

PES 비지지체형 평판형막의 구조 조절 및 non-solvent 첨가에 따른 성능변화

이윤미, 김성수, 김상용*

경희대학교 환경응용화학대학, 한국생산기술연구원*

Structure control of unsupported PES membrane and performance of non-solvent addition

Yun-Mi Lee, Sung Soo Kim & Sangyong Kim *

College of Environment and Applied Chemistry, KyungHee University
Industrial Ecology Laboratory(NRL), Korea Institute of Industrial Technology*

1. 서론

고분자 분리막을 이용한 Filtration 기술은 주요 선진국에 집중된 고 부가가치의 첨단기술로서, 세계적으로 그 비중이 매우 빠른 속도로 증가하고 있다. 특히 국내 반도체 및 전기전자와 같은 최첨단 산업분야에 있어서 고분자소재 정밀여과막 필터의 비중이 더욱 높아지고 있으나 현재 거의 전량 수입에 의존하고 있다. 그러므로 이에 적합한 고분자 소재의 기능성 분리막의 개발 및 국산화는 시급한 실정이다.

본 연구에서는 반도체 및 디스플레이 공정에서 사용되는 pleated형 filter의 개발을 위하여 비지지체형 polyethersulfone(PES) 평판형막을 제조하였다. 습식 상전이법을 이용한 비대칭형 복합막(UF)을 제조하였으며 다양한 제막 조건의 영향을 조사하고 조건에 따른 구조 변화 및 투과 특성을 비교하였다. 분리막의 성능을 결정짓는 skin layer에서의 기공의 크기를 제어하기 위해 용액의 조성비, 용매의 종류, 응고 전 용매의 증발시간 등을 제조변수로 하여 각각의 제막조건에 따른 특성을 비교하였다. 또한 non-solvent의 첨가량에 따른 구조 및 성능 변화를 비교하여 최적의 조건을 도출하고자 하였다.

2. 이론

상전이 공정(phase inversion process)은 고분자 용액에 의해 상분리를 일으키는 공정으로서 평판형 분리막 제조시 일반적으로 이용하는 기술이다. 이 방법은 고

분자 용액내의 용매와 비용매의 교환에 의한 고분자의 침전을 이용하는 것이다. 평판형 분리막의 제작은 고분자를 적정용매에 용해시켜 만든 고분자 용액을 casting knife로 casting 후 이를 비용매에 함침시킨다. 이 때 고분자 용액내의 고분자는 matrix를 형성하고 용매는 제거되어 기공을 형성하게 된다. 이 기공 형성 과정은 열역학적으로 fig.1과 같이 3성분계의 상분리도로 나타낼 수 있다.

고분자 용액을 비용매에 담가서 용매와 비용매의 교환이 일어나도록 하면 경로 A를 따라 조성이 변하게 되며, 열역학적으로 stable region에서 unstable 혹은 metastable region으로 들어가면서 고분자의 침전이 일어나게 된다.

이 상전이 공정에서 막의 구조에 영향을 미치는 인자로는 고분자 용액의 조성, 용매의 종류, 용매의 증발시간, 응고조의 온도, 건조 시 온도와 습도 등이 있다.

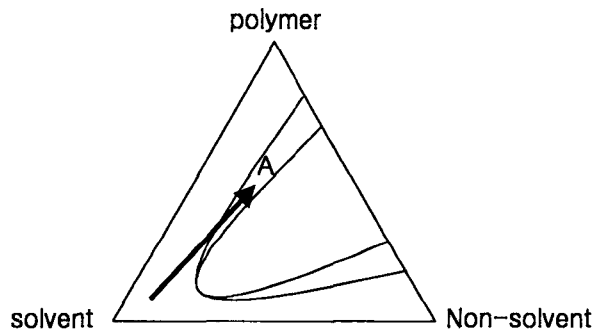


Fig. 1. Mechanism of phase separation during membrane formation.

3. 실험

3.1. 재료

고분자 분리막을 제조하기 위하여 고분자는 Polyethersulfone(PES, BASF Ultrason E6020P)을 사용하였다. 용매로는 n-methyl-2-pyrrolidone(NMP, Aldrich), N,N-dimethyl formamide(DMF, Aldrich)를 사용하였고, 비용매는 2-methoxy ethanol(2-Me, Aldrich)을 사용하였으며, 첨가제로서 친수성 화합물인 polyvinylpyrrolidone(PVP, GAF chemical)을 사용하였다. 또한 분획분자량을 측정하기 위하여 수평균 분자량이 각각 19,600, 38,900, 72,600인 dextran(sigma)을 사용하였다.

3.2. 막의 제조

분리막을 제조하기 위하여 PES와 친수성 첨가제인 PVP를 용매인 NMP, DMF에 녹여 dope solution을 제조한 후 미세기포를 제거하기 위하여 vacuum oven에서 24시간 방치하였다. 여러 가지 조성으로 제조된 dope solution을 폴리에스테르

계열의 부직포 위에 casting knife로 casting한 후 즉시 비용매인 증류수에 함침시켜 젤화시켰다. 분리막 내부의 용매를 충분히 추출시키기 위하여 증류수에 하루동안 방치한 후 상온에서 건조시켰다.

3.3. 막의 구조 및 성능 분석

순수투과도는 자체 제작한 cell에 단면적 15.9cm^2 의 막을 넣고 시간에 따른 투과도를 측정하였다. 분획분자량은 dextran을 5000ppm의 농도로 제조하여 상온에서 3bar의 압력하에서 배제율을 측정하였고, 원액 및 투과액의 농도는 TOC analyzer(Multi N/C 3000, Analytikjena, Germany)를 사용하여 측정하였다. 또한 막의 구조 및 다공도의 변화를 측정하기 위해 scanning electron microscopy (SEM)와 Atomic force microscopy(AFM)을 사용하였다.

4. 결과 및 토론

습식 상전이법을 이용한 비대칭형 UF막을 조건에 따라 여러 가지로 제조하여 그 투과특성 및 구조를 관찰하였다. 용매의 종류에 대한 특성을 보고자 NMP와 DMF를 사용하여 막을 제조한 결과 DMF를 용매로 사용했을 때에 더 높은 투과특성과 다공도를 갖는 것을 확인할 수 있었다. 또한 친수성 고분자인 PVP 함유량에 따른 투과특성을 관찰한 결과 PVP의 함유량이 높을수록 막의 플럭스는 감소하며 배제율은 증가하는 특성을 보였다. 또한, 용매의 증발시간에 따른 특성에서는 증발시간이 길수록 높은 투과특성을 가지며, 높은 다공도를 형성하는 것을 확인할 수 있었다.

5. 참고문헌

1. S. P. Nunes, K. V. Peinemann, " Membrane Technology in the chemical industry", 6-11, WILEY-VCH (2001).
2. M. Mulder, "Basic Principles of Membrane Technology", 75-138, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1991).
3. I. F. Wang, US Patent 5, 869, 174, Feb. 9 (1999).
4. D. B. Mosqueda-Jimenez, R. M. Narbaitz, T. Matsuura, G. Chowdhury, G. Pleizier and J. P. Santerre, "Influence of processing conditions on the properties of ultrafiltration membranes", J. Membr. Sci., **231**, 209-224 (2004).
5. B. K. Chaturvedi, A. K. Ghosh, V. Ramachandhran, M. K. Trivedi, M. S. Hanra and B. M. Misra, "Preparation, characterization and performance of polyethersulfone ultrafiltration membranes", Desalination **133** (2001).

Table. 1. Pure water flux(PWF) and Rejection with different solvent.

No.	J_w (L/atm.min.m ²)*10 ⁻³	Rejection(%)		
		Dextran Mw 19,600	Dextran Mw 38,900	Dextran Mw 72,600
1.(NMP)	10.05	70.50	73.95	82.88
2.(DMF)	40.27	80.08	88.15	92.85

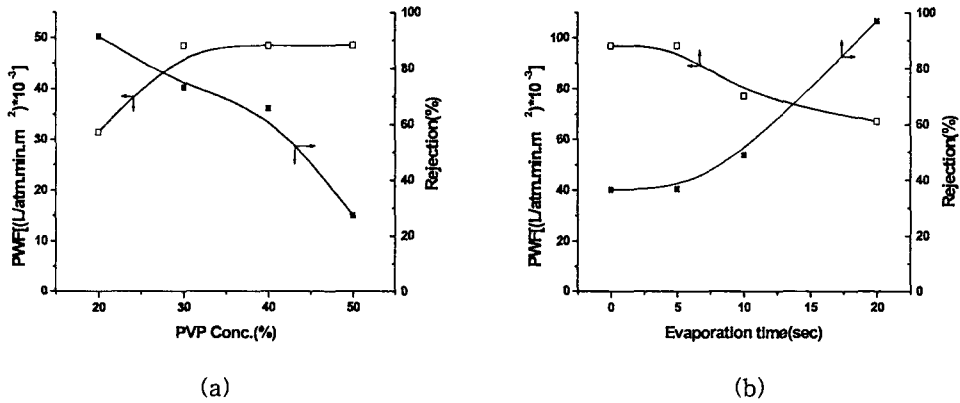


Fig. 2. Effect of the amount of PVP(a) and the evaporation time(b) on membrane performance (operation pressure : 3kg/cm²).



Fig. 3. SEMs of cross-sections of PES membranes with different solvent.

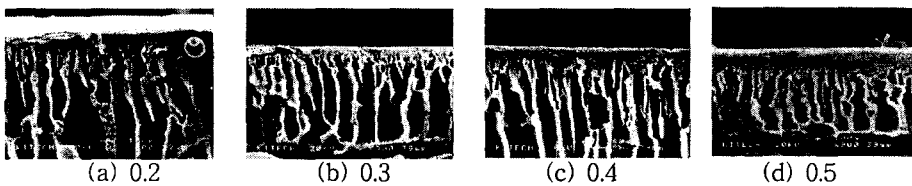


Fig. 4. SEMs of cross-sections of PES membranes with PVP/PES ratio in the dope solution.

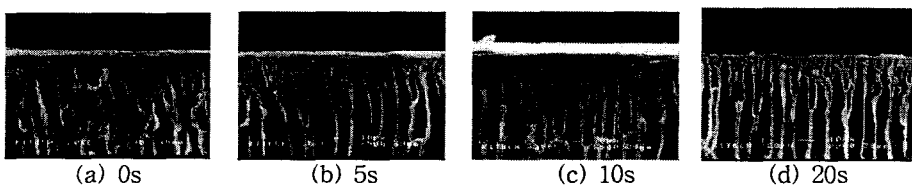


Fig. 5. SEMs of cross-sections of PES membranes with solvent evaporation time.