

## PES-TiO<sub>2</sub> 복합막의 제조 및 막 특성 평가

이 미 선 · 염 경 호<sup>†</sup>

충북대학교 공과대학 화학공학부  
(2007년 9월 3일 접수, 2007년 9월 17일 채택)

### Preparation of PES-TiO<sub>2</sub> Hybrid Membranes and Evaluation of Membrane Properties

Mi Sheon Lee and Kyung Ho Youm<sup>†</sup>

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

(Received September 3, 2007, Accepted September 17, 2007)

**요 약:** 침지침강 상변환법으로 폴리에테르설폰(PES)-TiO<sub>2</sub> 복합막을 제조하였다. 14 wt% 및 20 wt%의 PES/NMP 기준 고분자 용액에 TiO<sub>2</sub> 나노입자를 PES에 대해 0~60 wt%로 첨가량을 달리하여 복합막 제조에 사용될 캐스팅 용액을 준비하였다. 제조된 PES-TiO<sub>2</sub> 복합막의 막 특성과 물폴로지를 TiO<sub>2</sub> 첨가량에 따른 캐스팅 용액의 점도, coagulation value, 광투과도와 복합막의 인장강도, 세공크기 및 접촉각, 표면 및 단면 SEM 사진, BSA 용액의 한외여과 실험을 통해 규명하였다. 캐스팅 용액에 첨가시킨 TiO<sub>2</sub> 입자의 함유량이 증가함에 따라 점도는 증가하고 coagulation value는 낮아져 캐스팅 용액의 열역학적 불안정성이 증가하였다. TiO<sub>2</sub> 입자의 첨가량이 증가함에 따라 1) 순간분리의 침강형식을 유지하면서 침강속도가 빨라졌으며, 2) 순수투과량, 세공크기 및 압밀화 안정성이 증가하며, 3) 인장강도와 접촉각은 감소하였다. PES-TiO<sub>2</sub> 복합막의 BSA 용액에 대한 전량여과식 한외여과 실험결과 TiO<sub>2</sub> 입자의 함유량이 증가함에 따라 막의 친수화 특성이 증가하여 투과 플럭스가 증가하였으며, TiO<sub>2</sub>가 첨가되지 않은 막과 비교하여 최대 7배까지 투과 플럭스가 향상되었다.

**Abstract:** The polyethersulfone (PES)-titanium oxide (TiO<sub>2</sub>) hybrid membranes were prepared by immersion precipitation phase inversion method. The casting solution for the preparation of PES-TiO<sub>2</sub> hybrid membrane was provided by adding TiO<sub>2</sub> nano particles into the basis polymer solution of 14 wt% and 20 wt% PES/*N*-methyl-2-pyrrolidone (NMP). The TiO<sub>2</sub> loading [wt% (TiO<sub>2</sub>/NMP)] in casting solution was varied from 0 to 60 wt%. Membrane performance and morphological change of the resulting PES-TiO<sub>2</sub> hybrid membranes were discussed in aspect of TiO<sub>2</sub> loading, by viscosity, coagulation value and light transmittance of the casting solution, measurement of tensile strength, pore size and contact angle, surface and cross sectional SEM images of the hybrid membrane, and ultrafiltration experiments using the hybrid membrane. According as increase of TiO<sub>2</sub> loading in the casting solution, viscosity is increased and coagulation value becomes lower, therefore the thermodynamic instability of the casting solution is increased. It is found that when TiO<sub>2</sub> loading is increased, 1) precipitation rate becomes faster while instantaneous demixing is maintained, 2) pure water flux, membrane pore size and compaction stability of the resulting membranes are increased, 3) tensile strength and contact angle are decreased. Dead-end ultrafiltration of bovine serum albumin (BSA) solution using the hybrid membrane shows that membrane performance (flux of BSA solution) enhanced up to 7 times compared with the results obtained using the pure PES membrane (not containing TiO<sub>2</sub> particle), due to the increase of hydrophilicity.

**Keywords:** membrane formation, phase inversion, hybrid membrane, polyethersulfone, titanium oxide

<sup>†</sup>주저자(e-mail : khyoum@chungbuk.ac.kr)

## 1. 서 론

막은 압력차, 농도차 및 전위차를 추진력으로 사용하여 분자크기, 확산 또는 이온교환에 의해 물질을 분리하는 도구로서, 이를 이용한 막분리 기술은 그 원리와 공정이 비교적 간단하고 적용범위가 넓어 다양한 액체 및 기체상의 분리정제에 응용이 가능하다. 특히, 막분리 기술은 상변화 또는 고온 처리가 수반되지 않아 에너지 소모가 적고, 다량의 용매 사용이 요구되지 않기 때문에 화학공업의 전통적 분리공정들을 대체할 수 있는 매우 잠재력이 큰 기술로서 인식되고 있다.

막 제조의 기본 소재 물질로는 고분자와 무기물 모두가 사용되고 있다. 비록 고분자는 무기물에 비해 내용매성과 내열성이 낮고 기계적 강도가 약하긴 하나, 막의 제조과정이 단순하며 다양한 형태로의 제막이 가능하고 또한 막 세공구조의 조절이 용이해 막 제조의 소재 물질로서 널리 사용되고 있다. 1960년 Loeb와 Sourirajan [1]이 막의 투과선택성을 획기적으로 개선시킨 비대칭형 셀룰로오스 아세테이트 고분자 막의 제조법을 발표한 후, 다양한 고분자들(예: 셀룰로오스류, 폴리설포류, 폴리플루오로류, 폴리아마이드, 폴리프로필렌 등)이 상용 막 제조의 소재로서 사용되고 있다.

비대칭형 고분자 막의 구조적 특징은 표면에 두께 0.1~10  $\mu\text{m}$ 인 매우 얇은 능동층(active layer)과 그 밑에 손가락형(finger-like) 또는 스폰지형(sponge-like)의 macrovoid들로 구성된 두께 100~200  $\mu\text{m}$ 의 지지층(support layer)이 형성되어 있다는 점이다[2]. 비대칭형 막에서 능동층은 막의 투과선택성을 좌우하는 핵심적 역할을 하며, 지지층은 능동층을 투과한 물질의 이동에 방해를 주지 않을 정도로 다공도를 갖으면서 동시에 막의 기계적 강도를 유지시키는 역할을 한다.

일반적으로 비대칭형 고분자 막은 상변환(phase inversion)법에 의해 제조되고 있다. 상변환법은 그 방식에 따라 침지침강법, 열유도 상분리법, 용매증발 침강법, 증기상 침강법 및 증발조절 침강법으로 구분된다[3]. 이들 상변환법 중 제막과정이 비교적 단순한 침지침강(immersion precipitation)법이 가장 널리 사용되고 있다. 침지침강법에 의한 비대칭형 고분자 막의 제조는 먼저 고분자 용액(캐스팅 용액)을 평판, 튜브 또는 중공사 형태로 캐스팅한 후, 이를 비용매가 들어 있는 응고조 내에 침지시킴으로써 완성된다. 이때 응고조 내에서

고분자 용액과 비용매 사이의 계면을 통해 용매와 비용매 간의 확산교환이 일어나면 고분자가 상분리되어 고화됨으로써 비대칭형 막이 형성된다. 따라서 침지침강법에 의한 막 형성 과정은 고분자/용매/비용매로 구성된 3성분계 상도표를 이용하면 정성적 해석이 가능하다[4,5].

고분자 막의 제조 시 고분자/용매로 이루어진 캐스팅 용액에 다양한 유·무기물을 첨가시킴으로써 비대칭형 막의 구조와 투과특성을 조절하고자 하는 방법들이 시도되어 왔다. Kraus 등[6]과 Darcovich 등[7]은 폴리아마이드 용액에  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ ,  $\text{LiCl}$  등과 같은 무기염을 첨가시켜 역삼투 막의 제조 시 이들 첨가제가 막의 투과특성에 미치는 영향을 활동도에 기초한 열효과로써 설명하였다. Kim 등[8]은 폴리에테르설포(polyethersulfone; PES) 한외여과 막의 제조 시 캐스팅 용액에 무기염 첨가가 막의 구조 및 성능에 미치는 효과를 연구하였으며, Lucie 등[9]은 PES 한외여과 막의 제조 시 폴리비닐피롤리돈 첨가가 막의 투과특성에 미치는 영향을 연구하여, 고분자와 첨가제인 폴리비닐피롤리돈 간의 상호작용이 능동층의 세공크기와 분포를 결정한다고 하였다. Lai 등[10]은 비용매를 첨가제로 사용한 경우 비대칭형 고분자 막의 다공도와 구조 형성에 미치는 영향을 coagulation value와 용해도 파라메타로써 설명하고, 이들 변수가 적절한 첨가제 선정의 척도가 됨을 제안하였다. Kim 등[11]은 폴리설포 캐스팅 용액에 폴리에틸렌글리콜을 첨가시킨 비대칭형 한외여과 막을 제조하고, 이때의 막 형성 과정을 열역학적·속도론적 특성치를 사용하여 설명한 바 있다.

또한 근래에 들어 고분자 막의 기계적 물성을 향상시키기 위한 방법의 하나로서 고분자/용매 계의 캐스팅 용액에 무기입자를 첨가시킨 후 침지침강법을 통해 유·무기 복합막을 제조하고자 하는 연구가 이루어지고 있다. Wara 등[12]은 알루미늄 입자가 함유된 셀룰로오스 아세테이트 막 제조 시 알루미늄의 함유량이 막의 구조 형성에 미치는 영향을 연구하였으며, Doyen 등[13]과 Genné 등[14]은  $\text{ZrO}_2$  입자가 함유된 polysulfone- $\text{ZrO}_2$  복합막의 제조법을 확립하고, 이를 Zirfon<sup>®</sup>이라는 명칭으로 상품화하였다.

유·무기 복합막은 고분자 막이 갖는 장점을 유지하면서 동시에 막의 기계적 물성을 향상시킬 수 있다는 점에서 관심의 대상이 된다. 그러나 캐스팅 용액에의

무기입자 첨가는 유기용액과 무기물간의 비상용성(non-compatibility)으로 인해 막 표면에 핀홀(pin-hole)을 형성하는 등의 막 결함을 유발할 수 있다. 또한 무기물의 첨가는 제막 시 상분리에 변화를 주어 막의 구조와 투과특성에 변화를 줄 수 있다.

한편 당류, 단백질, 효소 등과 같은 생체 물질을 막 분리시킬 경우 필연적으로 막 표면의 이들 물질의 누적 또는 겔화로 인해 야기되는 막오염(membrane fouling) 현상이 발생하게 된다. 막 표면의 용질의 비가역적 침적현상인 막오염은 막투과량을 감소시키며, 막 본래의 선택성을 변화시키는 등 막 수명의 단축을 유발하여 결국에는 막모듈의 교체 주기를 짧게 하여 막 공정의 경제성을 좌우하는 중요한 요소이다[15,16]. 일반적으로 막오염의 제어는 오염물질을 사전에 제거시키는 전처리법, 오염이 잘 형성되지 않도록 막의 특성을 친수성으로 변화시키는 방법, 오염된 막을 주기적으로 세척시키는 방법, 오염물질이 막 표면에 침적되지 못하도록 막모듈 유로 내의 용액흐름을 난류상태로 유지시키는 방법의 4가지로 대별할 수 있다[17]. 특히 친수성을 갖는 막을 제조하기 위한 다양한 연구들(소수성 고분자와 친수성 고분자의 blending, 막 표면의 친수화 개질 및 막 표면에의 코팅 등)이 오랫동안 진행되고 있다[18,19].

본 연구에서는 현재 상용의 고분자 한외여과 막 소재로서 가장 널리 사용되고 있는 비교적 내열성과 내용매성이 우수한 PES를 제막의 기본 물질로 택하였다. 그러나 PES는 상대적으로 소수성이 커서 막오염 형성이 심해질 수 있다는 문제점이 있다. 따라서 PES 막을 보다 친수화하여 막 오염 형성을 적게 하면서 동시에 기계적 물성을 높이고자 나노크기의 TiO<sub>2</sub>를 함유시킨 PES-TiO<sub>2</sub> 복합막을 제조하였다. PES-TiO<sub>2</sub> 복합막의 제조 시 TiO<sub>2</sub> 첨가량에 따른 캐스팅 용액의 물성(점도와 coagulation value)과 광투과도 변화로써 복합막 형성과정을 설명하고자 하였다. 또한 제조된 복합막의 특성은 막의 물리적 강도(인장강도와 압밀화 정도) 측정, 세공 크기 측정, 접촉각 측정, 순수 투과량 측정 및 BSA의 한외여과 실험을 통해 평가하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 실험재료

복합막 제조의 기본 소재 물질로는 독일 BASF사의

**Table 1.** Specifications of PES and NMP

Item	PES	NMP
Density	1.37 g/cm <sup>3</sup>	1.028 g/cm <sup>3</sup>
Molecular weight	58,000 g/mol	99.13 g/mol
Mw/Mn (GPC in DMF)*	3.8	-
Glass transition Temperature	225°C	-
Boiling point	-	204°C

\* GPC: gel permeation chromatography

DMF: dimethylformamide

PES (Ultrason E6020P)를 사용하였으며, PES의 용매로는 미국 Aldrich사의 *N*-methyl-1-pyrrolidone (NMP)을 사용하였다. 제조사에 의해 제시된 PES와 NMP의 규격을 Table 1에 나타내었다. PES 캐스팅 용액에 첨가시킬 무기물 입자로는 독일 Degussa사의 P-25 TiO<sub>2</sub> 나노입자(평균 입자크기 100 nm)를 사용하였다. PES의 용매로는 Milli-RO<sup>+</sup>/Milli-Q<sup>+</sup> 장치(미국, Millipore Co.)에서 생산된 순수(resistivity 18.2 M $\Omega$ ·cm)를 사용하였다. 제조된 막의 한외여과 실험 시 분리대상 물질로는 bovine serum albumin (BSA, 미국 Sigma Co., fraction V, 96~99% albumin, MW = 67,000 g/mol)을 사용하였다. BSA 용액은 0.15 M NaCl 용액을 사용하여 1 g/L의 농도로 제조하였으며, 실험 중 미생물에 의한 BSA 용액의 오염을 방지하기 위해 sodium azide를 10 mg/L의 농도로 함유시켰다.

### 2.2. 실험장치

#### 2.2.1. 광투과도 측정장치

침지침강법에 의한 비대칭형 PES-TiO<sub>2</sub> 복합막의 제조 시 막 형성과정에서의 상변환 속도를 평가하기 위해 광투과도를 측정하였는바, 광투과도는 Fig. 1의 장치를 사용하여 측정하였다. 이 장치는 광원(1 W의 텅스텐 램프), 응고조, 광검출기(유효면적 5.1 mm<sup>2</sup>, 미국 United Detector Technology Co., Model UDT455), 디지털 광도계와 기록계(미국, Cole-Parmer Co., Model G-08376-10)로 구성되어 있고, 외부로부터의 빛 유입을 차단하기 위해 응고조의 외벽을 단열재로 둘러쌌다.

#### 2.2.2. 한외여과 실험장치

PES-TiO<sub>2</sub> 복합막의 압밀화 정도 측정, 순수 투과량(pure water flux, PWF) 측정과 BSA 용액을 대상으로 한 한외여과 실험에는 전량여과식(dead-end type) 막모

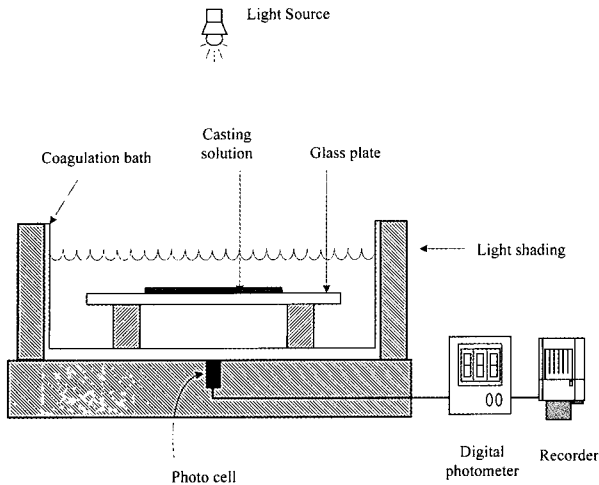


Fig. 1. System setup for light transmittance measurement during PES-TiO<sub>2</sub> hybrid membrane preparation.

들을 사용하였다. 막모듈은 유효 막면적 14.5 cm<sup>2</sup>, 내용적 250 mL가 되도록 설계하여 아크릴로 제작하였으며, 막의 지지체인 폴리프로필렌 재질의 다공 판을 막모듈의 하단에 설치하였다. 막모듈은 누수 방지 및 막의 완전한 밀착을 위해 오링을 삽입하여 위 판과 아래 판을 나사로 고정시킬 수 있게 하였다. 한외여과 실험장치의 전체 구성은 Fig. 2에 나타난 바와 같이 용액 저장조, 막모듈, 개인용 컴퓨터와 전자저울에 의한 막투과량 측정부로 구성되어 있고, 시스템 전체의 압력은 압축질소를 사용하여 조절하였다.

## 2.3. 실험방법

### 2.3.1. 캐스팅 용액의 물성 측정

#### 1) 캐스팅 용액의 조성

통상 한외여과 막의 PWF는 대략 70~300 L/m<sup>2</sup>·hr (LMH) 범위에 해당한다. 이에 본 연구에서는 먼저 TiO<sub>2</sub> 입자가 첨가되지 않은 PES/NMP 캐스팅 용액을 대상으로 막 제조 예비실험을 수행하여 PWF가 100 LMH인 14 wt% PES 함유 PES/NMP 용액과 TiO<sub>2</sub> 첨가에 따른 세공크기 증가를 고려하여 PWF가 20 LMH인 20 wt% PES 함유 PES/NMP 용액의 2가지 조성을 PES-TiO<sub>2</sub> 복합막 제조의 기준 캐스팅 용액 조성으로 설정하였다. 이 2가지 기준조건에서 TiO<sub>2</sub> 입자의 함유량[TiO<sub>2</sub> (g)/PES (g)]을 Table 2와 같이 달리하여 PES/NMP 용액에 TiO<sub>2</sub> 입자를 첨가한 후 실온에서 6시간 동안 충분히 교반시켜 TiO<sub>2</sub> 입자가 잘 분산된 복합막 제조를 위한 캐스팅 용액을 제조하였다.

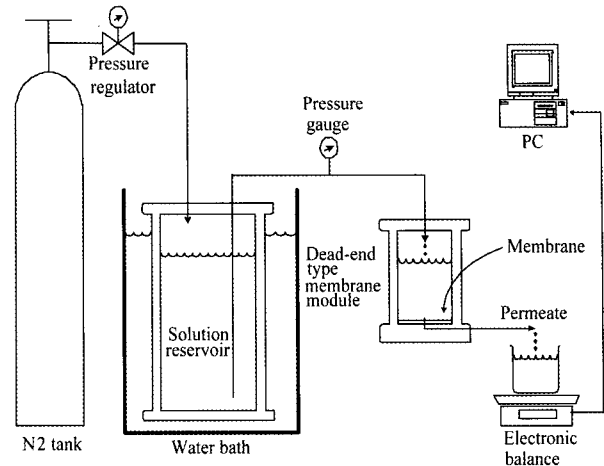


Fig. 2. Setup for dead-end type ultrafiltration system.

#### 2) 캐스팅 용액의 점도 측정

침지침강법에 의한 상변환 막 제조 시 캐스팅 용액의 점도는 상변환이 진행되는 동안 용매와 비용매의 교환 속도를 변화시키는 속도론적 특성치의 하나로서 최종 형성된 막의 구조와 투과성능에 영향을 미치게 된다. Table 2의 조성으로 이루어진 캐스팅 용액들의 점도는 30°C의 온도에서 Brookfield 점도계(미국, Brookfield Engineering Labs., Model DV-III)를 사용하여 측정하였다.

#### 3) 캐스팅 용액의 Coagulation value 측정

Coagulation value는 섬유의 건-습식 용융방사 시 고분자 방사액의 열역학적 특성을 나타내는 척도로서 Ziabicki [20]에 의해 처음으로 사용되었으며, 막 제조 분야에서는 Yao 등[21]이 캐스팅 용액의 열역학적 특성을 표시하는 척도로서 사용하였다. 일반적으로 coagulation value는 캐스팅 용액을 비용매로 적정하여 측정한다. 본 연구에서는 비용매인 H<sub>2</sub>O와 용매인 NMP를 50 : 50의 중량비로 혼합시킨 용액을 온도 30°C에서 Table 2의 조성으로 이루어진 각 캐스팅 용액 50 g에서 서서히 적가시켜 cloud point에 도달할 때를 종말점으로 하고, 그때까지 적가된 H<sub>2</sub>O/NMP 혼합액의 양(mL)을 coagulation value로써 기록하였다.

#### 4) 광투과도 측정

TiO<sub>2</sub>의 함유량이 다른 Table 2의 캐스팅 용액을 사용한 막 제조 시 비용매 중에서 침지시간에 따른 막을 통한 광투과도 변화를 측정하여 상변환 시의 침강속도와

**Table 2.** Composition of PES/NMP/TiO<sub>2</sub> Casting Solutions

Composition of PES/NMP (wt%)	TiO <sub>2</sub> loading [TiO <sub>2</sub> /PES (wt%)]
14	0
	5
	10
	15
	30
	60
20	0
	5
	10
	15
	30
	60

침강형식의 속도론적 특성을 판단하였다. 광투과도 측정방법은 다음과 같다. 깨끗한 유리판 위에 Table 2의 각 용액을 캐스팅한 후 즉시 온도 30°C를 유지하고 있는 비용매가 담겨 있는 Fig. 1의 응고조 내로 침지시킨다. 동시에 1 W의 광원으로부터 빛을 방출시켜 응고조 내에서 상변환이 일어나고 있는 막의 표면에 조사시키고, 막을 투과한 빛을 침지시간에 따라 실시간으로 검출하여 광도계에 의해 증폭된 신호를 기록계에 기록하였다. 이때 광투과도는 투과된 빛의 분율(= 각 침지시간에서의 투과된 빛의 강도/초기 투과된 빛의 강도)로서 나타내었다.

### 2.3.2. 복합막의 제조

TiO<sub>2</sub> 입자의 함유량을 달리한 Table 2의 캐스팅 용액 조성을 사용하여 침지침강법으로 복합막을 제조하였는 바, 그 제조절차는 다음과 같다. 먼저 상온에서 캐스팅 용액 일정량을 깨끗한 유리판 위에 부은 후 Gardner knife (일본, Yoshimitsu Co., YBA-5)를 사용하여 균일한 두께(약 120 μm)로 15 cm × 20 cm 크기로 캐스팅하고, 즉시 온도 30°C의 순수(비용매) 내에 침지시켜 막을 형성시켰다. 이때 용매와 비용매 간의 충분한 확산교환을 위해 응고조 내에서 약 6시간 동안 침지시켰다. 최종적으로 얻어진 복합막은 후드 내에서 24시간 동안 실온상태로 건조시켰다.

### 2.3.3. 복합막의 물리적·구조적 특성 평가

#### 1) 인장강도 측정

TiO<sub>2</sub> 함유량을 달리하여 제조된 PES-TiO<sub>2</sub> 복합막의 물리적 강도 변화를 평가하기 위해 universal test machine (미국 Lloyd Co., LR 30 K)을 사용하여 막의 인장강도를 측정하였다. 인장강도 측정은 Table 2의 조성으로 제조된 각각의 복합막 별로 8개의 시료(크기 5 mm × 15 mm)를 마련하여 측정하였다.

#### 2) 막의 압밀화 특성 평가

제조된 PES-TiO<sub>2</sub> 복합막의 TiO<sub>2</sub> 함유량에 따른 막의 압밀화 정도를 평가하기 위해 Fig. 2의 전량여과식 한외여과 장치를 사용하였다. 막모듈에 장착된 복합막을 순수를 대상으로 3 atm의 조작압력에서 2시간 동안 실험하여 막 압밀화에 따른 PWF의 감소 정도를 측정하여 TiO<sub>2</sub> 함유량 변화에 따른 막의 압밀화 정도를 평가하였다. 이때 PWF는 일정 시간간격(통상 2분)으로 전자저울로 막 투과량을 측정하고 이를 25°C에서의 순수의 밀도로 나누어 투과액 부피로 환산한 후, 이를 유효막 면적으로 나누어 계산하였다.

$$PWF (l/m^2 \cdot hr) = Q/(A \times \Delta t) \quad (1)$$

Where,  $Q$  : permeate volume of pure water (l)

$A$  : effective membrane area (m<sup>2</sup>)

$\Delta t$  : time difference (hr)

#### 3) 막 구조 관찰

TiO<sub>2</sub>의 함유량을 달리하여 제조된 복합막들의 표면 및 단면 구조는 주사 전자현미경(SEM, 일본, LEO-1530FE)을 사용하여 관찰하였다. SEM 측정 시 막 시료를 순수로 5회 이상 완전히 세척시킨 후, 약 24시간 동안 실온에서 풍건한다. 건조된 시료는 액체 질소를 이용하여 순간적으로 냉각시켜 부러뜨리고 금속 스톱브 위에 위치시킨 후 금으로 진공 증착시켜 막 표면 및 단면의 SEM 이미지를 관찰하였다.

#### 4) 세공크기 측정

막의 세공크기는 Porometer (미국, Porous Materials Co., CFP-1500)를 사용하여 측정하였다. 막을 Porometer에 장착한 후 낮은 압력에서부터 높은 압력에 이르기까지 막의 세공을 통해 투과된 질소기체의 양을 측정

하고, 이로부터 막의 세공크기를 계산하였다.

### 5) 막 표면특성 평가

제조된 PES-TiO<sub>2</sub> 복합막의 친수화 정도를 평가하기 위해 접촉각 측정기(한국, SEO Co., SEO 300A)로 접촉각을 측정하였다. 막을 지지체에 올려놓고 5 μL의 testing liquid (증류수)를 막 표면에 적가하여 drop을 형성시킨 후 5초 내에 접촉각을 측정하였다. 각각의 막에 대해 접촉각을 5회 반복 측정하였다.

#### 2.3.4. 복합막의 한외여과 특성 평가

##### 1) 순수 투과량(PWF)

Fig. 2의 전량여과식 한외여과 장치를 사용하여 제조된 복합막들의 PWF 측정 실험을 수행하였다. 막모듈에 막을 장착한 후, 순수를 사용하여 3 atm의 조작압력으로 약 2시간 정도 막을 압밀화시켜 투과량이 정상상태에 도달한 후, 실험 압력인 2 atm에서 PWF를 측정하였다. PWF는 일정 시간간격(통상 2분)으로 투과량을 전자저울로 측정하고 이를 온도 25°C에서의 순수의 밀도로 나누어 투과액 부피로 환산한 후, 이를 유효 막 면적으로 나누어 계산하였다.

##### 2) BSA 용액의 한외여과 실험

TiO<sub>2</sub> 함유량을 달리하여 제조된 복합막들의 BSA 용액을 대상으로 한 한외여과 실험 역시 Fig. 1에 나타난 장치를 사용하여 수행하였다. 농도 1 g/L의 BSA 용액을 대상으로 조작압력 2 atm에서 2시간 동안(short term experiment) 또는 20시간 동안(long term experiment) 한외여과 실험을 수행하여 조작시간에 따른 투과량 변화를 측정하고, 이로부터 TiO<sub>2</sub> 함유량 변화에 따른 투과량 증가 정도를 판단하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 캐스팅 용액의 물성 측정

#### 3.1.1. 캐스팅 용액의 점도

캐스팅 용액의 점도는 상변환 막 제조 시 용매와 비용매 간의 교환속도를 좌우하는 속도론적 특성치이다. 즉, 캐스팅 용액의 점도가 달라지면 용액 내에서의 고분자 사슬의 크기가 변화되어, 이로 인해 용매와 비용매 간의 교환속도에 영향을 미쳐 결국 최종적으로 형성된 막의 구조와 투과특성을 변화시키게 된다.

**Table 3.** Viscosity of PES/NMP/TiO<sub>2</sub> Casting Solutions

Composition of PES/NMP (wt%)	TiO <sub>2</sub> loading [TiO <sub>2</sub> /PES (wt%)]	Viscosity (cp)
14	0	387
	5	412
	10	451
	15	483
	30	731
	60	1067
20	0	1391
	5	1631
	10	1807
	15	2003
	30	2384
	60	4427

Table 2의 조성으로 제조된 각 캐스팅 용액들의 점도를 측정하여 이를 Table 3에 나타내었다. 이 결과 PES/NMP 용액에 첨가된 TiO<sub>2</sub>의 함유량이 증가할수록 용액의 점도가 증가하였는바 따라서 TiO<sub>2</sub>의 함유량이 증가할수록 용매와 비용매 간의 교환속도가 느려지며, 이는 결국 제조된 막의 구조에 변화를 줄 것으로 예상된다.

#### 3.1.2. 캐스팅 용액의 Coagulation Value

Table 2의 조성을 갖는 각 캐스팅 용액의 열역학적 안정성을 판단하는 인자로서 coagulation value를 측정하였다. 이 값은 H<sub>2</sub>O/NMP 혼합액(50 : 50 중량비)으로 각 캐스팅 용액을 적정하여 cloud point에 도달할 때까지 적가된 양(mL)으로 정의하였는바, 이때 cloud point는 TiO<sub>2</sub>가 첨가된 캐스팅 용액을 교반시키면서 H<sub>2</sub>O/NMP 혼합액을 적가시켰을때 캐스팅 용액의 영김현상이 관찰되는 시점으로 정의하였다. 각 캐스팅 용액에 대해 측정된 coagulation value를 종합하여 Fig. 3에 나타내었다. 이 결과 TiO<sub>2</sub>의 함유량이 증가할수록 coagulation value가 점차 낮아져 열역학적 상태가 불안정해짐을 알 수 있다. 이는 Boom 등[22]이 제시한 PES/NMP/PVP 막 형성 계에서의 열역학적 상태거동과 유사하였다.

#### 3.1.3. 광투과도 변화

침지침강 상변환법에 의한 막 형성 과정을 이해하기 위한 척도로서 상변환 속도를 측정하는 것은 매우 의미 있는 일이다. 막 형성 계의 속도론적 특성을 측정하는

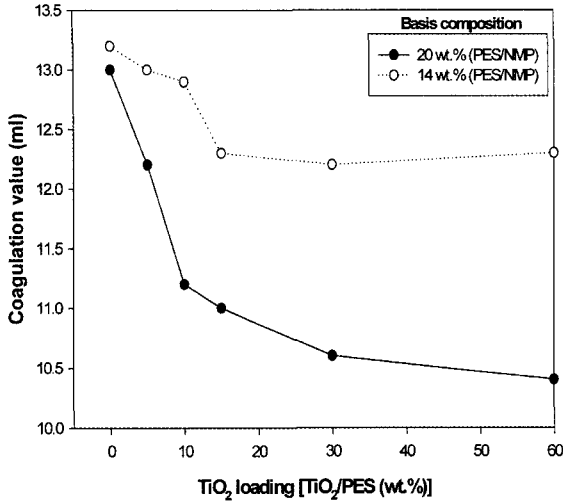


Fig. 3. Effect of TiO<sub>2</sub> loading on coagulation value of PES/NMP/TiO<sub>2</sub> casting solutions.

방법은 크게 Strathmann 등[5]이 제시한 광학 현미경법과 Reuvers 등과 Mulder [23,24]이 제시한 광투과도 측정법이 있다. 본 논문에서는 후자의 측정법을 사용하여 상변환의 속도론적 특성을 조사하였다.

고분자 막 제조에 있어 “침강속도(precipitation rate)”라는 용어는 Strathmann 등[5]이 처음으로 사용하였으며, “침강형식(precipitation type)”이라는 용어는 Reuvers 등과 Mulder [23,24]에 의해 사용되었다. 대부분의 경우 “침강속도”와 “침강형식”은 특별한 구분 없이 동일한 의미로서 사용하고 있으나, 본 논문에서는 상변환의 속도론적 특성을 보다 효과적으로 설명하기 위해 다음과 같은 서로 다른 의미를 부여하였다. 즉, “침강속도”는 막 형성이 완료되는 시간으로 정의한다: 캐스팅된 투명한 상태의 초기 용액을 응고조 내에 침지시킨 후 막이 형성되면서 점차 고화되어 광투과도가 초기 값으로부터 95%까지 감소할 때의 침지시간을 막 형성이 완료되는 시간으로 정의하고, 이 점에 도달하는 시간의 장단(長短)에 따라 빠른 혹은 느린 침강속도를 구분하였다. “침강형식”은 막 형성 시의 액-액 분리 형태를 구분하는 척도로 사용한다: 캐스팅된 용액을 응고조 내에 침지시킨 후 광투과도의 최종 값이 어느 정도 수준에 도달하는가를 판단하여, 순간분리(instantaneous demixing) 또는 지연분리(delayed demixing)를 구분하였다.

Fig. 1에 나타난 광투과도 측정장치를 사용하여 Table 2의 조성을 갖는 각 캐스팅 용액에 대해 침지시간에 따른 광투과도 변화를 측정하여 이를 Figs. 4~5에 나타내

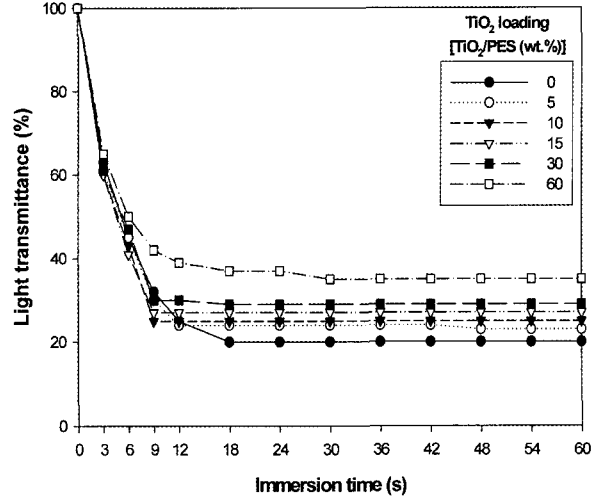


Fig. 4. Effect of TiO<sub>2</sub> loading on light transmittance; Basis 14 wt% (PES/NMP).

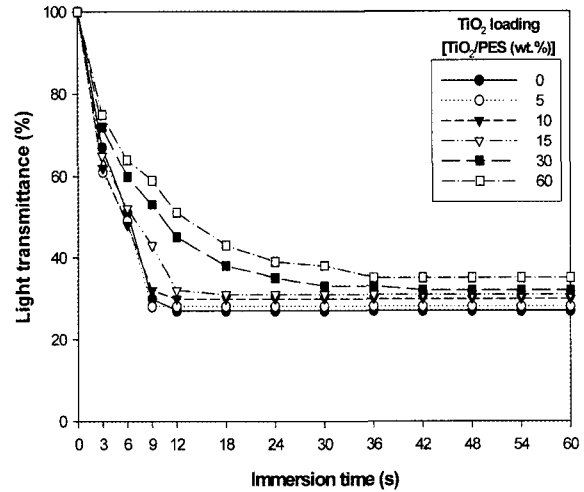


Fig. 5. Effect of TiO<sub>2</sub> loading on light transmittance; Basis 20 wt% (PES/NMP).

었다. 이 결과 TiO<sub>2</sub>의 함유량이 증가할수록 침강속도가 빨라짐을 알 수 있다. 일반적으로 열역학적으로 불안정한 막 형성 계일수록 침강속도가 점차 빨라지며, 보다 다공도 및 세공크기가 큰 막이 형성되는 것으로 알려져 있다. 앞 절의 coagulation value 측정 결과 TiO<sub>2</sub> 함유량이 증가할수록 열역학적 안정성이 감소하였다. 이는 Strathmann 등[5], Reuvers 등과 Mulder [23,24]가 제시한 결과에서도 나타난 예외적 현상으로서, 이는 TiO<sub>2</sub>의 함유량이 증가함에 따라 캐스팅 용액의 점도가 커져 용매와 비용매 간의 교환속도가 느려지기 때문으로 추측될 뿐 그 원인은 현재까지 명확히 밝혀지지 않고 있다.

**Table 4.** Tensile Strength of PES-TiO<sub>2</sub> Hybrid Membranes

Composition of PES/NMP (wt%)	TiO <sub>2</sub> loading [TiO <sub>2</sub> /PES (wt%)]	Tensile strength (N/m)
14	0	215.5
	5	207.4
	10	201.9
	15	191.5
	30	163.3
	60	176.9
20	0	514
	5	452.2
	10	450.7
	15	371.1
	30	359.3
	60	317.7

또한 Figs. 4~5의 광투과도 변화에서 보면 모든 경우에 대해 침강형식은 순간분리를 나타내었으며, 어느 경우에도 완전한 지연분리는 관찰되지 않았다. 이는 비용매인 물과의 친화력이 강한 NMP를 폴리설폰류 고분자의 용매로 사용하였을 때는 항상 순간분리가 관찰되며, 또한 열역학적으로 불안정한 캐스팅 용액의 일반적 침강형식은 순간분리라는 Mulder [24]의 결과와 잘 일치한다.

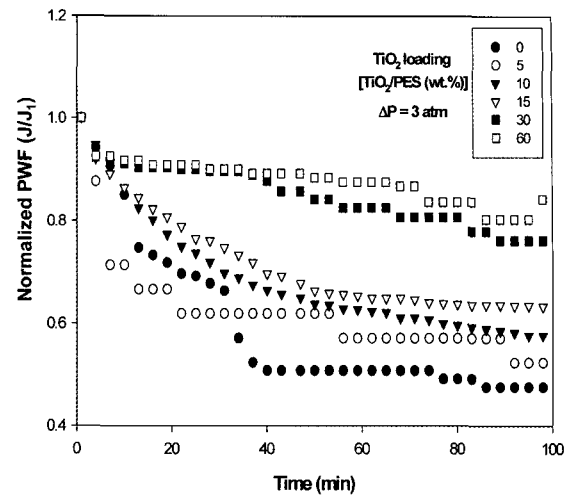
### 3.2. 복합막의 물리적·구조적 특성

#### 3.2.1. 인장강도

Table 2의 조성으로 제조된 복합막들의 인장강도 측정 결과를 Table 4에 나타내었다. 이 결과 TiO<sub>2</sub> 함유량이 증가함에 따라 인장강도가 감소함을 알 수 있으며, 이는 PES 도메인에서의 TiO<sub>2</sub> 입자 분산이 많아질수록 PES 분자 간의 결합력이 떨어지는 것에 기인하는 것으로 생각된다.

#### 3.2.2. 막의 압밀화 특성

침지침강법으로 제조된 비대칭형 고분자 막은 표면에 가해지는 힘(ex. 조작압력)에 의해 고분자의 압밀화가 발생하여 막의 투과선택성이 달라질 수 있다[25,26]. 이에 제조된 복합막의 TiO<sub>2</sub> 함유량에 따른 압밀화 정도를 가압 시간에 따른 PWF  $J$ 의 값을 측정하고, 그 결과를 초기 1분 동안의 투과량 값  $J_1$ 로 나눈 normalized flux로서 Fig. 6에 나타내었다. 이 결과 복합막에서의 TiO<sub>2</sub> 함유량이 증가할수록 압밀화에 따른 PWF의 감소가 작



**Fig. 6.** Effect of TiO<sub>2</sub> loading on membrane compaction in PES-TiO<sub>2</sub> hybrid membranes; Basis 20 wt% (PES/NMP).

게 나타나며, TiO<sub>2</sub>가 60 wt% (TiO<sub>2</sub>/PES) 함유된 복합막의 경우 압밀화의 정도는 10% 이하였다.

#### 3.2.3. 막의 단면구조

TiO<sub>2</sub> 함유량에 따른 복합막의 단면 SEM 사진을 Fig. 7과 Fig. 8에 나타내었다. 일반적으로 비대칭 고분자 막의 세공크기는 막 단면 상층부(top layer) 능동층에 존재하는 고분자 응집체의 형성정도 및 응집체 간극(間隙)의 크기에 의해 결정되는 것으로 알려져 있다[27,28]. 즉, 막 단면 상층부의 고분자 구조를 관찰하면 능동층 세공의 치밀 정도를 추정할 수 있으나, 본 연구 결과의 단면 SEM 사진만으로는 능동층에 존재하는 세공의 치밀한 정도를 명확히 확인할 수 없었다. 또한 광투과도 측정 실험에서 설명한 바와 같이 비용매인 물과의 친화력이 높은 NMP를 용매로 사용하였기 때문에 모두 순간분리가 일어나며, 따라서 복합막의 단면은 Fig. 7과 Fig. 8에서 보는 것과 같이 TiO<sub>2</sub>의 함유량에 상관없이 모두 손가락형의 구조를 나타내고 있다.

#### 3.2.4. 막의 세공크기

막 단면의 SEM 사진만으로는 확인이 불가능하였던 복합막 능동층의 치밀 정도를 판단하기 위해 porometer를 사용하여 능동층의 세공크기를 측정하였으며, 그 결과를 TiO<sub>2</sub>의 함유량 변화에 따라 Table 5에 나타내었다. 이 결과 TiO<sub>2</sub>의 함유량이 증가할수록 막 세공의 평균 직경이 증가함을 확인할 수 있다. 한외여과 용도의



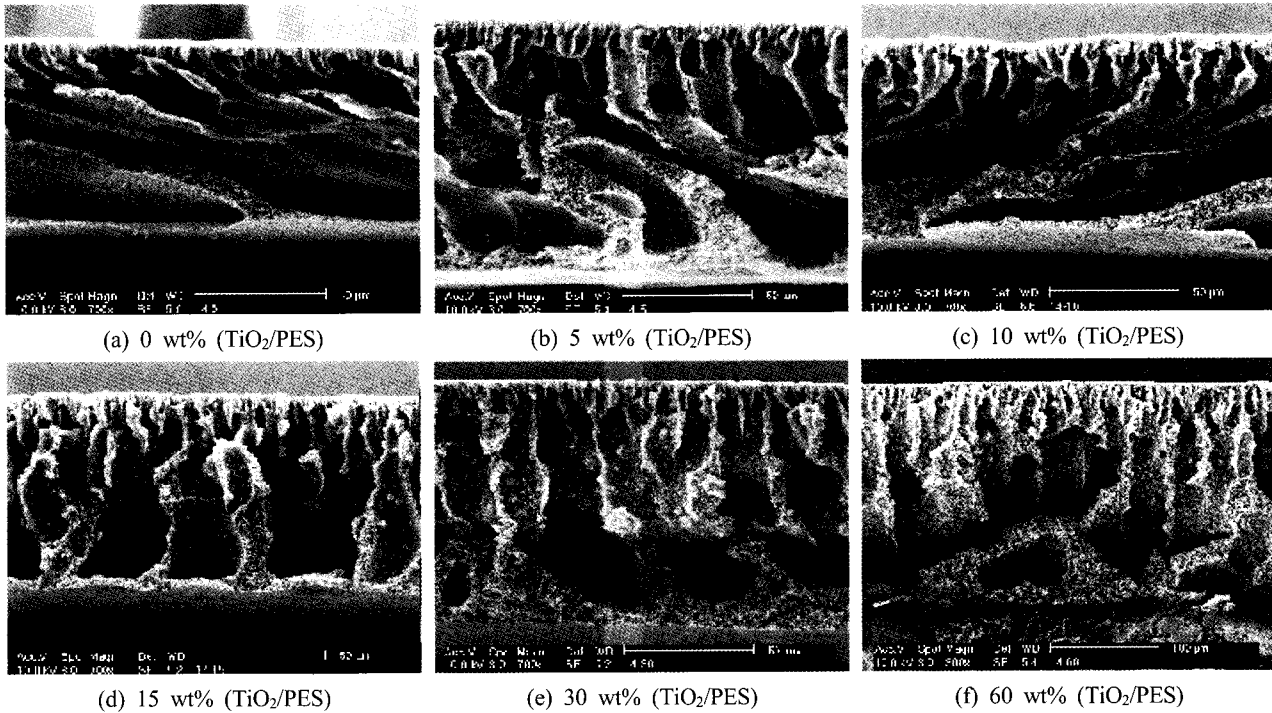


Fig. 7. Cross-sectional SEM view of PES-TiO<sub>2</sub> hybrid membranes; Basis 14 wt% (PES/NMP).

Table 5. Pore Size of PES-TiO<sub>2</sub> Hybrid Membranes

Composition of PES/NMP (wt%)	TiO <sub>2</sub> loading [TiO <sub>2</sub> /PES (wt%)]	Mean flow pore diameter (nm)
14	0	92.2
	5	67.2
	10	41.8
	15	40.7
	30	92.4
	60	86.9
20	0	17.8
	5	21.9
	10	16.3
	15	24.6
	30	28.4
	60	34.4

고분자 막은 통상 50 nm 이하의 세공크기를 갖고 있어야 한다. 그러나 14 wt% (PES/NMP)의 기준 조성에서 제조된 복합막은 TiO<sub>2</sub> 함유량이 증가함에 따라 세공크기가 커져 대부분이 50 nm 이상을 넘어서 한외여과 막 보다는 정밀여과 용도에 가까운 막이 형성되었다. 한편 20 wt% (PES/NMP) 기준 조성에서도 TiO<sub>2</sub> 함유량이

증가함에 따라 세공크기가 커지나, 한외여과용 고분자 막의 범주를 벗어나지는 않았다.

### 3.2.5. 막의 표면 특성

TiO<sub>2</sub> 함유량을 달리하여 제조된 복합막의 표면 SEM 사진을 Fig. 9에 나타내었다. 이 결과 TiO<sub>2</sub> 함유량이 증가할수록 표면의 조도(거친 정도)가 증가하였다. TiO<sub>2</sub>의 첨가로 인해 막 표면의 조도가 증가하면, 표면 위를 흐르는 분리대상 용액에 난류 흐름을 일으키게 되어 이는 결국 막오염의 형성을 감소시키는 막공정 운전의 긍정적인 효과로 작용할 것이다. 또한 복합막에 분산되어 있는 TiO<sub>2</sub> 입자로 인한 막의 특성의 변화를 알기 위해 TiO<sub>2</sub> 함유량에 따른 복합막의 접촉각을 측정하여 그 결과를 Table 6에 나타내었다. 이 결과로부터 TiO<sub>2</sub>의 함유량이 증가할수록 막 표면의 접촉각이 다소 감소하는 경향이 확인되었으며, 이는 PES 막에 TiO<sub>2</sub> 입자 분산을 통해 막 특성을 친수성으로 변화시킬 수 있음을 의미한다.

## 3.3. 복합막의 한외여과 특성

### 3.3.1. 순수 투과량

조작압력 2 atm의 상태에서 TiO<sub>2</sub>의 함유량을 달리하

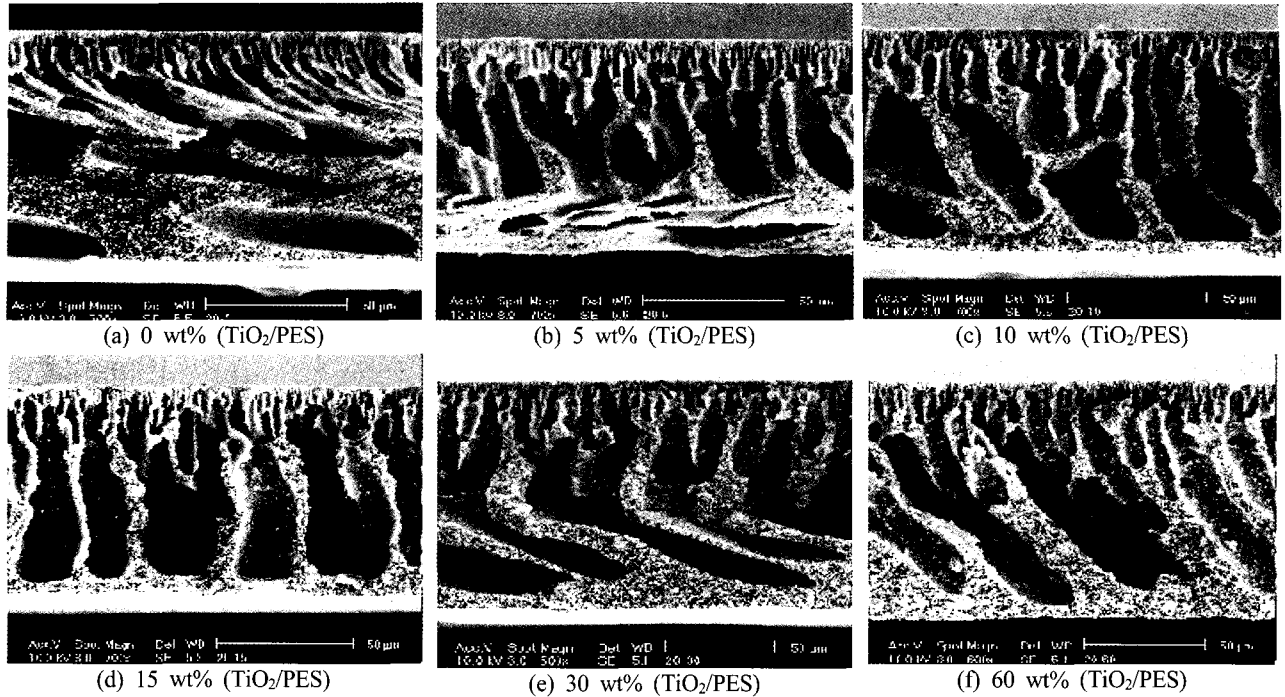


Fig. 8. Cross-sectional SEM view of PES-TiO<sub>2</sub> hybrid membranes; Basis 20 wt% (PES/NMP).

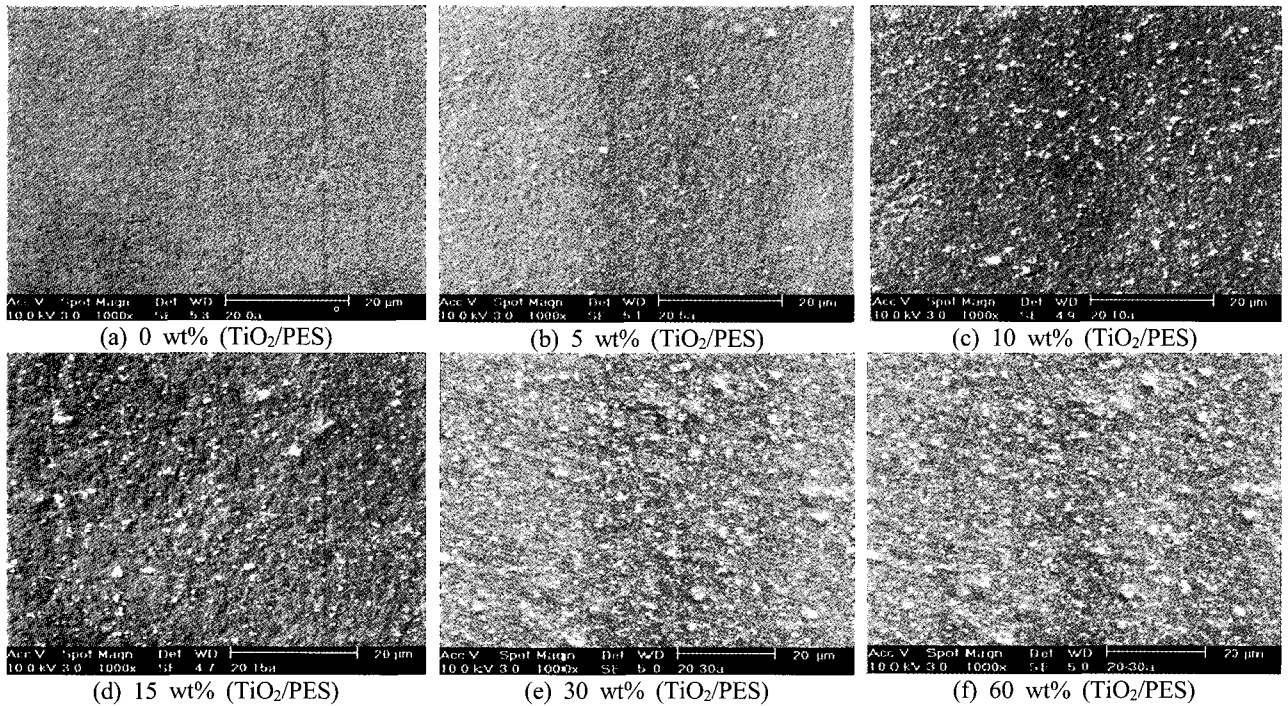


Fig. 9. Surface SEM view of PES-TiO<sub>2</sub> hybrid membranes; Basis 20 wt% (PES/NMP).

여 제조한 PES-TiO<sub>2</sub> 복합막을 사용하여 순수를 대상으로 한 PWF 변화를 측정하여 그 결과 Fig. 10에 나타내었다. TiO<sub>2</sub> 입자의 함유량이 증가함에 따라 PWF는 점

차 증가하였으며, 이는 Table 5에 볼 수 있듯이 TiO<sub>2</sub> 함유량이 증가할수록 막 표면의 세공크기가 증가하는 결과와 일치한다.

**Table 6.** Contact Angle of PES-TiO<sub>2</sub> Hybrid Membranes

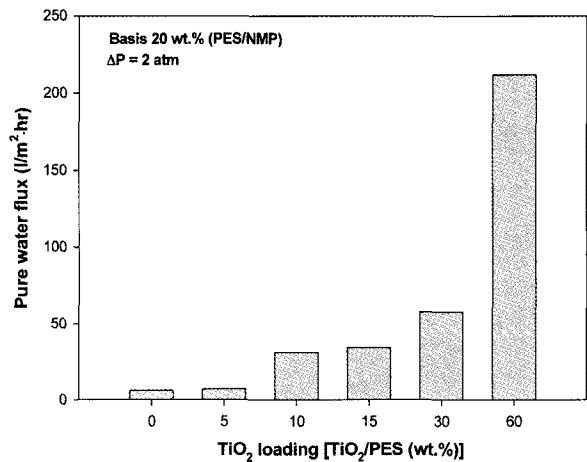
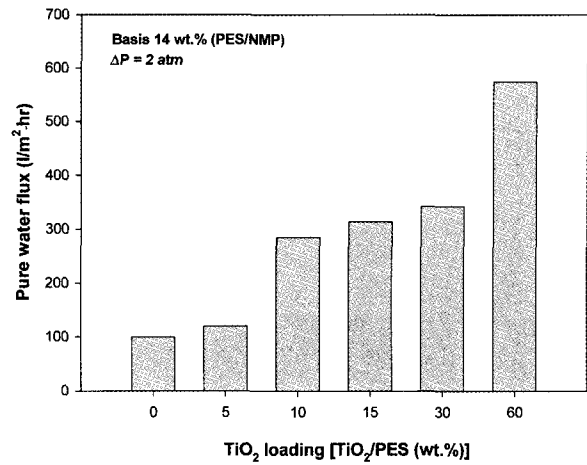
Basis composition of PES/NMP (wt%)	TiO <sub>2</sub> loading [TiO <sub>2</sub> /PES (wt%)]	Contact angle ( $\theta$ )
14	0	69
	5	69
	10	67
	15	66
	30	67
	60	65
20	0	54
	5	53
	10	52
	15	51
	30	51
	60	46

3.3.2. BSA 용액의 한외여과

조작압력 2 atm에서 PES-TiO<sub>2</sub> 복합막을 사용하여 100 분 동안의 전량여과 한외여과 실험을 통해 측정된 BSA 용액(농도 1 g/L)의 투과량 거동을 normalized flux로서 Fig. 11(a)와 Fig. 12(a)에 나타내었다. 이 결과 TiO<sub>2</sub>가 함유되지 않은 PES 막의 경우에는 막오염 발생에 따른 투과량 감소가 가장 크게 일어났으며, TiO<sub>2</sub> 함유량이 증가할수록 투과량의 감소 정도가 작아졌다. Fig. 11(a)와 Fig. 12(a)의 결과로부터 TiO<sub>2</sub>가 함유된 복합막의 투과량( $J_x$ )을 TiO<sub>2</sub>가 함유되지 않은 PES 막의 투과량( $J_0$ )을 나누어 얻어진 투과량 향상성(flux enhancement)을 Fig. 11(b)와 Fig. 12(b)에 나타내었다. 이 결과 BSA 용액을 대상으로 한 100분 동안의 짧은(short-term) 한외여과 실험임에도 불구하고 TiO<sub>2</sub> 함유량이 60 wt% (TiO<sub>2</sub>/PES)일 때의 투과량 향상성이 최대 6배에 달하였다.

긴 시간(long-term)의 운전에서도 복합막의 투과량 향상 효과가 지속해서 나타나는지를 평가하기 위해 BSA 용액을 대상으로 한 20시간 동안의 한외여과 실험을 수행하였으며, 이를 통해 얻어진 투과량 거동을 Fig. 13에 나타내었다. 이 결과 TiO<sub>2</sub> 함유량이 15 wt% (TiO<sub>2</sub>/PES)일 때의 투과량 향상성은 3~4배, 30 wt%인 경우에는 6~7배, 60 wt%인 경우에는 7~8배 정도에 달하였다.

BSA 용액을 대상으로 한 shot-term 및 long-term 한

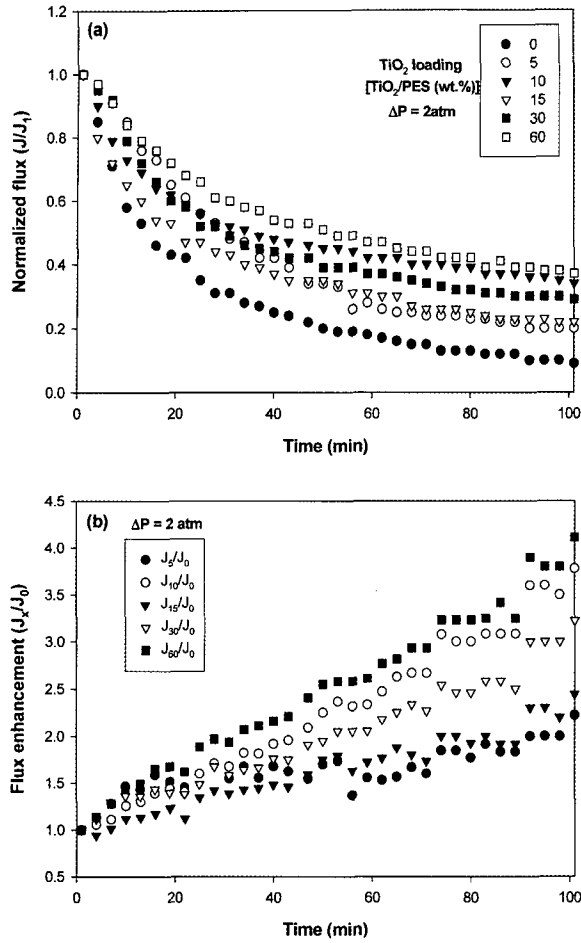


**Fig. 10.** Effect of TiO<sub>2</sub> content on pure water flux of PES-TiO<sub>2</sub> hybrid membranes.

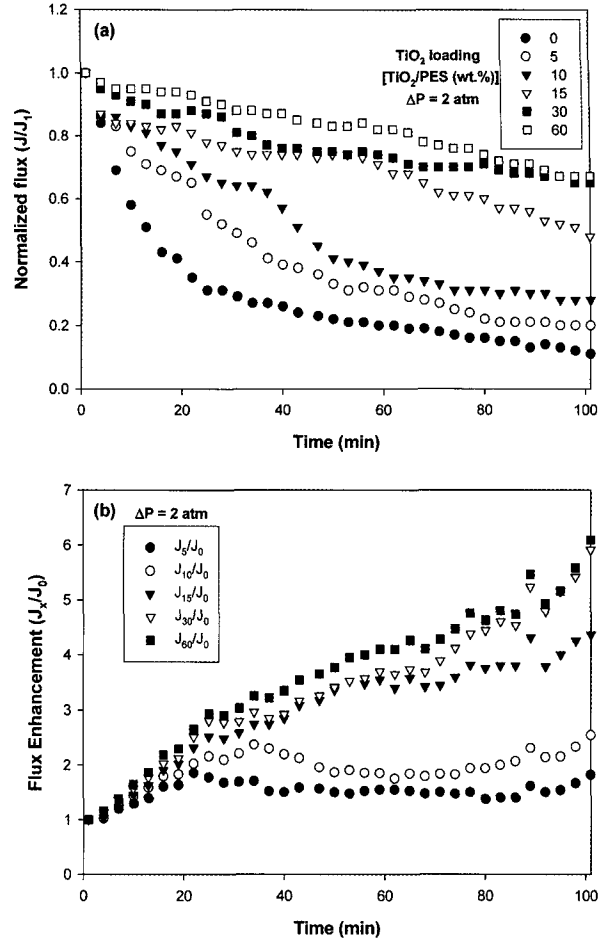
외여과 실험을 수행하여 얻어진 조작시간에 따른 투과량 향상성 변화를 정리하여 Table 7에 나타내었다. Table 7에 나타낸 것과 같이 TiO<sub>2</sub>의 함유량이 증가할수록 투과량이 증가하는 것은 PES 도메인에서의 TiO<sub>2</sub> 입자 분산으로 인해 막 표면 특성이 친수성으로 바뀌고, 또한 조도가 증가하여 막오염 발생이 억제되었기 때문으로 생각된다. 막오염 형성의 억제, 막의 물리적 특성 개선이라는 면을 고려할 때 TiO<sub>2</sub> 나노입자가 함유된 고분자 복합막의 제조는 그 필요성이 매우 크다.

4. 결 론

한외여과 막 소재로서 널리 사용되고 있는 polyether-sulfone (PES) 고분자를 N-methyl-1-pyrrolidone (NMP) 용매에 용해시킨 PES/NMP 용액에 100 nm 크기의



**Fig. 11.** Short-term trends of (a) normalized flux and (b) flux enhancement of PES-TiO<sub>2</sub> hybrid membranes; Basis 14 wt% (PES/NMP). [1 g/L BSA solution,  $\Delta P = 2$  atm].



**Fig. 12.** Short-term trends of (a) normalized flux and (b) flux enhancement of PES-TiO<sub>2</sub> hybrid membranes; Basis 20 wt% (PES/NMP). [1 g/L BSA solution,  $\Delta P = 2$  atm].

**Table 7.** Short-term and Long-term Flux Enhancements for Ultrafiltration of BSA Solution using PES-TiO<sub>2</sub> Hybrid Membranes; Basis 20 wt% (PES/NMP) [1 g/L BSA solution,  $\Delta P = 2$  atm]

Time	Short-term			Long-term		
	TiO <sub>2</sub> Loading [TiO <sub>2</sub> /PES (wt.%)]					
	15	30	60	15	30	60
	Flux Enhancement ( $J_x/J_0$ )					
1 hr	3.47	3.50	4.10	2.45	2.67	2.74
2 hr	4.25	5.41	5.58	2.57	3.54	3.58
5 hr	-	-	-	3.21	4.5	5.28
10 hr	-	-	-	4.87	7.13	8.5
15 hr	-	-	-	3.63	5.87	7.25
20 hr	-	-	-	3	5.87	7.25

TiO<sub>2</sub>를 입자를 첨가시켜 침지침강 상변환법으로 비대칭형 PES-TiO<sub>2</sub> 복합막의 제조 시, 막의 구조 형성에 미치는 인자들의 영향을 검토하고 제조된 복합막의 물리적·구조적 특성과 한외여과 특성을 평가한 결과 다음의 결론을 얻었다.

1) PES/NMP 용액에의 TiO<sub>2</sub> 함유량이 증가할수록 캐스팅 용액의 점도는 증가하고, coagulation value는 낮아져 열역학적 불안정성이 증가하였다.

2) TiO<sub>2</sub> 함유량이 증가할수록 캐스팅 용액의 열역학적 불안정성이 커져 막 형성의 침강속도가 빨라졌으며, TiO<sub>2</sub> 함유량에 관계없이 전체적으로는 순간분리의 침강형식을 나타내어 손가락형 구조의 비대칭 복합막이 형성되었다.

3) TiO<sub>2</sub> 함유량이 증가할수록 복합막의 인장강도는 낮아졌으나, 압밀화 특성은 개선되어 TiO<sub>2</sub>가 60 wt%

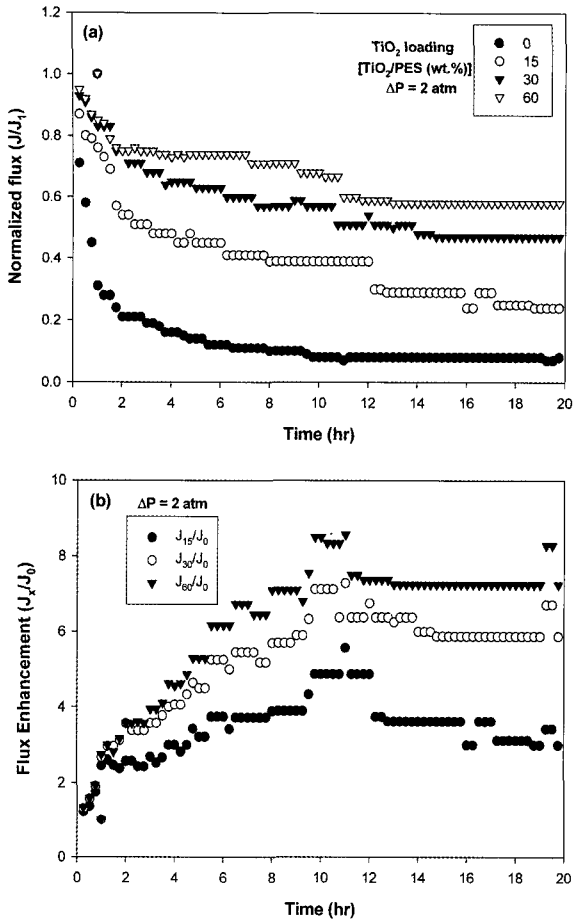


Fig. 13. Long-term trends of (a) normalized flux and (b) flux enhancement of PES-TiO<sub>2</sub> hybrid membranes; Basis 20 wt% (PES/NMP). [1 g/L BSA solution, ΔP = 2 atm].

(TiO<sub>2</sub>/PES) 함유된 복합막의 압밀화 정도는 10% 이하였다.

4) PES-TiO<sub>2</sub> 복합 막의 순수 투과량과 막의 세공크기는 TiO<sub>2</sub> 함유량이 증가함에 따라 증가하였다.

5) 복합막에 의한 BSA 용액의 한외여과 실험 결과 TiO<sub>2</sub>의 함유량이 증가할수록 막 표면의 친수성 증가로 인한 막오염의 감소로 막투과량이 7배 이상으로까지 향상되었다.

### 감 사

이 논문은 2006학년도 충북대학교 학술연구지원사업의 연구비 지원에 의하여 연구되었음(This work was supported by the reasearch grant of the Chungbuk National University in 2006).

### 참 고 문 헌

1. S. Loeb and S. Sourirajan, *UCLA Engineering Report No. 60*, 60 (1960).
2. D. R. Lloyd and T. B. Meluch, "Material Science of Synthetic Membranes", Lloyd, D. R. Ed., ACS Symp. Ser. No. 269, Washington, DC, 47 (1985).
3. H. Strathmann, "Production of Microporous Media by Phase Inversion Processes", *ACS Symp. Ser.*, **269**, 165 (1985).
4. H. Strathmann and K. Koch, "The Formation Mechanism of Phase Inversion Membranes", *Desalination*, **21**, 241 (1977).
5. H. Strathmann and K. Kock, "The Formation Mechanism of Asymmetric Membranes", *Desalination*, **16**, 179 (1975).
6. M. A. Kraus, M. Nemas, and M. A. Frommer, "The Effect of Low Molecular Weight Additives on the Properties of Aromatic Polyamide Membranes", *J. Appl. Poym. Sci.*, **23**, 445 (1979).
7. K. Darcovich and O. Kutowy, "Surface Tension Consideration for Membrane Casting Systems", *J. Appl. Polym. Sci.*, **35**, 1769 (1988).
8. M.-J. Kim, S.-D. Lee, and K.-H. Youm, "Effect of Inorganic Salt Additives on Formation of Phase-Inversion Polyethersulfone Ultrafiltration Membrane", *Membrane J.*, **12(2)**, 75 (2002).
9. L. Y. Lafrenière and Frank D. F. Talbot, "Effect of Polyvinylpyrrolidone Additive on the Performance of Polyethersulfone Ultrafiltration Membranes", *Ind. Eng. Chem, Res.*, **26**, 2385 (1987).
10. J.-Y. Lai, F.-C. Lin, C.-C. Wang, and D.-M. Wang, "Effect of Nonsolvent Additives on the Porosity and Morphology of Asymmetric TPX Membranes", *J. Memb. Sci.*, **118**, 49 (1996).
11. J.-H. Kim and K.-H. Lee, "Effect of PEG Additive on Membrane Formation by Phase Inversion", *J. Memb. Sci.*, **138**, 153 (1998).
12. N. M. Wara, L. F. Francis, and B. V. Velamakanni, "Addition of Alumina to Cellulose Acetate Membranes", *J. Memb. Sci.*, **104**, 43 (1995).

13. W. Doyen, W. Adriansens, B. Moienberghs, and Leysen, R., "A Comparison between Polysulfone, Zirconia and Organo-Mineral Membranes for Use in Ultrafiltration", *J. Memb. Sci.*, **113**, 247 (1996).
14. I. Genne, S. Kuypers, and R. Leysen, "Effect of the Addition of ZrO<sub>2</sub> to Polysulfone based UF Membranes", *J. Memb. Sci.*, **113**, 343 (1996).
15. J. G. Wijmans, "Hydrodynamic Resistance of Concentration Polarization Boundary Layers in Ultrafiltration", *J. Memb. Sci.*, **22**, 117 (1985).
16. W. Norde, F. MacRitchie, G. Nowicka, and J. Lyklena, "Protein Adsorption at Solid-Liquid Interfaces : Reversibility and Conformation Aspects", *J. Collid Interface Sci.*, **112**, 447 (1986).
17. K. H. Youm, A. G. Fane, and D. E. Wiley, "Effects of Natural Convection Instability on Membrane Performance in Dead-end and Cross-flow Ultrafiltration", *J. Memb. Sci.*, **116**, 229 (1996).
18. C. Blicke, K. V. Peinemann, and S. P. Nunes, "Ultrafiltration Membranes from Poly(ether sulfonamide)/poly(ether imide) Blends", *J. Memb. Sci.*, **79**, 83 (1993).
19. A. G. Fane, C. J. D. Fell, and K. J. Kim, "The effect of Surfactant Pretreatment on the Ultrafiltration of Proteins", *Desalination*, **53**, 37 (1985).
20. A. Ziabicki, "Fundamentals of Fiber Formation, The Science of Fiber Spinning and Drawing", Wiley, 197, pp. 300.
21. C. W. Yao, R. P. Burford, A. G. Fane, and J. D. Fell, "Effect of Coagulation Condition on Structure and Properties of Membranes from Aliphatic Polyamides", *J. Memb. Sci.*, **38**, 113 (1988).
22. R. M. Boom, T. van den Boomgaard, and C. A. Smolder, "Equilibrium Thermodynamics of a Quaternary Membrane-forming System with Two Polymers, 1. Calculation", *Macromolecules*, **27**, 2041 (1994).
23. A. J. Reuvers and C. A. Smolder, "Formation of Membranes by Means of Immersion Precipitation, Part II. The Mechanism of Formation of Membranes Prepared from the System Cellulose Acetate-Acetone-Water", *J. Memb. Sci.*, **34**, 67 (1987).
24. M. Mulder, "Basic Principles of Membrane Technology", *Kluwer Academic Publishers*, pp. 86-99 (1991).
25. K. M. Persson, V. Gekas, and G. Tragadh, "Study of Membrane Compaction and its Influence on Ultrafiltration Water Permeability", *J. Memb. Sci.*, **100**, 155 (1995).
26. K. Ebert, D. Fritsch, J. Koll, and C. Tjahjaviguna, "Influence of Inorganic Fillers on the Compaction Behaviour of Porous Polymer based Membranes", *J. Memb. Sci.* **233**, 71 (2004).