

상전이법을 이용한 다공성 폴리이서술폰막 제조에 관한 연구

한준영, 임세준*, 민병렬*, 전재홍
(주)코레드 부설연구소, 연세대학교 화학공학과*

A Study on the Preparation of Polyethersulfone Porous Membrane by Phase Inversion Method

Jun-Young Han, Se-Joon Im*, Byoung-Ryul Min*, Jae-Hong Jeon
R&D Center, KORED Co., Ltd.
Dept. of Chemical Engineering, Yonsei University*

1. 서 론

최근 분리막에서 미세기공 매체는 물질 분리공정에서 고려할 수 있는 경제적, 기술적 중요성을 많이 보이고 있다. 다양한 막분리 공정에서 오늘날 사용되고 있는 막들은 그들의 구조, 기능, 생산 방법들이 다르다. 그 가운데 Loeb와 Sourirajan이 개발한 제조기술로 비용매 유도 상전이(nonsolvent induced phase inversion ; NIPI) 공정에 의해 만들어진 비대칭 표면형태의 역삼투막 제조는 일반적인 방법은 아니었다. 그러나, 이 방법은 현재 정밀여과에서 기체 투과에 이르는 넓은 범위의 막제조 방법으로 쓰이고 있다[1,2]. 더 나아가 세부적인 부분으로 구조적 측면에서 손가락 형태와 스폰지 형태, 이 두 가지 막 형태의 형성은 Kesting[3]에 의해 언급된 공정에서 기초 메커니즘, 지배인자들이 동일함을 설명하고 있다. 사실 기초적인 모든 고분자 막들이 아무리 그들의 구조와 물질전달성질이 다르다 하더라도 상전이 공정에 의해 만들어지는 것이 일반적이다.

비용매 유도 상전이(NIPI) 공정은 그 방법에 있어 건식, 습식, 건식/습식, 습식/습식법으로 다시 세분화되지만 복잡한 현상으로 인해 아직까지는 명확한 메커니즘이 규명되어 있지 않다. 1963년 Loeb와 Sourirajan 이후로 Kesting의 비대칭막에서 네 가지 구조형태 고찰[4], McHugh와 Tsay의 water/solvent/cellulose acetate계에서의 상전이 과정 고찰[5], McHugh와 Killer의 poly(ethersulfone)의 상전이 과정에서의 핵화 현상 및 확산에 관한 연구[6], Barton과 McHugh의 상전이에서 동적 관찰[7]등 다양한 실험이 행해졌고, 현재 많은 연구가 진행 중이다.

최근 NIPI 공정은 비용매를 이용한 확산에 중점을 두어 확산 유도 상전이 공정(Diffusion induced phase inversion process; DIPI)이라 말하기도 하며, 이 공정은 coagulation bath에서 용매와 비용매 사이에 물질전달속도 차이에 의해 막 형태가 조절된다는 해석으로 설명되고 있다[8]. 여러 연구자들에 의해 coagulation bath내에서 기공이 형성되는 이유에 대해 여러 가지로 언급하고 있다. 특히 Smolders[8]에 의하면 상전이 과정에서 delay time이 매우 짧은 경우를 제외하고는 delay demixing의 경우에 거대 기공은 형성되지 않는다. 그리고 일반적인 경우에 instantaneous demixing으로 상전이가 진행되는 때는 거대 기공이 형성된다고 말하고 있다.

상전이 공정을 이용하여 막을 제조하는 경우 가장 중요한 요소로는 고분자-용매, 고분자-비용매, 그리고 용매-비용매의 상호 solubility parameter차이와 고분자용액의 농도 등 매우 복잡하다. 이중 고분자 자체성질과 용매-비용매의 종류, 그리고 어떤 상전이 공정을 선택하는가에 따라 막의 성능과 형태에 매우 큰 영향을 가져온다.

2. 실험 방법

1. 다공성 폴리아세틸론(PES)막 제조

먼저 PES(Ultrason E 6020P, BASF)를 알콜 세척 후, 약 100℃의 진공오븐에서 12 hr이상 전처리하여 사용하였으며, 용매로는 N-methyl-2-pyrrolidone (NMP, purity 99+%)를 Lancaster Co.에서 구입하여 전처리 없이 사용하였다. 첨가제로서 Polyethyleneglycol(PEG) M.W. 50,000을 3~8 wt.% 범위에서 그리고 소량의 water를 첨가하였다. 막 제조는 NIP1 공정을 이용하여 제조하였으며, Casting 고분자용액은 약 30초의 evaporation 시간으로 coagulation bath에 immersion 시킨다. Immersion 시간은 막 형성을 위해 약 30 min 동안 진행시켰다. 이렇게 제조된 막은 80℃에서 1 day동안 건조하여 최종적으로 막을 얻었다.

2. 제조된 다공성 폴리아세틸론(PES)막의 특성화

전자현미경(JEOL, JSM-5010LV SEM)을 이용하여 막의 표면과 단면의 형태적 특성을 확인하였으며, 기공크기와 분포특성은 버블 포인트법(Bubble Point Method)을 이용한 Auto Perm-Porometer (PMI, CFP-1200AEL)를 이용하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

1. 기공성 PES막의 형태특성 고찰

Fig. 1은 기공형성 첨가제를 사용하지 않은 경우와 PEG를 각각 5.5wt.%, 9wt.%첨가 한 경우의 전자현미경 결과이다. 표면의 미세기공 형성이 관찰되며, 하부구조에 이르러 용매-비용매의 확산과정의 변화로 거대기공이 형성됨이 관찰된다. 첨가제 PEG의 사용으로 단면의 구조는 크게 변하지 않음을 알 수 있다. 그러나 Fig. 2를 통하여 표면을 살펴보면 PEG를 사용하지 않은 경우 Fig. 2-(A)와 같이 표면이 dense하게 형성됨을 알 수 있다. 이는 기체 분리막의 응용이 가능하며, 지지체에 dense 층을 임의로 형성시키는 공정에 비해 동일한 소재를 이용하여 dense층 뿐만아니라 하부구조를 조절할 수 있다는 장점이 있다. 다음으로 기공형성 첨가제 PEG의 첨가로 사용하여 제조된 막 Fig. 2-(B), (C)는 표면에 pore가 형성되었으며, 그 정도는 PEG가 고분자용액 내에서 분산된 정도에 따라 기공도의 차이가 나타남을 알 수 있다. M.W. 50,000의 PEG는 coagulation bath에서 소실되는데, 비교적 많은 시간이 소비되나 약 3~6wt.%를 사용함으로써 고분자용액 내에서의 분산도 그리고 기공형성의 적합성을 나타내었다.

2. 기공성 폴리이미드막의 기공특성 고찰

제조된 막의 기공특성은 Table 1에 요약하였다. 5.5wt.%의 PEG를 첨가하여 제조한 경우 Bubble Point Diameter는 약 0.1708 microns을 나타내었으며, 가장 많이 분포되어있는 기공크기는 약 0.1707 microns을 보였다. Fig. 2-(B)에서 볼수 있듯이 매우 미세한 기공이 다소 분포되어 있으나, 측정결과 매우 미세한 기공은 그 분포가 매우 적은 것을 알 수 있다. 이는 Fig. 3을 통하여 알 수 있으며, 약 0.1707 microns 이하의 기공은 거의 없음을 알 수 있다. 다음으로 9wt.%의 PEG를 첨가하여 제조한 경우 비교적 기공의 분포가 넓고 기공크기가 약 0.6658 microns로 크게 나타났고 최대 기공 분포도 매우 낮게 나타났다. 이는 고분자용액의 점도 증가 및 PEG의 양이 증가하면서 고분자용액 내에서 균일한 분산이 이루어지지 않았으며, PEG의 용해도에서 그 입자들의 잔류로 인한 결과이다. 실제 M.W. 50,000의 PEG는 약 10wt.% 이내에서 용매에 모두 용해가 가능하며, 용매의 성질에 따라 그 차이를 보인다. 보편적으로 사용되는 기공형성 첨가제로 PEG, PVP, alcohol류 등등 매우 다양한 종을 사용한다. 그 특성에 따라서 종종 co-solvent를 사용하기도 하지만 co-solvent의 사용한 coagulation bath내에서의 용매-비용매 확산과정에 관여하여 막의 기공형성 특성 결과를 예상하기 어려운 점이 있다. 그러나 종래의 기술들은 이러한 co-solvent, co-additive를 사용함으로써 좋은 결과들을 얻고 있다.

4. 결 론

상전이법을 이용한 다공성 폴리이서술폰막(Polyethersulfone)의 제조 실험을 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. PES/NMP/water 계에서 약 15~18wt.%의 고분자 용액을 이용하여 제조된 막은 그 표면이 dense하여 기체분리막으로 응용 가능성을 알 수 있었다.
2. PES+PEG/NMP/water 계에서 5.5wt.%, M.W. 50,000의 PEG의 첨가를 통하여 비교적 균일한 기공분포를 갖는 다공성 막을 제조할 수 있었다.

감 사

본 연구는 산업자원부 산업기반기술개발사업 지원으로 수행된 연구 결과의 일부로서 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. S. Loeb, Sourirajan: *ACS Adv. Chem. Ser.*, **38**, 117(1962).
2. J. G. Wijmans, J. Kant, M. H. V. Mulder, and C. A. Smolders; *Polymer*, **26**, 1539(1985).
3. Robert E. Kesting; *Synthetic Polymeric Membrane: A Structural Perspective* (second edition), Irvine, California(1985).
4. Robert E. Kesting; *J. of Appl. Polym. Sci.*, **41**, 2793(1990).
5. C. S. Tsay, and A. J. McHugh; *J. of Appl. Polym. Sci.*, **46**, 2011(1992).
6. D. C. Killer, and A. J. McHugh; *J. Membrane. Sci.*, **105**, 121(1995).
7. B. F. Barton, J. L. Reeve, A. J. McHugh; *J. Polym. Sci.:Part B: Polym Phys*, **35**, 569(1997).
8. C. A. Smolders, A. J. Reuvers, R. M. Boom, and I. M. Wienk; *J. Membrane. Sci.*, **73**, 259(1992).

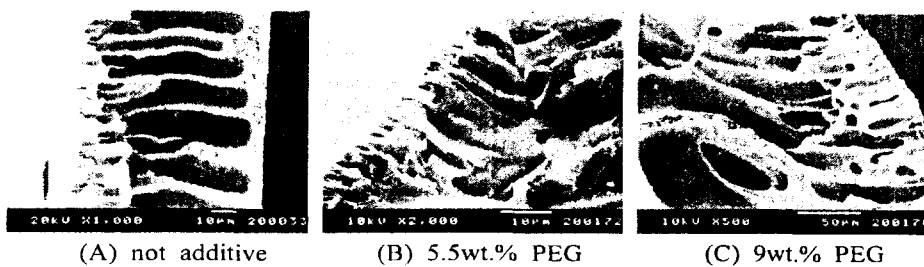


Figure 1. SEM photographs of membrane cross-section prepared from PES(PEG additive)/NMP/water system. All polymer solutions are about 16wt.% PES.

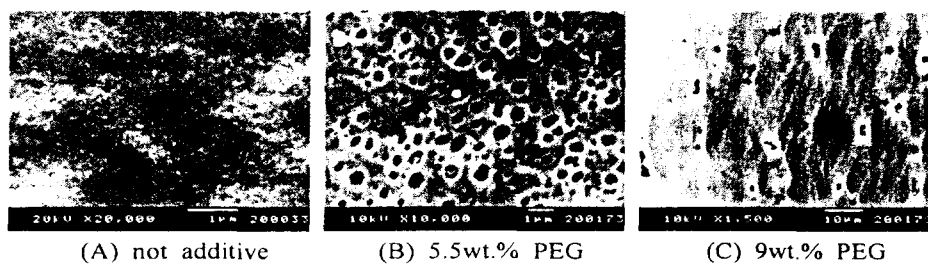


Figure 2. SEM photographs of membrane surface prepared from PES(PEG additive)/NMP/water system. All polymer solutions are about 16wt.% PES.

Table 1. Pore characterization of PES Membrane

concentration of additive	Bubble Point Pressure (PSI)	Bubble Point Pore Diameter (microns)	Diameter at Max. Pore Size Distribution (microns)
5.5wt.% PEG	38.874	0.1708	0.1707
9wt.% PEG	9.580	0.6931	0.6658

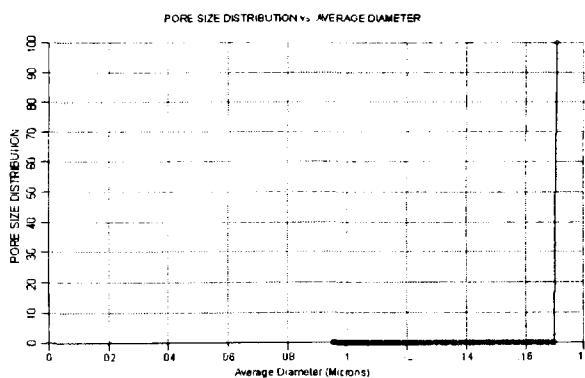


Figure 3. Distribution of average pore diameter prepared from 5.5wt.% PEG additive.