

## 폴리설펜 상전환막의 제조에 있어 프로피오닉산 첨가제의 영향

최승락·박소진·서범경\*·이근우\*·남석태\*\*·한명진\*\*†

충남대학교 화학공학과, \*한국원자력연구소 제염해체기술연구부, \*\*경일대학교 디스플레이화학공학과  
(2008년 10월 17일 접수, 2008년 12월 26일 수정, 2008년 12월 26일 채택)

### Effect of Propionic Acid Additive on Preparation of Phase Inversion Polysulfone Membrane

Seung-Rag Choi, So-Jin Park, Bum-Kyoung Seo\*, Kune Woo Lee\*, Suk Tae Nam\*\*, and Myeong-Jin Han\*\*†

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

\*Division of Decommissioning Technology Development, Korea Atomic Energy Research Institute, Deokjin-dong 150, Yuseong-gu, Daejeon 305-353, Korea

\*\*Department of Display and Chemical Engineering, Kyungil University, Buho-ri 33, Hayang-up, Kyungsan-si, Kyungbuk 712-701, Korea

(Received October 17, 2008, Revised December 26, 2008, Accepted December 26, 2008)

**요약:** 상전환법을 이용하여 폴리설펜 고분자막을 제조하고 막의 형상과 투과특성을 측정하였다. 폴리설펜, n-메틸피롤리돈과 프로피오닉산으로 이루어진 제막용액에서 프로피오닉산은 폴리설펜에 대한 비용매로서 제막용액에 첨가되었으며, 침지용 비용매로는 이소프로필알코올이 사용되었다. 첨가된 프로피오닉산은 제막용액의 열역학적 성질을 변화시켜 열역학적 상분리를 촉진하는 역할을 할 수 있음을 보였으며, 제막용액의 점도는 프로피오닉산의 양에 따라 증가하여 프로피오닉산의 첨가에 따라 유동성이 감소하는 특성을 보였다. 제조된 모든 분리막은 프로피오닉산의 첨가에 따라 뚜렷하게 구분되는 형상을 보였다. 프로피오닉산 없이 제조된 막의 밀집화된 표면층은 프로피오닉산이 10 wt% 첨가되었을 때 거의 사라졌으며, 30 wt% 첨가되었을 때 분리막은 알갱이 형태의 표면층으로부터 스폰지 형태의 하부층으로 형상의 차이가 구배를 보이며 나타났다. 물 투과도는 비용매 프로피오닉산의 증가와 함께 증대하였으며 폴리에틸렌글리콜을 사용한 배제율의 경우 프로피오닉산의 증가와 함께 감소하는 것으로 나타났다.

**Abstract:** Polysulfone membranes were prepared via the phase inversion process. With propionic acid as a nonsolvent additive, polysulfone casting solutions were solidified in an isopropanol bath. Propionic acid (PA) worked as a thermodynamic enhancer for phase separation and as a rheological suppressor for kinetic hindrance. Morphology of the prepared membranes significantly varied with propionic acid content in the casting solution. The dense skin layer, which was identified in the membrane prepared without PA, almost disappeared in the membrane prepared from PA 10 wt%. With 30 wt% PA, the membrane revealed the morphological gradient from a nodular skin structure to a sponge-like substructure, including the finger-like cavity. Water permeability increased with PA content, and polyethylene glycol rejection decreased with the nonsolvent content.

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

#### 1. 서론

산업화에 의한 생산기업의 증대와 전반적인 생활수준의 향상에 따라 물에 대한 수요는 전세계적으로 급증

하고 있다. 그러나, 지구의 한정된 수자원과 다양한 오염원을 고려할 때 물 부족 현상은 어느 특정 지역이나 특정 산업에 국한되지 않고 모든 사람들과 국가들이 적극적으로 해결해야 할 선결과제 중의 하나로 인식되고 있다. 또한, 현재 가장 큰 문제로 대두되고 있는 지구

†주저자(e-mail : mjhan@kiu.ac.kr)

온난화 역시 기후변화와 더불어 강수 패턴을 변화시키고 있으며 홍수기와 갈수기의 강수량의 변화를 더욱 심화시키고 있다. 따라서, 물시장의 선점 및 안정화는 더욱 더 많은 관심과 투자를 필요로 하며 경제적 및 사회적으로도 중요한 과제로 자리 잡게 되었다. 이러한 예측하기 힘든 미래의 수자원에 대한 변화에 효율적으로 대처하기 위해서는 깨끗한 수자원 공급처를 확보함과 아울러 폐수의 적극적인 활용이 절실히 요구되고 있다. 이러한 폐수의 재활용 및 다양한 원수로부터 안정적인 수자원의 확보를 위한 방법 중의 하나로 고분자 분리막의 활용이 더욱 강조되고 있다[1,2].

고분자 분리막은 에너지 절약형 첨단 분리공정으로 선택분리 및 효율적인 물질투과기능 등을 전제로 화학 및 환경, 의료, 바이오 등 다양한 분야에서 수요가 날로 확대되고 있다. 특히 다양한 산업 및 농업용 폐수 유발 오염원에 의한 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 배출용 안전기준에 도달하는 수준으로 제거할 수 있으며, 섬유산업의 염색폐수 처리에도 분리막 공정의 높은 제거 효율이 인정되고 있다[3-5]. 아울러, 최근 미국 캘리포니아 주에서는 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[6].

고분자 분리막은 액체 및 기체의 분리공정에 다양한 방법으로 적용되고 있으며, 현재 분리막을 제조하는 가장 보편적인 방법은 상전환 공정을 이용하여 다공성을 갖게 하는 상전환법(Phase Inversion Process)이라 할 수 있다. 상전환 공정을 통한 고분자막의 제조는 열을 이용하는 방법과 구성 물질의 확산을 통한 조성 변화에 의해 상전환을 이루는 방법으로 크게 구분될 수 있다[7,8]. 확산을 통해 고형화를 이루는 상전환 공정은 열역학적으로 안정된 균일한 용액을 제조한 후 비용매에 침지시킴으로써 이루어진다. 이때 용매와 비용매의 상호 확산에 의한 고분자 용액의 조성이 변하게 되면서 액체-액체 상분리 현상을 포함한 고분자의 고형화 현상이 일어나게 되고 이때 용매와 비용매가 차지하고 있던 부분의 일부분이 기공으로 되어 막의 형상을 이루게 된다. 분리 대상 물질이 액체인 경우 역삼투압막을 제외

한 한외여과 및 정밀여과용 고분자막은 다공성의 표면을 지니는 것이 일반적이며, 기체 분리에 사용되는 막의 경우 표면이 비다공성 성질을 지니는 것이 일반적이라 할 수 있다. 다공성막은 상전환 공정을 이용하는 방법 이외에 투명 필름 등을 레이저 등을 사용한 2차 처리를 통해 기공성을 부여하여 제조하는 방법도 널리 이용되고 있다. 비다공성막은 고분자용액을 제조한 후 휘발성 용매를 빠르게 증발시켜 제막용액의 표면 밀집도를 향상시킨 후 비용매 육조에 침지시켜 제조할 수 있다.

상전환법을 통한 분리막의 제조 공정에서 막의 구조에 영향을 미치는 인자 중 가장 중요한 것은 용매와 비용매의 상호 확산 속도와 이에 따른 조성 변화에 의해 일어나는 용액의 상분리 현상이라 할 수 있다[9-12]. 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, 상대적으로 고분자와 호환성이 있는 비용매를 사용할 경우 상분리 현상이 지연되며 치밀한 표면층과 함께 막의 내부에 균일한 미세 기공구조(sponge-like structure)가 생성되는 것이 일반적이다. 이때 고분자, 용매, 비용매의 상호 용해도는 열역학적 상평형도에서 상분리가 일어나는 경계선(binodal 및 spinodal curve) 또는 용액의 균일성이 유지될 수 없는 조성의 변화점을 결정하게 된다[13-15].

폴리설폰은 우수한 물리 화학적 특성을 소지하여 정밀여과 또는 한외여과를 위한 공정에 직접 사용되거나 역삼투압 및 나노여과막의 지지층으로 이용되고 있다[15-17]. 이러한 물성과 함께 상전환공정에 적용되기에 적합한 용해도 특성을 지니고 있어 고분자를 이용한 상전환 분리막의 제조 공정을 이해하는데 폴리설폰이 널리 이용되어 왔다. 폴리설폰 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 폴리설폰과 호환성을 지니는 고분자 첨가제를 이용한 방법이 다각도로 진행되어 왔다. 특히 폴리설폰 및 침지용 비용매인 물과 열역학적 호환성을 지니는 폴리비닐피롤리돈이나 폴리에틸렌 글리콜 등 친수성 고분자를 제막용액에 첨가하여 분리막을 제조하는 연구가 주로 이루어졌다[16-18].

한편, 저분자형 비용매를 제막용액에 첨가하여 분리

막의 형상 및 분리특성의 변화를 살펴보기 위한 연구는 침지용 비용매로서 주로 물을 사용하여 이루어져 왔다. 물은 고분자 분리막으로 사용되는 폴리설펜, 폴리아미드 등 소수성 고분자뿐만 아니라 셀룰로오스 아세테이트와 같은 상대적으로 친수성 고분자에도 강한 침지력을 지니는 한편 상전환 공정의 특성 상 과량의 침지용 비용매 사용에 따른 경제적 효율성 때문에 기인한다고 할 수 있다. 그러나, 물의 이러한 강한 비용매성 특성은 미세한 비용매 첨가제에 의한 변화를 구별하기 어려운 단점을 지니고 있다.

본 연구에서는 상전환법에 의한 폴리설펜 고분자 분리막을 제조함에 있어, 침지용 비용매로서 폴리설펜에 상대적으로 호환성을 지니는 이소프로필 알코올을 사용하면서, 제막용액에 첨가된 프로피오닉산의 조성변화에 따른 막의 형상변화 및 투과 특성을 분석하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약

제막용액의 제조를 위한 고분자는 폴리설펜은 Udel1700 (Amoco, USA)을 사용하였으며, 용매는 n-메틸피롤리돈은 Showa (Japan)의 시약을 사용하였고, 프로피오닉산은 Merck (Germany)의 시약을 구입하여 특별한 정제 과정 없이 사용하였다. 침지용 비용매로 사용된 이소프로필알코올은 (주)대정화학으로부터 순도 99.5%의 공업용을 구입하여 사용하였다. 배제율 측정을 위한 폴리에틸렌글리콜은 Sigma-Aldrich Chemical의 분자량 400, 3,400, 10,000 g/mol을 구입하여 사용하였다.

### 2.2. 상전환법에 의한 고분자 분리막 제조

고분자 분리막의 제막방법은 Fig. 1에 나타내었다. 제막용액을 준비하기 위해 삼각 플라스크에 n-메틸피롤리돈과 폴리설펜 그리고 비용매 첨가제인 프로피오닉산을 함께 집어넣고 고무 격막(septum)으로 밀봉한 후 160 rpm으로 교반기를 사용하여 상온에서 12시간 동안 혼합하여 균일한 폴리설펜 용액을 제조하였다. 제막용액에서 고분자의 함량은 15 wt%로 고정되었으며 프로피오닉산은 0~30 wt%까지 변화시켰다.

준비된 제막용액을 깨끗한 유리판 위에 Doctor blade를 사용하여 300 μm로 제막하였다. 도포된 용액 필름은 대기에 방치 없이 제막 직후 이소프로필알코올 욕조에 침지시켜 고형화시켰다. 비용매 욕소에서 용매와 비

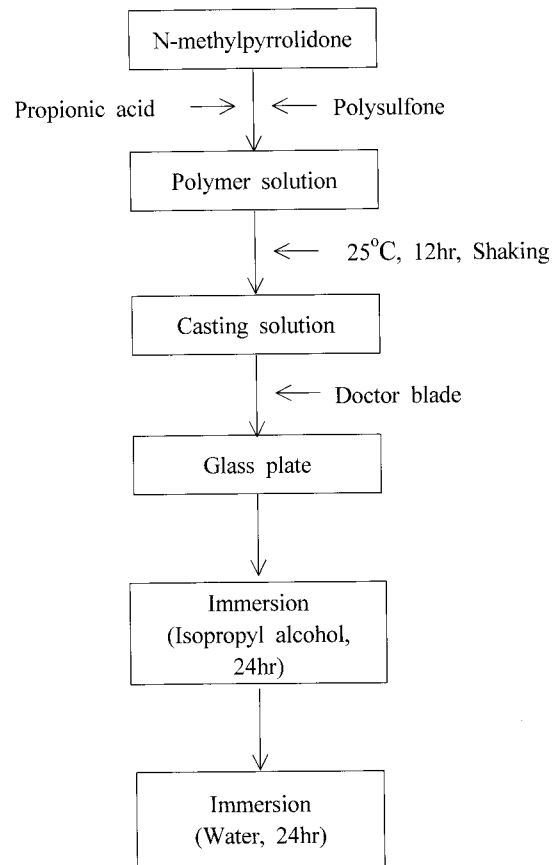


Fig. 1. Schematic of polysulfone membrane preparation process.

용매의 교환이 충분히 이루어지도록 상온에서 24시간 침지 후 증류수에 24시간 재침지시켜 이소프로필알코올이 증류수와 교환되도록 하였으며, 총 48시간 경과 후 다시 순수한 증류수에 침지시켜 투과도 및 배제율 시험 전까지 보관하였다.

### 2.3. 흐림점의 측정

폴리설펜 제막용액의 상평형도는 용액의 흐림점을 측정하여 얻어졌다. 폴리설펜과 용매인 n-메틸피롤리돈 그리고 첨가제인 프로피오닉산을 삼각 플라스크에 넣은 후 고무격막으로 막고, 자력교반기를 이용하여 혼합하였다. 24시간 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.

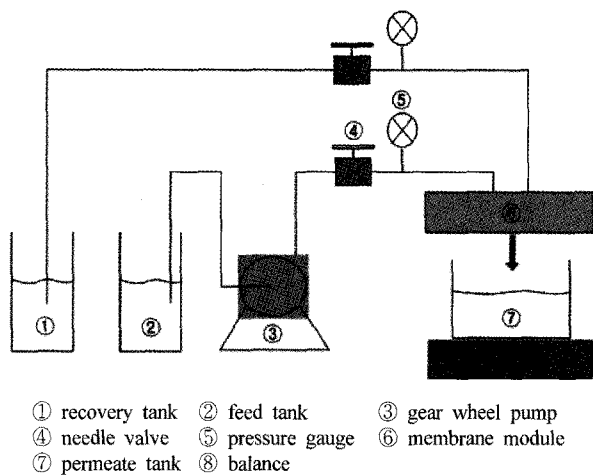


Fig. 2. Schematic diagram of permeation flux measurement

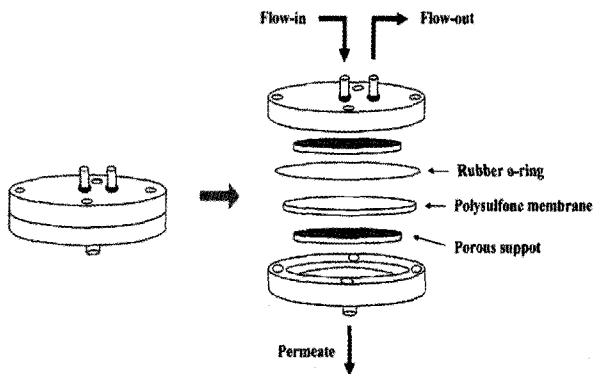


Fig. 3. Disc type module for permeation test.

2.4. 점도의 측정

제막용액의 점도는 23°C의 일정한 온도에서 S61 스피너를 장착한 Brookfield DV- I + (USA)을 사용하여 측정하였다.

2.5. 투과도 및 배제율 측정

제조된 막의 투과플럭스 측정을 위한 장치와 모듈은 Fig. 2와 Fig. 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, 20 리터의 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.

2.6. SEM 사진

제막조건에 따라 제조된 폴리설포닉막의 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

용매와 비용매의 확산을 포함하는 상전환 공정을 이용한 고분자 분리막의 제조에 있어 제막된 용액 속의 균일하게 용해되었던 고분자는 용액의 상분리 과정을 거쳐 고형화 하게 된다. 이러한 고분자 용액의 상분리 현상은 제막용액 및 고분자 용액의 침지를 위한 비용매의 열역학적 안정도를 분석함으로써 예측할 수 있으며, 고분자 용액의 액체-액체 상분리가 일어나는 조성에 대한 열역학적 분석은 흐림점 측정 방법을 통해 구해질 수 있다.

상전환 분리막 제조 공정에 관여하는 물질 상호간의 기본적인 열역학적 호환도는 용해도상수(solubility parameter)를 비교해 봄으로써 예측할 수 있다. 제막용 용매인 n-메틸피롤리돈은 23.1 (J/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>이며 첨가제인 프로피오닉산은 20.5 그리고 비용매인 이소프로필알코올은 23.5의 용해도 상수의 값을 지닌다[19,20]. 폴리설포닉의 용해도상수 값인 22.5와 비교할 때 비용매인 이소프로필알코올과 용매인 n-메틸피롤리돈이 큰 차이가 없음을 보이고 있다. 이는 일반적인 폴리설포닉 제막용 침지용 비용매인 물의 47.9와는 현격한 차이를 보인다. 비용매 첨가제에 따른 고분자막 형상에 대한 연구를 수행함에 있어 물과 같이 열역학적 호환도가 낮은 비용매는 첨가제의 구조 형상의 변화를 측정하기에는 적합하지 않다. 이는 물의 열역학적 비호환도가 첨가제에 의한 미세변화를 압도하는 성질에 따른 것이라 할 수 있다. 따라서, 이소프로필알코올과 같이 폴리설포닉과 열역학적 호환도가 크지 않은 비용매를 사용함으로써 첨가제에 의한 미세변화를 측정할 수 있을 것으로 예측되었다.

Table 1에서 보이는 바와 같이, 폴리설포닉, n-메틸피롤리돈, 프로피오닉산으로 이루어진 투명한 3성분계의 균일 용액에 비용매로 사용되는 이소프로필알코올을 첨가시켜 나타난 흐림점에서의 조성을 보여준다. 제막용액에서 n-메틸피롤리돈이 프로피오닉산으로 대체되는 비율이 증가함에 따라 흐림점에서 비용매인 이소프로

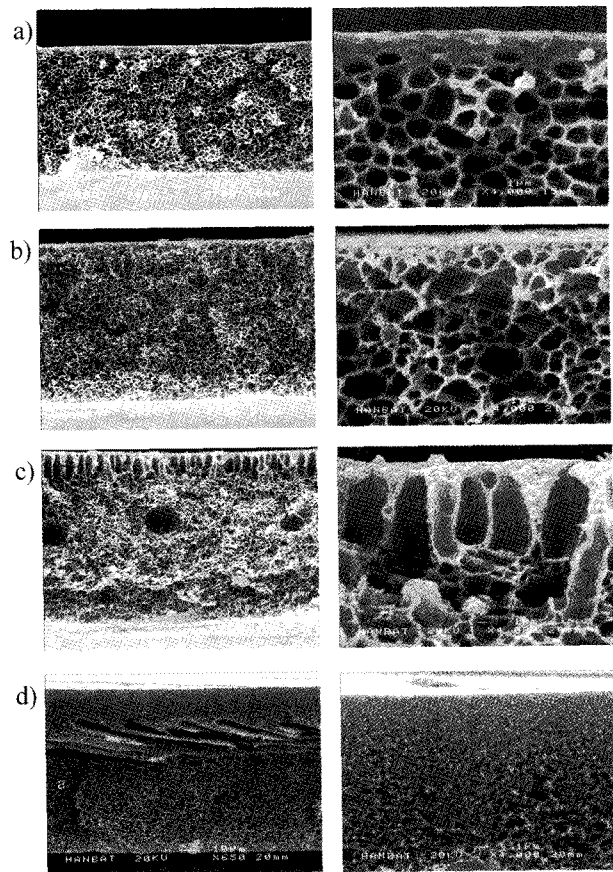
**Table 1.** Cloud Point Data of Polysulfone Casting Solutions

Solution composition (wt%)			IPA content at cloud point <sup>a</sup> (g)/(wt%)
PSF	PA	NMP	
15	0	85	14.89 / 27.13
	10	75	11.62 / 22.51
	20	65	7.96 / 16.60
	30	55	4.20 / 9.50

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

필알코올의 양도 감소함을 보여주고 있다. 프로피오닉산 없이 폴리설향과 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 프로피오닉산이 제막용액 조성의 10 wt%를 차지하였을 경우 액체-액체 상분리 현상은 전체 조성의 22.5 wt%가 이소프로필알코올로 이루어졌을 때 일어날 수 있음을 보여주었다. 한편, 30 wt%의 프로피오닉산이 첨가되었을 때 열역학적 안정도는 급격히 저하되어 비용매인 이소프로필알코올이 9.5 wt%만을 차지하여도 상분리가 일어날 수 있음을 보이고 있다. 즉, 비용매인 프로피오닉산의 양이 전체 제막용액에서 차지하는 비율이 증가함에 따라 적은 양의 침지용 비용매의 첨가에 의해 상분리 현상이 촉진될 수 있음을 나타낸다. 한편, 동일한 조성의 폴리설향과 n-메틸피롤리돈으로 구성된 제막용액을 물에 의해 침지시켰을 때 상분리를 초래할 수 있는 비용매 물의 함량은 6.2 wt%로 나타난다. 이는 상전환 공정에서 물이 이소프로필알코올보다 액체-액체 상분리를 4배 이상 촉진시킬 수 있음을 의미한다.

폴리설향 제막용액의 고형화를 위해 침지용 비용매로서 물을 사용한다면 상전환은 급격히 일어나게 되며 이에 따라 제막용액 표면의 고형화가 촉진되고 막의 하부층에는 손가락 형태의 큰 기공이 생기는 것이 일반적이다. 이에 비해 침지용 비용매로 이소프로필알코올이 사용될 경우 비용매와 고분자의 열역학적 특성이 상대적으로 근접하게 되고, 상전환 과정에서 제막용액의 표면층에서는 상분리에 앞서 겔화할 때까지 표면에서의 고분자 농도가 증가하게 되며 궁극적으로 밀집된 형상을 보이게 된다. 이때 밀집화된 표면층의 형성과 이에 따른 비용매와 제막용액의 용매와의 전반적인 상호 확산 속도의 감소는 하부층 전체의 고형화 속도의 저하를



**Fig. 4.** Cross sections of polysulfone membrane prepared by isopropylalcohol immersion precipitation with: 0 wt% (a), 10 wt% (b), 20 wt% (c), and 30. wt% propionic acid (d) in a casting solution.

초래하게 된다. 결과적으로 열역학적 평형에 가까운 상태에서 상분리 현상이 일어나게 됨에 따라 고분자 희박 지역의 핵형성 및 이들의 성장과 함께 나타나는 스폰지 형태의 고형화가 이루어지게 된다.

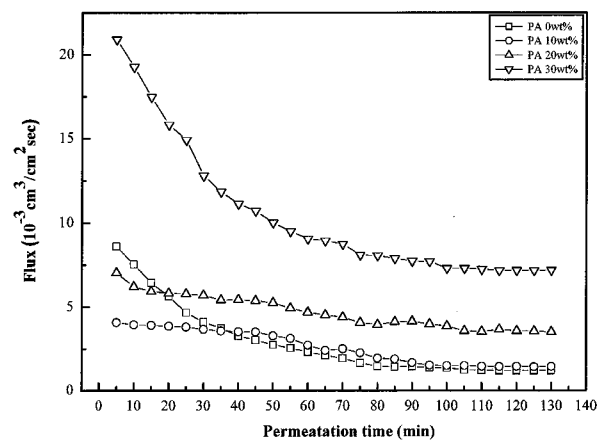
제조된 분리막들의 형상을 살펴보면 제막용액에서의 첨가제 여부 및 첨가제의 함량에 따라 서로 구분되는 형상을 보여주고 있다. 첨가제인 프로피오닉산 없이 폴리설향과 n-메틸피롤리돈으로 이루어진 제막용액을 이소프로필알코올로 침지시켜 제조된 막은 Fig. 4(a)에서 보이는 바와 같이 밀집 형태의 표면층과 비교적 균일한 크기의 닫힌 셀(closed cell)로 구성된 스폰지 형태 하부층의 두 층으로 확연히 구분되는 형상을 보이고 있다. 그러나, 첨가제로 프로피오닉산이 첨가되어 제조된 분리막들은 첨가제의 함량에 따라 뚜렷하게 형상이 구분되어 진다. 막 전체적인 형상을 살펴보면, 10 wt%의 프로피오닉산이 제막용액에 첨가되었을 때, 막의 표면층

에서 두꺼운 밀집구조가 거의 보이지 않을 정도로 미세하게 나타나며 막 전체가 스폰지 형태의 구조를 보여주고 있다(Fig. 4(b)). 그러나, 표면 하부에서의 스폰지 구조도 프로피오닉산이 없을 때와 비교하면 상대적으로 불균일하게 나타난다. 막의 표면층 가까이에서 셀들은 닫힌 형태보다는 열린 셀(open cell) 구조를 보이고 있다. 이는 액체-액체 상분리에 의해 형성된 고분자 회박 지역의 핵들이 충분한 시간을 두고 성장하지 못하고 고형화에 이르렀음을 확인시켜 준다고 할 수 있다. 즉, 표면층에서의 고형화 속도가 프로피오닉산이 없을 때 보다 빠르게 진행되었음을 나타낸다. 제막용액에서의 프로피오닉산의 농도가 20 wt%로 증가되었을 때, 분리막의 형상은 표면층 가까이에서 손가락 형태의 비교적 큰 기공들이 나타나기 시작하며 앞에서의 분리막들과 비교하여 상대적으로 비균일한 구조의 형상을 보여주고 있다. 한편, 프로피오닉산의 농도가 30 wt%로 증대되었을 때 분리막의 형상은 표면층 가까이에서 알갱이 형태의 고분자 표면층과 스폰지 형태의 하부층으로 형상의 차이가 구배를 보이며 나타나는 전형적인 비대칭형 구조를 보이며, 막 내부에 손가락 형태의 기공들이 자리 잡고 있음을 보인다. 이는 표면층에서 고분자들이 spinodal 상분리에 의해 빠르게 고형화가 진행되었음을 나타낸다.

이러한 구조들의 변화는 제막용액과 비용매의 열역학적 특성과 상전환 과정에서의 동역학적인 특성의 복합적인 특성으로 이해하는 것이 일반적이다. 물론 Fritzsche *et al.*[21]이 지적한 바와 같이 용매인 n-메틸 피롤리돈과 첨가제인 프로피오닉산의 복합체 형성에 의한 분자 레벨에서의 영향도 고려될 수 있으나, 전체적인 분리막의 형상에서 이러한 용매와 첨가제의 복합체 형성에 의한 영향은 상대적으로 확인하기 어렵다. 그러나, 비용매의 첨가에 의한 유동성의 변화는 제막용액의 점도를 분석함으로써 이루어질 수 있다. 동역학적인 영향을 분석하기 위해 제막용액의 점도를 측정된 결과는 Table 2에 보여진다. 약 250 cP (centipoise)의 점도를 보이는 폴리설폰과 n-메틸피롤리돈으로 이루어진 이성분계 용액에 비해 프로피오닉산의 첨가에 따라 점도가 증가하여 30 wt%의 프로피오닉산을 함유하는 제막용액은 780 cP를 지니고 있다. 따라서, 프로피오닉산의 농도 증대와 함께 제막용액의 유동성은 저하되며 결과적으로 제막용액을 통한 용매와 비용매의 상호확산의 속도는 감소할 수 있음을 나타낸다.

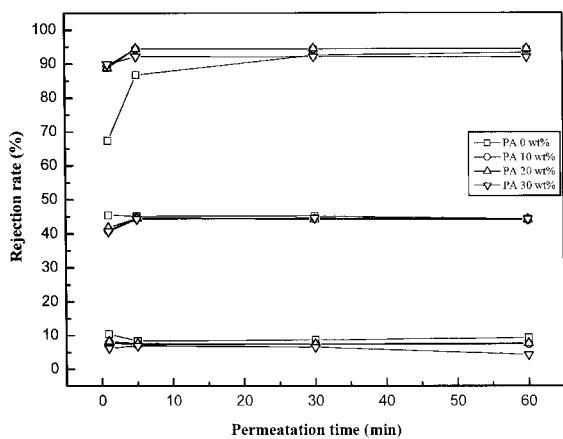
**Table 2.** Viscosity of Polysulfone Casting Solutions

Additive content (wt%)	rpm	cP	Torque (%)
0 wt%	50	248.3	19.4
	100	250.2	39.1
PA 10 wt%	20	364.8	11.4
	50	369.9	28.9
PA 20 wt%	100	380.8	58.5
	20	467.2	14.6
PA 30 wt%	50	472.3	36.9
	100	474.2	74.1
PA 30 wt%	10	774.4	12.1
	20	780.8	24.4
	50	788.5	61.6



**Fig. 5.** Effect of propionic acid addition to polysulfone casting solution on water permeability (Operating pressure: 3 kgf/cm<sup>2</sup>).

제막용액의 열역학적 및 유동학적 특성과 제조된 분리막의 형상을 연계시켰을 때 제조된 막의 형성 과정은 다음과 같이 해석될 수 있다. 유동성 측정에서 확인되듯이, 프로피오닉산이 첨가되지 않은 경우 제막용액으로부터 침지용 욕조로의 용매 확산은 프로피오닉산이 첨가된 제막용액과 비교할 때 상대적으로 쉽게 일어날 수 있다. 또한, 흐름점 측정의 결과 첨가제가 없는 용액의 경우 상분리를 위해 상대적으로 많은 침지용 비용매가 필요함을 보인다. 따라서, 제막용액의 표면층에서 밀집된 구조가 형성되기에 유리한 조건을 지니고 있다. 이에 비해, 프로피오닉산이 첨가되었을 때 열역학적으로 상분리가 촉진될 수 있음을 확인시켜 주며, 또한 제막용액의 유동성이 감소하여 제막용액으로부터 용매의 외부로의 확산이 쉽지 않음을 보여준다. 즉, 비용매의



**Fig. 6.** Effect of propionic acid addition to polysulfone casting solution on polyethylene glycol (PEG) rejection. (For PEG molecular weight: top for 10,000, middle for 3400, bottom for 400).

첨가에 의한 용액의 상분리 촉진과 유동성 감소에 의한 상호확산의 저하는 표면층의 밀집도를 감소시켜 두꺼운 표면층 생성을 방해하는 것으로 해석될 수 있다.

제조된 분리막들의 투과 특성을 측정하기 위해 순수 물의 투과도와 폴리에틸렌글리콜을 이용한 배제율을 측정하고 상호특성을 비교하였다. Fig. 5에서 보이는 바와 같이, 모든 제조된 막은 투과압력 시험 수행에서 약 90분 후부터 정상상태의 투과특성을 보여주고 있다. 이는 모든 분리막들이 투과 압력이 적용되었을 때 고분자의 밀집 현상이 안정화할 때까지 시간이 필요함을 보여주고 있다. 모든 막의 최종 안정화 상태에서의 물 투과도는 프로피오닉산이 첨가됨에 따라 증가함을 보인다. 30 wt%의 프로피오닉산을 포함하는 제막용액으로부터 제조된 막의 경우 프로피오닉산 첨가 없이 제조된 막과 비교할 때 4배 이상의 투과도를 보인다. 이는 프로피오닉산의 첨가없이 제조된 막의 밀집구조 표면층에 의한 투과 저항이 다공성 구조를 지니는 분리막에 비해 높다는 것을 나타내는 것으로, Fig. 4의 막 형상구조와 일치한다고 할 수 있다.

제조된 분리막들의 상대적 세공 크기를 평가하기 위하여 분자량이 서로 다른 폴리에틸렌글리콜 용액의 시간 변화에 따른 배제율 변화도를 측정하였다(Fig. 6). 제막용액에 프로피오닉산의 첨가 여부 또는 첨가된 프로피오닉산의 양에 따라 뚜렷하게 나타나는 투과도와 달리, 배제율의 경우 프로피오닉산의 첨가에 따라 큰 차이가 나타나지는 않았다. 모든 분리막에서 운전 시간 변화에 따라 배제율은 약간의 증가를 보였으나 운전시

간 5분 이후에 정상상태의 거동을 보였다. 분자량이 400인 폴리에틸렌글리콜을 사용한 경우 모든 분리막이 거의 배제율을 보이지 않았으며, 분자량이 3,400인 경우에는 모든 분리막들이 약 45%의 배제율을 보였다. 모든 분리막들은 분자량이 10,000인 폴리에틸렌글리콜에는 90% 이상의 배제율을 나타내었으나, 30 wt%의 프로피오닉산을 포함하는 경우는 상대적으로 낮은 배제율을 보이며 기공도가 다른 막들에 비해 상대적으로 큰 것으로 나타났다. 즉, 표면층에서 기공의 특성은 30 wt%의 프로피오닉산을 포함하며 제조된 막에서 가장 큰 기공 특성을 보이며 다른 분리막들은 상대적으로 기공도가 비슷한 것으로 해석될 수 있다. 또한, 실험에서 나타난 분획분자량은 10,000 이상임을 알 수 있었다.

이러한 결과를 종합하였을 때, 제막용액에 프로피오닉산을 첨가시키고 이소프로필알코올의 비용매에 침지를 통해 상전환 분리막 제조 공정은 다음과 같이 간략하게 요약될 수 있다. 프로피오닉산의 첨가에 의해 열역학적으로 상분리 현상의 촉진을 초래할 수 있으며, 프로피오닉산 첨가에 의한 제막용액의 물성 변화는 제막된 고분자 용액으로부터의 용매의 확산과 외부의 비용매의 유입 속도의 감소를 초래한다. 이러한 열역학적 및 유동학적 특성의 변화는 복합적으로 작용하여, 프로피오닉산 농도의 증가는 제막용액 표면층에서의 두꺼운 겔화층 형성을 위해 요구되는 제막용액의 외부로의 빠른 확산속도 및 넓은 열역학적 균일 지역을 동시에 저감시키는 역할을 함으로써 상대적으로 고분자 농도의 충분한 축적 없이 상분리가 일어나도록 유도한다. 결과적으로 제조된 분리막의 밀집 표면층의 두께는 제막용액에서의 프로피오닉산 함량 증가와 함께 감소한다. 표면층의 두께 감소와 함께 프로피오닉산이 포함된 제막용액으로부터 생성된 분리막은 프로피오닉산 없이 제조된 분리막에 비해 기공도가 증가하는 것으로 해석된다.

#### 4. 결 론

상전환 공정을 이용한 폴리설푼 고분자막의 제조에서 제막용액에 비용매 첨가제로서 프로피오닉산을 첨가시키고 이의 영향을 분석하였다. 비용매로서 프로피오닉산은 열역학적으로 제막용액의 상분리 현상을 촉진할 수 있는 역할을 할 수 있는 것으로 분석되었다. 폴리설푼 제막용액에서 프로피오닉산이 30 wt% 포함되었을 때 액체-액체 상분리를 위해 필요한 이소프로필

알코올의 함량은 프로피오닉산이 없을 때의 약 1/3 정도로 분석되었다. 한편, 제막용액에서의 프로피오닉산의 함량이 증가함에 따라 제막용액의 점도가 증가하며 유동성은 감소하는 것으로 나타났다. 제조된 분리막은 프로피오닉산의 첨가에 따라 뚜렷하게 구분되는 형상을 보였다. 프로피오닉산의 첨가없이 제조된 막의 밀집화된 표면층은 프로피오닉산이 10 wt% 첨가되었을 때 거의 사라졌다. 이러한 특성은 분리막 표면층에서의 밀집구조 형성을 방해하며 막의 기공도를 증대시키는 것으로 나타났다. 이러한 변화는 막의 투과도 향상 및 배제율 감소로 확인될 수 있었다.

### 참 고 문 헌

- 김태열, 김건태, 최광호, “분리막을 이용한 폐수 재활용”, *화학공업과 기술*, **11**, 466 (1993).
- 김형수, “정수처리용 막분리기술”, 막여과 정수처리 기술 세미나, 서울시 수도기술연구소 (2002).
- 이동훈, 김래현, 정건용, “분리막을 이용한 무전해 PCB 도금 폐수의 재활용”, *멤브레인*, **13**, 9 (2003).
- 김선일, 노성희, 나재운, “펜텐산화와 막분리 혼성 공정에 의한 도금폐수 처리”, *J. Korean Ind. & Eng. Chem.*, **11**, 360 (2000).
- 양정목, 박철환, 이병환, 김사용, “MF-UF 분리막 복합공정에 의한 염색가공 폐수처리”, *Clean Technology*, **12**, 151 (2006).
- E. Royte, “A tall, cool drink of sewage?”, *New York Times*, Aug. 10 (2008).
- M. Mulder, Basic principles of membrane technology, Kluwer Academic, Dordrecht, Netherlands, (1991).
- S. S. Kim and D. R. Lloyd, “Thermodynamics of polymer/diluent systems for thermally induced phase separation: 1. Determination of equation of state parameters”, *Polymer*, **33**, 1026 (1992).
- C. Cohen, G. B. Tanny, and S. Prager, “Diffusion-controlled formation of porous structures in ternary polymer systems”, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **17**, 477 (1979).
- F. W. Altena and C. A. Smolders, “Calculation of liquid-liquid phase separation in a ternary system of a polymer in a mixture of a solvent and a non-solvent”, *Macromolecules*, **15**, 1491 (1982).
- G. E. Gaidis and A. J. McHugh, “Gelation in an amorphous polymer: a discussion of its relation to membrane formation”, *Polymer*, **30**, 2118 (1989).
- P. Radovanovic, S. W. Thiel, and S. T. Hwang, “Formation of asymmetric polysulfone membranes by immersion precipitation. Part 1. Modeling mass transport during gelation”, *J. Membr. Sci.*, **65**, 213 (1992).
- I. Cabasso, E. Klein, and J. K. Smith, “Polysulfone hollow fibers. I. Spinning and properties”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 2377 (1976).
- C. M. Tam, M. Dal-Cin, and M. D. Guiver, “Polysulfone membranes. IV. Performance evaluation of Radel A/PVP membranes”, *J. Membr. Sci.*, **78**, 123 (1993).
- R. E. Kesting, Synthetic polymer membrane, A structural perspective, 2nd. edn., Wiley, New York (1985).
- M. J. Han and S. T. Nam, “Thermodynamic and rheological variation in polysulfone solution by PVP and its effect in the preparation of phase inversion membrane”, *J. Membr. Sci.*, **202**, 55 (2002).
- B. Chakrabarty, A. K. Ghoshal, and M. K. Purkait, “Preparation, characterization and performance studies of polysulfone membranes using PVP as an additive”, *J. Membr. Sci.*, **315**, 36 (2008).
- J. H. Kim and K. H. Lee, “Effect of PEG additive on membrane formation by phase inversion”, *J. Membr. Sci.*, **138**, 153 (1998).
- A. F. M. Barton, Ed., CRC Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters, CRC Press, Boca Raton, FL, 4th ed. (1991).
- J. Brandrup, H. Immergut, and E. A. Grulke, Eds., Polymer Handbook, Wiley, New York, 4th ed. (1999).
- A. K. Fritzsche, C. A. Cruse, R. E. Kesting, and M. K. Murphy, “Hollow fiber membranes spun from Lewis acid: Base complexes. I. Structure determination by oxygen plasma ablation”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **40**, 19 (1990).