

## 침적 침전법으로 제조된 비대칭 Polysulfone 한외여과막의 형성기구

최 우 · 성 준 현 · 이 장 우  
부산대학교 고분자공학과  
(1988년 11월 8일 접수)

### The Formation Mechanism of Asymmetric Polysulfone Ultrafiltration Membranes Produced By Immersion Precipitation

Woo Choi, Jun Hyun Seong, and Jang-oo Lee

*Dept. of Polymer Sci. & Eng., Pusan National Univ., Pusan 609-735, Korea*  
(Received November 8, 1988)

**요약** : 평형 열역학과 동력학적인 관점에서 비대칭 polysulfone 한외여과막의 형성기구를 해석하기 위해서 침전제내 용매 함량( $v_2$ )을 조절하여 침전력을 변화시켰으며 침전력 변화에 따른 binodal 곡선 및 침전 경로의 변화와 최종 막성능에 미치는 영향을 조사하였다. 실험적으로 측정된 binodal 곡선은  $v_2$  증가로 삼성분계 상다이어그램 내에서 고분자-침전제 축으로 이동하였다. 또한 침전경로의 추정을 위해서 침전제 유입과 용매 유출의 비,  $J_1/J_2$ 를 계산한 결과  $v_2$  증가로 증가하였으며 캐스팅 용액내 고분자 함량( $\phi_3$ ) 증가에 대해서는 변하지 않았다.  $v_2$  값이 증가할수록 생성막의 스킨층은 다공성이 되어 배제 효율을 저하시켰다. 그러나  $v_2$  증가로 치밀한 구조의 하부층이 생성되어 pure water flux는 감소하였다. 이들 막의 구조는 SEM을 통해 확인하였다.

**Abstract** : In order to interpret the formation mechanism of asymmetric polysulfone ultrafiltration membranes from equilibrium thermodynamics and kinetics points of view, we changed the power of the precipitant by adjusting the solvent content in precipitant ( $v_2$ ) and investigated its effect on the binodal curve and precipitation path, and hence, on membrane performance. Experimental cloud point (binodal) curves were found to shift toward the polymer-precipitant axis in a ternary phase diagram with  $v_2$ . We also calculated the ratio of precipitant inflow and solvent out-flow,  $J_1/J_2$ , for the prediction of precipitation path, where the ratio increased with increasing  $v_2$  and was unaffected by increasing polymer content in casting solution ( $\phi_3$ ). As the value of  $v_2$  became higher, the skin layer of membrane formed became more porous, yielding the decreasing rejection efficiency. However, pure water flux decreased with increasing  $v_2$  because of the formation of dense supporting layer, as evidenced by the morphological observations using the SEM.

## 서 론

단백질의 농축, 고분자의 여과 및 탈염 등에 널리 쓰이는 한외여과막과 역삼투막의 제작과 개발에 있어, 제막 변수가 미치는 최종막의 성질에 대한 많은 연구가 진행되어왔다.<sup>1~12</sup> 침적 침전 (immersion precipitation)법을 이용한 상전환(phase inversion)막의 형성기구는 고분자 용액의 평형 열역학(equilibrium thermodynamics)과 침전시의 동력학(kinetics)으로 해석되어 진다. 평형 열역학적으로는 균일한 고분자 용액에 침전제가 도입되어 일어나는 상분리(phase separation) 현상이 설명되고 삼성분계 상다이어그램내 binodal의 위치로부터 각 성분간의 상호작용 정도와<sup>13</sup> 침전에 필요한 침전제의 양을 알 수 있다. 동력학적으로는 상분리 속도, 즉 비용매 유입과 용매 유출의 비  $J_1/J_2$  값을 고려함으로써 침전경로를 추정할 수 있다.<sup>8</sup>

본 연구에서는 polysulfone (PSf) / dimethyl formamide (DMF) 계에 물을 침전제로 사용하여 한외여과 목적에 적절한 pure water flux를 갖는 캐스팅 용액의 농도를 정한후 PSf / DMF 계에 불과 DMF의 혼합물을 침전제로 사용하는 가장 직접적인 침전제 변화를 통해 투과성능 및 구조를 관찰하였고 binodal 곡선과 침전경로의 변화를 조사하여 막형성기구를 연구하였다. 또한 중공사막의 제조에서 캐스팅 용액의 점도 상승과 기공 형성을 목적으로 널리 쓰이는<sup>14</sup> poly(vinyl pyrrolidone) (PVP)을 사용하여 형성기구 연구를 보완하였다.

## 막 형성기구

침적 침전법에 의한 비대칭막의 제조는 균일한 상(one-phase)의 고분자 용액을 적절한 지지판 위에 필름상으로 캐스팅한 다음 침전제인 비용매가 들어있는 침전조에 침적시켜 고분자 rich-phase와 고분자 poor-phase로 된 두 상(two-phase)

의 불균일 계로 상분리시켜<sup>15</sup> 고화된 막을 얻는 방법으로, 제조된 막은 조밀한 구조의 skin층과 다공성의 하부층으로 구성된다. 비대칭막의 형성은 평형 열역학과 동력학이 복합되어 있는 현상으로 이를 현상론적으로 설명하면 다음과 같다.<sup>10,16</sup>

캐스팅 용액을 침전조에 침적시킨 후 상분리가 시작될 수 있는 양의 비용매가 캐스팅 용액에 침투될 때(거의 대부분 계에서는 침전 직후) 캐스팅 용액과 침전제간의 계면에서 순간적으로 빠른 비용매-용매간의 상호확산이 일어난다. 이때 비용매의 유입보다 용매의 유출이 상대적으로 크다. 즉  $J_1/J_2$  값이 작은 steep한 침전경로를 따라 gel 영역에 도달한다. 이 결과 조밀한 구조의 gel층 (skin)이 생성되고 이 skin은 계속되는 비용매-용매간의 상호확산을 지연하는 장애 요인이 되어 skin층 하부의 침전을 느리게 한다. 즉,  $J_1/J_2$ 가 큰 완만한 침전경로를 따라 침전이 일어나서 다공성의 하부층이 생성된다.

## 실 험

열적, 기계적 성질 및 내약품성이 우수한 PSf 을 Aldrich사로부터 구입하여 사용했다. 본 재료는 Udel형으로 GPC로 측정된 분자량은 30000 이었고 밀도는  $1.24\text{g/cm}^3$ ,  $T_g$ 는  $190^\circ\text{C}$ 였다. 용질 배제를 실험에는 Sigma사에서 구입한 단분산 dextran 을 사용했으며, feed 용액은 분자량이 다른 5 grade 의 dextran으로 Table 1의 조성과 같이 제조되었

Table 1. Composition of Dextran Feed

Average MW	Total % Dextran(w/v)
9000	15
35600	20
73400	15
488000	20
2000000	30

\*The total concentration of dextran was  $1\text{g/l}$ .

고,  $\mu$ -bondagel E-linear column 2개를 장착한 GPC로 투과 용액과의 농도 차이를 측정하였다. 기공 형성을 목적으로 분자량 40000의 PVP를 Fluka사에서 구입 사용했다. 용매는 DMF와 dimethyl acetamide (DMAC)를 GR급으로 사용했으며 침전제는 증류수 및 용매와 증류수의 혼합물을 사용했다. 대기온도 25°C, 침전제 온도 20°C, 상대습도 60%, 캐스팅 두께는 340 $\mu$ m로 조절하였다. Cloud point 측정, 다공도 및 투과 물성 측정, 배제율 실험 등은 이전의 문헌과<sup>10</sup> 동일하게 행하였다.

결과 및 고찰

캐스팅 용액의 농도

용매가 DMF인 캐스팅 용액의 농도를 11, 13, 15wt%로 변화시켜 제작한 막의 pure water flux, porosity 및 막두께를 Table 2에 나타내었다. 막의 수투과 특성을 고려하여 볼때, Amicon사의 PSf 평판 한외여과막의 수투과영역이 10-30(m<sup>3</sup>/day m<sup>2</sup> atm)이고 일반적인 한외여과막의 수투과 성능도 이와 유사하므로 본 실험에서는 13wt%의 농도가 한외여과에 적절하다고 판단하여 이후에는 13wt%로 고정하였다.

Binodal 곡선의 변화

용매와 증류수의 혼합물인 침전제 속에 용매가 차지하는 부피분율( $v_2$ )이 증가할수록 binodal은 고분자-침전제 축으로 이동함을 Fig. 1에 나타내었다.  $v_2$ 가 0.9인 침전제가  $v_2$ 가 0.0인 침전제보다 용매인 DMF와의 상호작용이 약하고(비용매-용

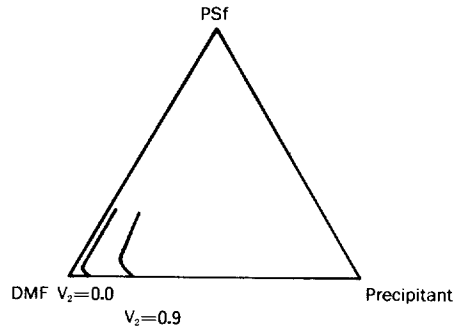


Fig. 1. Effect of the precipitant on the binodal curves in a ternary phase diagram of PSf / DMF / (water + DMF) system.

매 Flory-Huggins 상호작용정수  $g_{12}$ 의 증가), 고분자인 PSf과의 상호작용이 강함(비용매-고분자 F-H 상호작용정수  $g_{13}$ 의 감소)을 알 수 있다.<sup>17</sup> 즉, 침전제내 용매 함량이 증가할수록 침전제의 침전력은 떨어지므로 침전에는 보다 많은 양의 침전제가 필요한 넓은 miscible region을 갖고 있다.

침전경로의 변화

비용매-용매간의 상호 확산을 정량적으로 고려하기위해 성분 i의 물질진달 flux,  $J_i$ 를 다음과 같이 나타내었다 (하첨자 1은 비용매, 2는 용매, 3은 고분자).

$$J_i = L_i(\phi_i, v_i, g) \times \Delta\mu_i$$

여기서 투과계수  $L_i$ 는 캐스팅 용액의 조성  $\phi_i$ 와 침전제내 조성  $v_i$  및 각 성분간의 F-H 상호작용정수  $g$ 의 함수이며  $\Delta\mu_i$ 는 성분 i의 chemical potential difference이다. 정확한 data 및 실험상의 부족으로  $L_1/L_2$ 를 1로 가정하여  $J_1/J_2$  값을  $\Delta\mu_1/\Delta\mu_2$ 로 간단히 추정해 보았다.  $\Delta\mu_i$ 는 F-H 이론을<sup>18</sup> 근거한 삼성분계 혼합의 Gibbs free energy로부터 유도된 아래의 식으로<sup>19</sup> 계산되었다. 상호작용정수는 2성분 것만을 고려하였고 농도 의존함으로 표현되는  $g$ 로 표기하였다.

Table 2. Effect of the Polymer Concentration on Membrane Performance

Concentration of PSf (wt%)	Pure Water Flux at 1 kg / cm <sup>2</sup> (ml / cm <sup>2</sup> sec)	Porosity (%)	Thickness ( $\mu$ m)
11	1.567 E-1	78.0	105
13	2.646 E-2	80.7	160
15	4.656 E-4	80.3	185

$$\begin{aligned} \frac{\Delta G_m}{RT} &= n_1 \ln \psi_1 + n_2 \ln \psi_2 + n_3 \ln \psi_3 + g_{12} n_1 \psi_2 \\ &\quad + g_{13} n_1 \psi_3 + g_{23} n_2 \psi_3 \\ \frac{\Delta \mu_1}{RT} &= \ln v_1 + v_2 \left(1 - \frac{v_1}{v_2}\right) + g_{12} v_2^2 - v_2^2 v_1 \left(\frac{dg_{12}}{dv_2}\right) \\ &\quad - \left(\ln \phi_1 - \frac{v_1}{v_2} \phi_2 - \frac{v_1}{v_3} \phi_3 + (1 - \phi_2)\right) \\ &\quad \left(1 + g_{12} \phi_2 + g_{13} \phi_3\right) - \frac{v_1}{v_2} g_{23} \phi_2 \phi_3 \\ &\quad - \phi_2 u_1 u_2 \left(\frac{dg_{12}}{du_2}\right) - \phi_1 \phi_3^2 \left(\frac{dg_{13}}{d\phi_3}\right) \\ &\quad - \frac{v_1}{v_2} \phi_2 \phi_3^2 \left(\frac{dg_{23}}{d\phi_3}\right) \\ \frac{\Delta \mu_2}{RT} &= \ln v_2 + v_1 \left(1 - \frac{v_2}{v_1}\right) + \frac{v_2}{v_1} g_{12} v_1^2 \\ &\quad + \frac{v_2}{v_1} v_1^2 v_2 \left(\frac{dg_{12}}{dv_2}\right) - \left(\ln \phi_2 - \frac{v_2}{v_1} \phi_1\right. \\ &\quad \left. - \frac{v_2}{v_3} \phi_3 + (1 - \phi_2) \left(1 - \frac{v_2}{v_1} g_{12} \phi_1\right.\right. \\ &\quad \left. \left. + g_{23} \phi_3\right) - \frac{v_2}{v_1} \phi_1 \phi_3 g_{13} + \frac{v_2}{v_1} \phi_1 u_1 u_2\right. \\ &\quad \left. \left(\frac{dg_{12}}{du_2}\right) - \frac{v_2}{v_1} \phi_1 \phi_3^2 \left(\frac{dg_{13}}{d\phi_3}\right)\right. \\ &\quad \left. - \phi_2 \phi_3^2 \left(\frac{dg_{23}}{d\phi_3}\right)\right) \end{aligned}$$

여기서 partial molar volumn 비  $v_1/v_2=0.2$ ,  $v_1/v_3=0.002$ 로 하고  $u_1 = \phi_1 / (\phi_1 + \phi_2)$ ,  $u_2 = \phi_2 / (\phi_1 + \phi_2)$ 로 가정하였다.

침전제내 용매함량( $v_2$ ) 변화에 따른  $\Delta \mu_1 / \Delta \mu_2$ 의 계산 결과를 Fig. 2에 나타내었고 캐스팅 용액의 고분자 농도 ( $\phi_3$ ) 변화에 따른  $\Delta \mu_1 / \Delta \mu_2$ 의 계산 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 계산은, Fig. 2의 경우 Table 3의 sys. 1을 이용하였고 Fig. 3은 sys. 2를 이용하였다. 그림에서의  $\Delta \mu_1 / \Delta \mu_2$  값이 음의 부호인 것은 용매와 용질의 flux 방향이 반대이기 때문이다.

Fig. 2에서,  $v_2$  증가로  $-\Delta \mu_1 / \Delta \mu_2$ 는 증가하였고  $v_2$ 가 0.7-0.9 값에서 급격히 증가하였다. 이 계산은

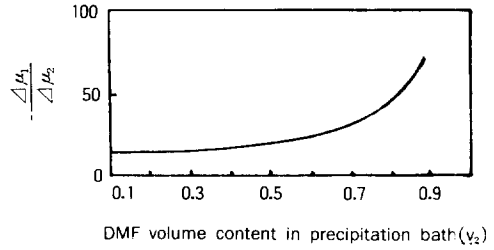


Fig. 2. The ratio  $-\Delta \mu_1 / \Delta \mu_2$  as a function of DMF content in precipitation bath.

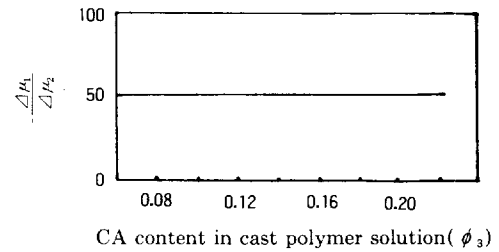


Fig. 3. The ratio  $-\Delta \mu_1 / \Delta \mu_2$  as a function of polymer content in cast polymer solution.

Table 3. Interaction Parameters

		PSf / DMF / Water
sys.1*	$g_{23}$	0.4
	$g_{13}$	3.7
	$g_{12}$	$0.5 + 0.04u_2 + 0.8u_2^2 - 1.2u_2^3 + 0.82u_2^4$
		Cellulose Acetate / Dioxan / Water
sys.2**	$g_{23}$	$0.099 + 1.151\phi_3 - 0.309\phi_3^2$
	$g_{13}$	1.4
	$g_{12}$	$0.946 - 1.15u_2 + 1.383u_2^2$

\*Reference 20.

\*\*Reference 19.

로부터 침전제내 용매 함량이 증가할수록 침전경로가 완만해지리라는 결과를 얻었다. Fig. 3에서,  $\phi_3$ 의 증가는  $-\Delta \mu_1 / \Delta \mu_2$  값에 영향을 미치지 않았다. 일반적으로 캐스팅 용액의 농도증가에 의해서는 치밀한 구조의 낮은 pure water flux를 갖는 막이 제조되는데<sup>10,21</sup> 이는 농도 증가로 침전경로가 변하는 것이 아니라 침전경로의 시작점이 gel 영역 가까이에 위치하여 gel 영역에 도달하기

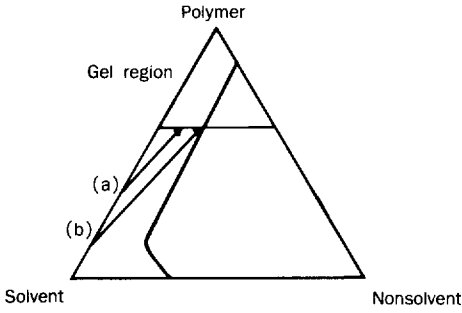


Fig. 4. Schematic course of the precipitation paths originating from different polymer concentrations : (a) high conc. (b) low conc. (ref. 17).

쉽기 때문이라고 생각된다(Fig. 4).

막의 구조 및 성능 변화

Fig. 5에  $v_2$  변화에 따른 PSf/DMF 13wt% 막의 단면 및 표면 SEM 사진을 나타내었다. 표면 구조는  $v_2$ 가 0.9인 경우가 가장 porous하고  $v_2$ 가 0.0인 경우 가장 dense하였다. 단면은  $v_2$ 가 0.0에서는 전형적인 finger-like cavity를 보이거나  $v_2$ 가 0.9에서는 macrovoid가 존재하는 dense한 sponge-like cavity를 나타내었다.

$v_2$  증가로 막의 pure water flux는 감소하였으며  $v_2$ 가 0.9인 침전제는 용매가 DMF, DMAC인

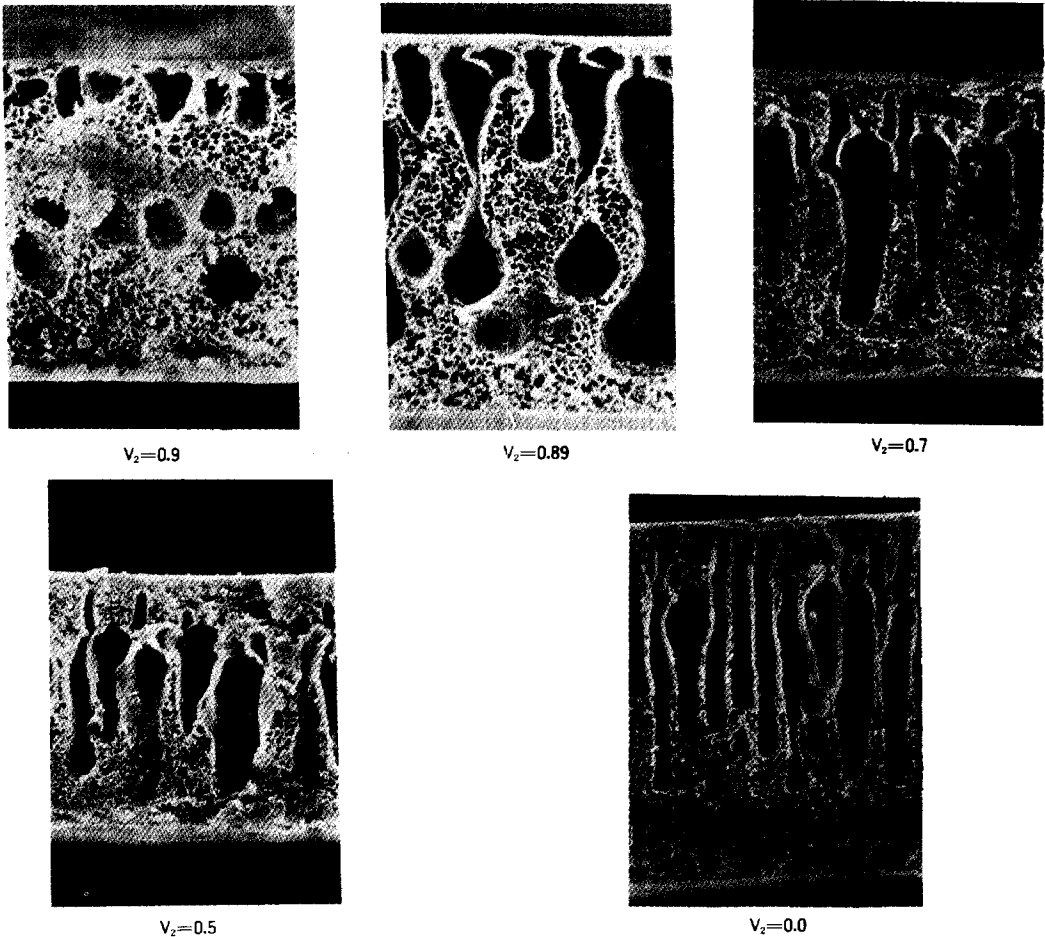


Fig. 5. SEM micrographs of PSF(13wt%)/DMF membranes prepared with water and (water +DMF). [cross-section  $\times 480$ ].

경우 모두 impermeable한 막을 생성하였다(Table 4). 이는 침전제의  $v_2$ 가 0.9인 경우 Fig. 1과 같이 miscible 영역이 가장 넓고 침전 또한 가장 느리게 일어나 Fig. 5에서 보듯이 dense한 sponge-like cavity의 하부구조를 형성하기 때문이라고 생각된다. 그러나  $v_2$ 값이 작은 침전제를 사용하여 제조된 막은 finger-like 구조가 강하게 나타나

로 pure water flux가 증가하였다.

PVP를 캐스팅 용액에 12wt% 첨가한 경우의 막 단면 및 하부 구조를 Fig. 6에 나타내었다. 강 수용성인 PVP가 침전제에 녹아 나오므로 전체적인 막의 구조는 굉장히 porous 하였다. 특히, 침전제의  $v_2$  증가에 따라 막 표면 및 하부 구조 모두가 다공성임을 볼 수 있었다.

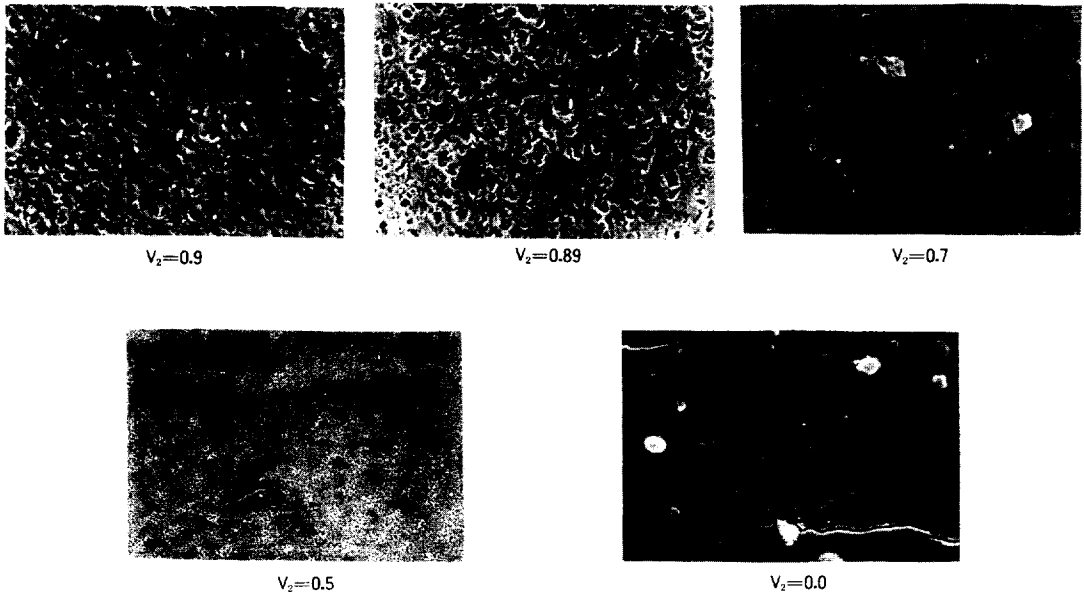


Fig. 5. Continued, [surface  $\times 5400$ ].

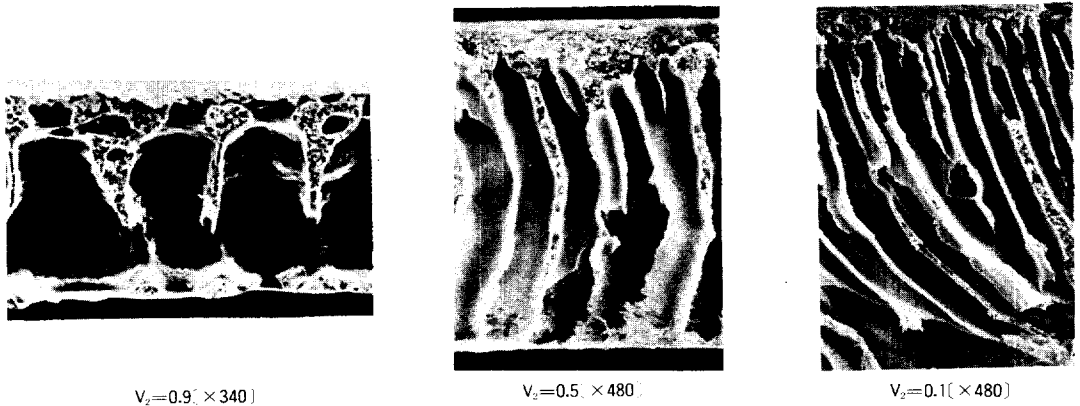


Fig. 6. SEM micrographs of PSf(13wt%) / PVP(12wt%) / DMAc membranes prepared with water and (DMAc+water). [cross-section].

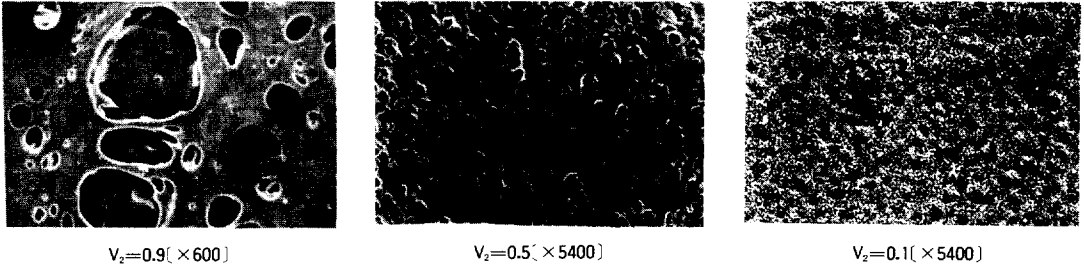


Fig. 6. Continued {surface}.

Table 4. Effect of the Precipitant on the Membrane Performance

PSf/DMF 13wt% system		PSf/DMAC 13wt% system	
$v_2$	PWF*	$v_2$	PWF*
0.9	impermeable	0.9	impermeable
0.8	1.523E-3	0.8	1.200E-4
0.7	1.743E-3	0.6	2.898E-4
0.5	2.250E-3	0.5	1.139E-4
0.3	5.970E-3	0.2	4.925E-3
0.1	1.622E-2	0.1	8.574E-3
0.0	2.646E-2	0.0	1.045E-2

\* Pure water flux at 1 kg/cm<sup>2</sup>(ml/cm<sup>2</sup>sec).

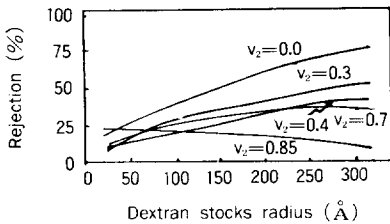


Fig. 7. Rejection curves for PSf(13wt%) / DMF / (water+DMF) membranes.

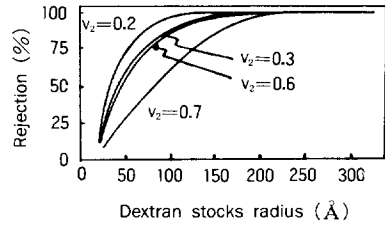


Fig. 8. Rejection curves for PSf(13wt%) / DMAC / (water+DMAC) membranes.

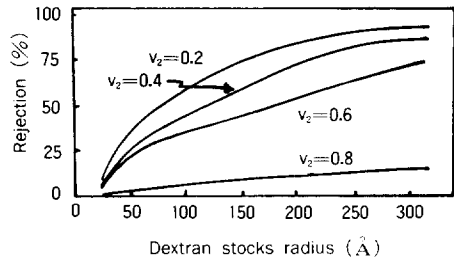


Fig. 9. Rejection curves for PSf(13wt%)PVP(12wt%) / DMAC / (water+DMAC) membranes.

Fig. 7, 8, 9에는 PSf / DMF 13wt%, PSf / DMAC 13wt%, PSf / PVP / DMAC 13 / 12 / 75wt% 막의  $v_2$  변화에 따른 배제 성능을 나타내었다.  $v_2$ 가 큰 침전제를 사용할수록 비대칭막의 배제 성능을 좌우하는 skin층이 porous 해짐으로 배제율은 감소하였다. 이러한 배제 성능의 감소는 침전제내 용매 함량 증가가 skin 층 형성의 침전경로를 보다 완만하게 만들기 때문이라고 생각된다.

## 결론

이상의, 침적 침전법으로 제조된 비대칭 PSf 한외여과막의 형성기구에 대한 연구로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 한외여과 목적에 적절한 PSf 캐스팅 용액의 농도는 13wt%임을 알 수 있었다.
2. 침전제내 용매 함량( $v_2$ )이 증가할수록, 실험적으로 측정된 binodal 곡선은 삼성분계 상다이어그램에서 고분자-침전제 축으로 이동하였다.

즉  $v_2$ 가 큰 침전제일수록 침전력이 감소되었다.

3. 침전경로를 추정하기 위해서  $L_1/L_2=1$ 로 가정하여 계산된  $J_1/J_2$ 값은  $v_2$  증가로 증가되었으나 캐스팅 용액내 고분자 농도( $\phi_3$ )의 증가에 대해서는 변화가 없었다.

4. PSf(13wt%) / DMF / (water+DMF) 제막 system에서  $v_2$ 증가로 막의 하부구조가 finger-like 에서 sponge-like cavity로 변하기 때문에 pure water flux는 감소하였다.

5.  $v_2$  증가로 막의 배제 효율은 감소하였는데 큰  $v_2$ 의 침전제 일수록 porous한 skin층을 형성하는데 기인한 것이다. 이는  $-\Delta\mu_1/\Delta\mu_2$  계산 결과와도 잘 일치하였다.

본 연구는 문교부의 연구비 지원에 의해 이루어진 것으로 이에 심심한 사의를 표하며, SEM 사진을 얻는데 많은 도움을 주신 코오롱 기술연구소에 감사사를 드린다.

### 참 고 문 헌

1. W. Pusch and A. Walch, *Angew. Chem. Ed. Engl.*, **21**, 660(1982).
2. A. S. Michaels, *Pure & Appl. Chem.*, **46**, 193 (1976).
3. H. K. Lonsdale, *J. Membr. Sci.*, **10**, 81(1982).
4. P. Werschulz, *Chemtech*, 740(1986).
5. C. Friedrich, A. Drian Court, C. Noel, and L. Monnerie, *Desalination*, **36**, 39(1981).
6. G. B. Tanny, *J. Appl. Polym. Sci.*, **10**, 2149 (1974).
7. K. Darcovich and O. Kutowy, *J. Appl. Polym. Sci.*, **35**, 1769(1988).

8. H. Strathmann, P. Scheible, and R. W. Baker, *J. Appl. Polym. Sci.*, **15**, 811(1971).
9. H. Strathmann, K. Kock, P. Amar, and R. W. Baker, *Desalination*, **16**, 179(1975).
10. K. I. Kim, W. Choi, and J. O. Lee, *Polymer (Korea)*, **12**, 497(1988).
11. M. A. Frommer, R. Matz, and U. Rosenthal, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.*, **10**, 193 (1971).
12. S. H. Lee, T. M. Kwon, J. J. Kim, and U. Y. Kim, *Polymer(Korea)*, **11**, 316(1987).
13. F. W. Altena and C. A. Smolders, *Macromolecules*, **15**, 1491(1982).
14. I. Cabasso, E. Klein, and J. K. Smith, *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 165(1977).
15. K. Kamide and S. I. Manabe, "Material Science of Synthetic Membranes", Ed. by D. R. Lloyd, Chap. 9, ACS 269, 1985.
16. D. M. Koenhen, M. H. V. Mulder, and C. A. Smolders, *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 199 (1977).
17. M. H. V. Mulder, J. O. Hendrikmann, J. G. Wijmans, and C. A. Smolders, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 2805(1985).
18. P. J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", Cornell Univ. Press, 1953.
19. L. Yilmaz and A. J. Mchugh, *J. Appl. Polym. Sci.*, **31**, 997(1986).
20. G. J. Wijmans, J. P. B. Baaij, and C. A. Smolders, *J. Membr. Sci.*, **14**, 263 (1983).
21. H. Strathmann, "Material Science of Synthetic Membranes", Ed. by D. R. Lloyd, Chap. 8, ACS 269, 1985.