

PVDF 정밀여과막 제조에 관한 기초 연구

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

Preparation of PVDF microfiltration membrane

Wonseok Lee, Ha-Jeong Lee, Jun-Young Han, Jea-Hong Jeon,
Byoung-Ryul Min
R&D center of KORED Co., Ltd.,
Department of Chemical Engineering, Yonsei University*

1. 서론

유기막에 있어서 그 재료가 되는 고분자의 선택은 그 막의 특성에 큰 영향을 미친다. 물론 그 막이 가지고 있는 pore의 scale에 따라 기체분리, RO, UF 등으로 그 용도가 크게 달라진다. 그러나 고분자의 선택에 따라 제조 가능한 범위의 pore가 결정되기도 하며, 그 고분자가 가지고 있는 각 물질에 대한 affinity에 의한 확산계수의 차이 및 친수성 소수성의 정도, 내열성, 내화학적, 각종 기계적 특성은 각 용도에 맞게 제조된 막의 성질을 좌우하게 된다. 예를 들면, cellulose acetate로 제조한 막은 미생물에 대한 저항이 현격히 낮아 미생물이 접촉되는 공정에는 그 사용이 억제되기도 한다. 이에 많은 연구자들이 보다 우수한 막을 제조하기 위하여 보다 우수한 성질을 갖는 고분자를 이용하여 막을 제조하는데 노력을 기울이고 있으며, 그 중 PVDF는 수년전부터 많은 연구가 진행되어오고 있다.

2. 이론

비용매 유도 상전이(NIPI) 공정은 Loeb와 Sourirajan에 의해 개발된 이후로 현재 정밀여과막에서 기체투과막의 제조에 이르기까지 넓은 범위의 막제조 공정으로 쓰이고 있다.[1, 2] 이제까지 여러 연구자들이 NIPI 법에서 coagulation bath내에서 기공이 형성되는 이유에 대해 여러 가지로 언급하였으며, 특히 Smolders에 의하면 상전이 과정에서 delay time이 매우

짧은 경우를 제외하고는 delay demixing의 경우에 거대기공은 형성되지 않으며, 일반적인 경우에 instantaneous demixing으로 상전이가 진행될 경우에 거대기공이 형성된다고 제시하였다.[3]

상전이 공정을 이용하여 막을 제조하는 경우 막의 기공형성은 고분자/용매, 고분자/비용매, 그리고 용매/비용매의 상호 solubility parameter의 차이와 고분자용액의 농도, coagulation bath의 온도 등 매우 많은 요소들에 의해 그 크기와 분포도들이 좌우된다. 이중 고분자 자체의 성질과 용매, 비용매의 종류, 그리고 어떤 상전이 공정을 선택했는가에 따라 막의 성능과 형태가 주로 결정된다.

NIPi 공정에서 casting된 용액을 coagulation bath에 넣을 때, 고분자 용액과 비용매의 계면을 통해 용매와 비용매의 확산과정으로 고분자용액이 상전이되며, 이 때 용매와 비용매의 확산속도에 따라서 막의 형태가 결정된다. 확산속도는 고분자의 여러 물질적 특성과 용매 비용매의 solubility에 의존한다.

3. 실험

Solvent로는 대표적인 제막용 유기용제인 NMP와 DMF를 사용하였으며, polymer는 PVDF를 사용하였다. pore의 형성을 위한 additive로는 PVP와 PEG를 사용하였다.

정밀여과막을 제조하기 위해 solvent와 polymer, additive를 적당한 비율로 혼합하여 고분자 용액을 제조하였으며, 고분자 용액을 부직포에 150 μ m의 두께로 casting하여 임의의 온도와 습도에 일정시간 노출시킨 후 coagulation bath에 침적시켜 막을 얻었다.

위와 같이 제조한 membrane의 pore 형성의 확인과 그 특성을 알아보기 위하여 다음과 같은 특성 평가를 실시하였다.

① 투과 테스트

투과 테스트는 stirred cell를 이용해 측정하였으며, 1 atm의 압력에서 250mL의 물이 투과될 때까지의 시간을 측정하여 투과 유속을 얻었다. 10회 반복실험을 통해 평균 투과유속을 구하였다.

목적한 pore의 크기는 0.2 μ m로 정하고 0.24 μ m의 polystyrene particle을 250NTU로 suspended시킨 용액의 탁도 제거능으로 막의 pore size를 간접적으로 가늠하였다.

② Automated capillary flow porometer

제조한 membrane의 pore size와 pore size distribution은 automated capillary flow porosimeter(CFP-1200AEL, PMI co.)를 이용하여 측정하였다. Automated capillary Flow Porosimeter는 bubble point pressure와 건조시 기체투과도, 습윤시 기체투과도와의 관계를 calibration하여 시료의 pore에 대한 여러 data를 제공하는 측정 장치이다.

③ Scanning electron microscope

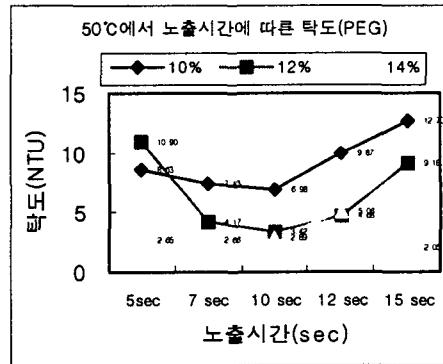
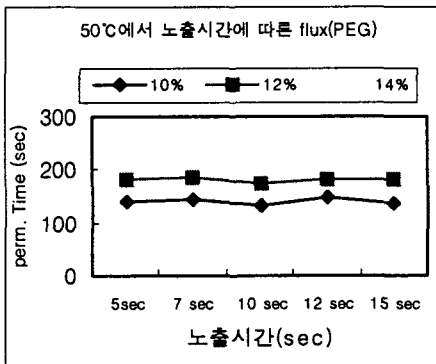
제조한 막의 표면을 살펴보기 위하여 scanning electron microscope (SEM)을 이용하였다.

4. 결과 및 토론

① 투과 테스트

우선 정밀여과막의 제조에 알맞은 PVDF의 농도를 알아보기 위해 PVDF의 농도를 변화시켜 막을 제조하였다.

여기서 DMF를 solvent로 이용할 경우 DMF : PVDF : PEG = 100 : 10 : 15일 경우와 DMF : PVDF : PVP = 100 : 12 : 15일 경우에 가장 우수한 값을 나타내었다. 이후 노출환경의 영향을 알아보기 위한 실험을 실행하였으며, 그 결과는 다음과 같았다.



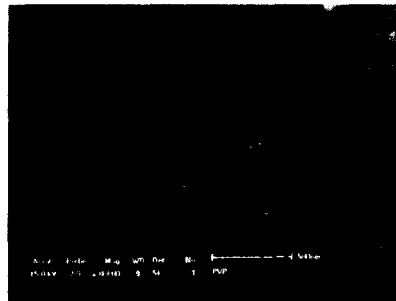
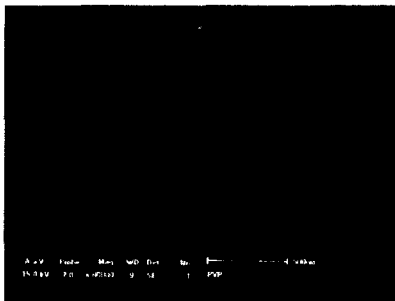
위와 같이 polymer의 함량에 따른 영향은 현격하게 드러났으나, 노출시간에 따른 flux의 변화는 심하지 않거나 큰 상관관계는 없었다. 그러나 solid particle에 대한 배재율에는 노출시간이 영향을 주는 것으로 나타났다. 이 후의 실험에서 노출 온도에 대해서는 예상대로 투과속도와 배재율이 매우 큰 영향을 받는 것으로 나타났으며, 첨가제 함량의 영향은 그다지 크지 않은 것으로 나타났다.

② Automated capillary flow porometer

Automated capillary flow porometer로 제조한 막의 pore 특성을 측정된 결과 0.1 μm 에서 0.5 μm 에 이르기 까지 여러 pore size의 막을 얻을 수 있었으며, pore size distribution은 pore size가 작을수록 더 sharp하였다.

③ Scanning electron microscope

Scanning electron microscope을 이용하여 얻은 PVDF 정밀여과막의 표면 모습은 다음과 같다.



5. 참고 문헌

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. C. A. Smolders, A. J. Reuvers, R. M. Boom, and I. M. Wienk; *J. Membrane Sci.*, **73**, 259(1992)
4. D. C. Killer, and A. J. McHuge ; *J. Membrane Sci.*, **105**, 121(1995)