

상변환/졸-겔법에 의한 ZrO₂ 나노입자 함유 Polyethersulfone 한외여과 막의 제조

이운재·염경호[†]

충북대학교 공과대학 화학공학부

(2006년 11월 20일 접수, 2006년 12월 18일 채택)

Preparation of Polyethersulfone Ultrafiltration Membranes Containing ZrO₂ Nanoparticles by Combining Phase-inversion Method/Sol-gel Technique

Yun Jae Lee and Kyung Ho Youm[†]

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

(Received November 20, 2006, Accepted December 18, 2006)

요약: 상변환과 졸-겔 반응을 동시에 행하는 새로운 제막법으로 나노크기의 ZrO₂ 입자가 함유된 비대칭형 PES-ZrO₂ 복합 막을 제조하였다. PES-ZrO₂ 복합 막 제조의 최적 제막 조건을 복합 막에의 인 흡착실험을 수행하여 인 흡착량이 최대가 되는 조건으로서 결정하였는바, 최적 제막 조건은 캐스팅 용액에 1 mL의 PES 당 0.15 mL의 Zr(PrO)₄ 첨가 및 비용매 1 L에 1 mL Zr(PrO)₄ 당 30 mL의 HNO₃ 촉매를 첨가했을 때 이었다. 복합 막의 단면 구조, 막성능 및 ZrO₂ 입자 함유량 변화를 SEM, 순수투과량, TGA, ICP, XRD 및 접촉각 측정을 통해 결정하였는바, 캐스팅 용액에의 Zr(PrO)₄ 첨가량이 증가할수록 순수 투과량이 증가하며, ZrO₂ 입자 함유량은 1 mL의 PES 당 0.15 mL의 Zr(PrO)₄ 첨가했을 때 최대가 되었다. 복합 막의 표면 특성을 친수성으로 개선하기 위하여 인산처리를 하였으며, 인산처리 전후(前後)의 두 종류 PES-ZrO₂ 복합 막을 대상으로 한 BSA 용액의 dead-end 한외여과 실험을 수행하여 막오염 형성의 억제 정도를 평가한 결과 인산처리 시킨 복합 막의 경우 투과량과 BSA 배제도 모두 약 40% 정도 증가하였는데 이는 복합 막을 인산처리 시킴으로서 막특성이 친수화 되었기 때문이다.

Abstract: The asymmetric hybrid membranes of polyethersulfone (PES) and ZrO₂ nanoparticles were prepared via new one-step procedure combining simultaneously the phase-inversion method and the sol-gel technique. The optimum contents of Zr(PrO)₄ and HNO₃ catalyst were determined by the adsorption experiments of phosphate anion onto the resulting hybrid membranes. The maximum adsorption of phosphate anion is obtained at the conditions of 0.15 mL Zr(PrO)₄ addition per 1 mL PES and 30 mL HNO₃ addition per 1 mL Zr(PrO)₄. Variation of morphology, performance and incorporated ZrO₂ amount of the resulting hybrid membranes were discussed and determined using SEM, pure water flux, TGA, ICP, XRD and contact angle measurements. Increasing Zr(PrO)₄ addition into casting solution, pure water flux is increased and ZrO₂ amount in the hybrid membrane is maximized at the conditions 0.15 mL Zr(PrO)₄ addition per 1 mL PES. The prephosphatation of PES-ZrO₂ hybrid membrane was studied to modify the surface characteristics of membrane. Ultrafiltration of bovine serum albumin (BSA) solution was performed in a dead-end cell using both a bare (non-phosphated) and a phosphated hybrid membrane. It is revealed that both the permeate flux and BSA rejection were increased as about 40% by prephosphatation of hybrid membrane. These results may be explained on the basis of the increase of membrane hydrophilicity, which was determined from contact angle measurements.

Keywords: hybrid membrane, membrane preparation, phase-inversion method, sol-gel technique, polyethersulfone, ZrO₂ nanoparticle

[†]주저자(e-mail : khyoum@cbnu.ac.kr)

1. 서 론

막은 크게 생체 막과 합성 막으로 대별할 수 있으며, 합성 막은 다시 고분자 막과 무기 막으로 구분된다. 고분자 막은 무기 막에 비해 상대적으로 내열성, 내용매성 등의 기계적 물성은 떨어지나, 제막 과정이 단순하고 다양한 형태로의 제막이 가능하다는 장점이 있다. 고분자 막은 제조법에 따라 소결 막, 연신 막, track etching 막, 상변환 막으로 구분되며, 능동층과 지지층으로 구성된 단면 구조를 갖는 비대칭형 고분자 막은 일반적으로 침지침강 상변환법에 의해 제조된다.

침지침강 상변환법은 고분자/용매로 이루어진 캐스팅 용액을 평판 또는 증공사 형태로 캐스팅한 후, 비용매가 담겨져 있는 응고조에 침지시켜 막을 제조한다. 이때 응고조 내에서 용매와 비용매 간의 확산교환(liquid-liquid demixing)에 의해 고분자의 겔화 및 고화가 단계적으로 이루어지는 상분리 과정을 통해 비대칭형 막이 형성된다. 침지침강 상변환법에 의한 비대칭형 고분자 막을 제조할 때 형성된 막구조에 가장 큰 영향을 미치는 인자는 용매/비용매 간의 확산교환 속도로서 이는 고분자의 종류, 용매/비용매 계의 종류, 캐스팅 용액의 조성, 응고조 내 비용매의 조성 등에 따라 달라진다. 일반적으로 용매/비용매 간의 확산교환 속도가 빠르면 손가락형(finger-like) 구조의 막이 형성되며, 확산교환 속도가 느리면 스폰지형(sponge-like) 구조의 막이 형성되는 것으로 알려져 있다[1-3].

근래 고분자 막의 기계적 물성을 향상시키기 위한 방법으로 고분자/용매 계의 캐스팅 용액에 무기입자를 함유시킨 후 상변환법을 통해 유·무기 복합 막을 제조하는 연구가 이루어져 왔다. Wara 등[4]은 상변환법으로 알루미늄 입자가 함유된 cellulose acetate 막 제조 시 무기입자의 함유량이 막구조 형성에 미치는 영향을 연구하였으며, Doyen 등[5]과 Genné 등[6]은 ZrO_2 입자를 함유시킨 polysulfone 막의 제조법을 확립하고 Zirfon[®]이라는 명칭으로 상품화하였다.

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 첨가 시 고분자 용액과 무기입자 간의 비상용성(non-compatibility)으로 인해 입자의 균일한 분산이 어려워 막에 공극과 핀홀(pin hole)이 생성

되는 문제점이 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위한 시도로써 최근 Nunes 등[7,8], Joly 등[9]은 캐스팅 용액에 tetraethoxy silane (TEOS)과 염산을 첨가하여 졸-겔 반응을 통해 캐스팅 용액 내에 나노크기(nano-scale)의 실리카를 형성시킨 후, 다음으로 이를 캐스팅하여 상변환 시키는 2단계 과정을 통해 유·무기 복합 막을 제조하였다. 또한 Rodrigues-Filho 등[10]은 먼저 상변환법으로 비대칭형 cellulose acetate 막을 제조한 후, 이 막을 zirconium propoxide 용액[Zr(PrO)₄ propanol solution]에 dipping 시킨 후 다음으로 질산용액 중에서 졸-겔 반응을 일으키는 3단계 과정을 통해 유·무기 복합 막을 제조하였다.

한편 Randon 등[11]은 ZrO_2 무기 막에 의한 단백질 용액의 한외여과시 막을 미리 인산처리(prephosphatation)시키면 막 특성이 친수화 되어 막오염 형성을 상당히 줄일 수 있다고 발표하였다. 그 후 Putman 등[12]은 ZrO_2 입자에의 bovine serum albumin (BSA) 흡착실험을 통해 ZrO_2 입자를 미리 인산처리 시키면 친수성의 증가로 단백질 흡착을 감소시킬 수 있으며, 따라서 이 방법을 ZrO_2 무기 막을 사용하는 막분리 공정에 적용시킬 경우 막오염 형성의 억제에 효과가 있을 것이라고 제안하였다.

본 연구에서는 현재 상용 고분자 한외여과 막의 재료로서 널리 사용되고 있는 내열성과 내용매성이 우수한 polyethersulfone (PES)을 제막의 기본 물질로 택하였다. 그러나 PES는 상대적으로 소수성이 강해 막오염이 잘 발생된다는 단점을 갖고 있다. 이에 본 연구에서는 위에서 설명한 여러 연구자들의 연구결과를 기초로 상변환과 졸-겔 반응을 동시에 수행하는 새로운 제막법을 고안하고, 이 방법을 사용하여 나노크기의 ZrO_2 가 함유된 PES- ZrO_2 복합 막을 제조하였다. 고안된 제막법의 특징은 PES/용매 계에 Zr(PrO)₄를 첨가시켜 얻어진 용액을 캐스팅한 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 인산의 흡착실험을 통해 결정하였으며, 제조된 PES- ZrO_2 복합 막의 특성을 SEM, 순수 투과량, TGA, ICP, XRD 및 접촉각 측정실험으로 규명하였다. 또한 인산처리 전(前)과 후(後)의 PES- ZrO_2

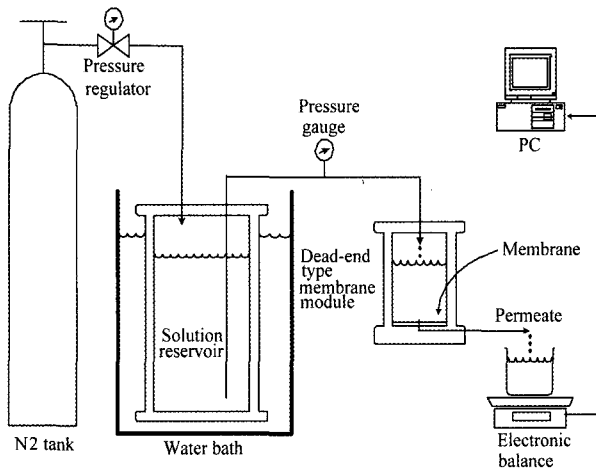


Fig. 1. System setup for dead-end type ultrafiltration.

복합 막을 대상으로 BSA 용액의 한외여과 실험을 수행하여 막오염 형성의 억제 정도를 규명하였다.

2. 실험

2.1. 실험재료

복합 막 제작의 기본 고분자 소재로는 독일 BASF사의 PES를 사용하였으며, 용매로는 미국 Aldrich 사의 *N*-methyl-2-pyrrolidone (NMP)을 사용하였다. 상변환/졸-겔법에 의한 복합 막 제작 시 졸-겔 반응의 출발물질로 사용된 금속 알콕사이드는 Fluka 사의 zirconium propoxide [70% Zr(PrO)₄ propanol solution]를 사용하였으며, 졸-겔 반응의 촉매로는 일본 Showa Chemical 사의 질산(HNO₃)을 사용하였다. 상변환 제작의 비용매로는 Milli-RO⁺/Milli-Q⁺ 장치(미국, Millipore Co.)에서 생산된 순수를 사용하였다. 제조된 PES-ZrO₂ 복합 막을 대상으로 한 한외여과 실험의 분리대상 물질로는 미국 Sigma사의 BSA (fraction V, 96~99% albumin, Mw = 69,000)를 사용하였다. BSA 용액의 pH는 막오염을 가장 크게 유발시키는 4.8로 조절하였다.

2.2. 한외여과 실험장치

PES-ZrO₂ 복합 막의 순수 투과량(pure water flux, PWF) 측정과 BSA 용액을 대상으로 한 한외여과 실험에 사용된 회분형(dead-end type) 한외여과 장치의 구성도를 Fig. 1에 나타내었다. 실험장치의 전체 구성은 용액 저장조, 막모듈, PC와 전자저울에 의한 투과량 측정부로 구성되어 있고, 시스템 전체의 압력은 압축질소를

Table 1. Preparation Conditions of PES-ZrO₂ Hybrid Membranes

	mL HNO ₃ /mL Zr(PrO) ₄ *	mL Zr(PrO) ₄ /mL PES**
Part I	0	
	1	
	5	
	10	
	20	0.1
	30	
	50	
Part II	60	
		0
		0.02
		0.05
	30	0.10
		0.15
		0.20
	0.30	

* Based on 1 L H₂O

**Based on 14 wt% PES/NMP

용액 저장조 상단에 가하여 조절하였다. 사용된 막모듈은 내용적 250 mL, 유효 막면적 14.5 cm²이 되도록 설계하여 아크릴로 제작하였다.

2.3. 실험방법

2.3.1. PES-ZrO₂ 복합 막의 제조 및 최적 제막 조건 결정

먼저 예비실험으로서 PES/NMP 용액만을 사용하여 상변환법으로 비대칭형 PES 막을 제조하여 PWF가 100 l/h (L/m² · hr) 및 50 l/h가 되는 두 가지 한외여과 막 제조 조건을 설정하였다. 이 예비실험을 통해 14 wt% PES/NMP 계(PWF = 100 l/h)와 19 wt% PES/NMP 계(PWF = 50 l/h)를 복합 막 제조의 기준조건으로 설정하였다. 예비실험을 통해 선정한 14 및 19 wt% PES/NMP계에 Zr(PrO)₄를 첨가시켜 제조된 캐스팅 용액을 유리판 위에 캐스팅한 후 질산이 함유된 응고조 내에 침지시켜 상변환과 졸-겔 반응을 동시에 일으키는 방법으로 PES-ZrO₂ 복합 막을 제조하였다.

응고조 내에서의 상변환/졸-겔 반응 시 막에의 ZrO₂ 미립자 형성은 비용매 중에 첨가된 졸-겔 반응 촉매(질산)의 양에 영향을 받는다. 따라서 먼저 비용매에 첨가시킬 최적의 질산 농도를 결정하는 실험을 수행하였다. 최적의 질산 농도 결정은 Table 1의 Part I에 나타난 것과 같이 캐스팅 용액인 PES/NMP/Zr(PrO)₄ 계의 조성을 0.1 mL Zr(PrO)₄/mL PES로 일정하게 유지한 상

태에서 1 L의 비용매 중에 첨가시킬 질산의 양을 1 mL의 $Zr(PrO)_4$ 당 0~60 mL HNO_3 범위로 변화시켜 PES- ZrO_2 복합 막을 제조한 후, 복합 막에의 인 흡착 실험을 실시하여 인 흡착이 가장 많이 이루어지는 조건을 최적의 질산 농도로 결정하였다. 인 흡착 실험은 먼저 복합 막을 일정한 크기(14.5 cm^2)로 자른 후 농도 1 mg/L의 KH_2PO_4 용액 300 mL에 담근 후 30°C에서 80시간 동안 인을 흡착시켰다. 복합 막에의 인 흡착량은 일정 시간간격으로 KH_2PO_4 용액 중의 인 농도를 측정하여 계산하였다. 인 농도는 ascorbic acid 법[13]으로 발색시켜 UV/Vis 분광광도계(미국, Kontron Instrument Co., Model UVIKON 860)로 880 nm에서 흡광도를 측정하여 정량하였다.

또한 비용매에 첨가시킨 질산의 양이 복합 막의 투과 특성에 미치는 영향을 알아보기 위해 PWF를 측정하였다. PWF 측정은 제조된 복합 막을 Fig. 1에 나타난 막 모듈에 장착하고, 순수를 사용하여 3 atm의 압력으로 약 2시간 정도 막을 압밀화 시켜 투과량이 정상상태에 도달한 후 실험 압력인 2 atm에서 PWF를 측정하였다. PWF는 일정 시간간격(통상 1분)으로 전자저울을 사용하여 막 투과액량을 측정하고, 이를 25°C에서의 순수의 밀도로 나누어 투과액 부피로 환산한 후 식 (1)을 사용하여 계산하였다.

$$PWF = Q/(A \times \Delta t) \quad (1)$$

여기서, PWF : Pure water flux ($L/m^2 \cdot hr$)
 Q : Volume of permeate (L)
 A : Effective membrane area (m^2)
 Δt : Time interval (hr)

다음으로 PES/NMP계에 첨가시킬 $Zr(PrO)_4$ 의 최적 양을 결정하였다. 위에서 결정한 최적의 질산 농도 30 mL HNO_3 /mL $Zr(PrO)_4$ 를 유지한 상태에서 Table 1의 Part II에 나타난 것과 같이 PES/NMP계에 첨가된 $Zr(PrO)_4$ 의 양을 0~0.3 mL $Zr(PrO)_4$ /mL PES 범위로 변화시켜 PES- ZrO_2 복합 막을 제조한 후, 인 흡착 실험을 수행하여 인 흡착이 가장 많이 이루어지는 조건을 최적의 $Zr(PrO)_4$ 농도로 결정하였다.

2.3.2. 복합 막의 단면구조 관찰

최적의 촉매(질산) 농도 조건에서 PES/NMP계에의

Table 2. Characteristics of Testing Liquids at 20°C[16,17]

Surface properties	Polarity [mJ/m^2]	London dispersion [mJ/m^2]	Surface free energy [mJ/m^2]
Deionizedwater	51	21.8	72.8
Glycerol	26.2	37.2	63.4

$Zr(PrO)_4$ 첨가량 변화에 따라 제조된 막의 단면구조 변화를 SEM (일본, Hitachi Co., S-2500C)을 사용하여 측정하였다. SEM 측정 시 복합 막 시료는 액체 질소 내에서 순간적으로 냉각시켜 부러뜨려 금속 시편 위에 고정된 후 금으로 진공 증착시켰다.

2.3.3. ZrO_2 함유량 분석

$Zr(PrO)_4$ 의 첨가량을 달리하여 제조된 복합 막 내에 형성된 ZrO_2 를 TGA, ICP 및 XRD를 사용하여 분석하였다. ZrO_2 의 정량은 TGA (미국, SDT 2960)를 사용하여 질소 분위기에서 1,000°C까지 10°C/min로 가열하여 측정하였으며, 또한 복합 막 일정량을 2 mL의 황산에 녹인 후, 여기에 증류수를 가하여 90°C로 가열시켜 산을 증발시키고, 이를 다시 pH 7이 될 때까지 증류수로 반복 세척, 가열한 후 용액에 존재하는 Zr의 양을 ICP (프랑스, Jobin-Yvon Co., JY 138 Plus)를 사용하여 측정하였다. 또한 PES 막과 최적 제막 조건에서 제조된 PES- ZrO_2 복합 막을 800°C에서 3시간 동안 열처리한 후, XRD (미국, Scintag Co., XDS 2000)를 사용하여 0~40°의 2θ 범위에서 ZrO_2 의 형성을 확인하였다. 분석조건은 target을 $CuK\alpha$, 전압 및 전류는 50 kV, 16 mA, 스캔 속도는 10°C/min로 하였다.

2.3.4. 표면특성 측정

최적 조건에서 제조된 PES- ZrO_2 복합 막의 인산처리에 따른 막 표면의 친수화 정도를 측정하기 위해 Rame-Hart Goniometer을 사용하여 sessile drop법[14]으로 접촉각을 측정하였다. 먼저 복합 막을 0.02 M KH_2PO_4 용액 300 mL에 담가 인산처리 시키고 진공 건조하였다. 인산처리 된 복합 막과 처리하지 않은 복합 막을 지지체 위에 올려놓고 5 µL의 testing liquid를 떨어뜨려 액적 형성 후 5초 내에 측정된 값을 임계 표면특성 값으로 정하였다. 각 막에 대해 표면특성 측정을 10회 이상 반복하였다. 사용된 시험용액은 증류수와 글리세롤로서 그 특성을 Table 2에 나타내었다.

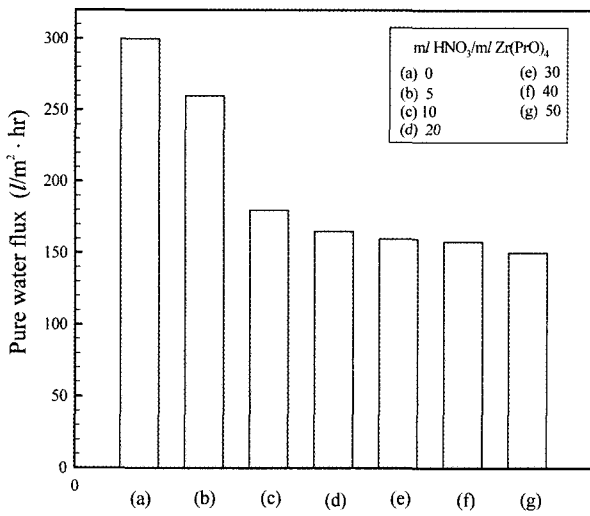


Fig. 2. Effect of HNO₃ content into non-solvent on pure water flux of PES-ZrO₂ hybrid membrane.

2.3.5. 한외여과 실험

PWF가 50 L/m²·hr가 되는 19 wt% PES/NMP계를 기준으로 하여 최적 제막 조건하에서 PES-ZrO₂ 복합막을 제조하고, 이 막을 0.02 M KH₂PO₄ 용액 300 mL에 4시간 동안 담가 인산처리 시킨 후 BSA 용액의 한외여과 실험을 수행하였다. 한외여과 실험은 인산처리된 복합막과 인산처리하지 않은 복합막 두 종류를 대상으로 실시하였다. 먼저 복합막을 Fig. 1에 나타낸 막모듈에 장착시키고 3 atm에서 2시간 동안 순수로 압밀화한 후, 1 g/L BSA 용액의 pH를 4.8로 조절하여 막모듈에 도입시키고, 실험 압력인 2 atm에서 한외여과를 수행하였다. 투과량은 일정 시간간격(통상 3분)으로 전자저울로 투과액량을 측정하여 식 (1)로부터 계산하였고, 이를 실험 초기 1분 동안의 투과액량으로 나누어 normalized flux를 구하였다.

용질 배제도는 도입액과 투과액 중의 BSA 농도로부터 구하였다. 이때 BSA 농도는 Bradford 법[15]으로 발색시켜 UV/Vis 분광광도계로 589 nm에서 흡광도를 측정하여 정량하였고, 식 (2)로 용질 배제도를 계산하였다.

$$SR = \left[1 - \left(\frac{C_p}{C_o} \right) \right] \times 100 \quad (2)$$

여기서, SR : Solute rejection (%)

C_o : BSA concentration in feed (g/L)

C_p : BSA concentration in permeate (g/L)

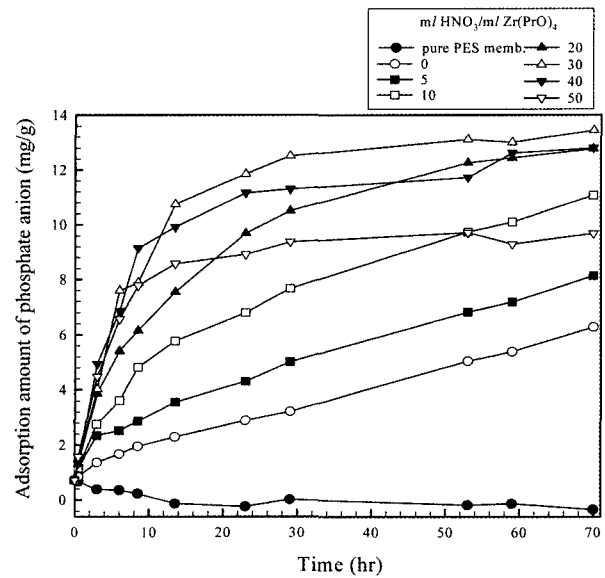


Fig. 3. Effect of HNO₃ content into non-solvent on phosphate anion adsorption of PES-ZrO₂ hybrid membrane.

3. 결과 및 고찰

3.1. PES-ZrO₂ 복합막의 최적 제막 조건

상변환과 졸-겔 반응을 동시에 행하는 새로운 제막법으로 PES-ZrO₂ 복합막을 제조할 때의 최적 제막 조건을 복합막의 PWF와 인 흡착량 측정 결과로부터 선정하였다.

PES/NMP/Zr(PrO)₄ 계의 조성을 0.1 mL Zr(PrO)₄/mL PES로 일정하게 유지한 상태에서 비용매 중의 촉매인 질산의 첨가량을 달리하여 제조한 복합막들의 PWF를 측정하여 Fig. 2에 나타내었다. 이 결과 PWF는 졸-겔 반응의 촉매인 질산의 비용매에의 첨가량이 증가할수록 감소하였는바, 이는 촉매 농도가 증가할수록 용매인 NMP와 비용매인 물과의 친화도가 감소하므로써 캐스팅 용액이 열역학적으로 안정한 상태가 되어 상변환에 의해 보다 치밀한 막이 형성되기 때문이다. 복합막에의 인 흡착량 결과를 Fig. 3에 나타내었는바, 촉매 첨가량이 30 mL HNO₃/mL Zr(PrO)₄로 증가할 때 까지 인 흡착량이 증가하나, 그 이상의 촉매 첨가량에 대해서는 오히려 인 흡착량이 감소하였다. PES-ZrO₂ 복합막의 최대 인 흡착량은 약 13 mg/g membrane이었으며, 인 흡착량이 클수록 막의 친수화에 보다 유리하다는 점을 고려하여 본 실험에서 PES-ZrO₂ 복합막 제막의 최적 촉매 첨가량으로 30 mL HNO₃/mL Zr(PrO)₄를 선정

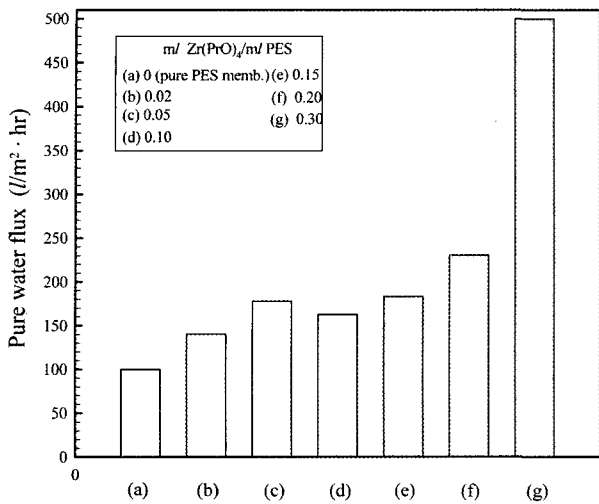


Fig. 4. Effect of Zr(PrO)₄ content into casting solution on pure water flux of PES-ZrO₂ hybrid membrane.

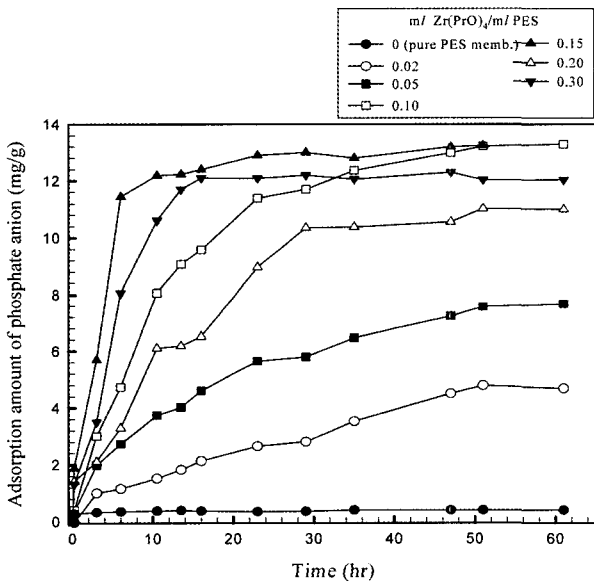


Fig. 5. Effect of Zr(PrO)₄ content into casting solution on phosphate anion adsorption of PES-ZrO₂ hybrid membrane.

하였다.

비용매에의 촉매 첨가량을 일정하게 유지한 상태에서 PES/NMP 계에 졸-겔 반응의 출발 물질인 Zr(PrO)₄의 첨가량을 달리하여 제조한 복합 막들의 PWF를 측정하여 Fig. 4에 나타내었다. 이 결과 PWF는 Zr(PrO)₄의 첨가량이 증가함에 따라 증가하며, 특히 첨가량이 0.3 mL Zr(PrO)₄/mL PES인 경우에는 PWF가 약 500 l/mh까지 커져 정밀여과 막이 형성되었다. Zr(PrO)₄의 첨가량을 달리하여 제조한 복합 막에의 인 흡착량 결과

를 Fig. 5에 나타내었다. 이 결과 복합 막에의 인 흡착량은 Zr(PrO)₄의 첨가량이 0.15 mL Zr(PrO)₄/mL PES 일 때 최대가 되어, 이 값을 PES-ZrO₂ 복합 막 제조의 최적 Zr(PrO)₄ 첨가량으로 선정하였다.

최적 조건으로 선정된 위의 첨가량 조건들에서 인 흡착량이 최대가 되는 이유는 뒤에서 설명할 TGA 및 ICP 측정결과에 나타낸바와 같이 이들 조건에서 복합 막에 함유된 ZrO₂ 양이 최대가 되기 때문이다.

3.2. 복합 막의 단면구조

비용매 중에 촉매인 질산의 첨가량을 최적 조건으로 일정하게 유지한 상태에서 캐스팅 용액에의 Zr(PrO)₄ 첨가량을 달리하여 제조된 PES-ZrO₂ 복합 막들의 단면 SEM 사진을 Fig. 6에 나타내었다. 이 결과 전체적으로는 손가락형의 비대칭형 구조가 유지되었지만 Zr(PrO)₄의 첨가량이 증가함에 따라 macrovoids 형성이 보다 치밀해지고, 능동층으로부터 macrovoids 시작점까지의 거리가 점차 짧아졌다. 특히 Zr(PrO)₄ 첨가량이 0.3 mL Zr(PrO)₄/mL PES인 경우에는 능동층 형성이 거의 없는 대칭형 구조에 근접한 막이 형성되었으며, 이 때문에 Fig. 4에 나타낸 바와 같이 이 조건에서 제조된 막의 PWF가 매우 높았다.

3.3. 복합 막의 ZrO₂ 함유량

졸-겔 반응에 의해 복합 막 내에 형성된 ZrO₂의 양을 TGA와 ICP를 사용하여 측정하였다. TGA 측정 결과 Fig. 7에 나타낸 바와 같이 PES-ZrO₂ 복합 막은 약 500°C 부근에서 열분해가 일어나 열 안정성이 우수함을 알 수 있으며, 열분해가 완전히 이루어진 후의 잔유량은 0.15 mL Zr(PrO)₄/mL PES의 조건에서 제조된 복합 막의 경우가 가장 많았다. 열분해 잔유량의 대부분은 졸-겔 반응에 의해 형성된 ZrO₂이며, 따라서 0.15 mL Zr(PrO)₄/mL PES의 조건에서 제조된 복합 막에 가장 많은 ZrO₂가 함유되어 있음을 알 수 있으며, 이는 Fig. 5에 나타낸 인 흡착량 결과와도 일치한다. 또한 ICP 측정을 통해 정량한 Zr 함유량을 Fig. 8에 나타내었는바, 역시 0.15 mL Zr(PrO)₄/mL PES의 조건에서 제조된 복합 막에 가장 많은 Zr이 함유되어 있음을 알 수 있다.

순수한 PES 막, ZrO₂ 입자(미국 Alfa 사의 직경 약 1 μm 입자) 및 최적 제막 조건에서 제조된 PES-ZrO₂ 복합 막에 대한 XRD 패턴을 Fig. 9에 나타내었다. PES 막과 PES-ZrO₂ 복합 막의 결과는 각 막을 800°C에서 3

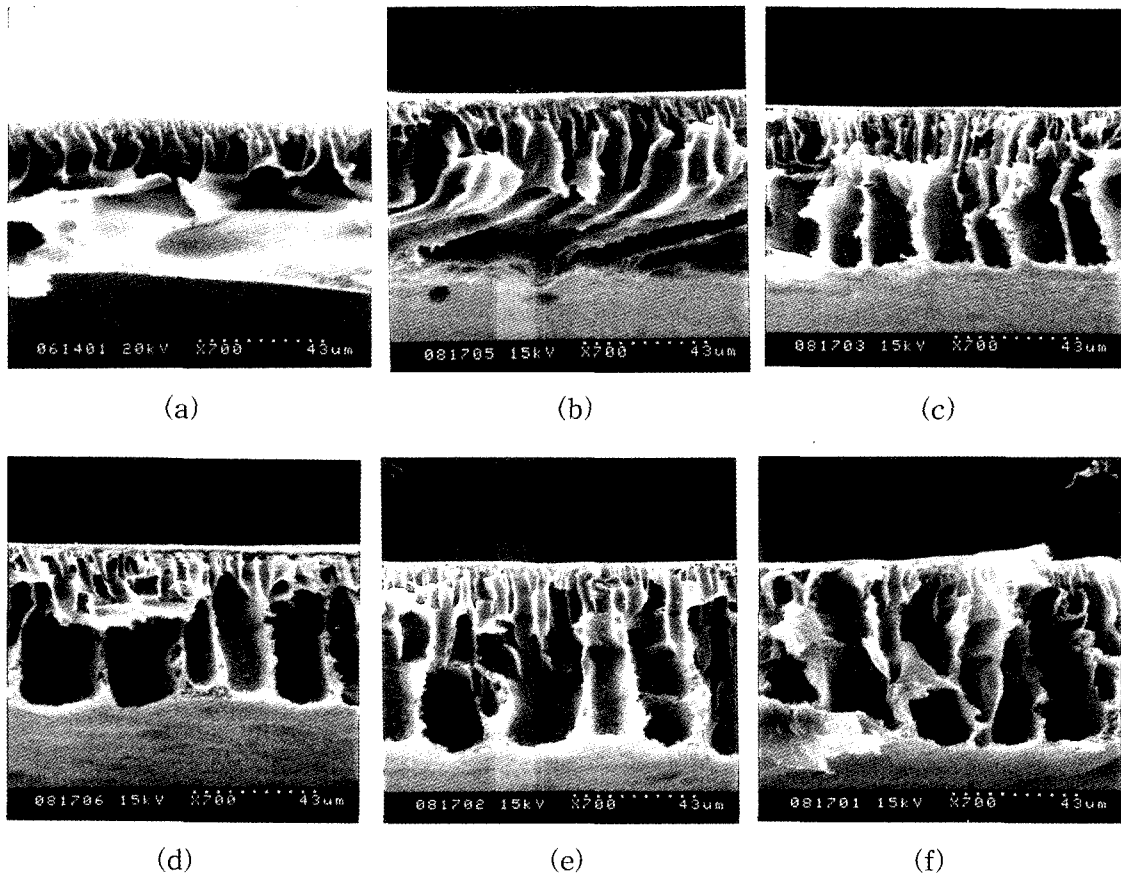


Fig. 6. Cross-sectional SEM view of PES-ZrO₂ hybrid membranes with change of Zr(PrO)₄ content into casting solution. (a) 0 (pure PES membrane) (b) 0.02 mL Zr(PrO)₄/mL PES (c) 0.10 mL Zr(PrO)₄/mL PES (d) 0.15 mL Zr(PrO)₄/mL PES (e) 0.20 mL Zr(PrO)₄/mL PES (f) 0.30 mL Zr(PrO)₄/mL PES.

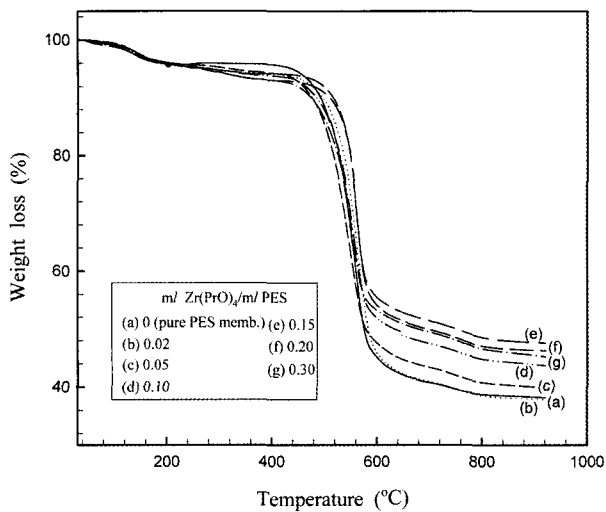


Fig. 7. TGA curves of PES-ZrO₂ hybrid membrane with change of Zr(PrO)₄ content into casting solution.

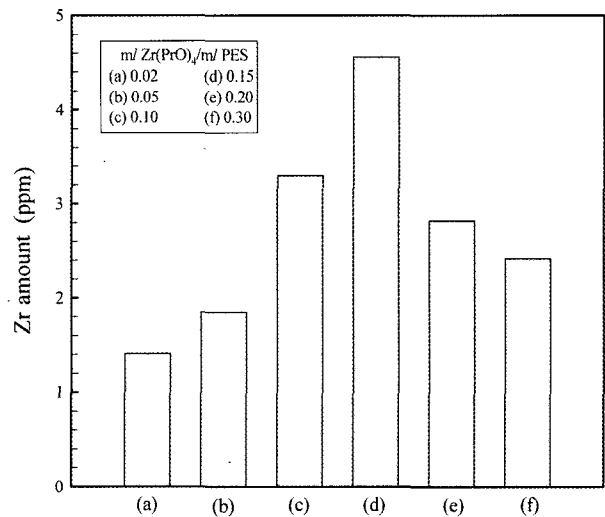


Fig. 8. Zr amount of PES-ZrO₂ hybrid membrane with change of Zr(PrO)₄ content into casting solution.

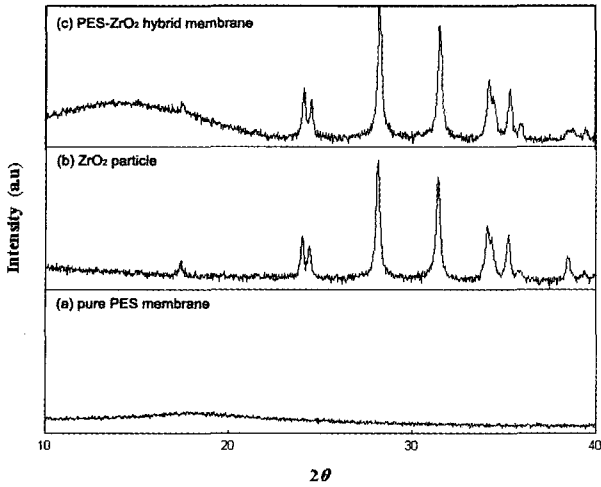


Fig. 9. XRD patterns of pure PES, ZrO₂ particle and PES-ZrO₂ hybrid membrane.

시간 동안 열처리시킨 후의 잔유물을 XRD로 측정하는 것으로서, 순수한 PES 막에서는 어떠한 결정도 확인되지 않았으나 PES-ZrO₂ 복합 막의 경우에는 ZrO₂ 입자와 동일한 2θ에서 피크들이 검출되었는바, 이들 피크를 JCPDS card와 비교한 결과 β-ZrO₂형 결정에 해당하였다.

3.4. 복합 막의 표면 특성

PES-ZrO₂ 복합 막의 인산처리에 따른 표면특성 변화를 Table 2의 특성을 갖는 증류수와 글리세롤 두 종류 testing liquid를 사용하여 평가하여 그 결과를 Table 3

Table 3. Surface Properties of PES-ZrO₂ Hybrid Membrane

	Polarity [mJ/m ²]	London dispersion [mJ/m ²]	Surface free energy [mJ/m ²]
No treat	48.14	0.96	49.10
Phosphate treat	67.49	5.56	73.05

에 나타내었다. 이때 London dispersion (r_s^L)과 polarity (r_s^{SP})는 Wu[16] 및 Owens와 Wendt[17]가 제시한 아래의 식 (3)과 식 (4)로 계산하였다.

$$r_s^L = \frac{1}{4} \left[\frac{(1 + \cos\theta_1)r_{L1} \cdot (r_{L2}^{SP})^{1/2} - (1 + \cos\theta_2)r_{L2} \cdot (r_{L1}^{SP})^{1/2}}{(r_{L1}^L \cdot r_{L2}^{SP})^{1/2} - (r_{L2}^L \cdot r_{L1}^{SP})^{1/2}} \right]^2 \quad (3)$$

$$r_s^{SP} = \frac{1}{4} \left[\frac{(1 + \cos\theta_2)r_{L2} \cdot (r_{L1}^L)^{1/2} - (1 + \cos\theta_1)r_{L1} \cdot (r_{L2}^L)^{1/2}}{(r_{L1}^L \cdot r_{L2}^{SP})^{1/2} - (r_{L2}^L \cdot r_{L1}^{SP})^{1/2}} \right]^2 \quad (4)$$

여기서 하첨자 1과 2는 각각 증류수와 글리세롤을 나타낸다.

Table 3에 나타낸 바와 같이 PES-ZrO₂ 복합 막을 인산처리시키면 표면 자유에너지가 증가하는데 특히 polarity가 표면 자유에너지 증가에 큰 영향을 미쳤다. 일반적으로 London dispersion은 표면적에 지배를 받으며, polarity는 표면 작용기와 관련된 표면 활동도에 지배를 받는 것으로 알려져 있다[18]. 즉, 복합 막을 인산처리시키면 인산 흡착에 의한 막의 표면 활동도가 증

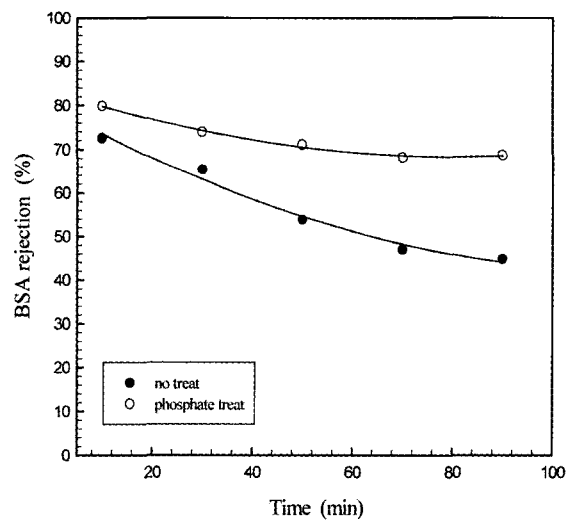
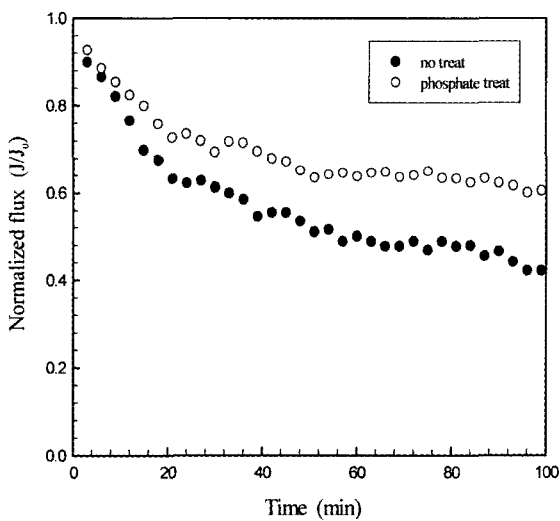


Fig. 10. Permeate flux and BSA rejection of PES-ZrO₂ hybrid membrane (1 g/L BSA solution, pH 4.8).

가하여 polarity가 증가하며, 이로 인해 막 특성이 친수화 됨을 알 수 있다.

3.5. 복합 막의 한외여과 특성

최적 제막 조건에서 제조된 PES-ZrO₂ 복합 막을 0.02 M KH₂PO₄ 용액 300 mL에 4 h 동안 담가 인산처리 한 복합 막과 인산처리하지 않은 복합 막을 대상으로 2 atm 압력에서 회분식 한외여과 시스템을 사용하여 BSA 용액의 투과량과 용질 배제도를 측정하여 그 결과를 Fig. 10에 나타내었다. 이 결과 PES-ZrO₂ 복합 막을 인산처리 시킨 경우가 인산처리하지 않은 경우에 비해 투과량과 BSA 배제도가 조작시간이 1 h 정도 경과 후 모두 약 40% 정도 증가하였다. 이는 인산처리로 인해 복합 막이 친수화 됨으로서 단백질에 의한 막오염이 감소하였기 때문으로 생각된다. 따라서 본 연구를 통해 상변환과 졸-겔 반응을 동시에 수행하는 새로운 제막법으로 제조된 PES-ZrO₂ 복합 막은 특히 인산 완충용액을 사용하는 생물반응에서 단백질 등의 생물제품 분리에 적용할 경우 막오염 형성 억제에 효과적인 사용이 기대된다.

4. 결론

상변환과 졸-겔 반응을 동시에 수행하는 새로운 제막법으로 나노크기의 ZrO₂를 함유시킨 비대칭형 PES-ZrO₂ 복합 막을 제조하고 그 특성을 연구하였다. PES-ZrO₂ 복합 막의 최적 제막 조건을 PWF 측정과 인산 흡착실험을 통해 결정하였으며, 제조된 복합 막의 구조와 특성을 SEM, TGA, ICP, XRD 및 접촉각 측정실험을 통해 규명하고, 인산처리 전후(前後)의 복합 막을 대상으로 한 BSA 용액의 한외여과 거동을 검토한 결과 다음의 결론을 얻었다.

1) 상변환과 졸-겔 반응을 동시에 수행하는 방법으로 PES-ZrO₂ 복합 막을 제조할 때의 최적 제막 조건은 캐스팅 용액에 1 mL의 PES 당 0.15 mL의 Zr(PrO)₄ 첨가 및 비용매 1 L에 1 mL Zr(PrO)₄ 당 30 mL의 HNO₃ 촉매를 첨가했을 때 이었다.

2) 캐스팅 용액에의 Zr(PrO)₄ 첨가량이 증가함에 따라 macrovoids 형성은 보다 치밀해지나 반면 능동층은 더 loose해 졌으며, 특히 0.15 mL Zr(PrO)₄/mL PES의 조건에서 제조된 복합 막에 가장 많은 ZrO₂가 함유되어 있음을 알 수 있다.

3) 인산처리 전후(前後)의 두 종류 PES-ZrO₂ 복합 막을 대상으로 한 BSA 용액의 한외 여과 실험을 통해 막오염 형성 억제 정도를 평가한 결과 인산처리 시킨 복합 막의 경우에 투과량과 BSA 배제도가 모두 약 40% 정도 증가하였는바, 이는 복합 막을 인산처리 시킴으로써 막특성이 친수화 되었기 때문이다.

감 사

이 논문은 2005학년도 충북대학교 학술연구지원사업의 연구비 지원에 의하여 연구되었음(This work was supported by the research grant of the Chungbuk National University in 2005).

참 고 문 헌

1. H. Strathmann and K. Koch, "The Formation Mechanism of Phase Inversion Membrane", *Desalination*, **21**, 241 (1977).
2. 김민정, 이상덕, 염경호, "상변환 Polyethersulfone 한외여과막 제조시 무기염 첨가 효과", *멤브레인*, **12**(2), 75 (2002).
3. A. J. Reuvers and C. A. Smolders, "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).
4. N. M. Wara, L. F. Francis, and B. V. Velamakanni, "Addition of Alumina to Cellulose Acetate Membranes", *J. Memb. Sci.*, **104**, 43 (1995).
5. W. Doyen, W. Adriansens, B. Moienberghs, and Leysen, R., "A Comparison between Polysulfone, Zirconia and Organo-Mineral Membranes for Use in U Ultrafiltration", *J. Memb. Sci.*, **113**, 247 (1996).
6. L. Genne, S. Kuypers, and R. Leysen, "Effect of the Addition of ZrO₂ to Polysulfone based UF Membranes", *J. Memb. Sci.*, **113**, 343 (1996).
7. S. P. Nunes, J. Schultz, and K. V. Peinemann, "Silicone Membranes with Silica Nanoparticles", *J. Mat. Sci.*, **15**, 1139 (1996).
8. S. P. Nunes, K. Peinemann, K. Ohlrogge, A.

- Alpers, M. A. Keller, and T. N. Pires, "Membranes of Poly(ether imide) and Nanodispersed Silica", *J. Memb. Sci.*, **157**, 219 (1999).
9. C. Joly, S. Goizet, J. C. Schrotter, J. Sanchez, and M. Escoubes, "Sol-Gel Polyimide-Silica Composite Membrane: Gas Transport Properties", *J. Memb. Sci.*, **130**, 63 (1997).
10. P. Ubirajara, Rodrigues-Filho, G. Yoshitaka, Maria do Carmo Goncalves, and C. C. Ricardo, "Composite Membranes of Cellulose Acetate and Zirconium Dioxide: Preparation and Study of Physicochemical Characteristics", *Chem. Mater.*, **8**, 1375 (1996).
11. 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. Memb. Sci.*, **98**, 119 (1995)
12. B. Putman, P. V. Meeren, and D. Thierens, "Reduced Bovine Serum Albumin Adsorption by Prephosphatation of Powdered Zirconium Oxide", *Coll. Surf. A*, **121**, 81 (1997).
13. A. H. F. Mary, "Standard Methods-For the Examination of Water and Wastewater", American Public Health Association, 15th Ed., pp. 420 (1977).
14. A. W. Adamson, "Physical Chemistry of Surfaces", Wiley, New York, 4th Ed., pp. 21 (1982).
15. M. M. Bradford, "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).
16. S. Wu, "Polymer Interface and Adhesion", Marcel Dekker, New York, pp. 27 (1982).
17. D. K. Owens and R. C. Wendt, *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 1741 (1969).
18. A. Stevenson and A. M. Priest, *Rubber Chem. Technol.*, **64**, 545 (1991).