멤브레인(Membrane Journal)
Vol. 19, No. 2 June, 2009, 104-112

Carboxylic acid 함유한 음이온성 poly(bis[4-(3-aminophenoxy)phenyl]sulfone/trimellite amide) 한외여과막의 투과특성

전 종 영†

경북대학교 이공대학 섬유공학전공
(2009년 4월 13일 접수, 2009년 6월 1일 수정, 2009년 6월 15일 채택)

Permeation of Ultrafiltration Membranes of Anion Charged poly(bis[4-(3-aminophenoxy) phenyl]sulfone/trimellite amide) Containing Carboxylic Acid

Jong-young Jeon†

Major in Textile Engineering, Kyungpook National University, 386 Gajang-dong, Sangju city, Gyeongbuk 742-711, Korea
(Received April 13, 2009, Revised June 1, 2009, Accepted June 15, 2009)

요 약: 본 연구에서는 용매로 N-methyl-2-pyrrollidone을 사용하여, 상전환 방법으로 carboxylic acid를 함유한 음이온성 한외여과막을 제조하였다. 첨가제, 제막조건 및 운전조건에 따른 투과 특성을 알아보았다. Bovin serum albumin (BSA) 수용액의 pH에 따른 상대투과유속을 측정하여 fouling형성에 따른 투과 특성의 변화를 살펴보았다. 투과 특성은 막 제조환경과 투과 공정에 영향을 받았다. 이온교환용량과 측정 온도가 증가할수록, 그리고 BSA의 등전점으로부터 수용액의 pH값이 멀어질수록 상대투과유속이 증가하였다.

Abstract: Ultrafiltration membranes (UF) were manufactured by the conventional phase inversion method using an additives with N-methyl-2-pyrrolidinone as a solvent. Characteristics of performance could be controlled by the preparation conditions and the operating methods. The fouling resistance was observed by the relative ratio of permeate flux (J_t)/pure water flux (J_o). Compared with the anion charged membranes and its original polyamide membrane, fouling resistance to the protein was increasing in proportion to the ion exchange capacity. The relative flux for the bovin serum albumin (BSA) solution increased as pH value further away from isoelectric point of BSA. The hydrophilicity of a membrane, the pH condition, and the operating temperature played the important role in the membrane permeations.

Keywords: *ultrafiltration, membrane casting solution, fouling*

1. 서 론

최근 에너지 문제와 환경적인 문제가 세계적으로 공통적인 관심사가 되면서 기존의 공정을 대신 할 수 있는 새로운 기술에 대한 관심이 높아지고 있다[1-3]. 기존의 공정을 대체할 다양한 고효율의 저공해 공정 중에 분리막 기술은 압력을 구동력으로 사용하여 열에 의한 상변화가 일어나지 않은 공정으로 환경 및 에너지 산업, 생물 산업, 반도체 산업 등 다양한 분야에서 저에너지 소비형의 녹색공정으로 이에 관한 다양한 기술이 개발되고 있다. 특히, 열변성에 민감한 생물, 전기전자, 의약품 및 식품분야에서 널리 이용되고 있다[4-6].

분리막 기술은 1960년도 U. C. Berkely의 Loeb와 Sourirajan에 의해 cellulose acetate의 비대칭 막이 개발된 이후 급속도로 발전되고 있으며, 전 산업분야로 응용이 빠르게 확대되고 있다[7]. 분리막 공정은 고분자 등의 막의 재료를 개발하는 재료 개발분야, 개발된 재료를 이용하여 사용 용도에 적합한 막을 제조하는 제막기술분야, 그리고 개발된 막의 공정을 최적화 시키는 공정분야 등의 유기적인 조합이 필요하다[8-10].

†주저자(e-mail : jjy@knu.ac.kr, past e-mail : jjy@sangju.ac.kr)

다양한 분야에 응용되고 있는 분리막은 막 제조에 사용되는 재료의 특성과 제막조건에 영향을 받는 막 구조에 의해 분리 특성이 결정된다. 막 소재로 많이 사용되고 있는 cellulose acetate, polysulfone, polyamide 및 polyimide계 등의 고분자 재료는 우수한 이화학적 특성 및 열적 특성을 가지고 있으나, 소수성 고분자 재료로서 이들 재료로 제막된 분리막은 운전중 표면에 형성되는 비가역적인 용질 흡착과 다공성 공극 차단 현상인 fouling으로 인하여 막의 투과 특성이 저하되는 단점이 있다. Fouling의 형성을 최소화 하기 위하여 다양한 기술이 개발되고 있으나, 처리과정에서 발생하는 막의 손상으로 인하여 막의 수명이 단축되고 성능이 저하된다[4,11-14].

본 연구에서는 fouling을 감소시키기 위하여 carboxylic acid를 함유한 poly(bis[4-(3-aminophenoxy)phenyl] sulfone/trimellite amide) (CPA)의 사슬에 친수성기인 $-SO_3H$를 치환시킨 anion charged polyamide (SCPA, prepared according to previous paper 15)의 한외여과막을 제조하여 이들의 투과 특성에 관하여 관찰하였다.

2. 재료 및 실험

2.1. 재 료

막 재료는 Jeon[15]이 합성한 carboxylic acid를 함유한 poly(bis[4-(3-aminophenoxy)-phenyl]sulfone/trimellite amide) (CPA)와 anion charged CPA (SCPA)를 사용하였다. 이들의 특성은 Table 1에 나타내었다. CPA와 SCPA는 N-methyl-2-pyrrolidinone에 용해시켜 가압 filter를 이용하여 불순물을 제거한 후, 과량의 methanol에 침전, 여과, 세척 후 120°C 진공오븐에서 6시간 동안 건조 후 사용하였다. Bovine serum albumin (BSA, MW 66 KDa, Sigma Chemical Co., USA)은 건조 후 사용하였다. BSA의 등전점은 4.9이다. Poly(vinylpyrrolidone (PVP, MW 1×10^4, Aldrich Chemical Co., USA), polyethylene glycol (PEG, MW 2×10^4, Aldrich Chemical Co., USA)와 NaCl은 진공 건조 후 사용하였다. 기타 시약은 특급이상의 것을 정제과정 없이 사용하였다.

2.2. 막제조

용매, 고분자 및 첨가제로 조성된 20 wt%의 제막용액을 지지체인 polypropylene 부직포 위에 200 μm 두께의 Doctor's knife로 약 5 cm/min 속도로 유연시킨 후, 용매의 증발과정을 거쳐 응고욕에 넣어 겔화시켜 비대칭 분리막을 제조하였다.

Table 1. Properties of the Anion Charged Polyamides and its Original Polyamide[a)]

Polymer No.	IEC[b)] (meq/g)	Tg (°C)	Tensile Strength (kg/mm^2)	Elongation at break (%)
CPA	0	215	5.8	9.6
SCAP-1	0.12	213	5.8	9.6
SCAP-2	0.27	216	5.8	9.4
SCAP-3	0.48	220	5.5	9.5
SCAP-4	0.73	223	5.6	9.3

[a)]Data were obtained from reference 15
[b)]Ion exchange capacity

2.3. 투과성능 및 막오염 평가

유효 막 면적은 18.09 cm^2이며, 유량은 2.0 L/m로 일정하게 유지 시키면서 1 kg/cm^2 운전 압력하에서 운전 초기 막의 압밀화에 의한 유량저하가 사라질 때까지 증유수를 사용하여 안정화를 시킨 후 투과 특성을 측정하였다. 순수투과유속(PWF)은 식 (1)을 이용하여 계산하였으며, 용질배제율(SR)은 공급상의 농도(C_f)와 투과상의 농도(C_p)를 HPLC differential refractor (Water 410)를 이용하여 측정 후 계산하였다.

$$PWF(L/m^2) = \frac{\text{투과유속}(L)}{\text{막유효면적}(m^2)\ X\ \text{시간}(h)} \quad (1)$$

$$SR(\%) = \left(1 - \frac{\text{투과상농도}(C_p)}{\text{공급상농도}(C_f)}\right) \quad (2)$$

상대투과유속(RF)은 식 (3)을 이용하여 측정하였다[11].

$$RF = J_t/J_o \quad (3)$$

여기에서 J_o는 순수투과유속, J_t는 t시간에서의 투과유속을 나타낸다.

막의 단면구조는 액체질소 내에서 동결 절단 후, 주사전자현미경(SEM, JSM-5410LV)을 통하여 관찰하였다.

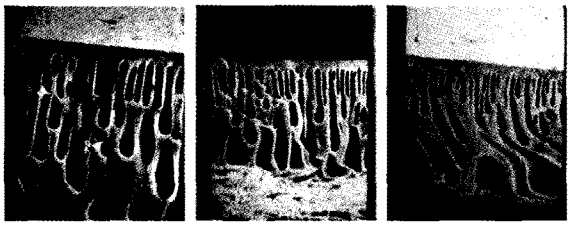
3. 결과 및 고찰

Table 2는 이온교환용량에 따른 PWF와 SR을 보여주

Table 2. Permeation properties of ultrafiltration membranes with different IEC[a)]

Polymer No.	IEC (meq/g)	PWF (L/m^2h)	SR[b)] (%)
CPA	0	127	85
SCPA-1	0.12	125	85
SCPA-2	0.27	110	87
SCPA-3	0.48	104	92
SCPA-4	0.73	96	93

[a)]Casting conditions were evaporation temp., 25°C; RH, 65%; solvent evaporation period, 30 s. The accuracy of PWF and SR was less than 3 L/m^2h and 2%, respectively.
[b)]Feed solution was 1,000 ppm PEG (MW2.0 × 10^4) solution.



(a) (b) (c)

Fig. 1. SEM images of the CPA and SCPA membranes: (a) CPA, (b) SCPA-2, and (c) SCPA-4.

고 있다. 그림에서와 같이 이온교환용량과 함께 PWF는 서서히 감소하였으나, SR은 소량 증가하였다. 이러한 결과는 겔화 과정에서 액체상의 분리막 내부의 용매와 응고욕인 비용매간의 교환속도 때문이라 사료된다. 용액상태의 nascent막이 고체상태 막으로의 상전이는 제막된 분리막 내부에서 용매와 비용매의 교환에 의해 일어난다. 응고욕인 비용매의 분리막 외부에서 내부로의 확산속도와 분리막 내부의 용매가 외부로 확산되는 속도에 의해 분리막의 구조가 결정된다[8,13,16]. 응고욕으로의 용매 확산속도가 비용매의 분리막 내부로의 확산속도보다 빠를 경우 상대적으로 치밀한 내부 구조가 형성된다. 이와 반대로 응고욕 내 비용매가 분리막 내부로 확산되는 속도가 nascent막 내부 용매가 분리막 외부로의 확산속도보다 빠를 경우 많은 공극이 형성되는 다공성의 내부구조를 형성하게 된다[8,17]. 분리막 재료에 치환된 $-SO_3H$의 밀도가 증가할수록 용매와 분리막 소재와의 분자간 인력이 증가하게 되어 막 외부로의 용매 확산속도가 느려지게 된다[14,18]. Fig. 1은 이온교환용량에 따른 분리막의 구조에 대한 SEM의 관찰 결과를 보여 주고 있다. 이온교환용량이 증가할수록 분리막 내부의 비대칭 공극의 크기가 감소되었음을 알 수 있다. 결과적으로 용매와 비용매의 교환속도가 느려지게 되어 상대적으로 치밀한 내부구조가 형성된다. PWF는 치밀한 상부 표면층과 하부 지지층의 영향을 모두 받으며, SR은 주로 상부 표면층의 영향을 받는 것으로 알려져 있다[13,18]. 일반적으로 치밀한 상부 표면층은 용매 증발과정에서 형성되며, 하부 지지층의 구조는 용매와 비용매간의 교환속도에 의해 결정되어 진다. 본 연구 결과 용매와 비용매의 교환속도는 막 재료, 용매 및 비용매의 분자간 2차 결합력에 의해 영향을 받으며, 이는 분리막의 구조 결정에 중요한 역할을 하고 있음을 알 수 있다.

Fig. 2와 3은 첨가제의 종류와 첨가량에 따른 PWF와 SR을 보여주고 있다. 분리막 제조에 있어서 첨가제는 막의 구조 결정에 주요한 요소로 알려져 있다[16,19,20]. 제막용액에 사용되는 첨가제는 일반적으로 비용매인 응고욕에 용해성을 가져야 하며, 상전이 및 세척과정에서 막내부에서 외부로의 쉽게 유출이 되어야 한다. 본 연구에서는 첨가제로 PVP와 3차 증류수를 사용하여 막의 투과 특성의 변화를 알아보았다. 증류수는 제막용액의 균일상에 영향을 주지 않은 범위 내에서 첨가하였다. 결과에서와 같이 PVP의 첨가량과 함께 PWF는 증가하였으나, SR은 서서히 감소하는 경향을 보여주고 있다. 증류수를 첨가한 경우 첨가량에 따른 SR의 변화는 거의 없음을 알 수 있었다. 이러한 결과는 첨가제에 의하여 분리막 내부의 다공성과 상전이 과정에서 용매와 비용매와의 교환 속도 그리고 제막용액 내에서 막소재의 용해도가 변화기 때문이라 사료된다. 친수성의 첨가제는 용액상태의 nascent막이 응고욕에 침지되어 상전이가 일어나는 동안 및 상변화 후 고체상태의 분리막을 비용매인 물로 세척하는 과정에서 용해되어 막 외부로 유출된다. 따라서 상부 활성 표면층과 하부 지지층의 다공성이 증가하게 된다. PWF는 치밀한 상부 활성 표면층과 내부 지지층의 영향을 모두 받기 때문에 첨가제의 첨가량과 함께 다공성의 증가로 인하여 증가하게 된다[19,20]. SR은 주로 치밀한 상부 활성 표면층의 영향을 받으므로 PVP의 첨가량에 비례하게 감소하였으나, 증류수의 첨가량에 따라서는 거의 변화가 없었다. 비용매인 증류수를 제막용액에 첨가시키면 첨가량과 함께 막소재의 용해도가 감소되어 응고욕 내에서 상전이 속도가 빨라지므로 내부지지층의 다공성이 증가되는 것으로 사료된다. 결과에서와 같이 증류수를 첨가제

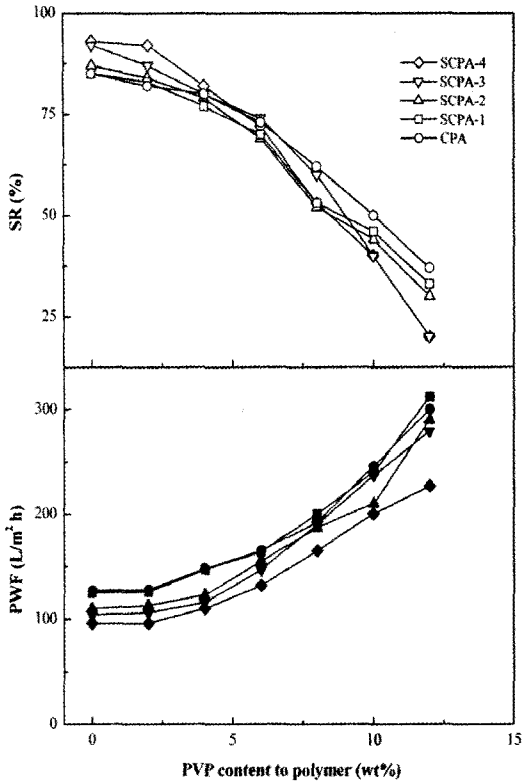


Fig. 2. The effect of PVP content in dope solution on the permeation characteristics: [a]Casting conditions were evaporation temp., 25°C; RH, 65%; solvent evaporation period, 30s. The accuracy of PWF and SR was less than 3 L/m²h and 2%, respectively, [b]Feed solution was 1,000 ppm PEG (MW2.0 × 10^4) solution.

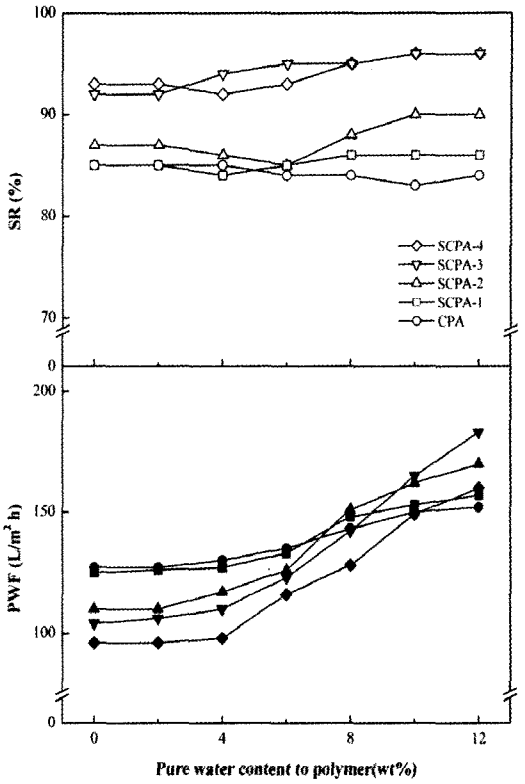


Fig. 3. The effect of Pure water content in a dope solution on the permeation characteristics: [a]Casting conditions and feed solution were the same in the preceding case. The accuracy of PWF and SR was less than 3 L/m²h and 2%, respectively.

로 사용한 경우 SR를 결정하는 상부 활성층의 구조에는 큰 영향을 주지 않았으나, 제막용액 내에서 막소재의 용해도와 gel화 과정에서 상전이 속도를 변화시켜 막의 내부구조 형성에 영향을 주고 있음을 알 수 있었다.

용액상 nascent막의 용매 증발과정은 막 분리성능에 영향을 주는 것으로 알려져 있다. 본 연구에서는 용매 증발시간을 0~300 s로 하여 용매 증발과정이 막 투과 특성에 미치는 영향을 알아보았다. Fig. 4는 용매 증발 시간에 따른 분리막의 투과 특성을 보여 주고 있다. 그림에서와 같이 PWF는 용매 증발시간이 증가할수록 감소하였으나, SR은 서서히 증가하였다. 그러나 일정시간 이상의 용매증발시간에서는 안정된 막의 투과 성능을 나타내지 않았다. 이러한 결과는 분리막의 상부 활성층의 치밀도와 하부 지지층의 구조와 관계가 있는 것으로 사료된다. 상부층의 치밀도는 제막용액이나 nascent막의 고분자 농도에 의해 영향을 받는다. 응고욕에 nascent막을 침지시키기 전에 용매가 증발하게 되면 용매 증발 시간과 함께 상부층의 고분자의 농도가 증가하게 되어 치밀한 구조가 형성된다. 용매의 증발시간이 짧을수록 상부 표면층과 내부의 고분자 농도차에 의한 비균일성의 비대칭 막이 형성되며, 용매 증발시간이 길수록 치밀한 균일성의 막이 형성된다[3,7,8]. 용매의 증발과정에서 분리막의 선택적 투과 특성을 결정하는 상부 활성 표면층이 먼저 형성된 후, nascent막의 내부에 있는 용매가 농도구배에 의하여 막 표면으로 확산 이동하면서 하부 지지층의 구조가 결정되어 진다. 막 표면에서 용매가 증발되면 상부층의 고분자 농도가 증가하게 되어 고밀도 gel층의 형성과 함께 선택적 투과 특성을 나타내는 상부층의 두께가 증가된다. 그러므로 증발시간과 함께 SR이 증가하게 된다. 용매 증발시간과 함께 nascent막 내부와 상부층 용매의 농도차가 증가된다. 따라서 용액상의 nascent막 내부의 용매가 상부 표면층으로 확산 이동되는 속도가 빨라지게 되며, 이는 용매 증발 초기에 형성된 상부층의 고분자 농도를 저하시켜 SR값이 소량 감소되는 것으로 사료된다. Nascent막 표면에서 용매의 증발 시간이 늘어나면 균일성의 분리막

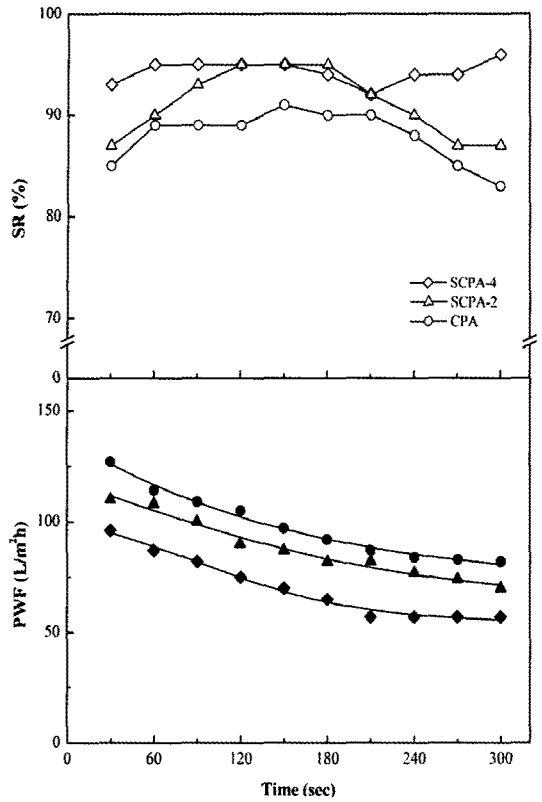


Fig. 4. The relationship between the membrane performances and a solvent evaporation period: [a]Casting conditions and feed solution were the same in the preceding case. The accuracy of PWF and SR was less than 3 L/m^{2}h and 2%, respectively.

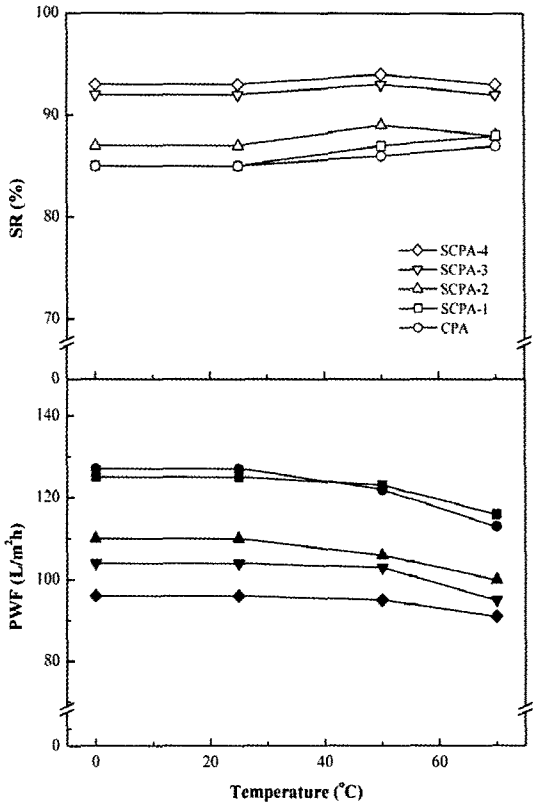


Fig. 5. The relationship between the membrane performances and the solvent evaporation temperature: [a]Casting conditions and feed solution were the same in the preceding case. The accuracy of PWF and SR was less than 3 L/m^{2}h and 2%, respectively.

이 형성되어 PWF는 감소한다. SR을 결정하는 상부 표면층의 치밀도는 용매 증발 초기에는 시간과 함께 증가하나 일정시간 경과 후에는 내부에서 표면으로 확산되는 용매에 의하여 일부 감소하게 된다.

용매 증발온도가 분리막의 투과 특성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 0~70°C의 온도 영역에서 용매를 증발시켰다. 제막 과정에서 용매의 조성과 증발온도는 분리막의 구조에 영향을 주고 있다[20,21]. 용액상의 nascent막 표면에서 용매가 증발되면 고분자 농도가 증가되어 불안정한 gel상태의 상부 표면층이 먼저 형성된 후, 막 내부의 용매가 표면층으로 농도 구배에 의해 확산 이동하면서 내부 지지층의 구조가 형성된다. 막 표면에서 용매의 증발 속도와 함께 nascent막 상부층의 고분자 농도는 증가되고, 용매의 농도는 상대적으로 감소되어 막 내부의 용매가 표면층으로 확산 이동되는 속도는 증가하게 된다. 용액상 막 내부 용매의 표면으로의 빠른 이동은 내부의 고분자 농도를 빠르게 증가시킨다. 따라서 분리막 내부의 고분자 용해도와 유동성이 급격하게 감소되어 막 내부 고분자의 재배치가 어렵게 된다. 내부 용매가 표면으로 확산되는 속도가 증가하게 되면 내부 고분자 농도의 급증으로 고농도의 내부 구조가 형성되나, 막 내부 고분자의 재배치가 어려워서 치밀도는 상대적으로 떨어지게 된다. 용매 증발온도에 따른 투과 특성을 Fig. 5에 나타내었다. 50°C까지는 용매 증발온도에 따른 투과 특성은 거의 일정한 값을 나타내었으나, 50°C 이상의 증발온도에서는 증발온도와 함께 PWF는 소량 감소하였고, SR는 거의 일정한 값을 나타내었다. 이러한 결과는 고비점 용매인 NMP (bp : 202°C, 4 mmHg at 60°C)는 50°C 이하의 온도에서는 아주 낮은 값의 증기압을 가지고 있어서 용매 증발온도의 영향이 상대적으로 적은 것으로 사료된다. 그러나 Fig. 6에서와 같이 저비점의 dichloromethane (DCM, bp : 40°C)을 조용매로 사용한 경우 용매 증발온도가 막의 투과 특성에 미치는 영향이 더 커짐을 알 수 있었다. 그림에서와 같은 결과는 상온 이하의 증발 온도에서는 용매 증발온도와 함께 조용매의 증발량이 서서히 증가하나,

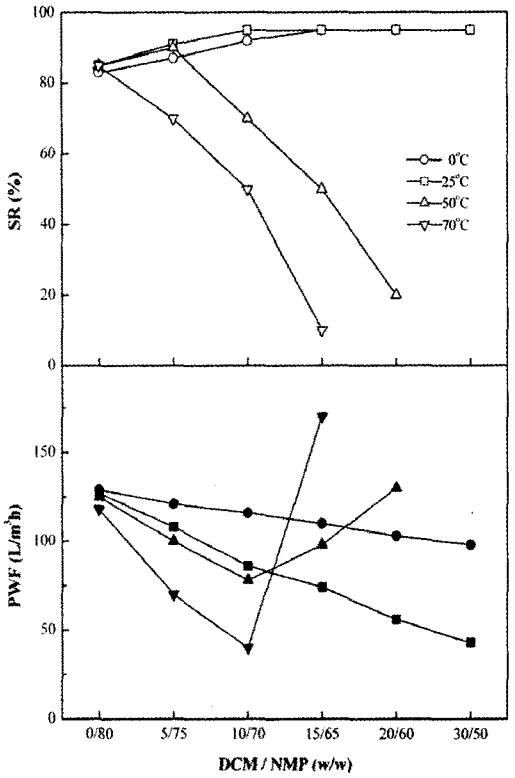


Fig. 6. The relationship between the membrane performances and the solvent composition of casting solution at different solvent evaporation temperature: [a)]Casting conditions and feed solution were the same in the preceding case. The accuracy of PWF and SR was less than 3 L/m^{2}h and 2%, respectively.

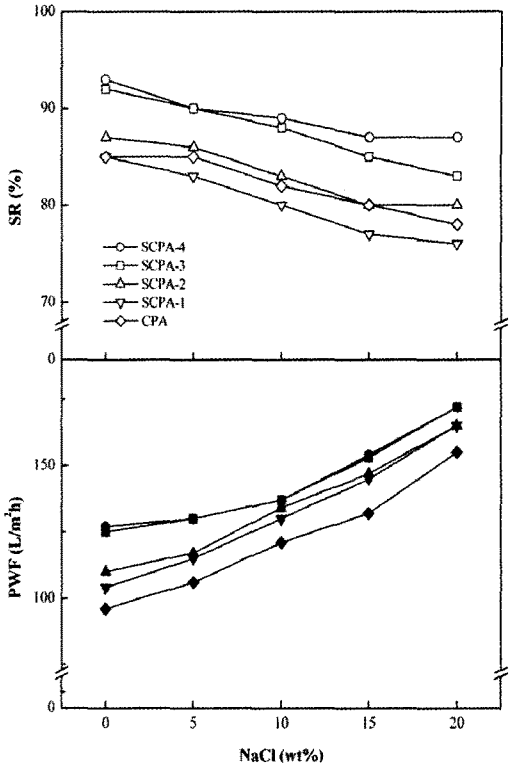


Fig. 7. The relationship between the membrane performances and NaCl content in the gelation medium: [a)]Casting conditions and feed solution were the same in the preceding case. The accuracy of PWF and SR was less than 3 L/m^{2}h and 2%, respectively.

증발온도가 높아지면서 급격한 증발로 인하여 정상적인 막 표면층의 형성이 어렵기 때문이라 사료된다.

Fig. 7과 8은 응고욕 조성에 따른 막의 투과 특성을 보여주고 있다. 응고욕 내에서 상전이 속도는 막 내부 구조의 형성에 주요한 역할을 하고 있다. Gel화 속도는 nascent 막의 용매와 응고욕과의 친화력 그리고 응고욕에 대한 고분자의 용해도에 의해 결정이 된다. 본 연구에서는 용매와 응고욕의 친화력을 증가시키고, 응고욕과 nascent 막 내부의 용매와의 농도 구배에 의한 교환속도를 감소시키기 위하여 NMP를 응고욕에 첨가하였다. 또한, -SO_3H groups이 도입된 고분자 재료와 비용매간의 2차 결합력을 증가시켜서 액체상 막 내부로 비용매의 확산 속도를 증가시키기 위하여 응고욕에 NaCl을 첨가하였다. NaCl의 첨가량과 함께 SR은 감소하였으나, PWF는 증가하였다. 그러나 NMP를 조용매로 응고욕을 조성한 경우 반대의 결과를 나타내었다. 이러한 결과는 앞서 언급한 바와 같이 상전이 과정에서 액체상 nascent막의 내부 용매와 응고액인 비용매의 교환 속도의 변화 때문으로 생각된다. 응고욕에 용매인 NMP를 첨가하면 비용매에 대한 고분자의 용해도 증가되어 상전이 속도가 느려지게 된다. 그러나 NaCl이 첨가된 응고욕은 막 재료와의 분자간 인력이 증가되어 막 내부로의 확산속도가 증가하게 된다. 일반적으로 내부 고분자의 겔화 속도가 느릴수록 대칭의 치밀한 구조가 형성되며, 고화 속도가 빠를수록 비대칭의 다공성 지지층이 형성된다[8,13].

Table 3은 운전 온도에 따른 투과 특성을 보여주고 있다. 결과에서와 같이 운전 온도와 함께 SR은 증가하였으나, PWF는 일정한 값을 나타내었다. 이러한 결과는 PWF는 고분자의 상부 표면 활성층과 하부 다공성 지지층의 영향을 모두 받고 있으나, 분리막 재료의 우수한 열적 특성으로 인하여 운전 온도에 따른 분리막의 열적 안정성 때문으로 사료된다. 반면, 운전 온도가 증가하게 되면 공급상의 용액 내 고분자인 PEG의 활성이 증가하게 되어 SR은 증가 하게 된다[8,22].

Fig 9는 구상 단백질인 BSA 수용액의 등전점 부근에

Table 3. The effect of the operating temperature on the membrane performances[a)]

Membrane	PWF (L/m^2h)				SR (%)			
No.	0°C	25°C	50°C	70°C	0°C	25°C	50°C	70°C
CPA	126	126	126	126	85	85	87	89
SCPA-1	125	125	125	125	85	85	88	90
SCPA-2	110	110	110	110	87	87	90	>94
SCPA-3	104	104	104	104	92	92	94	>95
SCPA-4	96	96	96	96	93	93	94	>95

[a)]Casting conditions and feed solution were the same in the preceding case. The accuracy of PWF and SR was less than 3 L/m^2h and 2%, respectively.

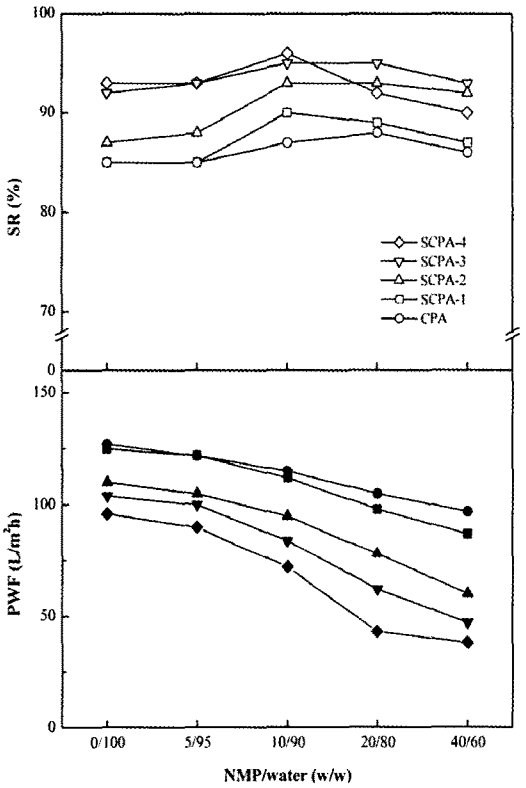


Fig. 8. The relationship between the membrane performances and NMP content in the gelation medium: [a)]Casting conditions and feed solution were the same in the preceding case. The accuracy of PWF and SR was less than 3 L/m^2h and 2%, respectively.

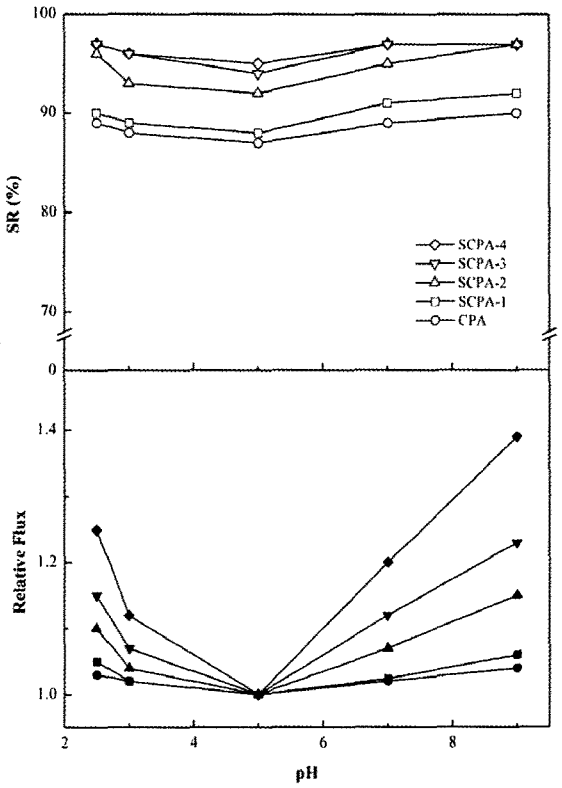


Fig. 9. The membrane performances at different pH conditions: [a)]Casting conditions were the same in the preceding case. The accuracy of flux and SR was less than 3 L/m^2h and 2%, respectively. [b)]Feed solution was 1,000 ppm BSA (MW 66 kDa) solution.

서의 투과 특성을 기준으로 상대적인 투과 특성을 보여주고 있다. 단백질 수용액은 등전점 아래의 pH 조건에서는 양이온성을, 등전점에서는 중성을, 그리고 등전점 위의 조건에서는 음이온성을 띠게 된다. 결과에서와 같이 BSA의 등전점(IEP ≒ 4.9) 부근에서 pH값이 멀어질수록 투과성능이 우수하였다. 또한 등전점 이상의 pH 조건에서의 투과 성능이 등전점 이하의 pH상태에서 보다 상대적으로 좋았다. 이러한 결과는 pH 변화에 따른 친수화 치환반응으로 도입된 분리막 표면의 고정전하와 BSA의 정전기력 변화 때문이다[13,23]. 단백질은 pH값이 등전점에서 멀어질수록 하전력이 증가하게 되며, 이로 인하여 단백질 상호간 정전기적 반발력이 발생하게 된다. 등전점 이하의 pH 조건에서는 SCPA 분리막 표면의 -COOH와 $-SO_3H$의 proton 해리도는 감소하게 되어 중성을 띠게 되며, BSA는 양이온성을 띠게 된다. 등전점 이상의 pH 조건에서는 SCPA 분리막

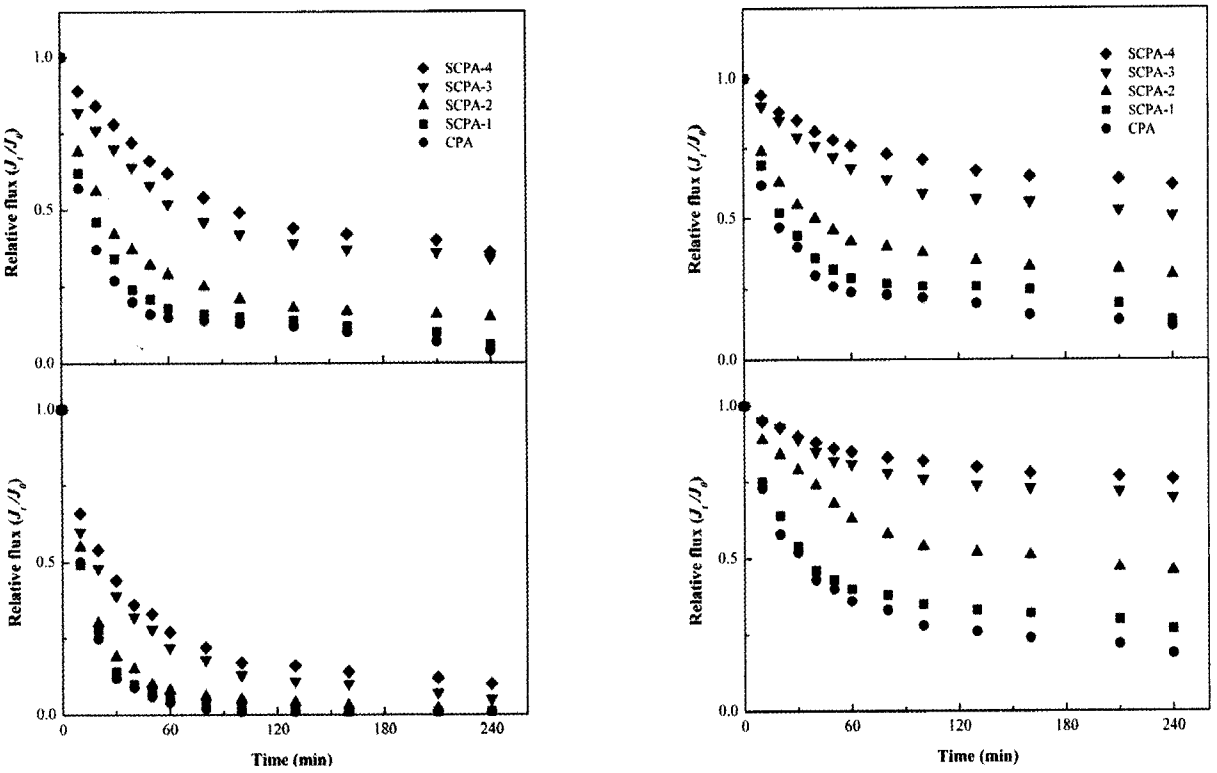


Fig. 10. the relative flus versus operating period in the (a) pH 3 (top), pH 5 (bottom), and (b) pH 7 (top), pH 9 (bottom): [a]Casting conditions were the same in the preceding case. The accuracy of flux and SR was less than 3 L/m^2h and 2%, respectively. [b]Feed solution was 1,000 ppm BSA (MW 66 kDa) solution.

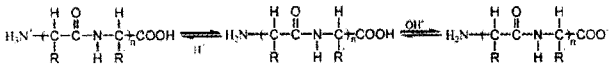


Fig. 11. The nature of protein according to the pH of the solution.

표면의 -COOH와 $-SO_3H$ groups의 proton이 해리되어 음이온성을 띠게 되며, 구상 단백질인 BSA도 음이온성을 띤다. 따라서 분리막과 BSA 분자간 정전기적인 반발력이 일어나게 된다. 등전점의 pH 조건하에서는 분리막와 BSA 모두 중성을 띠게 되어 SR은 분자 크기에 의존적이다. pH가 등전점에서 멀어질수록 BSA의 하전력의 증가로 BSA 분자간 정전기적인 반발력이 생성되어 용질의 활성화가 일어나 투과 성능이 좋아지게 된다. 특히, pH가 등전점보다 높은 상태에서는 BSA와 분리막이 모두 음이온성을 띠게 되므로 BSA 분자간 정전기력에 의한 반발력과 BSA 분자와 분리막 사이의 전기적 반발력에 의한 용질의 활성화 증가로 투과 특성이 상대적으로 우수하게 된다.

운전중에 일어나는 fouling 거동을 측정하기 위하여 PWF와 투과유속의 상대비율을 이용하였다. Fig. 10은 이온 교환용량과 pH에 따른 투과유속의 변화를 나타내었다. 일정 압력하에서 투과유속은 막 표면에 형성되는 fouling에 의하여 시간과 함께 서서히 감소하게 된다. 따라서 막의 fouling 경향을 비교하는 자료로 사용되고 있다. 분리막의 IEC의 증가와 함께 BSA 용액의 투과유속의 감소비율이 줄어들었다. 또한, pH가 BSA의 등전점에서 멀어질수록 상대투과 유속이 증가하였다. 이러한 결과는 앞서 언급된 BSA 분자와 막사이의 정전기력에 의한 것으로 사료된다. 친수성의 막이 소수성의 막에 비하여 fouling의 형성이 감소되며, pH 조건이 fouling 형성에 중요한 역할을 하고 있음을 알 수 있었다[24].

4. 결 론

상전환 방법에 의해 carboxylic acid를 함유한 polyamide (CAP)와 anion charged polyamide (SCPA)의 한외 여과막을 제조 하였다. 한외 여과막의 투과 특성은 제막 조건과 사용 재료의 성질 및 운전 조건에 크게 영향을 받았다. 제막 조건과 고분자의 물성은 막 구조의 결정에 중요한 역할을 하였으며, 운전 조건은 공급상의

용질과 용매의 활성에 영향을 주었다. Fouling의 형성은 SCAP의 IEC가 증가할수록 감소됨을 상대투과 유속을 통하여 알 수 있었다. BSA 수용액의 pH가 등전점으로부터 멀어질수록 투과 특성과 fouling 형성 저항성이 우수하였다.

감 사

본 논문은 경북대학교 2009년 학술연구지원금에 의해 연구되었음.

참 고 문 헌

1. G. Capa, S. S. Aygun, and M. R. Gecit, "Treatment of silk production wastewaters by membrane processes for sericin recovery", *J. Membr. Sci.*, **325**, 920 (2008).
2. H. Susanto and M. Ulbricht, "Characteristics, performance and stability of polyethersulfone ultrafiltration membranes prepared by phase separation method using different macromolecular additives", *J. Membr. Sci.*, **327**, 125 (2009).
3. T. D. Brock, "Membrane Filtration", Springer-Verlag, New York (1983).
4. K. C. Ingham, T. F. Bushy, Y. Shahelstrom, and F. Castino, "Ultrafiltration Membrane and Application", Plenum Press, New York (1980).
5. H. K. Londsale, "The growth of membrane technology", *J. Membr. Sci.*, **10**, 81 (1982).
6. 김인철, 김정학, 탁태문, "Milk concentration by commercial tubular membranes", *멤브레인*, **9**, 17 (1999).
7. S. Sourirajan, "Recerse Osmsis", Academic Press, New York (1970).
8. P. R. Babu and V. G. Gaikar, "Preparation, structure, and transport properties of ultrafiltration membranes of poly(vinyl chloride) and poly(vinyl pyrrolidone) blends", *J. Appl. Polym. Sci.*, **77**, 2606 (2000).
9. J.-Y. Jeon and T.-M. Tak, "Preparation of newly asymmetric polyimide membranes by phase inversion", *J. Appl. polym. Sci.*, **61**, 2345 (1996).
10. R. W. Baker, "Membrane Technology and Applications", 2nd Ed., John Wiley & Sons, Chichester (2004).
11. Z.-W. Dai, L.-S. Wan, and Z.-K. Xu, "Surface glycosylation of polyacrylonitrile ultrafiltration membrane to improve its anti-fouling performance", *J. Membr. Sci.*, **325**, 479 (2008).
12. 최정환, 이정빈, 김인철, "Development of NBR system commercialization technology using a membrane with a good fouling resistance", *멤브레인*, **18**, 35 (2008).
13. M. Mulder, "Basic Principles of Membrane Technology", Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1991).
14. 김완주, 최남석, 최중구, 김인철, 김종호, 탁태문, "Characterization of phase inversion membrane of sulfonated polyetherimide", *멤브레인*, **9**, 1 (1999).
15. 전종영, 이기조, "Sulfonation of polyamide containing carboxylic acid", *한국잠사학회지*, **48**, 1 (2006).
16. 현진호, 전종영, 탁태문, "The preparation of quaternary ammonium polysulfone and its permeation behavior II", *멤브레인*, **6**, 10 (1996).
17. J. C. Schippers and J. Verdouw, "The modified fouling index, a method of determining the fouling characteristics of water", *Desalination*, **32**, 137 (1980).
18. K. Robert, "Synthetic membranes", 2nd Ed., John Wiely & Sons, New York (1993).
19. S. Munrai, A. Bottino, A. G. Capannelli, O, Moretti, and P. P. Bon, "Preparation and characterization of polysulfone-polyvinylpyrrolidone based mebranes", *Desalination*, **70**, 265 (1988).
20. L. Y. Lafreniere, F. D. Talbot, T. Matsuura, and S. Sourirajan, "Effect of polyvinylpyrrolidone additive on the performance of polyethersulfone ultrafiltration membranes", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 2385 (1987).
21. 전종영, 김종호, "Synthesis and characterization of copoly(amide-imide) derivatives and ultrafiltration membrane performances II", *멤브레인*, **3**, 1, 24 (2001).
22. M. P. Stevens, "Polymer Chemistry", 2nd Ed., Oxford University Press, New York (1984).
23. T. W. Solomons, "Fundamentals of organic chemistry", 3rd Ed., John wiely & Sons, New York (1984).
24. J. L. Nisson, "Fouling of an ultrafiltration membrane by a dissolved whey protein concentrate and some whey proteins", *J. Membr. Sci.*, **36**, 147 (1988).