

Sulfonated Polyetherimide Membrane의 특성

김완주·최남석·최종구·김인철·김종호*·탁태문

서울대학교 생물자원공학부

*상주대학교 섬유공학과

(1998년 8월 14 접수, 1999년 2월 22일 채택)

Characterization of Phase Inversion Membrane of Sulfonated Polyetherimide

Wan-Ju Kim, Nam-Seok Choi, Jung-Goo Choi, In-Cheol Kim, Jong-Ho Kim*, and Tae-Moon Tak

Division of Biological Resources and Materials Eng., College of Agriculture and Life Sciences,

Seoul National University, Suwon, Korea

*Dept. of Fiber Eng., Sangju Univ., Sangju, Korea

(Received August 14 1998, Accepted February 22, 1999)

요약 : Sulfonated Polyetherimide 막은 pore 형성을 위한 polyvinylpyrrolidone과 저비점 용매 dichloromethane을 첨가하여 투과성능을 최적화 할 수 있었다. SPEI 막의 친수성은 단백질 등의 투과시 모든 pH 범위에서 막 오염을 효과적으로 억제할 수 있으며, 도입된 sulfonic acid group의 음이온성으로 인하여 동일한 전하의 용질을 쉽게 분리할 수 있었다.

Abstract : Sulfonated polyetherimide having anionic charge and better hydrophilicity than polyetherimide was prepared by reacting polyetherimide with chlorosulfonic acid. To prepare casting solution, from which the membrane having good performance can produce. Polyvinylpyrrolidone as a pore forming agent and volatile weak solvent such as dichloromethane to form the dense skin layer were added to the sulfonated polyetherimide / N-methyl-2-pyrrolidone solution. Membrane fabricated sulfonated PEI showed better fouling resistance to the protein than those fabricated PEI because of its hydrophilicity. Solute having negative charge was removed effectively with membrane fabricated from the sulfonated PEI because of its the same electron charge.

1. 서론

우수한 물성의 막 소재들은 그 재료의 소수성으로 인하여 fouling이라는 큰 문제점을 갖고 있다. 한외여과 혹은 정밀여과에서 두드러진 fouling 현상은 막의 성능저하와 수명단축의 가장 큰 원인이 된다. 따라서 fouling 억제를 위해 물성이 뛰어난 소수성 막에 화학적 개질을 통한 친수성 부여가 많은 연구의 초점이 되어왔다. 화학적 개질 방법 중 하나인 Sulfonation은

반응 도중 고분자 사슬의 절단, 가교 등의 부반응을 포함하는 단점에도 불구하고, 강한 극성기인 sulfonic acid group의 도입에 의한 하전성 또는 친수성 고분자 소재의 개발에 매우 유용한 방법으로 연구되어져 왔다[1-2]. 하전막의 투과성능은 주로 단백질로 인한 fouling의 억제와 연관되어 연구되고 있는데, 이것은 단백질의 전기적 결합력 혹은 반발력이 막의 소재와 운전조건에 따라서 투과성능에 큰 영향을 주기 때문이다. 한외여과와 정밀여과에서의 whey protein,

bovin serum albumin, ovalbumin 등의 단백질과 막의 성질에 따른 fouling에 대해 많은 연구가 진행되고 있다[3].

본 연구에서는 CSA (chlorosulfonic acid)를 이용하여 polyetherimide를 sulfonation시킴으로써, 극성기의 도입으로 인해 친수성이 향상된 sulfonated polyetherimide를 이용하여 막 성능 및 상분리 과정의 변화, sulfonated polyetherimide 막의 투과성능, 단백질을 이용한 막의 오염에 대하여 실험하였다.

2. 실험

2.1. 시료 및 시약

Polymer (polyetherimide와 sulfonated polyetherimide), 첨가제로 poly(vinyl pyrrolidone) (PVP, $\overline{MW} = 10,000$, Sigma), 용매로 N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) (Aldrich), 비용매로 dichloromethane (DCM), methanol, pyridine (Aldrich)을 사용하여 제막용액을 제조하였다. fouling test를 위한 단백질로 bovine serum albumine (BSA) (Sigma)을 사용하였고, 배제물 측정용을 위해서는 평균분자량이 각각 10,000, 20,000, 35,000인 poly(ethylene glycol) (Waco)을 이용하였다.

2.2. 막 제조 및 투과성능 측정

Polypropylene 부직포에 200 μ m두께의 Doctor's knife로 casting 한 후, 용매증발과정을 거친 후 4 $^{\circ}$ C의 물에 응고시켜 막을 얻었다.

Table 1에 제막 조건을 Fig. 1에 제막과정을 간략히 나타내었다.

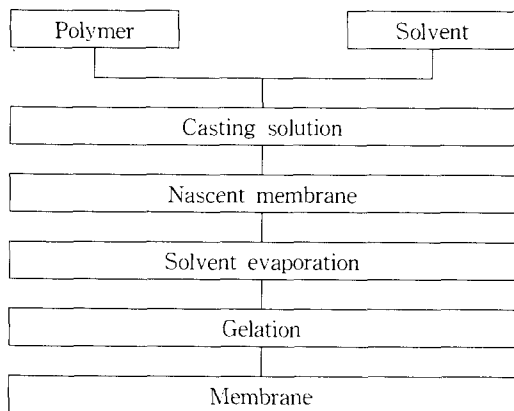


Fig. 1. Procedure for membrane preparation.

1Kgf/cm²의 압력과 2.5l/m의 유량하에서 PWF (pure water flux)를 측정하였고 배제율 (rejection)은 투과액과 원액의 농도를 측정한 후 HPLC(Waters 410)를 이용하여 계산하였고, UF장치는 Fig. 2에 나타내었다.

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

$$Rejection(\%) = (1 - \frac{\text{투과액 농도}}{\text{원액 농도}}) \times 100$$

각각 21wt.%의 SPEI (I.E.C=0.37meq/g)/NMP, PEI/NMP solution으로부터 막을 제조하였다. 액체 질소에서 절단된 막의 단면과 skin layer의 구조를 scanning electron microscopy (JSM-5410LV)를 통하여 관찰하였다.

PEI와 SPEI의 막 오염 정도를 측정하기 위하여

Table 1. Casting condition

polymer	: PEI, SPEI
solvent	: NMP, NMP/DCM, NMP/MeOH, NMP/Pyridine
nonsolvent	: H ₂ O, MeOH, EtOH
casting thickness	: 200 μ m
solvent evaporation time	: 30 sec
coagulation bath temp.	: 4 $^{\circ}$ C
solvent evaporation temp.	: 25 $^{\circ}$ C
relative humidity	: 65 %

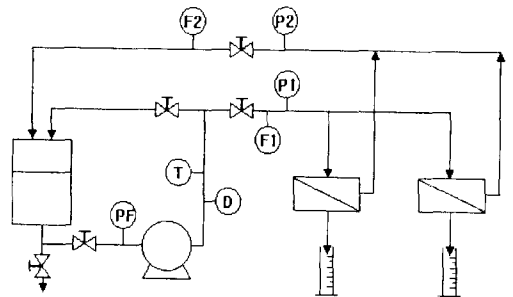


Fig. 2. Schematic diagram of ultrafiltration apparatus.

- where, F1, F2 : Flow meter,
- P1, P2 : Pressure gauge,
- PF : Prefilter,
- T : Thermometer,
- D : Damper.

bovin serum albumin (BSA, \overline{MW} =67,000, 등전점 pH = 4.8)를 사용하였다. 사용된 막은 20wt% PEI/NMP, 19wt% SPEI (I.E.C=0.37meq/g)/NMP의 용액을 casting하여 용매 증발시간 없이 65°C와 50°C의 water에 침지시켜 제조하였다. 이 때, 제조된 PEI, SPEI 막은 각각 254.8l/m²h, 265.3l/m²h의 PWF와 PEG 50,000에 대한 65% rejection을 갖는다. 또한 100ppm의 feed solution, 1Kgf/cm²의 압력 하에서 실험하였다.

상분리 과정의 열역학적 측면을 살펴보기 위하여 cloud point titration을 실시하였다. PEI/NMP, SPEI/NMP solution을 25°C에서 교반시키며, 1ml의 syringe를 이용하여 coagulant를 서서히 첨가하였다. 육안으로 용액이 혼탁해지는 순간이 관찰되면 적정을 마치고, coagulant의 첨가량에 따른 조성 변화를 triangle phase diagram에 표시하였다. 상분리 과정의 속도론적 측면을 살펴보기 위하여 광학현미경을 이용한 coagulation front의 관찰을 실시하였다. 21 wt% PEI/NMP, SPEI/NMP solution을 현미경의 slide glass위에 한방울 떨어뜨린 후 cover glass를 덮어 solution이 원형으로 퍼지면 syringe를 이용해 coagulant를 cover glass 경계면에 떨어뜨리고 solidification 과정을 50배의 배율로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. PEI, SPEI의 막 성능 및 상분리

3.1.1. 막 성능 비교

PEI와 합성된 SPEI로부터 제작된 막의 성능을 비교하여 Fig. 3에 나타내었다. 그림에서 SPEI 막이 PEI 막에 비하여 flux가 감소하고 rejection이 증가하며, 이온교환용량이 증가하면 그 경향이 더욱 뚜렷함을 알 수 있었다. 이러한 결과는 polymer의 sulfonation에 의해 치밀한 막이 형성되었음을 보여주었다. 즉, polymer에 도입된 -SO₃H group이 polymer의 water에 대한 affinity를 증가시켜 solidification과정을 늦추어 치밀한 구조의 membrane morphology 형성에 기여하였음을 알 수 있었다.

SPEI(I.E.C=0.37meq/g)와 PEI 막의 구조에 대한 SEM 관찰 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4 (a)에서 보이는 바와 같이 SPEI 막의 경우 PEI 막에 비하여 치밀한 단면구조를 갖으며 macrovoid의 형성이 억제되고 있다. 또한 Fig. 4 (b)에서 SPEI 막의 skin layer가 PEI 막에 비하여 2배정도 두꺼워짐을 알 수 있었다.

이러한 결과는 응고욕에서 막이 형성되는 상분리

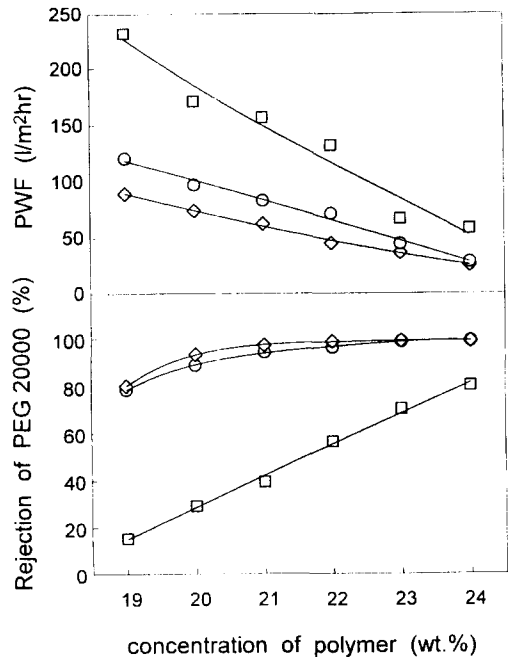


Fig. 3. Membrane Performance of membranes fabricated from PEI and SPEI.

- PEI,
- SPEI (I.E.C.=0.37meq/g),
- ◇ SPEI (I.E.C.=0.52meq/g).

속도의 차이에서 기인한다고 볼 수 있었다. 막 형성 과정에서 macrovoid의 형성을 억제하고, 두꺼운 skin layer를 형성시키기 위해서는 상호 친화력이 낮은 solvent와 nonsolvent를 선택하거나 nonsolvent와 친화력이 큰 polymer를 사용하는 것이 효과적이었다. 본 실험에서는 solvent와 nonsolvent가 일정하므로, sulfonation에 의한 polymer와 nonsolvent의 친화력 향상이 막 구조를 치밀하게 변화시키는 주 원인이 된다고 생각된다.

Fig. 5에서는 cloud point titration 결과에 의한 precipitation curve를 triangle phase diagram에 나타내었다. 그림에서 I.E.C가 0.37인 SPEI의 경우 PEI에 비하여 curve가 약간 왼쪽 (polymer-solvent 축)으로 이동하였고, I.E.C가 증가하면서 서서히 오른쪽 (polymer-nonsolvent 축)으로 이동하는 경향을 보였다.

Polymer-solvent 축과 precipitation curve 사이의 영역은 solution의 nonsolvent-tolerance을 나타내는데, SPEI는 이 영역이 감소하였다가 이온교환용량에 따라 서서히 증가하고 있다. 이러한 현상은

polymer가 sulfonation됨에 따라서 NMP의 dissolving power는 감소되고 water와의 affinity는 상승되는 두가지 원인에서 비롯되었다고 생각된다[4]. Solvent의 dissolving power의 감소는 solution의 nonsolvent tolerance를 감소시켜 demixing이 빠르게 일어나도록 하며, polymer-nonsolvent의 affinity 증가는 interface에서 polymer aggregation을 증가시키고 막 내부에서의 nonsolvent와 solvent의 치환을 느

리게 하여 치밀한 구조를 형성하는 원인이 된다[5]. SPEI의 경우 후자의 원인이 막 구조 형성에 더욱 유효함을 막 성능 측정을 통해 알 수 있으며, 이러한 결과는 광학현미경 관찰에서도 확인할 수 있었다.

Nonsolvent의 침투과정에 대한 광학현미경 ($\times 50$)의 관찰 결과는 Fig. 6에 나타내었다. 그림 (a), (a')는 water의 접촉과 동시에 촬영된 것이고, (d), (d')의 경우 150sec 후의 사진이다. 그림에서 PEI는 SPEI에 비



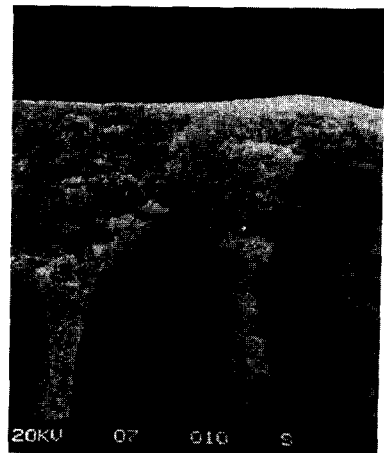
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 4. SEM pictures of PEI and SPEI membrane.

(a) cross section of SPEI membrane,

(b) cross section of PEI membrane,

(c) top layer of SPEI membrane,

(d) top layer of PEI membrane.

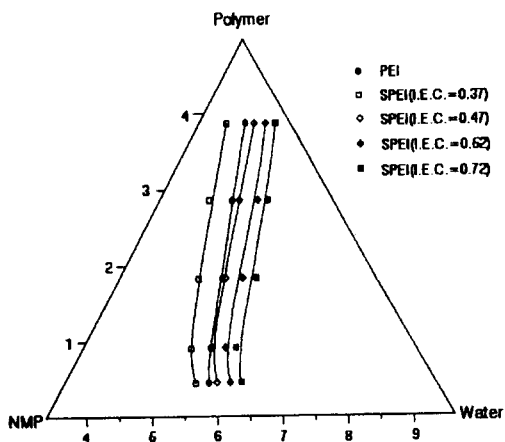


Fig. 5. Precipitation curve of Polymer/NMP/Water system.

하여 solidification 진행 속도가 훨씬 빠르고 macrovoid의 형성 경향이 뚜렷함을 알 수 있었다. 또한 그림 (d), (d')에서는 SEM 사진과 마찬가지로 SPEI의 단면 구조가 PEI에 비하여 치밀하고 macrovoid의 성장이 억제되고 있음을 알 수 있었다[6].

3.1.2. SPEI 막의 투과 특성

SPEI 막의 투과 특성을 첨가제, nonsolvent, 응고 속도의 변화를 통하여 알아보았다. 막 제조에서는 Fig. 3의 결과로부터 polymer의 농도를 21wt%, 이온교환 용량을 0.37meq/g으로 고정하여 실험하였다. 분자량 10,000의 PVP를 첨가하여 제막한 후, 첨가 농도에 따른 flux와 rejection의 변화를 Fig. 7에 나타내었다. 결과에서 보이는 바와 같이, 첨가되는 PVP의 농도가 증가하면서 막의 flux는 향상되고 rejection은 감소되는 경향을 보여주고 있다. Dope solution에 첨가되는 PVP는 응고과정에서 용출되어 막 표면과 내부에 새로운 pore를 형성함으로써 flux의 증가와 rejection의 감소를 가져왔다[7].

Fig. 8에서는 solvent인 NMP와 non-solvent인 DCM, MeOH, pyridine 등을 혼합한 cosolvent system이 막의 투과성능에 미치는 영향을 보여주고 있다. DCM을 사용할 경우 제조된 막의 flux 감소와 rejection 증가의 경향이 뚜렷하지만, MeOH과 pyridine의 경우 반대의 경향을 나타내었다. 이러한 결과는 DCM (b.p. 40°C)의 경우 casting solution으로부터 쉽게 증발하여 표면의 polymer 농도 증가에 따른 치밀한 구조의 형성에 기여하고, 상대적으로 비

접이 높은 MeOH와 pyridine의 경우 막 표면에서의 증발효과보다는 nonsolvent의 첨가에 의한 dissolving power가 감소하면서 polymer 응고시간의 단축되는 경향이 더욱 크기 때문이다[8-9].

제막 과정에서 water, MeOH, EtOH 등을 응고속도로 사용하였을 때 막의 투과 성능 변화를 Fig. 9에 나타내었다. 결과에서는 water를 사용할 경우 가장 높은 flux를 갖고, MeOH, EtOH을 사용하면 급격히 flux가 감소함을 알 수 있다. 이러한 결과는 NMP에 대한 coagulant의 miscibility가 water > MeOH > EtOH의 순으로 크기 때문이라 생각된다. 일반적으로, 제막과정에서 coagulant와 solvent의 miscibility가 좋을수록 porous한 막을 형성하는 것으로 알려져 있다[10].

막의 투과 성능 향상을 위해 가장 알맞는 제막조건을 설정하기 위하여, NMP/DCM의 solvent system과 PVP를 첨가제로 사용한 결과를 Fig. 10에 나타내었다. 그림에서는 DCM의 함량 증가에 따른 flux 감소와 rejection의 증가 경향과 함께 PVP 첨가에 따른 flux 증가와 rejection 감소 경향을 보여주고 있다. 각각의 함량에 따른 투과 성능을 비교하여 볼 때, DCM 5%의 solvent system에서 20-30%의 PVP를 첨가할 경우 100 l/m²h 이상의 PWF와 90% 부근의 rejection을 보였다. 따라서 UF막으로의 사용될 경우 가장 적합한 제막조건이 될 것이다.

3.4. 단백질에 의한 막 오염

Fig. 11에서는 BSA 용액의 투과실험에서 pH 및 시간에 따른 relative flux (J_t/J_0)의 변화를 보여주고 있다. Fig. 12에서는 150분 경과 후 steady-state에서 flux와 rejection의 측정 결과를 보여주고 있다. PEI 막은 SPEI 막에 비하여 시간에 따른 급격한 flux 감소를 보이며, 전체 pH 범위에서 steady-state flux가 낮았다. 그리고 이러한 경향은 BSA의 등전점에서 가장 뚜렷하였다. 이러한 결과로부터 단백질에 의한 막 오염은 단백질 자체의 반발력이 소실되는 등전점에서 가장 심각함을 알 수 있고, sulfonation으로 인한 친수성의 향상이 모든 pH 범위에서 water의 투과율을 향상시킴을 알 수 있었다[11].

각 pH에서의 rejection 변화는 단백질과 막이 갖는 전하의 변화를 고려하여 설명될 수 있다. SPEI 막에서 도입된 sulfonic acid group은 막에 음전하를 부여하게 되는데 pH가 높을수록 해리정도가 높아 전하의 강도가 강해진다. 따라서 단백질이 음전하를 갖는 등전점 이상에서는 비교적 막 오염이 적음에도 불구하고, 막의 전하와 반발하여 높은 rejection을

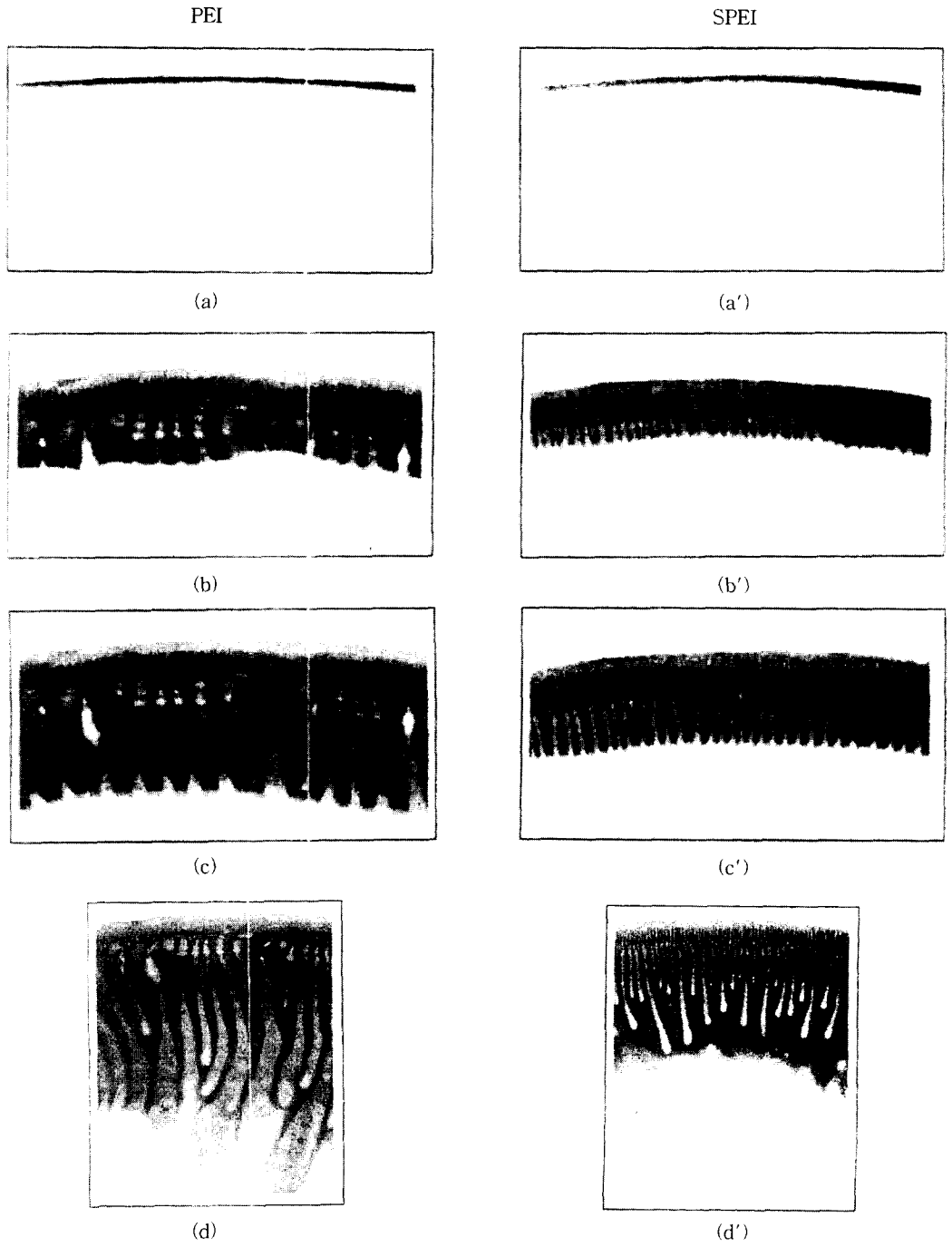


Fig. 6. Optical microphotographs of coagulation front observed with PEI/NMP/Water and SPEI/NMP/Water system.
(a), (a') : at the beginning of contact, (b), (b') : 30 sec.,
(c), (c') : 60sec., (d), (d') : 150sec.

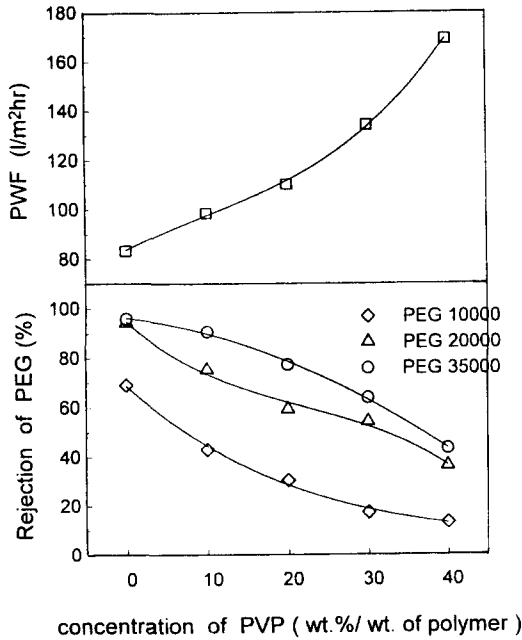


Fig. 7. Effects of PVP on membrane performance.

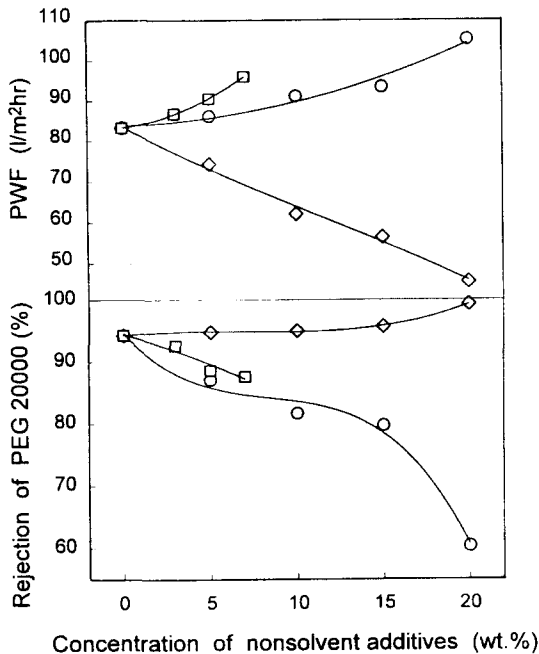


Fig. 8. Performance of SPEI membrane prepared from the different cosolvent.
(◇ DCM □ MeOH ○ Pyridine)

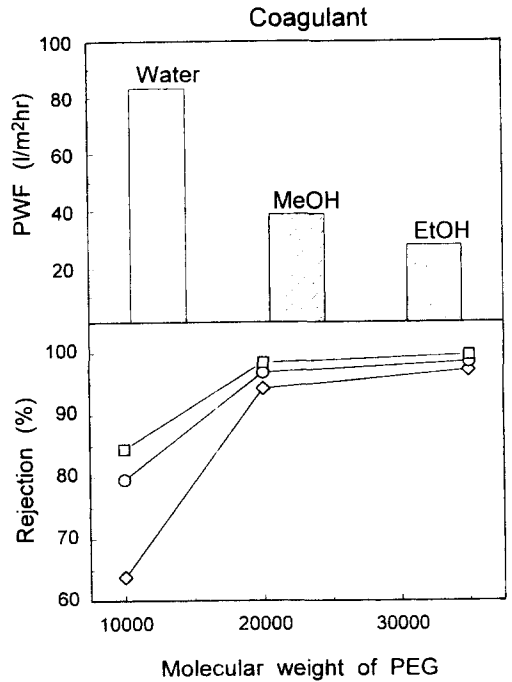


Fig. 9. Performance of SPEI membrane precipitated from the different coagulants.
(◇ Water ○ MeOH □ EtOH)

보인다. 그러나 등전점 이하에서는 단백질과 막의 전하가 반대되어 상호 전기적 인력이 작용하고 막 오염도 작기 때문에 rejection이 감소하게 되었다 [12].

4. 결론

본 실험에서는 PEI를 소재로 하여 친수성이 향상된 SPEI를 제조하여 상 전환법에 의해 PEI 막과 SPEI 막을 제조하였다. PEI 막과 SPEI 막의 투과 특성에 대한 실험을 실시하여 아래와 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- (1) SPEI는 PEI에 비하여 치밀한 구조의 막을 형성하는데, 이러한 사실은 막의 투과성능, SEM 관찰, 광학현미경 관찰 등을 통하여 확인할 수 있다.
- (2) 첨가제, solvent, coagulant 등의 변화에 따른 막 성능의 변화를 측정하여, PEI/NMP/DCM/PVP// water system을 이용한 최적의 제막 조건을 설정하였다.

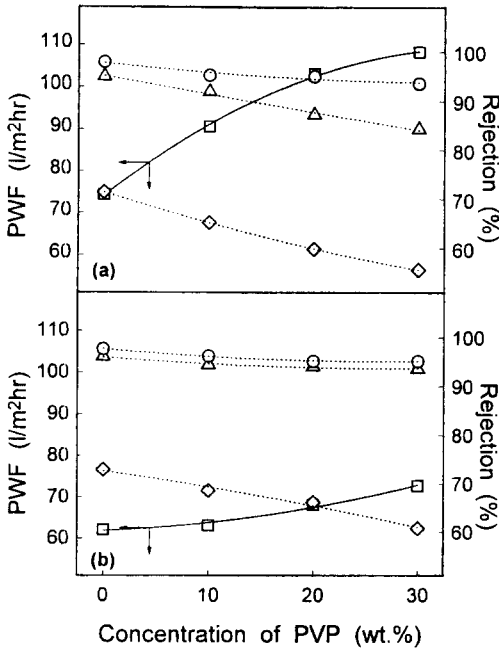


Fig. 10. Effects of PVP and DCM contents on SPEI membrane performance. (a) DCM 5wt% (b) DCM 10wt% (◇ PEG 10000 △ PEG 20000 ○ PEG 35000)

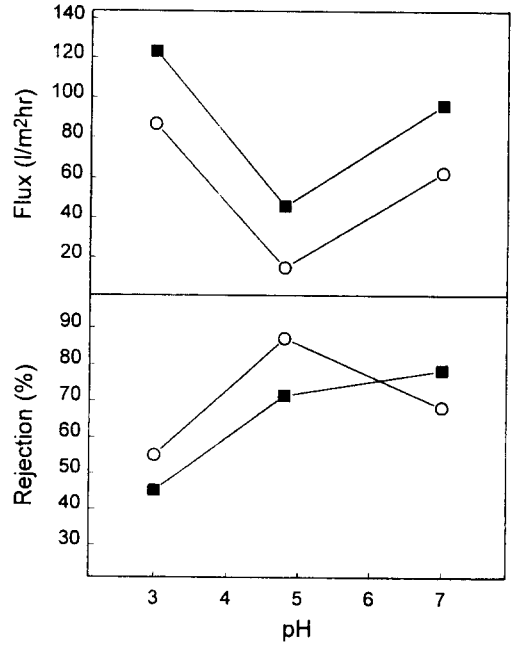


Fig. 12. Steady state solution flux and solute rejection. (○ PEI ■ SPEI)

후 기

본 연구는 과학재단 기능성 고분자 신소재 연구센터의 지원에 의해 수행된 것입니다.

참고 문헌

1. C. Blicke, K. V. Peinemann, and S. P. Nunes, *J. Membrane Sci.*, **79**, 83 (1993).
2. A. Noshay and L. M. Robeson, *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 1885 (1976).
3. J. H. Hanemaaijer and T. Robbertsen, *J. Membrane Sci.*, **40**, 199 (1989).
4. D. Wang, K. Li, and W. K. Teo, *J. Membrane Sci.*, **98**, 233 (1995).
5. P. V. de Witte, P. J. Dijkstra, and J. Feijen, *J. Membrane Sci.*, **117**, 1 (1996).
6. C. W. Yao, R. P. Burford, and C. J. D. Fell, *J. Membrane Sci.*, **38**, 113 (1988).
7. J. R. Hwang and M. V. Sefton, *J. Membrane Sci.*, **108**, 257 (1995).

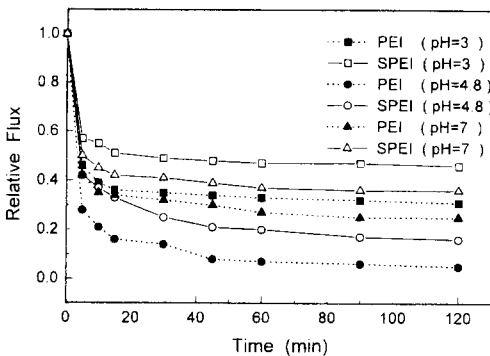


Fig. 11. Relative Flux of BSA solution measured as a function of time.

(3) SPEI 막은 PEI막에 비하여 단백질에 대한 막 오염이 억제되며, 막과 단백질이 같은 전하를 갖을 경우에 단백질에 대한 rejection이 가장 높게된다.

8. J. A. van't Hof, A. J. Reuvers and C. A. Smolders, *J. Membrane Sci.*, **70**, 17 (1992).
9. D. Wang, K. Li, S. Sourirajan, and W. K. Teo, *J. Appl. Polym. Sci.*, **50**, 1695 (1993).
10. I. Pinnau and W. J. Koros, *J. Membrane Sci.*, **71**, 81 (1992).
11. K. J. Kim and A. G. Fane, *J. Membrane Sci.*, **99**, 149 (1995).
12. A. Higuchi, S. Mishima, and T. Nakagawa, *J. Membrane Sci.*, **57**, 175 (1991).