

일반강연 I-5

상변환/졸-겔법에 의한 Polyethersulfone-ZrO₂ 복합막의 제조 및 한외여과 특성

이윤재, 엄경호
충북대학교 공과대학 화학공학부

Preparation of Polyethersulfone-ZrO₂ Hybrid Membrane by Phase Inversion/Sol-Gel Method and Ultrafiltration Properties

Yun Jae Lee, Kyung Ho Youm
School of Chemical Engineering, Chungbuk National University,
Cheongju 361-763, Korea

1. 서론

고분자 막으로 효소, 항생물질, 미생물 등과 같은 단백질 물질을 정밀여과 또는 한외여과하여 분리·정제시킬 때 이들 물질이 막 표면에 침적됨으로써 야기되는 막오염 현상을 감소시켜야만 분리의 효율성과 생산성을 높일 수 있다[1]. 이를 위해 고분자 막 표면의 특성을 친수성으로 개질시키고자 하는 연구가 진행되어왔다[2].

대부분의 고분자 막은 casting 용액과 비용매 사이의 계면에서 용매와 비용매 간의 확산속도 차에 의해 비대칭형 막을 형성시키는 방법인 상변환 또는 상전이(phase inversion)법에 의해 제조되고 있다[3]. 졸-겔법은 금속 알콕사이드를 출발물질로 하여 비교적 저온에서 균일하고 매우 순도가 높은 입자상 생성물을 제조하는 방법이다[4].

본 연구에서는 polyethersulfone(PES) 용액에 zirconium(IV) propoxide [Zr(PrO)₄]를 첨가시킨 casting 용액을 대상으로 상변환에 의한 막제조와 졸-겔 반응을 동시에 수행하는 새로운 방법으로 ZrO₂가 함유된 PES 복합막을 제조하고, 막오염을 최소화하기 위해 phosphate를 흡착시켜 친수화한 후 BSA 용액의 한외여과 특성을 검토하였다.

2. 실험

PES, *N*-methyl-2-pyrrolidone(NMP) 및 순수를 각각 막 소재 물질, 용매 및 비용매로 사용하였고, Zr(PrO)₄를 졸-겔 반응의 출발물질로 사용하

였다. 14 wt% PES/NMP 용액에 10 v/v% Zr(PrO)₄/PES의 비로 Zr(PrO)₄를 첨가시킨 casting 용액을 대상으로 졸-겔 반응의 촉매인 HNO₃의 최적 첨가량을 결정하기 위해 응고조(순수)에 첨가되는 HNO₃의 양을 0~60 v/v% HNO₃/Zr(PrO)₄로 달리하여 막을 제조하였다. 또한 최적의 Zr(PrO)₄ 첨가량을 결정하기 위해 casting 용액에 첨가되는 Zr(PrO)₄의 양을 0~30 v/v% Zr(PrO)₄/PES 비로 달리하여 위에서 결정된 응고조의 최적 HNO₃ 농도 하에서 막을 제조하였다. 이렇게 하여 제조된 막들의 phosphate 흡착량을 결정하여 최적의 제막 조건을 결정하였다. Phosphate 흡착량은 Ascorbic acid법[5]을 사용하여 측정하였다. 최적 조건에서 제조된 복합막을 대상으로 먼저 2 atm 압력 하에서 순수 투과량(PWF)을 측정하였으며, 또한 0.01 M KH₂PO₄ 용액에 20시간 미리 phosphatation 시킨 후 농도 1 g/L의 BSA 용액을 사용하여 용질 배제도(SR)를 측정하였다. 이 때 도입액과 투과액 중의 BSA 농도는 Bradford법[6]을 사용하였다. Phosphatation시킨 막의 친수화 정도를 알아보기 위해 contact angle을 측정하였고, 제조된 막들의 단면 구조는 SEM으로 관찰하였다. ZrO₂의 생성 및 정량을 위해 XRD, ICP, ATR을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

졸-겔 반응은 금속 알콕사이드의 가수분해와 중축합 결과로 일어나는데 이때 촉매의 양과 종류, 용액 농도 등의 조건에 따라 생성되는 미립자의 크기가 달라진다. 막의 제막 결과 15 v/v% Zr(PrO)₄/PES 비로 Zr(PrO)₄를 함유시킨 casting 용액을 30 v/v% HNO₃/Zr(PrO)₄ 비로 HNO₃가 첨가된 비용매 중에서 제막된 막이 가장 큰 phosphate 흡착량을 나타내었다. 복합막의 PWF는 casting 용액에의 Zr(PrO)₄ 함유량이 증가할수록 증가하였다.

최적 조건에서 제조된 복합막을 대상으로 phosphatation시키지 않은 막과 0.01 M KH₂PO₄ 용액에서 20시간 phosphatation시킨 막을 대상으로한 BSA 용액의 한외여과 실험 결과 미리 phosphatation시킨 막의 배제도가 높았다. 이는 막 표면이 친수화되어 막오염이 감소하였기 때문으로 사료된다.

4. 참고문헌

- 1) Lee, J. M., "Biochemical Engineering", Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey(1992), pp. 270-271.
- 2) J. Randon, P. Blanc, and R. Paterson, Modification of Ceramic Membrane Surfaces using Phosphoric Acid and Alkyl Phosphonic

Acids and its Effects on Ultrafiltration of BSA Protein, *J. Membrane Sci.*, **98**, 119(1995)

- 3) Strathmann, H. and Koch, K., The Formation Mechanism of Phase Inversion Membranes, *Desalination*, **21**, 241(1977).
- 4) R. Roy, *J. Chem. Sci.*, **238**, 1664(1987)
- 5) Mary Ann H. Franson, "Standard Methods-For the Examination of Water and Wastewater", American Public Health Association, 15th Ed.(1977), pp. 420
- 6) Bradford, M. M., A Rapid and Sensitive Method for the Quantitation of Microgram Quantities of Protein Utilizing the Principle of Protein Dye Binding, *Analytical Biochem*, **72**, 248(1976)

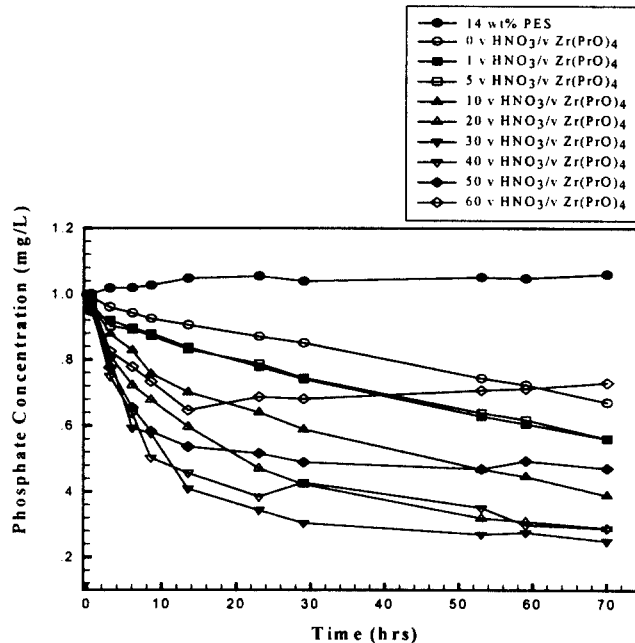


Fig. 1. Adsoption of phosphate on PES-ZrO₂ hybrid membranes with change of HNO₃ concentration in coagulation bath.

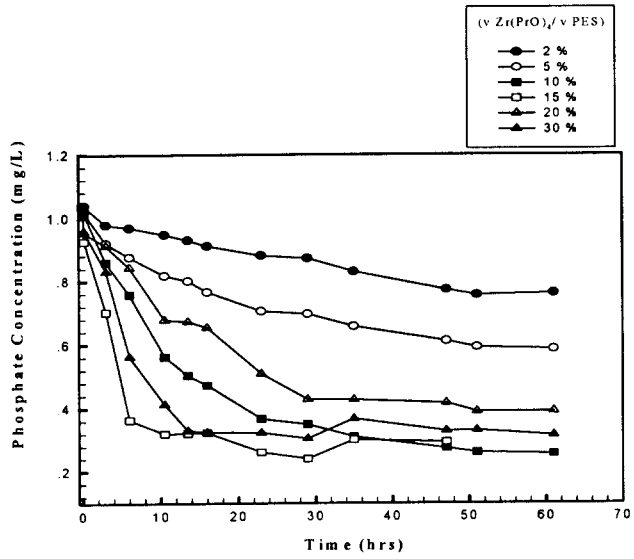


Fig. 2. Adsoption of phosphate on PES-ZrO₂ hybrid membranes with change of Zr(PrO)₄ concentration in casting solution.

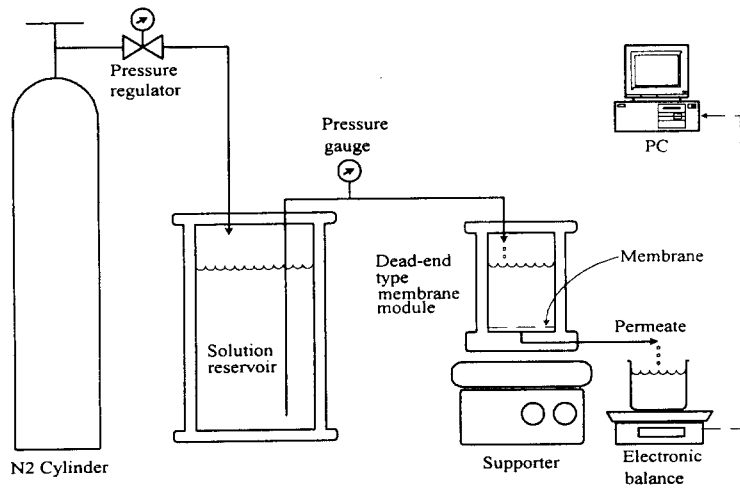


Fig. 3. System setup for ultrafiltration experiment.