

## 상변환/졸-겔법을 동시 이용한 단일 과정에 의한 PES-ZrO<sub>2</sub> 복합막의 제조

이미션, 오인택, 염경호  
충북대학교 공과대학 화학공학부

### One-step Preparation of PES-ZrO<sub>2</sub> Hybrid Membrane by Combining Phase-inversion/Sol-gel Technique

Mi Sheon Lee, In Taek Oh, Kyung Ho Youm  
School of Chemical Engineering, Chungbuk National University,  
Cheongju 361-763, Korea

#### 1. 서론

근래에 들어 고분자 막의 기계적 물성을 향상시키기 위한 방법으로 고분자/용매 계의 캐스팅 용액에 무기입자를 함유시킨 후 상변환법을 통해 유·무기 복합 막을 제조하고자 하는 연구가 이루어져 왔다. Wara 등[1]은 상변환법으로 알루미늄 입자가 함유된 cellulose acetate 막 제조시 무기입자의 함유량이 막구조 형성에 미치는 영향을 연구하였으며, Doyen 등[2]과 Genné 등[3]은 ZrO<sub>2</sub> 입자를 함유시킨 poly-sulfone 막의 제조법을 확립하고 Zirfon<sup>®</sup>이라는 명칭으로 상품화하였다. 이렇게 제조된 유·무기 복합 막은 고분자 막이 갖는 장점을 유지하면서 동시에 기계적 물성을 향상시킬 수 있다는 점에서 바람직하다. 그러나 캐스팅 용액에 비교적 큰(micro-scale) 무기입자의 첨가에 따른 고분자/용매와 무기입자간의 비상용성(non-compatibility)으로 인해 입자의 균일한 분산이 어려워 특히 기체분리 및 역삼투 막분리 공정의 운전에 치명적 결함이 되는 공극과 핀홀(pin hole)이 생성되는 문제점이 있다.

이러한 문제점을 해결하기 위한 시도로서 최근 Nunes 등[4,5], Joly 등[6]은 먼저 고분자/용매 계에 tetraethoxy silane(TEOS)과 염산을 첨가하여 졸-겔 반응을 일으켜 나노크기(nano-scale)의 실리카를 형성시킨 후, 다음으로 캐스팅하여 상변환시키는 2단계 과정을 통해 유·무기 복합 막을 제조하는 방법에 대해 연구하였다. 또한 Rodrigues-Filho 등[7]은 먼저 상변환법으로 비대칭형 cellulose acetate 막을 제조한 후, 이 막을 zirconium propoxide 용액[Zr(PrO)<sub>4</sub> propanol solution]에 dipping 시킨

후 다음으로 질산용액 중에서 졸-겔 반응을 일으키는 3단계 과정을 통해 유·무기 복합 막을 제조하였다.

본 연구에서는 현재 상용 고분자 한외여과 막의 재료로서 널리 사용되고 있는 polyethersulfone(PES)을 제막의 기본 물질로 택하였다. 그러나 PES는 상대적으로 소수성이 강해 생체 물질의 여과시 막오염이 잘 발생된다는 단점을 갖고 있다. 이에 본 연구에서는 상변환과 졸-겔 반응을 동시에 수행하는 새로운 제막법을 고안하고, 이 방법으로 나노크기의 zirconia가 함유된 PES-zirconia 복합 막을 제조하였다. 새로이 고안된 제막법의 특징은 PES/용매 계에  $Zr(PrO)_4$ 를 첨가시켜 얻어진 용액을 캐스팅 한 후, 졸-겔 반응의 촉매인 질산이 함유된 비용매 응고조 내에 침지시킴으로서 여러 단계를 거치지 않고 단지 한 단계 과정으로 상변환과 졸-겔 반응을 동시에 일으켜 유·무기 복합 막을 제조한다는 점이다. 이때 PES/용매 계에의  $Zr(PrO)_4$  첨가량과 응고조에의 질산 첨가량의 최적 값을 인산 흡착실험을 통해 선정하였으며, 제조된 PES-zirconia 복합 막의 특성을 SEM, 광투과도, 순수 투과량, TGA, ICP, XRD 및 접촉각 측정실험으로 규명하였다. 또한 인산처리 전(前)과 후(後)의 PES-zirconia 복합 막을 대상으로 BSA 용액의 한외여과 실험을 수행하여 막오염 형성의 억제 정도를 측정하였다.

## 2. 실험

PES, *N*-methyl-2-pyrrolidone(NMP) 및 순수를 각각 막 소재 물질, 용매 및 비용매로 사용하였고,  $Zr(PrO)_4$ 를 졸-겔 반응의 출발물질로 사용하였다. 14 wt% PES/NMP 용액에 10 v/v%  $Zr(PrO)_4$ /PES의 비로  $Zr(PrO)_4$ 를 첨가시킨 casting 용액을 대상으로 졸-겔 반응의 촉매인  $HNO_3$ 의 최적 첨가량을 결정하기 위해 응고조(순수)에 첨가되는  $HNO_3$ 의 양을 0~60 v/v%  $HNO_3/Zr(PrO)_4$ 로 달리하여 막을 제조하였다. 또한 최적의  $Zr(PrO)_4$ 첨가량을 결정하기 위해 casting 용액에 첨가되는  $Zr(PrO)_4$ 의 양을 0~30 v/v%  $Zr(PrO)_4$ /PES 비로 달리하여 위에서 결정된 응고조의 최적  $HNO_3$  농도 하에서 막을 제조하였다. 이렇게 하여 제조된 막들의 phosphate 흡착량을 결정하여 최적의 제막 조건을 결정하였다. Phosphate 흡착량은 Ascorbic acid 법[5]을 사용하여 측정하였다. 최적 조건에서 제조된 복합막을 대상으로 먼저 2 atm 압력 하에에서 순수 투과량(PWF)을 측정하였으며, 또한 0.01 M  $KH_2PO_4$  용액에 20 시간 미리 phosphatation 시킨 후 농도 1 g/L의 BSA 용액을 사용하여 용질 배제도(SR)를 측정하였다. Phosphatation시킨 막의 친수화 정도를 알아보기 위해 contact angle을 측정하였고, 제조된 막들의 단면 구조는 SEM으로 관찰하였다.  $ZrO_2$ 의 생성 및 정량을위해 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)<sub>4</sub>/PES 비로 Zr(PrO)<sub>4</sub>를 함유시킨 casting 용액을 30 v/v% HNO<sub>3</sub>/Zr(PrO)<sub>4</sub> 비로 HNO<sub>3</sub>가 첨가된 비용매 중에서 제막된 막이 가장 큰 phosphate 흡착량을 나타내었다(Fig. 1 참조). 또한 복합막의 PWF는 casting 용액에의 Zr(PrO)<sub>4</sub> 함유량이 증가할수록 증가하였다. 최적 조건에서 제조된 복합막을 대상으로 phosphatation시키지 않은 막과 0.01 M KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 용액에서 20시간 phosphatation시킨 막을 대상으로 한 BSA 용액의 한외여과 실험 결과 미리 phosphatation시킨 막의 배제도가 높았다. 이는 막 표면이 친수화 되어 막오염이 감소하였기 때문이다.

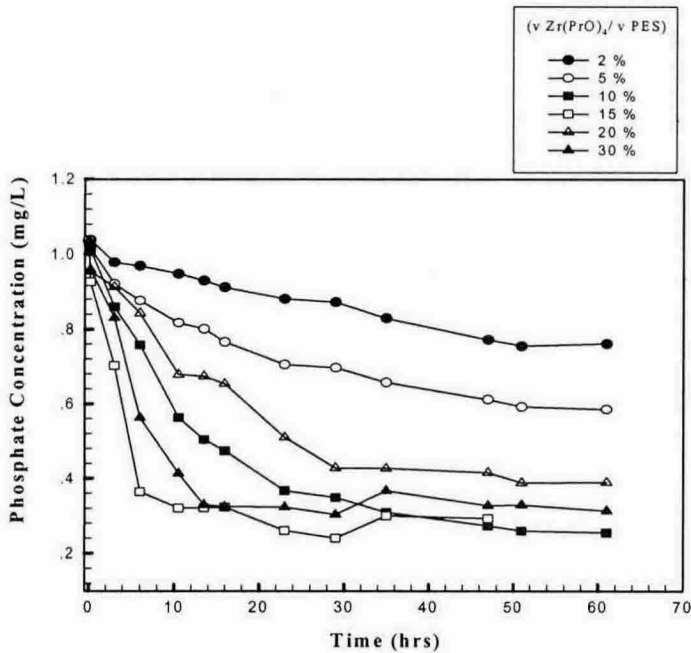


Fig. 1. Adsorption of phosphate on PES-ZrO<sub>2</sub> hybrid membranes with change of Zr(PrO)<sub>4</sub> concentration.

#### 4. 참고문헌

1. Wara, N. M., Francis, L. F., and Velamakanni, B. V., Addition of Alumina to Cellulose Acetate Membranes. *J. Memb. Sci.*, **104**, 43(1995).
2. Doyen, W., Adriansens, W., Moienberghs, B., and Leysen, R., A Comparison between Polysulfone, Zirconia and Organo-Mineral Membranes for Use in Ultrafiltration, *J. Memb. Sci.*, **113**, 247(1996).
3. Genne, I., Kuypers, S., and Leysen, R. Effect of the Addition of  $ZrO_2$  to Polysulfone based UF Membranes, *J. Memb. Sci.*, **113**, 343(1996).
4. Nunes, S. P., Schultz, J., and Peinemann, K. V., Silicone Membranes with Silica Nanoparticles, *J. Mat. Sci.*, **15**, 1139(1996).
5. Nunes, S. P., Peinemann, K. V., Ohlrogge, K., Alpers, A., Keller, M. A., and Pires, T. N., Membranes of Poly(ether imide) and Nanodispersed Silica, *J. Memb. Sci.*, **157**, 219(1999).
6. Joly, C., Goizet, S., Schrotter, J. C., Sanchez, J., and Escoubes, M., Sol-Gel Polyimide-Silica Composite Membrane : Gas Transport Properties, *J. Memb. Sci.*, **130**, 63(1997).
7. Ubirajara P., Rodrigues-Filho, Yoshitaka Gushikem, Maria do Carmo Goncalves, and Ricardo C. Cachichi, Composite Membranes of Cellulose Acetate and Zirconium Dioxide: Preparation and Study of Physicochemical Characteristics, *Chem. Mater.*, **8**, 1375(1996)