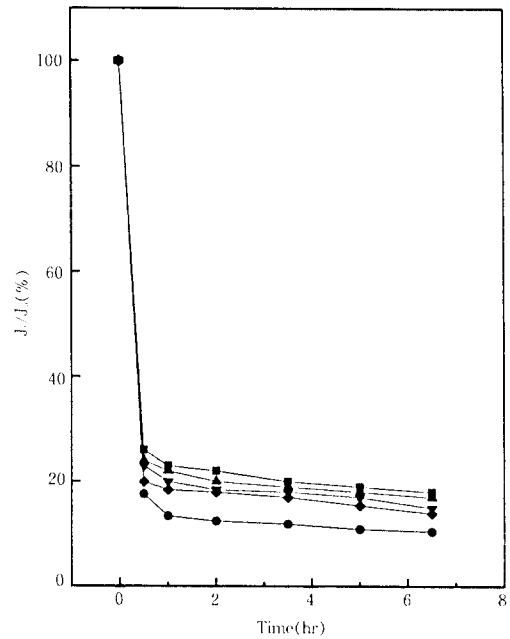
I. E. C. (meq/g)	DCM/NMP (wt. ratio)	Flux ( $\ell/m^2hr$ )	Rejection(%)			
			10,000	20,000	35,000	50,000
0.20	0/80	140	7	8	25	98
	5/75	131	11	20	31	98
0.22	0/80	121	10	11	28	97
	5/75	108	13	25	34	96

1) Experimental conditions are the same as shown in Table 1.



**Fig. 9.** The  $J_t/J_0$  vs.  $t$  plotting of SPSf blend membrane prepared with CSA, ● : PSf, ▼ : (PSf/SPSf = 75/25), ■ : (PSf/SPSf = 50/50), and ◆ : (PSf/SPSf = 25/75).

다[16,17]. 본 실험에서는 첨가제로 PVP를 선택하여 첨가량에 따른 막의 투과특성의 변화를 알아보았다. PVP의 첨가량이 증가할수록 투과유속은 증가하는 반면에 용질배제율은 감소하는 경향을 보여주고 있다. PVP는 수용성 고분자이므로 응고욕에서 겔화가 일어나는 동안에 용해, 유출되면서 막내부에 공간이 형성된다. 따라서 막의 다공성이 증가하게 되어 투과유속은 증가하고 용질배제율은 감소하는 것으로 생각된다.



**Fig. 10.** The  $J_t/J_0$  vs.  $t$  plotting of SPSf membrane prepared with  $H_2SO_4$ , ● : PSf, ◆ : SPSf (0.16 meq/g), ▼ : SPSf (0.18 meq/g), ▲ : SPSf (0.20 meq/g), and ■ : SPSf (0.22 meq/g).

Solvent/non-solvent의 혼합용매는 막의 투과특성에 많은 영향을 주고 있다[18]. 본 연구에서는 non-solvent로서 DCM을 사용하여 혼합용매의 조성에 있어 DCM양에 따른 막의 투과 특성을 관찰하였다. Table 5, 6은 CSA를 이용하여 제조된 SPSf와 PSf의 혼합막과 황산을 이용하여 제조된 SPSf막의 DCM양에 따른 막의 투과유속과 용질배제율을 각각 보여주고 있다. 결과에 따르면, non-solvent의 양이 증가함에 따라 막의 투과유속은 감소하는 반면 용질

Table 7. The Relative Flux Reduction of PSf and SPSf Membranes by WPC Permeation<sup>1)</sup>

Membrane	WPC conc. (wt%)	Permeation time (min)	Sol'n (pH)	Water Flux <sup>2)</sup> ( $\ell/m^2hr$ )		RFR (%)
				$J_w$	$J_s$	
PSf	1	60	6.8	162	42	74.1
SPSf <sup>3)</sup>	1	60	6.8	121	48	60.0
blend <sup>4)</sup>	1	60	6.8	128	52	59.4

1) Conditions;

Solvent : NMP, polymer concentration : 20 wt%, PVP content : 50 wt% against polymer wt, solvent evaporation temp. : 25°C, solvent evaporation period : 30 sec, relative humidity : 65%, and casting thickness : 200 $\mu$ m.

2) Applied operating pressure : 1 Kg/cm<sup>2</sup>.

3) Treated with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (I.E.C=0.22).

4) PSf and SPSf treated with CSA (I.E.C=0.41).

배제율은 증가하는 경향을 보여주고 있다. 이러한 결과는 제막용액에 저비점의 non-solvent가 첨가되면, 제막시 용매 증발과정에서 막표면층의 저비점 용매가 상대적으로 빠른 속도로 증발하여 polymer의 밀도가 상대적으로 높아져 막이 치밀하여졌기 때문이라고 생각된다.

Fig. 9, 10은 WPC를 사용하여 CSA와 황산을 이용하여 제조된 SPSf 막의 이온교환용량에 따른 막의 투과유량의 감소를 각각 나타내었다. 그림에서 보면, 이온교환용량이 높을수록 막의 상대투과량의 감소는 더 적게 일어나고 있다. 그 이유로는 이온교환용량이 증가함에 따라 친수화도가 증가하여 단백질에 의한 흡착의 정도가 더 적게 일어나기 때문이라고 생각된다.

WPC용액을 1시간 투과시킨 후, PSf막과 SPSf막의 RFR의 비교치를 Table 7에 나타내었다. WPC용액을 투과시킨 후 계산한 RFR값은 소수성막인 PSf막에 비하여 친수화된 SPSf막의 경우 더 작은 수치를 나타내었다. 이는 친수화로 인한 단백질과의 interaction의 감소로 인해 투과유속의 감소가 적게 일어났기 때문이라고 생각된다[19,20].

본 실험에서는 가장 간단하면서도 그 수치를 쉽게 알 수 있는 MFI의 측정을 위하여 dead-end system을 이용하여 시간별 누적 투과유량을 측정하여 시간에 따른 누적 투과유량의 감소치를 계산하였다. MFI값은 그림에서 곡선의 기울기로 나타내어진다. 즉 변곡점에서 꺾어지는 곡선의 기울기를 MFI라고 하며 이 기울기가 클수록 fouling은 더 심각하게 일어난다[13]. Fig. 11은 총누적 투과유량( $V_t$ )과 이 누적 투과유량이 나오는 데 걸리는 시간( $V_t/t$ )을 변수로 하는 MFI의 측정 결과를 나타내었다. 본 그림에서 보

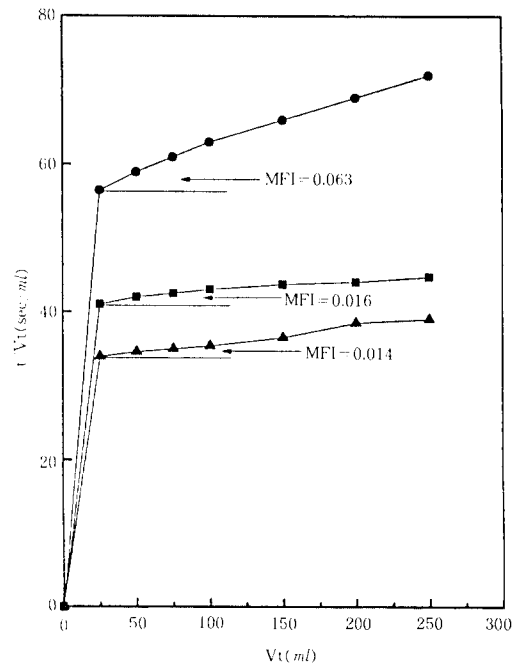


Fig. 11. The MFI value of PSf membrane and SPSf membrane, ● : PSf, ■ : SPSf membrane treated with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (I.E.C. : 0.22 meq/g), and ▲ : blend SPSf membrane treated with CSA (I.E.C.: 0.41 meq/g).

면 CSA와 황산을 이용하여 제조된 SPSf막의 MFI값은 PSf막에 비하여 약 1/4 정도 나타내고 있으며, 이는 시간에 따른 투과유량의 감소가 훨씬 더 작게 일어난다는 것을 알 수 있다. 이와 같은 이유는 앞에서 언급한 바와 같이 PSf에 친수성을 부여시킴으로써 소수성 단백질인 WPC와의 interaction이 감소하

여 친수성막인 SPSf막이 소수성막인 PSf막에 비하여 단백질에 의한 흡착이 더 적게 일어나기 때문이라고 생각된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 뛰어난 기계적 특성 및 물리, 화학적인 성질이 우수한 PSf에 술폰기를 도입시켜 SPSf를 제조한 후, 이를 소재로 다양한 제막조건하에서 제조된 SPSf막의 투과특성을 조사하였다. 또한 친수화에 따른 fouling의 억제효과에 관하여 조사하였다.

본 연구에서 얻어진 결과는 다음과 같다.

1. 소수성 고분자의 친수화 반응을 위하여 CSA와 황산을 이용하였다. 농도, 반응온도, 반응시간이 증가함에 따라 이온교환용량이 증가함을 알 수 있었다.

2. 겔화과정에서 이온교환용량이 증가할수록 SPSf 용액으로 응고육인 물의 확산속도가 느려지게 되어 상대적으로 두터운 상부 고밀도층의 분리막이 형성된다. 따라서 SPSf로 제조된 막의 투과특성은 이온교환용량이 증가함에 따라 투과유속은 감소하는 반면 용질배제율은 증가함을 알 수 있었다.

3. PVP의 첨가량이 많아질 수록 투과유속은 증가하고, 용질배제율은 감소하였다.

4. 혼합용매중 저비점의 non-solvent인 DCM의 양이 많아 질수록 투과유속은 감소하고, 용질배제율은 증가하였다.

5. SPSf로 제막된 막의 RFR값은 이온교환용량이 증가함에 감소하는 경향을 나타 내었으며, MFI값은 소수성의 PSf막에 비하여 약 1/4정도 나타나 fouling억제의 효과가 있다는 것을 알 수 있었다.

#### 감 사

본 연구는 통상산업부에서 시행한 에너지기술개발사업의 지원으로 수행된 것으로 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. J. C. Schippers and J. Verdouw, *Desalination*, **32**, 137 (1980).
2. R. E. Kesting, *Synthetic Polymeric Membrane*, 2nd Ed. John Wiley & Sons, New York,

- (1985).
3. W. F. Blatt, A. Dravid, A. S. Michaels and L. Nelson, *Membrane Science and Technology*, Plenum Press, New York, 44-97, (1970).
4. Guntragardh, *Desalination*, **71**, 325 (1989).
5. M. N. Sabolouki, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 743 (1984).
6. B. C. Johnson, I. Yilgor, C. Tran, H. Iqbal, J. P. Wightman, D. R. Lloyd, and J. E. Mcgrath, *J. Polym. Sci.*, **22**, 721 (1984).
7. M. Drzewinski and W. J. Macknight, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 4753 (1985).
8. J. P. Quentin, U. S. Patent 3,709,841, (1973).
9. Vigo, F. M. Micchia and C. Uliana, *J. Memb. Sci.*, **36**, 187 (1988).
10. European Patent Application, 87,201, 789.2
11. S. Fisher and R. Kunin, *Analytical Chemistry*, **7**, 27 (1955).
12. W. S. Opong and A. J. Zydney, *J. Collid Interface Sci.*, **142**, 41 (1991).
13. M. Mulder, *Basic Principles of Membrane Technology*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, (1991).
14. K. Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd Ed., John Wiley and Sons, New York, (1984).
15. G. Odian, *Principles of Polymerization*, 2nd Ed., John Wiley & sons, New York, (1981).
16. S. Munrai, A. Bottino, G. Capannelli, P. Moretti, and P. P. Bon, *Desalination*, **70**, 265 (1988).
17. L. Y. Lafreniere, F. D. F. Talbot, T. Matsuura, and S. Sourirajan, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 2385 (1987)
18. S. H. Koo, M. S. Thesis, *Preparation and Characterization of Polysulfone Membranes for Separation*, Seoul National Univ. (1991)
19. K. C. Ingham, T. F. Bushy, Y. Shahelstrom and F. Castino, *Ultrafiltration Membranes and Applications*, Plenum Press, New York, (1980).
20. J. I. Nilsson, *J. Memb. Sci.*, **36**, 147 (1988).