

# 상전환 공정에 의한 폴리설폰막의 제조에 있어 제막용액에 첨가된 톨루엔의 영향

최승락 · 박소진 · 서범경\* · 이근우\* · 한명진\*\*,<sup>†</sup>

충남대학교 화학공학과, \*한국원자력연구소 제염해체기술연구부, \*\*경일대학교 디스플레이화학공학과  
(2008년 8월 29일 접수, 2008년 10월 10일 채택)

## Effect of Toluene Added to Casting Solution on Characteristic of Phase Inversion Polysulfone Membrane

Seung-Rag Choi, So-Jin Park, Bum-Kyoung Seo\*, Kune Woo Lee\*, and Myeong-Jin Han\*\*,<sup>†</sup>

Chemical Engineering, Division of Applied Bio-Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

\*Division of Decommissioning Technology Development, Korea Atomic Energy Research Institute, Daejeon 305-353, Korea

\*\*Department of Display and Chemical Engineering, Kyungil University, Kyungbuk 712-701, Korea

(Received August 29, 2008; accepted October 10, 2008)

상전환법을 이용하여 폴리설폰, n-메틸피롤리돈과 톨루엔으로 이루어진 제막용액으로부터 고분자 분리막이 제조되었다. 톨루엔은 폴리설폰에 대한 비용매로서 제막용액에 첨가되었으며, 침지용 비용매로는 이소프로필알코올이 사용되었다. 제조된 모든 분리막은 밀집 형상의 표면층과 스폰지 형상의 하부층으로 구성된 이중구조 형태의 비대칭성 구조를 보였다. 첨가된 톨루엔은 제막용액의 열역학적 성질을 변화시켜 열역학적 상분리를 촉진하는 역할을 할 수 있음을 보였으며, 제조된 분리막은 톨루엔을 첨가에 의해 막의 표면층 두께가 증가하는 특성을 보였다. 분리막의 투과 특성을 측정된 결과, 톨루엔이 첨가되었을 때 밀집 표면층의 두께 증가에도 불구하고 거의 동일한 배제율을 유지하면서 투과 플럭스는 5배 이상 증대하는 효과를 보였다.

Polysulfone membranes were prepared via the phase inversion process. Toluene was added as a nonsolvent additive in the casting solution containing a mixture of polysulfone and n-methylpyrrolidone. When prepared via the diffusion-induced process using isopropanol as a precipitation nonsolvent, the solidified membranes revealed a similar asymmetric structure irrespective of the addition of toluene, presenting both a dense skin layer and a sponge-like support layer. The added toluene played a role of enhancing liquid-liquid phase separation of the casting solution, and skin layer thickness of a prepared membrane increased with toluene content in the casting solution. On membrane performance, the solute rejection showed a uniform behavior irrespective of the addition of toluene. However, in spite of the significant increase in dense skin layer thickness, the water permeation through the membrane prepared with 60 wt% toluene revealed five times as much flux, compared with that of the membrane prepared without toluene additive.

**Keywords:** membrane, phase inversion, polysulfone, nonsolvent additive, permeation

### 1. 서 론

현재 효과적인 물질분리를 위해 증류, 추출, 흡수, 흡착, 재결정 등의 다양한 분리공정이 이용되고 있다. 그러나 이러한 분리공정들은 다량의 에너지소비 및 공간이용의 비효율성 등의 문제점들을 가지고 있기 때문에 이러한 공정들을 대체할 에너지 절약형 첨단 분리공정으로서 고분자 분리막의 중요성이 증대되고 있다. 고분자 분리막은 선택분리 및 효율적인 물질투과기능 등을 전제로 화학 및 환경, 의료, 바이오텍 산업 등에 이르기까지 그 산업적 수요가 날로 확대되고 있다. 특히 공업 및 농업폐수, 독성 산업폐기물 등 환경오염의 심각성이 전세계적으로 대두되어 이의 해결을 위한 집중적인 연구의 필요성이 부각되고 있어 앞으로 고분자 분리막의

활용빈도가 더욱 증대될 것으로 판단된다. 이미 역삼투용 고분자 분리막을 이용해 도금폐수 중의 각종 중금속들을 99%까지 제거함은 물론이고 섬유산업의 염색폐수 처리에도 분리막 공정의 높은 제거 효율이 인정되고 있다. 아울러, 최근 미국(Orange County, California)에서는 산업폐수를 직접 식수로 전환하는데 고분자를 이용한 분리막 공정을 주요 공정의 하나로 이용하고 있으며, 향후 이러한 공정은 주요 도시의 식수를 공급하는데 중요 공정으로 널리 활용될 것으로 예측되고 있다[1]. 한편, 고분자 분리막을 수처리 분야에 적용할 때 한계점이 종종 드러나게 되는데 특히 산업폐수를 처리해야 하는 경우에 폐수 중의 유기용매 등 각종 화학약품과 접촉을 하거나 고온폐수 등 열악한 조업 조건에서 고분자 분리막이 손상되어 원래의 기능을 상실하게 되는 경우가 많다. 따라서 분리막 공정을 산업폐수 처리 혹은 기타 열악한 조업 조건의 화학공정

<sup>†</sup> 교신저자 (e-mail: mjhan@kiu.ac.kr)

에 적용하기 위해서는 내약품성 및 내열성이 뛰어난 고분자 분리막의 제조가 필수적이다.

고분자 분리막은 분리 대상 물질에 따라 다양한 방법으로 제조할 수 있으며, 현재 분리막을 제조하는 가장 보편적인 방법은 상전환 현상을 이용하여 다공성을 갖게 하는 상전환법(Phase Inversion Process)이다[2,3]. 이 방법은 용매와 비용매의 상호 교환에 의한 고분자의 고형화를 유도하여 막을 제조하는 공정이다. 이 공정에서 중요한 시작점은 상분리가 전제된 열역학적으로 안정된 고분자 용액을 제조하는 것으로 고분자 소재를 적절한 용매에 용해시켜 균일한 용액을 제조하는 것이다. 이 용액을 유리판과 같은 지지체에 제막한 후 비용매에 침지시키면 용매와 비용매의 상호 확산에 의한 고분자 용액의 조성이 변하게 된다. 이때 액체-액체 상분리 현상을 포함한 고분자의 고형화 현상이 일어나게 되면서 용매와 비용매가 차지하고 있던 부분의 일부분이 기공으로 되어 막의 형상을 이루게 된다[4-7]. 분리 대상 물질이 액체인 경우 역삼투압막을 제외한 한외여과 및 정밀여과용 고분자막은 다공성의 표면을 지니는 것이 일반적이며, 기체 분리에 사용되는 막의 경우 표면이 비다공성 성질을 지니는 것이 일반적이라 할 수 있다. 다공성막은 고분자를 적합한 용매에 용해시킨 고분자용액을 필름, 튜브 또는 중공사(hollow fiber) 형태로 성형한 후 비용매 욕조에 침지시켜 용매와 비용매의 상호 교환에 의하여 고분자를 응집시켜 고형화시키거나, 투명 필름 등을 레이저 등을 사용한 2차 처리를 통해 기공성을 부여하여 제조하는 방법이 널리 이용되고 있다. 비다공성막은 고분자 용액을 제조한 후 휘발성 용매를 빠르게 증발시켜 제막용액의 표면 밀집도를 향상시킨 후 비용매 욕조에 침지시켜 제조할 수 있다.

일반적으로 고분자 분리막은 분리성능을 향상시키기 위하여 막의 표면층에서 선택 분리하는 기능을 갖도록 치밀층을 유지하게 하고, 그 하부의 지지층은 다공성구조를 가지는 비대칭형막으로 제조된다. 이러한 비대칭형 막의 제조에 가장 널리 활용되는 상전환법을 통한 분리막의 제조 공정에서 막의 구조에 영향을 미치는 인자는 용매와 비용매의 상호 확산 속도와 이에 따른 조성 변화에 의해 일어나는 용액의 상분리 현상이라 할 수 있다[8,9]. 일반적으로 용매와 비용매의 상호 확산이 빠르고 비용매가 고분자와 열역학적으로 호환성이 낮아 상분리 현상이 빠르게 진행될 경우 막의 내부에 큰 기공구조(finger-like structure)가 생기는 것이 일반적이며, 상분리 현상이 지연될 경우 치밀한 표면층과 함께 막의 내부에 균일한 미세 기공구조(sponge-like structure)가 생성되는 것이 일반적이다. 이때 고분자, 용매, 비용매의 상호작용이 열역학적 상분리도에서 상분리가 일어나는 경계선(binodal 또는 spinodal curve)을 결정하게 된다[5-7].

폴리설피론은 우수한 물리 화학적 특성을 소지하여 정밀여과 또는 한외여과를 위한 공정에 직접 사용되거나 역삼투압 및 나노여과막의 지지층 등 다양하게 이용되고 있다[10-13]. 이러한 물성과 함께 상전환공정에 적용되기 적합한 용해도 특성을 지니고 있어 고분자를 이용한 상전환 분리막의 제조 공정을 이해하는데 폴리설피론이 널리 이용되어 왔다. 폴리설피론 분리막의 구조 및 형상 변화를 위해 제막용액에 비용매를 첨가하거나 제조된 고분자 막의 표면 개질을 유도하는 방법 등 다양한 방법이 연구되고 있다. 비용매 첨가제를 이용하는 방법에는 비용매와 호환성을 지니며 구조용 고분자와 호환성을 지니는 고분자 첨가제를 이용한 방법이 다각도로 진행되어 왔다. 특히 폴리설피론 및 침지용 비용매인 물과 열역학적 호환성을 지니는 폴리비닐피롤리돈이나 폴리에틸렌글리콜 등 친수성 고분

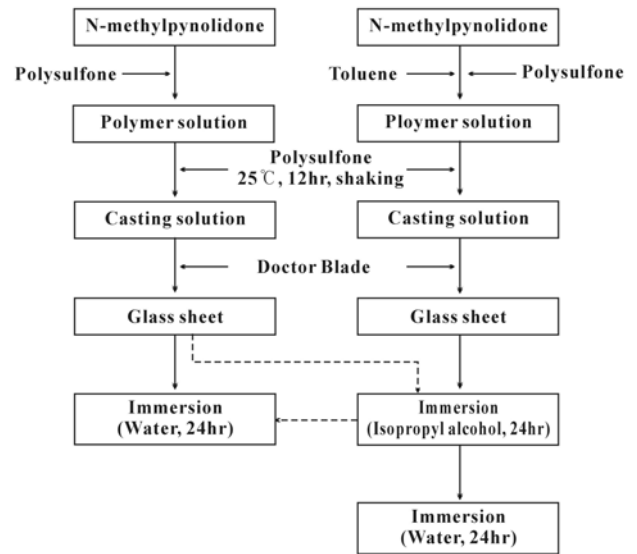


Figure 1. Schematic of PSF membrane preparation process.

자를 제막용액에 첨가하여 분리막을 제조하는 연구가 많이 이루어졌다[14-16].

한편, 폴리설피론과 열역학적으로 호환성을 지니는 저분자형 비용매를 사용하여 폴리설피론 상전환막의 제조에 대한 연구를 수행한 경우는 상대적으로 찾아보기 어렵다. 이는 물을 침지용 비용매로 사용하였을 경우 폴리설피론과 침지용 물에 모두 호환성을 지니는 비용매를 상대적으로 찾기 어려운 때문으로 분석된다.

본 연구에서는 상전환법에 의한 폴리설피론 고분자 분리막을 제조함에 있어, 제막용액에 첨가된 저분자형 비용매의 조성변화에 따른 막의 형상변화 및 특성을 분석하고자 한다. 폴리설피론과 n-메틸피롤리돈으로 구성되는 제막용액에 이들과 호환성을 지니는 톨루엔을 첨가시켜 제막용액의 특성을 변화시키고, 제막된 용액필름을 이소프로필알코올을 이용하여 침지시켜 고분자막을 제조하고 형성된 분리막의 특성을 조사하였다.

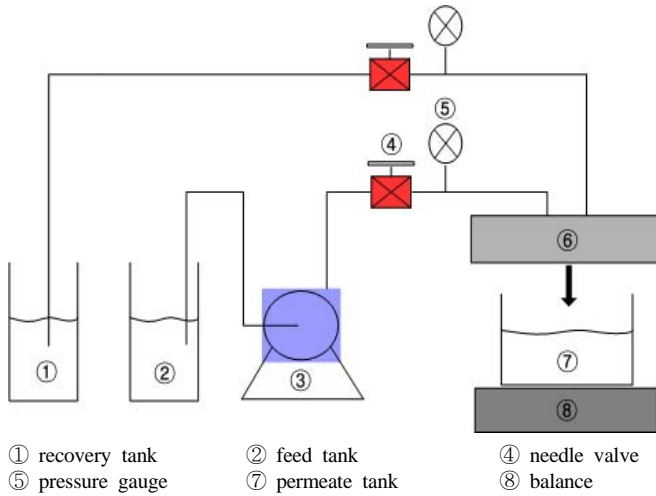
## 2. 실험

### 2.1. 시약

제막용액의 제조를 위한 고분자는 폴리설피론은 Udel1700 (Amoco, USA)을 사용하였으며, 용매는 n-메틸피롤리돈은 Showa (Japan)의 시약을 사용하였고, 톨루엔은 Merck (Germany)의 시약을 구입하여 특별한 정제 과정 없이 사용하였다. 침지용 비용매로 사용된 이소프로필알코올은 (주)대정화금으로부터 순도 99.5%의 공업용을 구입하여 사용하였다. 배제를 측정하기 위한 폴리에틸렌글리콜은 Sigma-Aldrich Chemical의 분자량 400, 3400, 10000 (g/mol)을 구입하여 사용하였다.

### 2.2. 상전환법에 의한 고분자 분리막 제조

고분자 분리막의 제막방법은 Figure 1에 나타내었다. 제막용액을 준비하기 위해 삼각 플라스크에 n-메틸피롤리돈과 폴리설피론 그리고 비용매 첨가제인 톨루엔을 함께 집어넣고 고무 격막(septum)으로 밀봉한 후 160 rpm으로 교반기를 사용하여 상온에서 12 h 동안



① recovery tank      ② feed tank      ④ needle valve  
⑤ pressure gauge      ⑦ permeate tank      ⑧ balance

Figure 2. Schematic diagram of permeation flux measurement.

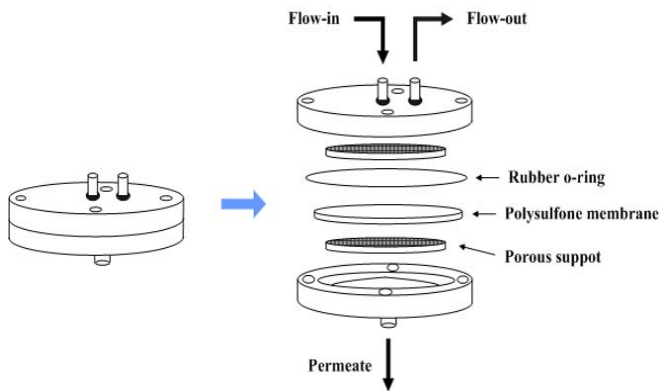


Figure 3. Disc type module for permeation test.

혼합하여 균일한 폴리설폰 용액을 제조하였다. 제막용액에서 고분자의 함량은 15 wt%로 고정되었으며 톨루엔은 0~60 wt% 까지 변화시켰다.

준비된 제막용액을 깨끗한 유리판 위에 Doctor blade를 사용하여 300 μm로 제막하였다. 도포된 용액 필름은 대기에 방치 없이 제막 직후 비용매 욕조에 침지시켜 고형화시켰다. 비용매 욕소에서 용매와 비용매의 교환이 이루어지도록 상온에서 이소프로필알코올에 24 h 침지 후 증류수에 24 h 재침지시켜 이소프로필알코올이 증류수와 교환되도록 하였으며, 총 48 h 경과 후 다시 증류수에 침지시켜 투과도 및 배제율 시험 전까지 보관하였다.

2.3. 흐림점의 측정

폴리설폰 제막용액의 상평형도는 용액의 흐림점을 측정하여 얻어졌다. 폴리설폰과 용매인 n-메틸피롤리돈 그리고 첨가제인 톨루엔을 삼각 플라스크에 넣은 후 고무격막으로 막고, 자력교반기를 이용하여 혼합하였다. 24 h 경과 후 균일한 용액이 생성되었는가를 확인한 다음, 교반을 계속하면서 비용매인 이소프로필알코올을 플라스크의 주둥이에 있는 격막을 통해 주사기를 사용하여 주입시켰다. 용액이 흐리게 변하는 순간의 무게를 측정하여 흐림점에서의 고분자, 용매, 비용매로 이루어진 계의 조성을 결정하였다.

Table 1. Cloud Point Data of Polysulfone Casting Solutions

Solution composition (wt%)			IPA content at cloud point <sup>a</sup> (g)/(wt%)
PSF	Tol	NMP	
15	0	85	14.89/ 27.13
	10	75	13.22/ 24.84
	20	65	12.61/ 23.97
	40	45	9.32/ 18.90
	60	25	5.91/ 12.87

<sup>a</sup>Solution composition is based on 6.0 g PSF.

2.4. 투과도 및 배제율 측정

제조된 막의 투과플럭스 측정을 위한 장치와 모듈은 Figure 2와 Figure 3에 나타내었다. 막 면적 33.17 cm<sup>2</sup> 인 디스크 타입의 모듈을 제작하여 순수한 물의 투과플럭스를 측정하였다. 조작압력은 3 kgf/cm<sup>2</sup> 로 실시하였고, 20리터의 순수한 물을 펌프를 통해 막모듈에 공급하여 플럭스를 측정하였다.

제조된 분리막의 배제율 측정은 폴리에틸렌글리콜을 증류수에 용해시켜 투과 실험을 수행하고 투과액에서의 폴리에틸렌글리콜의 함량은 수중총유기탄소분석기(TOC-VCSH, Shimadzu)를 이용하여 이루어졌다.

2.5. SEM 사진

제막조건에 따라 제조된 폴리설폰막의 형상구조를 분석하기 위하여, 액체질소를 사용하여 고분자막을 파단한 후 금-팔라듐(6 : 4)합금을 도포시킨 후 주사전자현미경(JSM-6300, JEOL)을 이용하여 횡단면의 구조를 촬영하였다.

3. 결과 및 고찰

상전환 공정을 이용한 고분자 분리막의 제조에 있어 제막용액의 조성과 침지용 비용매의 열역학적 특성을 분석함으로써 상전환 공정에서의 상분리 특성을 예측할 수 있다. 우선, 제막용액의 구성 분자들의 용해도상수를 통해 기본적인 열역학적 호환도를 살펴보면, 첨가제로 사용된 톨루엔의 용해도상수(solubility parameter)는 18.2 (J/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup> 이며 주용매인 n-메틸피롤리돈은 23.0을 지니고 있는데 이는 일반적인 폴리설폰 제막용 침지용 비용매인 물의 47.9와는 현격한 차이를 보인다[17-20]. 22.5의 용해도상수 값을 지니는 폴리설폰의 값과 비교할 때 톨루엔이 n-메틸피롤리돈과 비교하여 상대적으로 큰 차이를 보이지만, 실제로 폴리설폰과 톨루엔을 혼합하였을 경우 폴리설폰이 톨루엔에 용해되지 않고 고분자의 부풀림(swelling) 현상이 일어난다. 따라서 제막용액에 첨가된 톨루엔은 완전한 비용매로서의 역할보다는 폴리설폰에 대해 비교적 크기 않은 용해도 감소를 초래함으로써, 제막용액의 조성에서 톨루엔이 60 wt% 이상을 차지하였을 때도 혼합용액은 투명성을 보이면서 균일성을 유지하였다.

침지용 비용매인 이소프로필알코올을 포함한 용액의 열역학적 특성을 분석하기 위해 흐림점 측정을 수행하였다. Table 1은 폴리설폰, n-메틸피롤리돈, 톨루엔으로 이루어진 투명한 3성분계의 균일 용액에 비용매로 사용되는 이소프로필알코올을 첨가시켜 나타난 흐림점에서의 조성을 보여준다. 용액의 액체-액체 상분리를 나타내는 흐림점에서의 조성에서 용매인 n-메틸피롤리돈이 톨루엔으로 대체되는 비율이 증가함에 따라 흐림점에서 비용매인 이소프

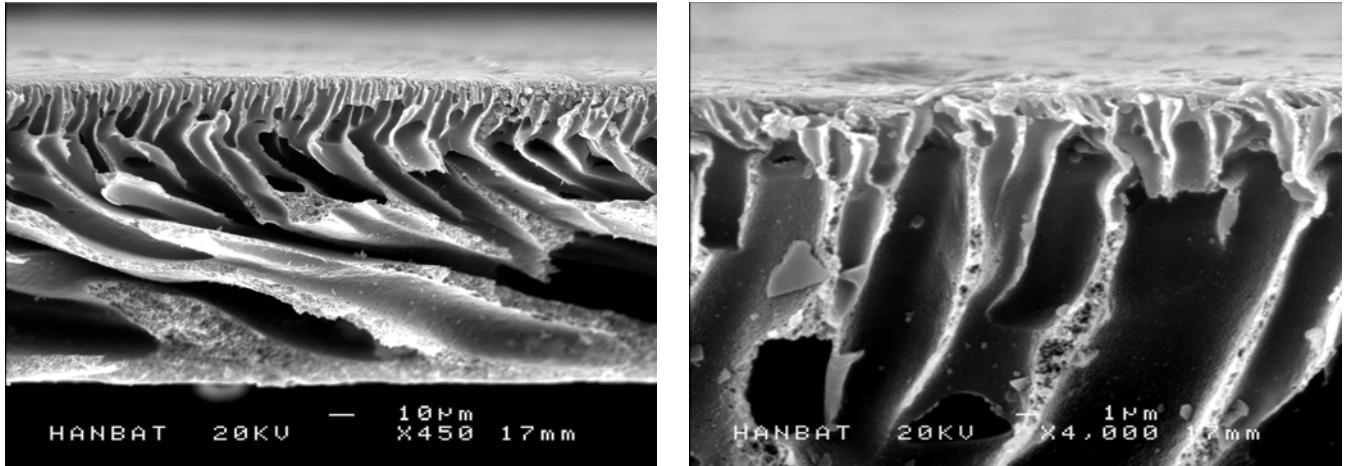


Figure 4. Cross sections of polysulfone membrane prepared by immersion into a water bath of a polysulfone and n-methylpyrrolidone (15 : 85) solution.

로필알코올의 양도 감소함을 보여주고 있다. 비용매 첨가제가 포함되지 않은 폴리설폰과 n-메틸피롤리돈의 두 가지 성분으로만 구성된 제막용액은 약 27.1 wt%의 이소프로필알코올이 첨가되었을 때 액체-액체 상분리 현상이 나타날 수 있음을 보인다. 이에 비해 톨루엔이 제막용액의 조성에서 n-메틸피롤리돈의 많은 부분을 대체하여 60 wt%를 차지하였을 경우 액체-액체상분리 현상은 전체 조성의 12.9 wt%의 이소프로필알코올이 첨가되었을 때 일어날 수 있음을 보여주고 있다. 즉, 비용매인 톨루엔의 양이 전체 제막용액에서 차지하는 비율이 증가함에 따라 적은 양의 침지용 비용매의 첨가에 의해 상전환을 초래할 수 있는 상분리 현상이 촉진될 수 있음을 나타내는 것이다. 한편, 동일한 조성의 폴리설폰과 n-메틸피롤리돈으로 구성된 제막용액을 물에 의해 침지시켰을 때 상분리를 초래할 수 있는 비용매 물의 함량은 6.2 wt%로 나타나는데 이는 이소프로필알코올의 약 1/4 정도로서 상전환 공정에 적용되었을 이소프로필알코올에 비해 물에 의한 상분리 현상이 상대적으로 촉진될 수 있음을 의미한다 [21].

폴리설폰과 n-메틸피롤리돈의 2성분계 제막용액을 물에 침지시켜 제조된 고분자막의 경우 Figure 4에서 보이는 바와 같이 손가락 형태의 큰 기공을 지니는 비대칭형 구조를 지니며 이런 구조로 인하여 실제 분리공정에서 안정성이 저하되는 특성을 지니는 것으로 알려져 있다[15]. 한편, 이소프로필알코올과 같이 폴리설폰과 열역학적으로 큰 차이가 나지 않는 비용매를 사용할 경우 제조된 분리막에 손가락 형태의 큰 기공 형성은 급격히 감소하게 된다. 즉, 침지용 비용매로서 물을 사용한다면 열역학적으로 제막용 고분자와 물의 열역학적 호환성이 낮아져, 침지 후 상전환은 급격히 일어나게 되며 이에 따라 제막용액 표면의 고형화가 촉진되고 막의 하부층에는 손가락 형태의 큰 기공이 생기는 것이 일반적이다. 이에 비해 침지용 비용매로 이소프로필알코올의 경우 비용매와 고분자의 열역학적 특성이 상대적으로 근접하게 되고, 상전환 과정에서 제막용액의 표면층에서는 상분리에 앞서 겔화할 때까지 표면에서의 고분자 농도가 증가하게 되며 궁극적으로 밀집된 형태를 보이게 된다. 이때 표면층에서의 고분자 밀집화 현상에 따른 비용매와 제막용액의 용매와의 전반적인 상호 확산의 속도 저하는 하부층 전체의 고형화 속도의 저하를 초래한다. 결과적으로 열역학적 평형에 가까운 상태에서 상분리 현상이 일어나게 되면서 스폰지 형태

의 고형화가 이루어지게 된다.

톨루엔 첨가없이 폴리설폰과 n-메틸피롤리돈으로 이루어진 제막용액을 이소프로필알코올로 침지시켜 제조된 막의 형상은 Figure 5(a)에서 보이는 바와 같이 밀집 형태의 표면과 스폰지 형태의 하부층을 이루어진 분리막의 특성을 보이고 있다. 한편, 톨루엔이 첨가되고 이소프로필알코올에 침지시켜 제조된 폴리설폰 막의 형상은 비용매 첨가제의 첨가에도 불구하고 기본적인 밀집형 표면층과 벌집 형태의 스폰지형 하부구조의 형상은 변화를 보이지 않았다 (Figure 5(b)-(e)). 이러한 구조는 표면층의 경우 급격한 고분자 농도의 증가와 이에 따른 겔화 현상의 특성이 유지되고 있음을 확인시켜 준다. 아울러, 하부층의 경우 상대적으로 밀집 표면층에 의해 급격하게 확산속도가 감소하여, 비교적 열역학적 평형에서 일어나는 벌집구조가 변함없이 나타나고 있다.

이소프로필알코올을 침지용 비용매로 사용되어 제조된 모든 막의 형상이 기본적으로 유사한 형상을 지녔음에도 불구하고, 톨루엔 첨가제에 의한 고분자막의 변화에 있어 뚜렷한 형상 변화가 확인되어진다. 제막용액에 비용매인 톨루엔의 증가에 따라 밀집 구조의 표면층의 두께는 줄어들기보다는 증가하는 현상을 보여준다. Figure 5에서 보이는 바와 같이, 톨루엔이 제막용액에 60 wt% 첨가된 경우(Figure 5(e))와 톨루엔이 첨가되지 않은 제막용액으로부터 형성된 경우(Figure 5(a))를 비교해 보면 전자에서의 막의 표면두께는 약 8 μm이며 후자는 약 3 μm로서 약 2배 이상이 차이가 확인된다. 이에 비해, 고분자막의 전체 두께는 톨루엔의 첨가와 함께 감소하는 것으로 나타났다. 이러한 현상은 비용매에 침지되었을 때 제막용액의 표면층에서의 고형화에 도달하기까지의 상호확산시간이 톨루엔이 첨가되었을 때 증대하는 것으로 해석될 수 있다. 즉, 전체적인 제막용 용매와 침지용 비용매의 상호확산 지연은 비용매의 제막용액의 내부로의 침투보다는 제막용액으로부터 침지용 비용매로의 확산에 의해 지배되는 특성에 의해 좌우되기 때문이다.

일반적인 용매와 비용매의 상호 확산도를 측정하기 위해 Wilke-Chang 식[22]를 이용하여 각각의 확산계수를 측정하였다.

$$D_{AB} = \frac{7.4 \times 10^{-8} (\Phi M_{WB})^{0.5} T}{\mu_B^{0.6}}$$

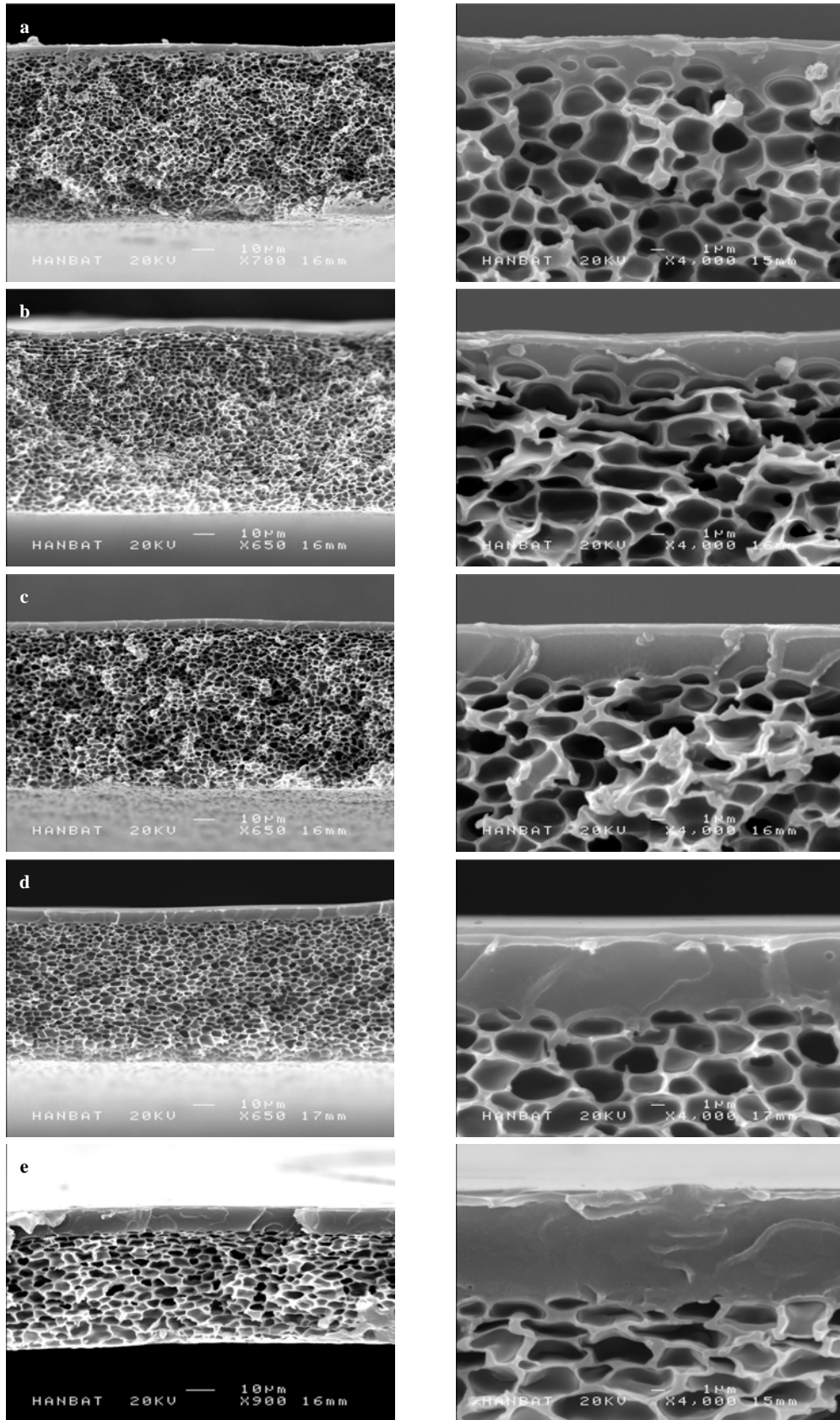


Figure 5. Cross sections of polysulfone membranes prepared by isopropylalcohol immersion precipitation with: 0 wt% (a), 10 wt% (b), 20 wt% (c), 40 wt% (d) and 60 wt% toluene (e) in a casting solution.

**Table 2. Mutual Diffusivity of Solvents and Nonsolvents**

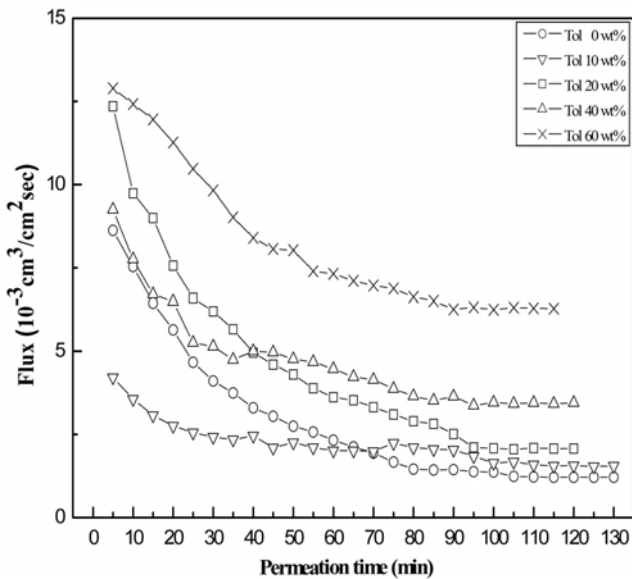
	Diffusivity <sup>a,b</sup>	
	D <sub>S→N</sub>	D <sub>N→S</sub>
NMP(S) <sup>c,d</sup> H <sub>2</sub> O(N)	10.2	10.4
NMP(S) IPA(N)	5.9	9.8
TOL(S) IPA(N)	5.2	27.1

<sup>a</sup>Calculated at 25 °C by the Wilke-Chang equation

<sup>b</sup>Association factor: 2.26 for water, 1.2 for isopropanol, 1.1 for n-methylpyrrolidone, 1.0 for toluene

<sup>c</sup>NMP: n-methylpyrrolidone, IPA: isopropylalcohol, TOL: toluene

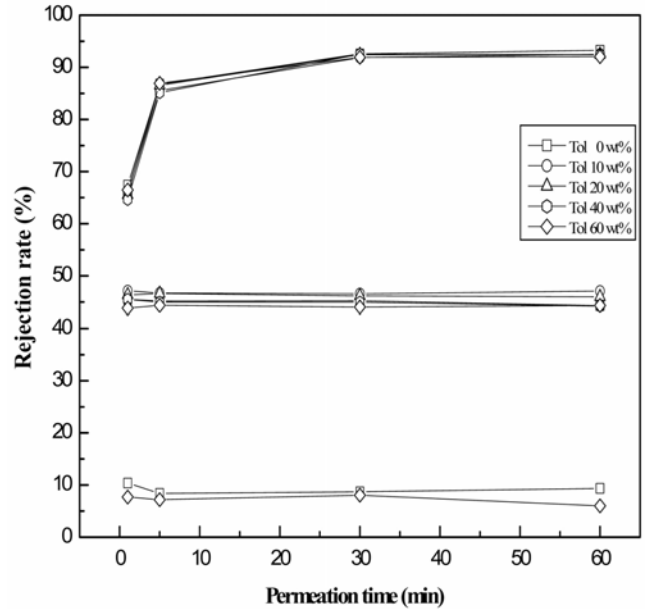
<sup>d</sup>s: solvent, n: nonsolvent



**Figure 6. Effect of toluene addition to polysulfone casting solution on water permeability (Operating pressure: 3 kgf/cm<sup>2</sup>).**

$D_{AB}$ 는 용매 B에 대한 용질 A의 확산계수를 나타내며,  $\phi$ 는 용매 B의 association factor,  $M_{WB}$ 는 용매 B의 분자량, T는 절대온도,  $\nu_A$ 은 끓는점에서의 용질 A의 몰랄농도, 그리고  $\mu_B$ 는 용매 B의 점도를 나타낸다. Table 2에 보이는 바와 같이 물과 n-메틸피롤리돈과 비교하여 이소프로필알코올과 n-메틸피롤리돈 그리고 이소프로필알코올과 톨루엔과의 상호확산은 큰 차이를 보이고 있다. 물론 제막 용액에서 용매들은 폴리설폰과 밀접히 결합하고 있어 희석 용액 상태에서의 확산계수를 예측식으로부터 계산된 결과와는 구별될 필요가 있지만, 제막용액의 용매들이 비용매로의 확산에 있어 침지용 물로의 확산에 비해 이소프로필알코올로의 확산이 낮은 것은 주목할 필요가 있다.

제조된 분리막들의 투과 특성을 측정하기 위해 순수 물의 투과도와 폴리에틸렌글리콜을 이용한 배제율을 측정하고 상호특성을 비교하였다. Figure 6에서 보이는 바와 같이, 모든 제조된 막은 투과압력 시험 수행에서 약 90 min 후부터 정상상태의 투과특성을 보여주고 있다. 이는 모든 분리막들이 비슷한 구조를 지니고 있음에도 불구하고 투과 압력이 적용되었을 때 고분자의 밀집 현상이 나타나고 안정화할 때까지 시간이 필요함을 보여주는 것이다. 모든 막의 최종 안정화 상태에서의 투과도는 톨루엔이 첨가됨에 따



**Figure 7. Effect of toluene addition to polysulfone casting solution on polyethylene glycol rejection.**

라 증가함을 보인다. 60 wt%의 톨루엔을 포함하는 제막용액으로부터 제조된 막의 경우 톨루엔 첨가 없이 제조된 막과 비교할 때 5배 이상의 투과도를 보인다. 특히, 톨루엔을 첨가하여 제조된 막의 표면층의 두께가 톨루엔 첨가 없이 제조된 막과 비교하여 확실히 두꺼운 형상을 지녔음을 고려할 때 이는 주목할 만한 결과라 할 수 있다. 고분자막의 표면층이 밀집구조의 형상을 지녔을 경우, 투과물질이 분리막을 투과하기 위해 고분자 구조 사이를 지나쳐야 하는 굴곡도(tortuosity)는 표면층의 두께와 함께 증가하게 된다. 한편, 상대적으로 물질투과에 대한 저항이 아주 낮은 하부층 구조를 고려할 때, 표면층에서의 투과저항이 분리막의 투과 특성을 결정한다고 예상할 수 있다. 따라서, 톨루엔이 첨가된 제막용액으로부터 제조된 분리막들이 이러한 표면층의 두께 증가에도 불구하고 투과도가 증가하는 현상은 톨루엔 첨가에 따른 밀집 표면층 내부에 기공도의 향상에 의한 것이라 가정할 수 있다.

제조된 분리막들의 기공 특성을 측정하기 위해 폴리에틸렌글리콜을 사용하여 배제율을 측정하였다(Figure 7). 제막용액에 톨루엔의 첨가 여부 또는 첨가된 톨루엔의 양에 따라 뚜렷하게 나타나는 투과도와 달리, 배제율의 경우 톨루엔의 첨가 또는 첨가된 양에 관계없이 거의 차이가 없는 것으로 나타났다. 모든 분리막들은 분자량이 10000인 폴리에틸렌글리콜에는 90% 정도의 거의 동일한 배제율을 나타냈으며, 분자량이 3400인 경우에는 약 45% 정도를 보였다. 또한, 분자량이 400인 경우에는 톨루엔인 60 wt% 첨가된 제막용액으로부터 제조된 막과 톨루엔 없이 제조된 막이 비슷한 배제율을 보였다. 즉, 표면층에서 기공의 특성은 모든 막에서 거의 동일하다고 가정할 수 있다.

이러한 결과를 종합하였을 때, 제막용액에 톨루엔을 첨가시키고 이소프로필알코올의 비용매에 침지를 통해 상전환 분리막 제조 공정은 다음과 같이 간략하게 요약될 수 있다. 톨루엔의 첨가에 의해 열역학적으로 상분리 현상의 촉진을 초래할 수 있으나, 톨루엔 첨가에 의한 제막용액의 물성 변화는 제막된 고분자 용액의 표면에

서의 겔화층 형성의 시간을 지연시킨다. 제조된 분리막의 밀집 표면층의 두께는 제막용액에서의 톨루엔 함량 증가와 함께 증가하며, 막 전체의 두께는 이와 반대로 감소한다. 표면층의 두께 증가에도 불구하고 톨루엔이 포함된 제막용액으로부터 생성된 분리막은 톨루엔 없이 제조된 분리막과 거의 유사한 배제율과 함께 투과도의 향상을 보이는데 이는 기공 자체의 크기 변화보다는 기공 수의 증대에 기인한 것으로 분석된다.

#### 4. 결 론

상전환 공정을 이용한 폴리설폰 고분자막의 제조에서 제막용액에 비용매 첨가제로서 톨루엔을 첨가시키고 이의 영향을 분석하였다. 비용매로서 톨루엔은 열역학적으로 제막용액의 상분리 현상을 촉진할 수 있는 역할을 할 수 있는 것으로 분석되었다. 제막용액에서의 톨루엔 함량 증가에 따라 상전환을 통해 제조된 분리막의 표면층 두께는 증가하였으며, 이에 비해 막 전체 두께는 반대로 감소하였다. 표면층 두께의 증가에도 불구하고 제조된 분리막을 통한 투과도는 증가하는 현상을 보였다. 제막용액 조성의 60 wt%가 톨루엔인 제막용액으로부터 제조된 분리막은 톨루엔 없이 고형화된 분리막에 비해 5배 이상의 투과도를 보였다. 투과도의 변화에도 불구하고 제조된 모든 막에서 배제율은 거의 동일한 것으로 나타났다.

#### 참 고 문 헌

1. E. Royte, A tall, cool drink of sewage?, *New York Times*, Aug. 8 (2008).
2. F. W. Altena and C. A. Smolders, *Macromolecules*, **15**, 1491 (1982).
3. R. M. Boom, I. M. Wienk, Th. Van den Boomgaard, and C. A. Smolders, *J. Membrane Sci.*, **73**, 277 (1992).
4. C. Cohen, G. B. Tanny, and S. Prager, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **17**, 477 (1979).

5. G. E. Gaidis and A. J. McHugh, *Polymer*, **30**, 2118 (1989).
6. P. Radovanovic, S. W. Thiel, and S. T. Hwang, *J. Membrane Sci.*, **65**, 213 (1992).
7. A. J. Reuvers, F. W. Altena, and C. A. Smolders, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **24**, 793 (1986).
8. J. G. Wijmans, J. Knat, H. H. V. Mulder, and C. A. Smolders, *Polymer*, **26**, 1539 (1985).
9. I. M. Wienk, R. M. Boom, M. A. M. Beerlage, A. M. W. Bulte, C. A. Smolders, and H. Strathmann, *J. Membrane Sci.*, **113**, 361 (1996).
10. I. Cabasso, E. Klein, and J. K. Smith, *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 2377 (1976).
11. S. S. Kim and D. R. Lloyd, *Polymer*, **33**, 1026 (1992).
12. M. J. Han, *Desalination*, **121**, 31 (1999).
13. M. J. Han and D. Bhattacharyya, *J. Membrane Sci.*, **98**, 191 (1995).
14. C. M. Tam, M. Dal-Cin, and M. D. Guiver, *J. Membrane Sci.*, **78**, 123 (1993).
15. M. J. Han and S. T. Nam, *J. Membrane Sci.*, **202**, 55 (2002).
16. B. Chakrabarty, A. K. Ghoshal, and M. K. Purkait, *J. Membrane Sci.*, **315**, 36 (2008).
17. *Polymer Handbook*, eds. J. Brandrup, H. Immergut, and E. A. Grulke, Wiley, New York, 4th ed. (1999).
18. *CRC Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters*, ed. A. F. M. Barton, CRC Press, Boca Raton, FL, 4th ed. (1991).
19. *Principles of Polymer Systems*, ed. F. Rodriguez, McGraw-Hill, New York, 2nd ed. (1982).
20. J. A. Riddick, W. B. Bunger, and T. K. Sakano, *Organic Solvents Physical Properties and Methods of Purification*, 4th ed., John Wiley & Sons, New York (1986).
21. S. T. Nam and M. J. Han, *Membrane J.*, **11**, 89 (2001).
22. R. C. Reid, J. M. Prausnitz, and T. K. Gherwood, *The Properties of Gases and Liquids*, 3rd ed., McGraw-Hill, New York (1977).