

비용매증기 유발 상 전이 공정을 이용한 PES 멤브레인 제조에 있어 2-butoxyethanol 첨가 효과

김 노 원[†]

동의대학교 공과대학 환경공학과

(2010년 1월 26일 접수, 2010년 3월 9일 수정, 2010년 3월 22일 채택)

Effect of 2-butoxyethanol Additive in the Casting Solution on the Characteristics of Nonsolvent Vapor Induced Phase Inversion PES Membranes

Nowon Kim[†]

Department of Environmental Engineering, Dong-Eui University, Busan 614-714, Korea

(Received January 26, 2010, Revised March 9, 2010, Accepted March 22, 2010)

요 약: 본 연구에서는 비용매 첨가제 BE와 습도 및 노출 시간이 정밀여과막의 구조, 투과특성에 미치는 영향을 살펴 보았다. 멤브레인은 PES/DMF/TSA/PVP/BE 혼합 용액을 물에 침지하여 제조하였다. 다양한 농도의 BE가 첨가된 캐스팅 용액들을 공기 중의 수분이 흡착될 수 있도록 상대습도 60%와 80%로 달리하여 40초와 90초 동안 노출시켰으며, 그 결과로 만들어진 멤브레인 투과 성능과 표면 및 단면 구조와의 연관성을 조사하였다. 멤브레인의 특성은 capillary flow porometer, FE-SEM 및 순수 투과 장치를 이용하여 이루어졌다. PES 멤브레인의 표면 구조는 상대 및 노출 시간에 의해 크게 영향을 받는다. 또한 BE의 첨가는 특정한 습도와 노출 시간에서 표면 및 내부의 구조의 조절이 용이함을 확인할 수 있었다.

Abstract: This study investigated the effect of 2-butoxyethanol (BE) as a nonsolvent additive, relative humidity and air contact time on the structure formation of microfiltration membranes, permeation and morphology properties in phase inversion process. The membranes were prepared by using polyethersulfone (PES)/Dimethyl formamide (DMF)/p-toluene-sulfonic acid (TSA)/Polyvinylpyrrolidone (PVP)/BE casting solution and water coagulant. Casting solutions containing various concentration of BE were exposed to a water vapor, under 60 and 80% of relative humidity for 40 and 90 sec, which would be absorbed on. The correlations between the membrane permeation properties and surface/inner structures of membrane were investigated. The characterization of membranes was carried out by a capillary flow porometer, a FE-SEM and a water permeation test apparatus. The surface structure of PES membranes was affected by the exposure time as well as the relative humidity strongly. Furthermore, the addition of BE helped control surface and inner structure at certain humidity and exposure time.

Keywords: polyethersulfone, phase inversion, 2-butoxyethanol, relative humidity, air exposure time

1. 서 론

상전이 공정은 식품, 제약, 전자 재료, 수처리 등 넓은 분야의 기체 또는 액체 분리 분야에 적용이 가능한 대칭 또는 비대칭 고분자 멤브레인을 제조하는데 있어 널리 이용되는 공정이다[1]. 고분자 멤브레인의 제조에 있어서

만드시 갖추어야 하는 특성으로 일정정도 이상의 기계적 강도와 열적, 화학적 내구성 그리고 친수성을 들 수 있다. 이 모든 조건에 맞는 고분자를 찾는 것은 어려운 일이며 수처리를 위한 최소한의 성형이 가능한 기계적 강도와 내구성을 갖추면서도 극성 관능기를 가짐으로써 부분적으로 친수성을 띠는 고분자로는 polysulfone (PSF), polyethersulfone (PES), polyamide (PA), polyacrylonitrile (PAN), cellulose acetate (CA) 등이 있다.

[†]주저자(e-mail: knwon@deu.ac.kr)

이들 고분자들은 각각 화학적 구조 및 물리적 특성이 달라 분리막으로서 적용되는 공정이나 분리 성능 또한 다양화되어 있다[2,3].

정밀여과막은 막 투과가 확산 및 기공 투과와 함께 일어나는 역삼투막이나 나노여과막과는 달리 기공을 통하여만 직접 투과가 일어나게 되므로 그 기본 구조가 다공성을 띄는 것이 가장 큰 특징이다. 다공성 매질로는 고분자 외에도 지올라이트나 세라믹과 같은 무기 재료도 사용이 가능하나 가공성에서의 문제점이나 적용 범위의 한계 등으로 인해 현재는 박막으로 제조가 쉽고 평균 기공의 크기 조절이 용이한 고분자막이 널리 사용되고 있다.

다공성 구조를 갖는 고분자 멤브레인의 제조에는 다양한 방법이 알려져 있지만 가장 널리 연구되어진 제조 방법은 고분자 용액의 상전이 과정이다. 용매에 고분자를 균일하게 녹인 후 용매를 증발시키거나 급속 냉각 또는 비용매에 침지함으로써 나타나는 고분자 응결 현상을 통하여 상전이 공정이 이루어진다[4-7]. 이때 고분자 분리막 내의 기공 형성은 캐스팅 용액이 조성이나 온도의 변화에 따라 열역학적 불안정 상태로의 변화에 따라 조절이 가능하다. 특히 분리막의 투과 성능의 향상 및 제거 효율의 향상을 위하여 비대칭성 향상과 같은 다공성 구조의 조절이 가장 관심 있는 연구 영역으로 자리 잡고 있다[4,5,8].

본 연구에서 사용한 PES은 폴리스ulfon과 더불어 비다공성, 다공성, 비대칭 또는 대칭형 등의 막을 제조하는데 사용되어, 한외여과, 역삼투, 정밀여과 등 다양하게 응용되고 있다[9-12]. 폴리에테르sulfon은 sulfon 그룹에 연결된 페닐 관능기의 결합으로 높은 공명안정성을 보이며, sulfon 그룹은 방향족 전자들의 화학적 반응성을 크게 낮추는 역할을 하여 우수한 내열성과 내산화성을 나타낸다. 또한, PSF에 비하여 기계적 강도가 우수하고, 내구성이 뛰어나 장기간 사용 시 보다 안정한 것으로 알려져 있다. 이에 따라, 기존에 제시된 막 제조방법들은 PES과 다양한 기공 형성을 도와주는 첨가제가 가미된 혼합물을 용매에 용해시켜 캐스팅한 후, 용매-비용매 치환 또는 열 유도 상전이 공정을 통하여 미세 다공성 막을 제조하는 방법이 보고되고 있다[13-17].

정밀여과막의 투과성능을 위한 연구로 고분자 재료의 개질, 표면 친수화, 열역학적 이론에 기반한 다양한 공정 방법 등이 제시되고 있다. 특히, 정밀여과막의 비대칭 구조의 향상은 얇은 활성층(smallest pore size layer)과

높은 공극률을 가지며 표면층에서 기저층 방향으로 서서히 pore size가 증가하는 특징을 가지고 있어 제거 효율과 투과 유량, 그리고 내오염성이 증가하는 결과를 가져온다[18]. 표면층, 활성층 및 기저층(sublayer)으로 명확히 구분되어지면서 활성층으로부터 기저층으로 갈수록 pore size가 커지는 멤브레인을 비대칭성 멤브레인이라 한다.

본 연구에서는 멤브레인의 비대칭성 향상을 위하여 PES 고분자와 dimethyl formamide 용매를 사용한 캐스팅 용액에 친수화 화합물로 polyvinylpyrrolidone, 상분리 촉진을 위한 유기산으로 p-toluenesulfonic acid, 그리고 기공 크기 조절을 위한 비용매 첨가제 2-butoxyethanol을 첨가한 캐스팅 용액을 준비하였다. 이 때 PES 고분자, PVP 팽윤제, TSA 응고제의 조성을 일정하게 유지하고 비용매계 첨가제인 BE의 함유량과 공정 조건을 조절하여 형성된 PES 멤브레인의 구조 변화를 살펴보았다. 일정량의 수분을 함유한 공기에 노출시켜 용액의 표면에 수분을 흡착한 후 응고조 내의 비용매 물에 침지하였을 때, 비용매 첨가제 BE의 함량과 공기 노출 시간 및 습도에 따른 멤브레인 구조 변화를 조사하였다.

본 연구에 사용된 첨가제들로 PVP와 같은 친수성 고분자는 다공도가 높은 막을 형성하는 것으로 널리 알려져 있으며[18], TSA와 같은 유기산 응고제는 용매 DMF와 비용매 물의 섞임 현상이 일어날 때 극성을 증가시킴으로써 응고 속도를 향상시키는 첨가제로 알려져 있다 [17-19]. 최근 멤브레인의 비대칭성 구조가 강조되면서 이의 향상을 위한 방법으로 물, polyethyleneglycol, 2-methoxyethanol과 같은 비용매의 첨가 방법이 제시되고 있다[1,8,16,20]. 비대칭성 향상을 위하여 사용되는 비용매 첨가제의 극성이 큰 경우 기저층의 pore size 향상이나 비대칭 구조 형성에는 이점이 있으나 기저층에서 빈번히 발생하는 macrovoid 결합, 활성층의 두께 및 균일도의 한계, 표면층 pore density 저하 등의 문제점을 가지고 있다.

본 연구에서는 polymer 용액의 상 전이 시 비용매 vapor인 수분이 캐스팅 용매에 흡수되어 캐스팅 용액의 demixing rate를 촉진을 통한 비대칭성 구조를 형성하는데 있어 BE의 역할에 대하여 조사하였다. 비용매 첨가제로 BE를 선정한 이유는 기존의 비용매 첨가제의 멤브레인 구조 변화가 급격하게 나타나는 경향에 비해 비용매 첨가제의 극성을 다소 완화시킴으로써 비대칭 멤브레인의 구조를 유지한 상태에서 일어나는 변화를 살펴보고자

Table 1. The Compositions and Viscosities of the Casting Solutions (wt%)

Casting Solution	PES	DMF	TSA	PVP	2-BE	Viscosity (cps)
B00	12	60	20	8	0	148.4
B01	12	59.9	20	8	0.1	120.4
B02	12	59.8	20	8	0.2	112.8
B04	12	59.6	20	8	0.4	106.3
B08	12	59.2	20	8	0.8	101.6

하는 연구가 시도되었다. 특히 본 연구에서는 유기산 상분리 촉진 첨가제인 TSA와 함께 혼용함으로써 BE 첨가량을 0.1~0.8 wt%로 조절하였는데 이는 TSA와의 시너지 효과를 통하여 보다 안정적인 표면 구조의 재현성을 확보한 상태에서 일반적인 비용매 첨가제 사용 시 발생하는 문제점인 표면에서의 pore density 저하를 최소화하고자 함이다.

2. 실험

2.1. 정밀여과막의 제조

정밀여과막 제조에 사용된 PES (Radel®A, Solvay), p-toluenesulfonic acid (TSA, Junsei chemical co.), PVP (polyvinylpyrrolidone, Luviskol K30 Powder, Mw 45-55 kdaltons, BASF), BE (2-butoxyethanol, Junsei)를 농도를 달리하여 DMF (dimethylformamide, 삼성정밀화학) 용매에 첨가한 후 60°C로 4시간 이상 균일한 용액이 될 때까지 녹였다. Table 1에 캐스팅 고분자 용액의 조성을 나타내었다. 캐스팅 용액의 명명에 있어서, B는 첨가된 비용매 BE를 의미하며 B 뒤에 오는 두자리 숫자는 전체 용액 내에 존재하는 BE의 중량% × 10을 의미한다. 즉 B00은 BE가 첨가되지 않은 캐스팅 용액을 의미하며 B01은 0.1%의 BE를 첨가하여 준비한 용액이다. 용액을 70 cmHg 미만으로 감압하여 초음파 진동으로 15분간 용액 속의 기포를 제거한 후 40°C의 항온기에 보관하였다. 멤브레인 제조 시 다시 감압하여 기포 발생 여부를 확인하고 기포 발생이 없으면 캐스팅을 실시하였다. 캐스팅은 PET Film (Polyester Skyrol SG31, SK Chemical) 상에서 knife casting 방식으로 실시되었으며 두께는 250 μm로 고정하여 실시하였다. 상전이 공정의 비용매계로는 물을 사용하였으며 응고조와 PET 필름과의 탈리가 일어나는 세정조는 상온으로 유지하였다. 또한 캐스팅 조건 중 하나인 습도와 노출시간을 달리하여 캐

Table 2. Experimental Conditions of Membrane Preparation

Membrane	Casting solution	Air exposure time (sec)	Humidity (%)
B009060	B00		
B019060	B01		
B029060	B02	90	60
B049060	B04		
B089060	B08		
B004060	B00		
B014060	B01		
B024060	B02	40	60
B044060	B04		
B084060	B08		
B004080	B00		
B014080	B01		
B024080	B02	40	80
B044080	B04		
B084080	B08		

스팅을 실시하였으며, 실험 조건을 Table 2에 나타내었다. 멤브레인의 샘플명은 사용된 캐스팅 용액의 종류(Table 1)와 캐스팅 직후부터 응고조로 입수될 때까지의 체류 시간(초), 그리고 습도(상대습도, %)를 연속하여 나타내었다. 예를 들면 B019060은 B01 캐스팅 용액을 60%의 상대습도 하에서 90초 동안 체류 시킨 후 응고조에 침지하여 제조한 멤브레인을 의미한다.

상전이법에 의한 막 제조 시 캐스팅 용액의 점도는 상변환이 진행되는 동안 용매와 비용매의 교환속도를 변화시키는 속도론적 특성치의 하나로서 최종 형성된 막의 구조와 투과성능에 영향을 미치게 된다. 본 연구에서는 DV-I+ Viscometer (Brookfield, Middleboro, USA)를 이용하여 멤브레인의 점도 값을 측정하였다. 각 캐스팅 용액들의 점도는 25°C의 온도에서 spindle 3을 사용하여 30 rpm의 회전 속도하에서 측정하였다.

2.2. 투과 성능 평가

멤브레인 투과 성능 평가는 cross-flow 평가 방법에 따라 이루어졌다. 멤브레인 샘플의 투과 유효 면적은 28.5 cm²이며 직사각형 형태의 투과셀을 사용하였다. PET 필름에서 탈리된 표면이 feed water 쪽을 향하게 장착되었다. 멤브레인의 투과수로는 증류수를 사용하였으며 1.0 kgf/cm²의 압력하에서 운전하였을 때의 투과 유량을 살펴보았다. 투과수의 유속은 1.7 L/min으로 조절되

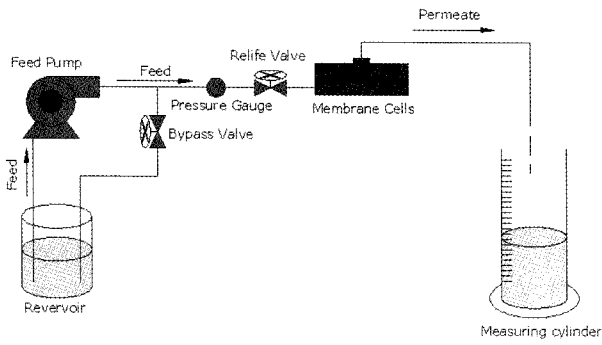


Fig. 1. Schematic flow diagram of permeation test apparatus.

있으며 25°C에서 투과량을 측정하였다. Fig. 1에 성능 평가 공정을 나타내었다. 유량은 아래 (1) 식을 이용하여 계산 하였으며 Q는 수 투과 부피, A는 멤브레인 유효 단면적, T는 운전 시간, P는 구동압력을 의미한다.

$$\text{Flux (mL/kgf} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{min)} = Q/(A \cdot T \cdot P) \quad (1)$$

2.3. Morphology 분석

멤브레인의 morphology 분석은 표면 및 단면의 image 분석과 압력 변화에 따른 공기 투과량 측정을 이용한 멤브레인의 mean pore size, pore size distribution 그리고 porosity를 조사하였다.

제조된 멤브레인의 단면 및 표면 사진 촬영은 Chalmers사의 FE-SEM (Quanta 200 FEG)을 이용하여 실시하였다. 단면 분석에서는 고분자 분리막의 내부 기공 크기의 변화를 관찰하고자 하였으며 표면층에서 기공 형태의 변화를 확인하고자 하였다. 단면 분석에서는 멤브레인 샘플들을 액화질소로 동결시킨 후 파쇄하여 부서진 단면을 촬영하였다. 해상도 향상을 위하여 Au로 표면 전처리한 후 고진공 상태에서 촬영하였다.

멤브레인의 기공 크기에 관한 분석은 Microflow Porometer (CFP-1200-AE, Porous Material Inc.)를 이용하여 실시하였다. FE-SEM을 이용할 경우 기공의 정확한 구조를 image로 확인할 수 있지만 평면 및 노출된 부분만의 분석이 가능하고 정확한 pore size, pore density, pore size distribution, porosity, 그리고 smallest pore size layer의 pore size값을 결정할 수 없다. 반면 Microflow Porometer를 이용한 분석은 멤브레인을 형성하는 여러 층 중 멤브레인의 제거 효율을 결정하는 활성층(smallest pore size layer, 이하 SPL)의 mean pore size, pore size distribution, bubble point 및 porosity 등에 대한 값을 정확한 수치로 얻을 수 있다는 장점을 가진다. 이러한 방법은

정밀여과막이나 한외여과막과 같이 0.035 μm 이상의 기공크기를 갖는 멤브레인의 미세 기공 크기를 측정하는데 유용하다고 알려져 있다.

먼저 멤브레인 샘플을 완전히 건조한 후 Microflow Porometer에 장착하고 압력을 서서히 변화시켜 미세하게 변화된 압력에서의 공기 투과량을 측정하였다. 표면장력 (γ, 15.9 dyne/cm)을 알고 있는 wetting solvent (Galwick solution, Porous Material Inc.)에 멤브레인을 적신 후 압력을 변화시켰을 때의 공기 투과량을 측정하였다. 압력을 미세하게 증가시켜 기공이 터지는 시점에서의 압력을 측정함으로써 bubble point pressure를 얻었다. 표면장력 (γ)과 접촉각(θ)에 대한 측정값을 가지고 있는 wetting solvent (Galwick, Porous Material Inc.)를 사용하여 식 (2)의 Cantor equation에 적용시켜 각 압력에서의 pore size (γ_p)를 계산한 후 식 (3) Hagen-Poiseuille equation으로 변환시켜 각 γ_p에 해당하는 pore의 분포량을 계산하였다. 식 (3)에서 F는 공기 투과량, η는 Galwick 용액의 점도, n은 P 압력에서 γ_p의 기공의 크기를 갖는 기공의 개수, L은 기공의 깊이를 의미한다. 식 (2)와 (3)을 이용하여 통계 프로그램으로 계산하면 각 공급압력에서의 average pore size, air permeability, pore size distribution 값 등의 파라미터 계산이 가능하다[21]. 또한 기공이 터지는 시점까지 압력을 서서히 증가시켜 bubble point pressure를 측정하였다.

$$r_p = 2\gamma \cos\theta / P \quad (2)$$

$$F = \frac{n \pi r_p^4 P}{8 \eta L} \quad (3)$$

3. 결과 및 고찰

3.1. 물리적 특성

제조된 정밀여과막의 두께, bubble point, mean flow pore diameter, 점도, porosity 등 물리적 특성을 Table 3에 나타내었다.

동일한 캐스팅 용액을 동일한 knife 간격으로 캐스팅한 박막이라 할지라도 서로 다른 두께를 보여주고 있다. 습도가 60%로 같은 외기 조건에서 노출 시간을 40초에서 90초로 증가시킨 후 멤브레인의 두께는 약 10~20 μm 정도 두꺼워짐을 확인할 수 있었다. 또한 동일한 40초의 외기 조건에서 노출 시간이라 하더라도 상대 습도를

Table 3. Physical Properties of the PES Membranes

Membrane	Thickness (μm)	Bubble point (psi)	Mean flow pore diameter (μm)	Porosity (%)
B004060	90	7.451	0.399	69.2
B014060	90	11.211	-	72.6
B024060	88	10.591	-	70.0
B044060	94	11.439	-	69.4
B084060	100	12.630	-	72.9
B009060	90	8.533	0.200	68.9
B019060	99	6.416	0.182	69.2
B029060	100	6.638	0.168	72.3
B049060	109	7.470	0.208	72.9
B089060	95	7.543	0.232	74.2
B004080	106	9.751	0.473	65.0
B014080	119	8.437	0.552	65.7
B024080	103	8.149	0.533	66.8
B044080	94	10.804	0.408	70.0
B084080	129	8.421	0.535	71.5

60%에서 80%로 상승시킨 경우도 두께가 비슷하거나 약 10 μm 정도 증가하는 경향성을 보인다. 이는 캐스팅 용액의 표면층이 공기 중의 수분을 흡착하는 양과 밀접한 관계를 가짐을 유추할 수 있다.

Bubble point pressure는 멤브레인 활성층의 평균 기공 크기를 결정하는데 중요한 parameter가 된다. 일반적으로 pore의 구조가 실린더형으로 단순한 형태를 띠는 멤브레인의 경우, bubble point는 멤브레인의 구조에 의해 결정되어지는 값으로 pore size, 멤브레인의 내부구조 및 porosity와 밀접한 관계를 가지는 인자이다. 그러나 멤브레인 내부구조가 좀 더 복잡한 비대칭형이면서 다양한 pore size를 갖는 층간 구조를 가질 때는 활성층의 영향을 가장 많이 받는다. 활성층은 pore size가 가장 작은 층으로 멤브레인의 유체 저항이 가장 크게 작용하는 부분을 의미한다. 40초의 노출시간과 60%의 습도조건일 때 제조된 멤브레인은 BE의 첨가로 BP의 증가가 일어나고 노출시간이 길어지거나 습도가 올라가면 오히려 BE를 첨가하지 않은 샘플에 비해 BP 감소가 일어난다. 즉, 캐스팅 표면층에 충분한 수분이 흡착되지 못하면 오히려 평균 기공 크기는 감소하고 긴 노출 시간과 높은 습도로 충분히 수분 흡착이 일어나면 평균 기공의 크기가 증가하는 결과를 가져온다. 이러한 현상은 표면에서의 수분 흡수가 spontaneous emulsification 또는 pre-coagulation 상태로 진행하며 충분한 수분 흡착이 일어난 경우 frame이 있는 상태에서 응고조에 침지되어 표면 기공 형성이

용이하나 수분 흡착이 부족한 상태에서 침지된 용액은 표면 기공이 아주 작은 필름상태의 표면을 가지게 됨을 의미한다고 추론할 수 있다.

40초의 노출시간과 60%의 습도조건일 때 제조된 멤브레인의 평균 기공 크기는 B004060만 얻을 수 있었고 나머지 시편의 경우 공기 투과량이 너무 작아 평균 기공 크기를 결정할 수 없었다. 멤브레인의 평균 기공 크기 조사에서 흥미로운 경향성이 나타나고 있다. 낮은 습도(60%)에서 장시간(90초) 수분이 흡착된 캐스팅 용액으로부터 얻은 멤브레인은 0.168~0.232 μm 의 작은 기공을 형성하고 있다. 반면 높은 습도(80%)에서 짧은 시간(40초)동안 수분이 흡착된 캐스팅 용액으로부터 얻은 멤브레인은 0.408~0.535 μm 의 비교적 큰 기공이 형성되는 것을 발견할 수 있다. 40초의 노출시간과 60%의 습도조건에서의 제조되어지는 멤브레인의 상 전이 경로의 경우 표면에서의 수분흡수가 유발하는 spontaneous emulsification 과정이 아주 서서히 일어나 고분자 용액이 열역학적으로 안정된 상태에서 응고조에 침지됨을 의미한다. 반면 90초의 노출시간과 60%의 습도조건 또는 40초의 노출시간과 80%의 습도조건과 같이 과량의 수분 공급으로 열역학적으로 표면에서 불안정한 상태를 포함하여 상태로 진행되어지는 상 전이 경로는 spontaneous emulsification 과정이 진행된 상태에서 응고조에 침지될 수 있다. 이와 같이 상 전이 과정에서 표면의 농도 분극이 발생할 경우 최종적으로 형성되는 멤브레인의 구조에 있어서는 큰 차이가 발생할 수 있음을 의미한다.

BE의 첨가가 porosity에 미치는 영향은 습도나 노출 시간에 상관없이 첨가하지 않은 멤브레인에 비해 소량 증가함을 보이고 있다. 낮은 습도(60%)에서 단시간(40초)의 경우는 porosity 증가와 BE의 첨가가 정확히 비례하지 않지만 충분한 수분이 흡착되었다고 판단되는 낮은 습도(60%)에서 장시간(90초) 노출된 멤브레인과 높은 습도(80%)에서 짧은 시간(40초)동안 노출된 멤브레인의 경우 porosity는 BE 함량에 비례하는 경향을 보여주고 있다. 이러한 결과는 BP, 평균 기공 크기와 마찬가지로 표면에서의 수분흡수가 spontaneous emulsification 과정이 이루어질 때 BE와 같은 비용매 첨가제가 용매-비용매 상전이 과정 중의 속도에 정량적인 영향을 줄 수 있다는 사실을 보여주는 증거가 된다. 낮은 습도(60%)에서 단시간(40초) 노출된 멤브레인은 spontaneous emulsification 과정이 진행 중에 응고조에 침지되므로 표면 기공 밀도는 현저히 떨어지고 최소 기공층이 아주 치밀한

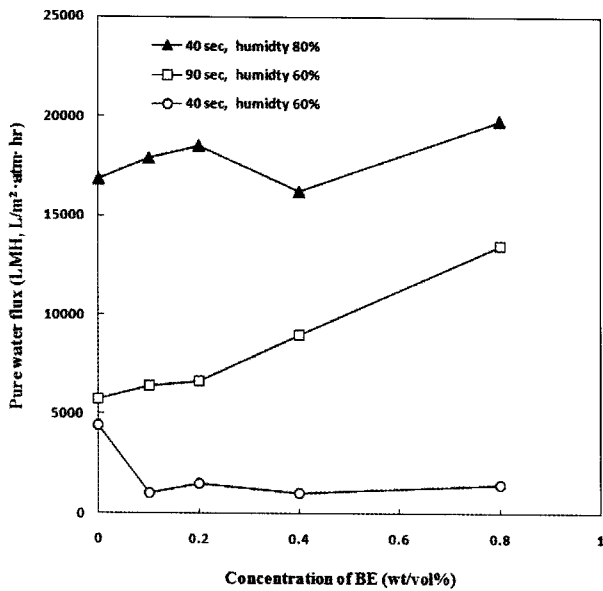


Fig. 2. Effect of the humidity and air contact time with various BE concentrations on pure water flux of the membranes.

구조의 기공을 갖는다. 그럼에도 불구하고 기저층에서는 용매 치환 및 상 분리가 지속되어지며 이때 상 분리 속도는 BE함량에 비례함을 porosity을 통하여 알 수 있다. 단, porosity이 향상되었다고 해서 수투과량이나 공기투과량이 증가하는 것은 아니다. 앞에서 언급한 바와 같이 멤브레인 하층부에 공극률이 발달하여도 상층부 표면 기공과의 연결성이 떨어지면 전체적인 수투과량 및 통기성은 독립적인 결과를 가져온다. 일반적으로 멤브레인의 하층부 빈 공간과 표면층의 기공간의 연결성이 좋은 경우, porosity의 향상은 멤브레인 내부의 빈 공간을 보다 많이 만들어주어 멤브레인의 유체에 대한 저항을 줄여 주는 결과를 가져온다고 알려져 있다.

3.2. 순수 투과 및 공기 투과 분석

멤브레인 성능을 평가하는데 있어 가장 정확한 방법은 투과하고자 하는 물질을 직접 투과시켜 나오는 투과량을 측정하는 것이다. Fig. 2에 제조된 멤브레인의 유량을 나타내었다. 순수 투과 실험을 통하여 습도, 노출 시간으로 분류한 3종의 멤브레인은 BE 첨가에 따라 각기 다른 경향성을 가짐을 확인할 수 있었으며 3.1절의 물리적 특성에 비하여 순수 투과도 결과는 큰 차이를 보여주고 있다.

낮은 습도(60%)에서 단시간(40초)의 경우의 순수 투과도는 전체적으로 낮은 유량을 보일 뿐만 아니라 소량

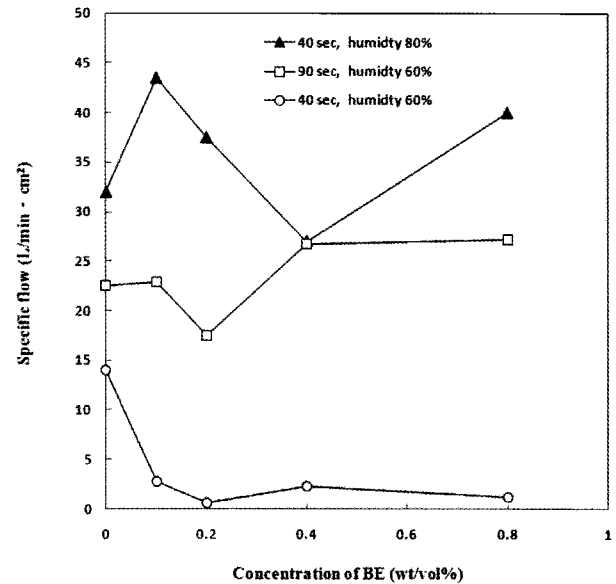
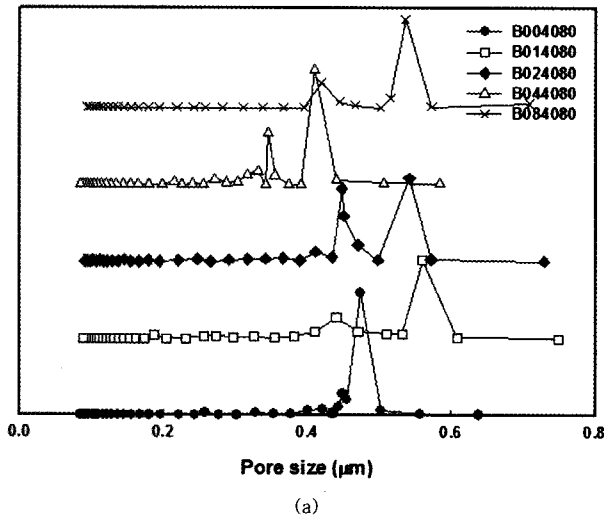


Fig. 3. Effect of the humidity and air contact time with various BE concentrations on air permeability of the membranes at 60 psi.

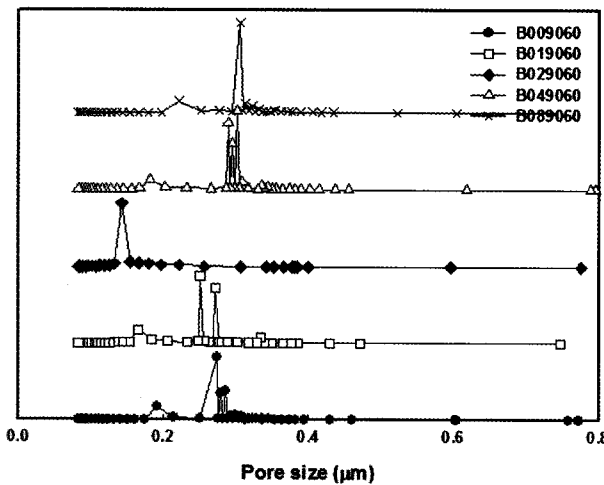
의 BE의 첨가만으로도 유량 저하가 크게 나타나는 특징을 보여주고 있다(Fig. 2. ○). 낮은 습도(60%)에서 장시간(90초) 노출된 멤브레인의 경우 (Fig. 2. □), BE가 첨가 되지 않은 B009060 멤브레인의 유량이 낮은 습도(60%)에서 단시간(40초)의 B004060 멤브레인과 유사한 유량값을 보이고 있다. 그러나 BE의 함량이 늘어남에 따라 유량이 비례하는 경향성을 보인다. 이 경우 비록 작은 투과수량을 보이고는 있으나 Table 3의 bubble point나 Fig. 3의 공기투과도를 감안할 때 비교적 많은 투과량을 보이고 있다. 이는 멤브레인의 기공 연결성이 불균일함을 의미하며 내부에 defect가 존재함을 의미한다. 그럼에도 불구하고 캐스팅 용액 내 BE의 존재 자체가 전체적인 수투과량을 줄여준다는 것은 Fig 3의 공기 투과도 경향성과 정확히 일치함을 보여주는 결과라 할 수 있다.

높은 습도(80%)에서 짧은 시간(40초)동안 노출된 멤브레인의 경우(Fig. 2. ▲), BE가 첨가 되지 않은 B004080 멤브레인의 유량이 이미 16840 LMH를 보이고 있으며 B044080 멤브레인을 실험상의 오차 범위 내에 있다고 본다면 BE의 농도의 증가에 따라 유량이 소폭 증가하는 경향성을 보인다고 할 수 있다.

이러한 결과는 물리적 특성에서도 언급한 캐스팅 용액 표면층의 수분흡수의 차이에서 기인한 것으로 추측된다. 높은 습도에서 단시간 노출된 멤브레인의 경우



(a)



(b)

Fig. 4. Effect of the humidity and air contact time with various BE concentrations on pore size distribution of the PES membranes; (a) 80% humidity for 40 sec and (b) 60% humidity for 90 sec.

BE의 함량보다는 캐스팅 용액 표면층의 수분흡수 과정에서 발생하는 spontaneous emulsification이 상전이 과정에서 구조를 결정하는 meta-stable 상태의 Gibbs Energy 변화량을 결정하는 가장 중요한 인자가 되는 것으로 해석할 수 있다. 또한 낮은 습도에서 장시간 노출된 멤브레인의 경우, 캐스팅 용액 표면층의 수분흡수가 이루어지는 동안 spontaneous emulsification 과정이 높은 습도에서 단시간 노출된 멤브레인에 비해 서서히 이루어져 비용매 BE의 분리 촉진 효과가 습도나 노출 시간의 영향보다 크게 나타났을 것으로 추측된다. 낮은 습도에서 단시간 노출된 멤브레인의 경우 캐스팅 용액 표면층의

수분흡수 과정에서 발생하는 spontaneous emulsification가 거의 일어나지 않은 상태에서 응고조에 침지되어 표면층에서의 용매(DMF)와 응고조의 물 간의 빠른 상전이 결과로 기공이 거의 없는 필름이 형성된 후 표면층 바로 아래에서 비용매 BE가 멤브레인 내부로 확산되는 물을 상전이에 사용되도록 분리 촉진 작용을 함으로써 표면층이 두꺼운 필름이 형성하는 역할을 한 것으로 보인다.

Fig. 3은 제조된 멤브레인의 공기 투과도를 나타낸 그림이다. 공기투과도는 순수 투과도에 비해 저항이 작아 평균 기공 크기나 pore size distribution, BP 등 멤브레인 morphology 결정의 정보로 사용되며, 멤브레인의 물리적 결합이나 비정상적 pore 존재 유무를 확인할 수 있으며, 순수 투과도에서 나타내지 못하는 미세한 기공을 통하여 투과되는 유량까지 측정할 수 있다는 장점을 가진다 [19,21]. Fig. 3의 공기 투과량 수치는 60 psi에서의 측정된 값으로 60 psi는 일반적인 고분자 박막으로서의 정밀여과막이 만족하여야 하는 기계적 강도이다. 공기 투과도의 실험 결과 역시 순수 투과도와 거의 유사한 경향성을 나타내고 있다.

멤브레인들의 활성층의 기공 크기의 균일도와 입자 제거 성능을 예측할 수 있는 pore size distribution 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 높은 습도(80%)에서 짧은 시간(40초)동안 노출된 멤브레인의 기공 크기 분포는 약 0.42~0.57 μm에서 형성되고 있다(Fig. 4(a)). 이 경우 활성층의 기공 크기에 관여하는 가장 중요한 인자는 습도와 노출 시간으로 나타났다. BE가 첨가 되지 않은 B004080 멤브레인의 기공 크기 분포가 약 0.45 μm 부근에서 형성되고 BE의 첨가에 따라 0.45 μm 영역과 조금 더 큰 기공 크기의 영역에서 pore size가 형성되는 특징을 보이고 있다. 낮은 습도(60%)에서 긴 시간(90초)동안 노출된 멤브레인의 경우 역시 활성층의 기공 크기에 관여하는 가장 중요한 인자는 습도와 노출 시간으로 나타났다(Fig. 4(b)). BE를 함유하지 않은 B009040 멤브레인의 평균 기공이 0.27 μm에서 형성되고 있으며 이는 습도와 노출 시간만의 변화로도 B004080 멤브레인의 기공 크기 분포에 비해 작은 기공을 만들고 있음을 보여준다. BE의 첨가에 따른 영향 또한 B009040 멤브레인의 기공 크기 분포보다 조금 더 큰 기공 크기의 영역에서 pore size가 형성되는 유사한 경향성을 나타내고 있다. 낮은 습도(60%)에서 짧은 시간(40초)동안 노출된 멤브레인의 pore size distribution 결과는 공기 투과 유량이 너무 작아 나타내지 못하였다. 미세 압력 변화로 인한

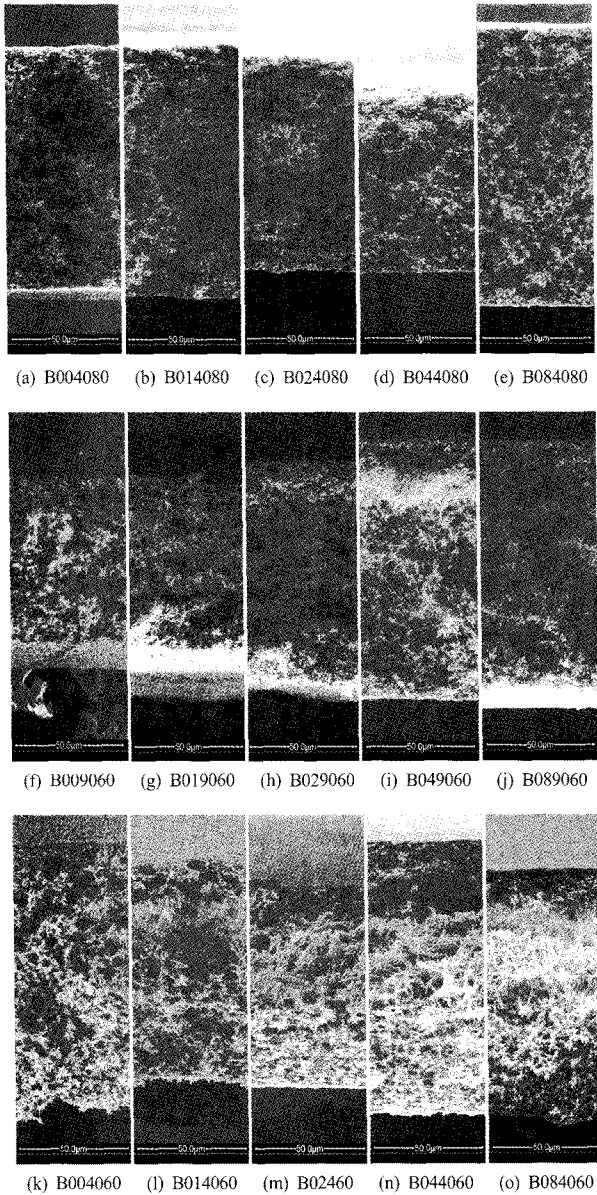


Fig. 5. Cross-section images of PES membranes.

공기 투과량의 차이를 검출하기에는 base line의 noise가 너무 커서 결과로 자료화할 수 없었다.

3.3. FE-SEM 분석

비대칭막의 단면 구조는 투과 성능과 밀접한 관련이 있는 것으로 알려져 있다. 상전이 공정으로 제조되는 대부분의 PES 멤브레인은 큰 finger-like structure와 두꺼운 macrovoid를 포함하는 구조를 가진다[22,23]. 이러한 구조는 특히 압력에 대하여 취약하거나 평균 기공 크기가 불균일하다는 단점을 가지고 있다. 압력에 대한 내구성

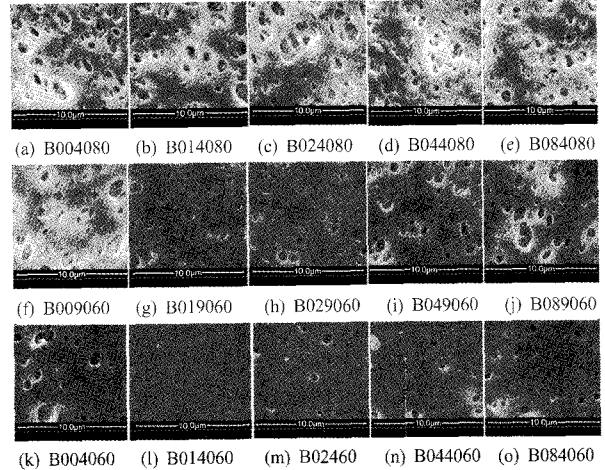


Fig. 6. Surface images of PES membranes.

을 높이기 위해 고분자의 농도, 친수성 고분자의 첨가, 비용매의 첨가, 윤활제의 첨가, 응고제의 첨가 등 다양한 방법을 통하여 macrovoid 형성을 억제시키고 sponge-like structure를 만들어 낼 수 있다. 본 연구에서는 sponge-like structure를 형성시키기 위해 팽윤제로 친수성 고분자인 PVP와 유기산 첨가제인 TSA 그리고 비용매, 응고제 기능을 동시에 가질 것으로 추측되는 비용매 첨가제로 BE를 첨가하였다. PES/PVP/TSA/DMF와 BE의 조성, 캐스팅 후 침지까지의 체류시간 및 습도를 조절하여 표면의 기공 구조와 단면 구조를 살펴보았다. Figs. 5와 6은 제조되어진 멤브레인의 단면과 표면을 FE-SEM으로 분석한 결과이다.

Fig. 5의 단면 사진 결과를 보면 PES/PVP/TSA/DMF와 BE의 조성으로 제조된 모든 멤브레인은 sponge-like structure 형태를 가지고 있다. 또한 순수 투과 특성 및 공기 투과 특성에서 상대적으로 우수한 투과능을 보여 주었던 낮은 습도(60%)에서 장시간(90초) 노출된 멤브레인(Fig. 5(a)-(e))과 높은 습도(80%)에서 단시간(40초) 노출된 멤브레인 (Fig. 5(f)-(j))에서는 표면층과 활성층 그리고 기저층의 구분이 가능한 비대칭 구조를 보인다. 비대칭 구조의 발달은 캐스팅 초기 다공성 표면층에서 형성된 pore를 통하여 비용매인 물이 유입된다. 유입된 물은 표면층 하부에 조밀한 활성층을 형성하게 되며 활성층을 통과하는 물의 양은 급격히 줄어든다. 비용매인 물의 상대 농도가 높은 경우는 응결핵의 생성 속도가 고분자의 성장 속도를 앞서 급격히 고형화되며 조밀한 구조를 가진다. 반면 상대 농도가 낮은 기저층에서는 고형화 과정이 용매-비용매 치환 평형에 이르게 되고

이 경우 새로운 응결핵이 생성되는 속도보다 기존 응결핵이 성장하는 경로가 우선하게 된다. 즉 **polymer-rich phase**와 **liquid-rich phase**가 각각 성장하여 부분적으로 고분자의 밀도도 높고 기공도 커지는 기저층을 나타내게 된다.

낮은 습도(60%)에서 단시간(40초) 노출된 멤브레인(Fig. 5(k)-(o))의 비대칭 구조는 가장 우수한 모양을 보이나 공기 노출에 의해 충분한 수분이 흡수된 멤브레인들에 비해 조밀하고 두꺼우면서 표면층과 활성층의 구분이 뚜렷하지 않은 영역을 가지는 것을 볼 수 있었다. 이러한 결과는 비대칭 구조의 발달이 투과 성능을 향상시킨다는 기존 연구 결과와는 잘 맞지 않음을 의미한다 [18]. 이는 낮은 습도와 짧은 노출시간으로 인해 **spontaneous emulsification** 과정이 충분히 일어나지 않은 상태로 응고조에 침전되면서 DMF와 물의 치환이 빠르게 일어나게 된다. 그 결과로 표면의 기공 발달이 덜 일어난 상태로 필름 형태의 고형화가 진행되며 비용매인 물이 표면층 아래로 이동하는 양이 줄어들어 **delayed onset of liquid-liquid demixing mechanism**에 가까운 상전이 경로를 따르게 된다. 실제로 이 과정을 거치는 멤브레인들은 표면층이 아주 조밀한 형태가 되며 기저층에 **macrovoid** 구조가 형성될 만큼 기공 크기가 커진다[4]. 여기서는 멤브레인 내부의 용매-비용매 고분자 용액의 고형화 현상은 비용매인 물이 표면에서부터 **film**면으로 서서히 이동함으로써 멤브레인 내부에 존재하는 비용매 BE의 상태 농도가 증가하여 하부층으로 갈수록 기공 크기가 커지는 비대칭성이 향상된 구조를 가질 수 있게 된다. 비대칭 구조는 낮은 습도(60%)에서 단시간(40초) 노출된 멤브레인이 가장 우수하지만 유체 흐름의 통로가 되는 표면에서의 기공 수를 급격히 줄여 내부 비대칭 구조의 장점을 결과로 보여주지 못한 경우라 판단된다.

위와 같은 추론은 응고조와 접촉한 면의 표면 사진인 Fig. 6에서 더 명확히 보여주고 있다. Fig. 6(a)-(e)에서는 표면에서의 기공 수 밀도도 높고 형성된 표면 기공의 크기도 마이크론 단위로 활성층 평균기공 크기보다 수십배 크게 형성되어 있다. 또한 BE의 첨가에 따른 기공 밀도도 증가하는 추세를 보인다. 이는 BE의 구조 내에 극성의 ether 구조가 PES보다 수분을 흡착하는 능력이 뛰어나기 때문으로 보인다. 즉 충분한 수분이 공급되어 질 경우 소량의 BE 첨가가 수분을 흡착하여 표면의 비용매 조성(물과 BE의 조성)을 높여 **spontaneous emulsification**가 가능하게 함을 의미한다. Fig. 6(f)-(j)에서는

Fig. 6(a)-(e)와 유사한 크기의 표면 기공들을 관찰 할 수는 있으나 전반적으로 기공 수 밀도가 줄어든 것을 볼 수 있다. BE의 첨가에 따른 기공 밀도의 증가 추세는 동일한 경향성을 보이지만 응고조에 입수되기까지 충분한 시간과 낮은 습도는 BE 첨가가 수분을 흡착하여 높아진 표면의 비용매 조성(물과 BE의 조성)이 용액 내부로 확산 시간을 더 가짐으로써 높은 습도 하에서 단시간 내 응고조에 입수되는 멤브레인에 비해 캐스팅 용액 표면의 불안정 에너지 상태가 다소 안정화되는 현상으로 설명될 수 있다. 반면 낮은 습도(60%)에서 단시간 (40초) 노출된 멤브레인(Fig. 6(k)-(o))의 표면 사진 결과는 급격히 줄어든 표면 기공 수 밀도와 기공 크기를 나타내고 있다. BE의 소량 첨가 시 표면 기공은 거의 없어지며 BE의 조성이 늘어남에 따라 개수가 서서히 증가함을 볼 수 있다. BE의 소량 첨가 시 표면 기공 수가 줄어든 이유는 명확하게 설명하기는 어렵다. 소량의 BE 비용매 성분과 낮은 습도에서 흡착되는 소량의 수분으로부터 기인한 Gibbs Energy 변화가 너무 작고 균일하게 형성되어 침지조의 물이 캐스팅 용액의 DMF와 용매-비용매 치환 속도의 차이를 완충하는 역할을 하는 것으로 추측된다.

4. 결 론

본 연구에서는 정밀여과막의 투과 성능 및 제거 효율을 향상시키는 방법으로 PES/PVP/TSA/DMF 용액 시스템에서 **demixing agent**인 BE를 혼합하여 캐스팅 용액으로 준비하고 습도 및 노출시간과 같은 외부 공정 조건을 변화시키면서 상전이 공정을 실시하여 평막의 비대칭형 멤브레인을 제조하였다. 비대칭 구조를 향상 및 비대칭 구조가 멤브레인 물성에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 제조된 멤브레인의 순수 투과 및 공기 투과 특성, SEM 분석을 실시하였으며 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 멤브레인의 표면 구조는 멤브레인의 비대칭성 구조의 결정뿐만 아니라 활성층의 기공 크기 결정 및 상전이 메커니즘 결정과도 밀접한 관련이 있다.
- 2) 멤브레인의 표면 구조는 비용매 첨가제, 상대 습도, 공기 노출시간 등의 변수 조절로 가능함을 알 수 있으며 비용매 첨가제 BE는 상대 습도와 시간에 따라 표면의 기공의 크기나 수를 조절하는 것이 가능하다.
- 3) 멤브레인의 비대칭성은 표면의 기공 수가 적을수록 잘 만들어진다. 잘 형성된 비대칭성 구조라 할지라도

표면층 및 활성층의 저항이 크면 투과 성능이 급격히 떨어진다.

이상의 결과들을 통하여 멤브레인의 비대칭성 구조 발달은 표면의 기공 발달과 서로 양립하는 특성을 가지고 있으며 이의 최적화를 위해서는 표면 기공의 크기 및 비대칭성 구조 발달에 미세 조절이 가능한 BE와 같은 비용매 첨가제의 선정 및 농도 최적화 연구가 적합할 것으로 예상된다.

감 사

본 연구는 동의대학교 일반연구과제의 연구비 지원(2008AA189)에 의해 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. S.-J. Shin, J.-P. Kim, H.-J. Kim, J.-H. Jeon, and B.-R. Min, "Preparation and characterization of polyethersulfone microfiltration membranes by a 2-methoxyethanol additive", *Desalination*, **186**, 1 (2005).
2. C. Barth, M. C. Gonçalves, A. T. N. Pires, J. Roeder, and B. A. Wolf, "Asymmetric polysulfone and polyethersulfone membranes: effects of thermodynamic conditions during formation on their performance", *J. Membr. Sci.*, **169**, 287 (2000).
3. T. P. Hou, S.-H. Dong, and L.-Y. Zheng, "The study of mechanism of organic additives action in the polysulfone membrane casting solution", *Desalination*, **83**, 343 (1991).
4. M. Mulder, "*Basic Principles of Membrane Technology*", pp. 71~89, Kluwer Academic Publishers, London (1996).
5. S. C. Pesek and W. J. Koros, "Aqueous quenched asymmetric polysulfone membranes prepared by dry/wet phase separation", *J. Membr. Sci.*, **81**, 71 (1993).
6. B. G. Park, S.-H. Kong, and S. Y. Nam, "Phase Behavior and morphological studies of polysulfone membranes; The effect of Alcohols used as a non-solvent coagulant", *Membrane Journal*, **15**, 272 (2005).
7. M. S. Lee and K. H. Youm, "Preparation of PES/ TiO_2 hybrid membranes and evaluation of membrane properties", *Membrane Journal*, **17**, 219, (2007).
8. I. F. Wang, R. A. Morris, and R. F. Zepf, "Highly asymmetric, hydrophilic, micro-filtration membranes having large pore diameters", U.S. Patent 6,939,468 (2005).
9. J. Barzin and B. Sadatnia, "Correlation between macrovoid formation and the ternary phase diagram for polyethersulfone membranes prepared from two nearly similar solvents", *J. Membr. Sci.*, **325**, 92 (2008).
10. 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).
11. A. Rahimpour, S. S. Madaeni, and Y. Mansourpanah, "The effect of anionic, non-ionic and cationic surfactants on morphology and performance of polyethersulfone ultrafiltration membranes for milk concentration", *J. Membr. Sci.*, **296**, 110 (2007).
12. V. Laninovic, "Relationship between type of non-solvent additive and properties of polyethersulfone membranes", *Desalination*, **186**, 39 (2005).
13. H. C. Park, Y. P. Kim, H. Y. Kim, and Y. S. Kang, "Membrane formation by water vapor induced phase inversion", *J. Membr. Sci.*, **156**, 169 (1999).
14. B. J. Cha and J. M. Yang, "Preparation of poly(vinylidene fluoride) hollow fiber membranes for microfiltration using modified TIPS process", *J. Membr. Sci.*, **291**, 191 (2007).
15. Y. L. Lucie and D. F. Talbot, "Effect of polyvinylpyrrolidone additive on the performance of polyethersulfone ultrafiltration membranes", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 2385 (1987).
16. J.-Y. Lai, F.-C. Lin, C.-C. Wang, and D.-M. Wang, "Effect of nonsolvent additives on the porosity and morphology of asymmetric TPX membranes", *J. Membr. Sci.*, **118**, 49 (1996).
17. M.-J. Han, "Effect of propionic acid in the casting solution on the characteristics of phase inversion polysulfone membranes", *Desalination*, **121**, 31 (1999).

18. N. Kim, C.-S. Kim, and Y.-T. Lee, "Preparation and characterization of polyethersulfone membranes with p-toluenesulfonic acid and polyvinylpyrrolidone additives", *Desalination*, **233**, 218 (2008).
19. N. Kim, "Preparation and characteristics of polyethersulfone microfiltration membranes", *Membrane Journal*, **17**, 329 (2007).
20. Y. Liu, G. H. Koops, and H. Strathmann, "Characterization of morphology controlled polyethersulfone hollow fiber membranes by the addition of polyethylene glycol to the dope and bore liquid solution", *J. Membr. Sci.*, **223**, 187 (2003).
21. W. Wilson, K. Gupta, A. Jena, R. Webber, M. Connolly, E. Mayer, B. V. Ramarao, and C. Dryer, "Advanced technique for pore structure characterization theory & practices: PMI Short Course", June 2004, PMI, New York (2004).
22. 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).
23. A. Idris, N. M. Zain, and M. Y. Noordin, "Synthesis, characterization and performance of asymmetric polyethersulfone (PES) ultrafiltration membranes with polyethylene glycol of different molecular weights as additives", *Desalination*, **207**, 324 (2007).