

Functional UF HDPE Hollow Fiber Membrane

마석일, 권순홍, 선향*

인하대학교 섬유공학과, *국립기술품질원

Introduction

막의 면적에 비례되는 막분리 공정의 생산성은 넓은 표면적을 갖는 중공사막의 이용으로 가능해지므로 중공사막에 관한 연구가 활발하게 진행되어 해수의 담수화, 가정용수의 정화 등은 이미 실용화되었다. 해수의 담수화에 이용되는 역삼투(RO)막은 고압 하에서 무기이온의 제거, 가정용수의 정화에 이용되는 UF 막은 저압 하에서 분자량이 비교적 큰 이물질의 분리에 사용되는 점이 다르다. 최근에는 해수에서 우라늄을 회수하기 위한 연구를 진행되고 있다¹⁻².

본 연구에서는 그래프트 중합에 의한 HDPE 중공사막의 표면개질을 통하여 저압 하에서 금속이온을 흡착 제거할 수 있는 기능성 UF 막을 검토하였다.

Experimental

Material

사용된 중공사는 일본 Mitsubishi 사의 것을 구입하여 사용 전에 메탄올에서 24 시간 세척한 후 24 시간 진공오븐에서 건조하여 사용하였으며 기타 시약은 일반적인 방법에 따라 정제하였다.

Plasma Treatment

Hollow fiber membrane 은 Fison instrument 사의 barrel 형 RF(13.56MHz)의 장치를 이용하여 처리하였다.

Determination of peroxide concentration

Plasma 처리에 의해 membrane 에 도입된 peroxide 기는 DPPH(1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl)를 이용하여 분광학적인 방법으로 정량하였다³.

Graft Polymerization of AN & its amidoximation

acrylonitrile 이 들어있는 중합관에 플라즈마 처리한 중공사를 넣고 진공 라인상에서 봉관하고 소정의 온도에서 중합을 실시하였다.

그라프트 중합된 중공사는 Hydroxylamine 으로 처리하여 amidoxime 화 하였으며 처리 전후의 hollow fiber membrane 의 물 투과성 및 금속 흡착능을 검토하였다.

Results and Discussion

HDPE 중공사막을 별도의 기체를 첨가하지 않은 상태에서 플라즈마 처리함으로써 중공사막에 도입되는 peroxide 기의 도입량을 조사한 결과를 Table 1 에 수록하였다. 전력, 압력, 시간 등의 플라즈마 처리 조건을 변화시키면서 도입된 peroxide 의 양을 DPPH 의 소비량으로부터 구하였다. 일반적으로 플라즈마 처리 초기에는 전력이 증가할수록, 처리 시간이 증가할수록 peroxide 기의 도입이 촉진되나 전력을 더욱 증가시키거나 처리 시간이 길어지면 오히려 peroxide 기의 함량이 감소되어 peroxide 기의 함량이 최대가 되는 최적 조건이 존재함을 알 수 있었다.

플라즈마 처리에 의하여 중공사막에 도입된 peroxide 기의 함량을 DPPH 존재하에서 50℃로 가열하고 가열 시간에 따라 peroxide 기와 반응하여 소비되는 DPPH 의 양을 분광학적으로 추적한 결과를 Figure 1 에 보였다. DPPH 의 소비량으로부터 구해진 peroxide 함량은 60 초 처리된 것이 30 초 처리된 것보다 높아 플라즈마 처리 시간을 증가시킴에 따라 peroxide 기의 도입이 증가되는 것을 보이고 있으나 90 초 처리된 것의 peroxide 기의 함량이 가장 낮은 값을 보이고 있음을 알 수 있는데 이는 플라즈마 처리에 의하여 중공사막상에 생성된 peroxide 기가 플라즈마 처리에 의해 다시 탈리되기 때문인 것으로 해석되었다.

Figure 2 에 플라즈마 처리 시간을 달리한 중공사막에 AN 을 그라프트 중합시킨 결과를 나타내었다. 최종 그라프트율은 30 초간 플라즈마 처리한 것이 가장 높았으나 60 초간 처리한 것과는 차이가 그다지 뚜렷하지 않았으며 최종 그라프트율이 가장 낮은 것은 peroxide 기의 함량이 가장 낮은 90 초간 플라즈마 처리한 것이었다. 그러므로 최종 그라프트율은 플라즈마 처리에 의해 도입된 peroxide 기의 함량이 높은 것일수록 높음을 알 수 있었으나 그라프트 중합의 초기 속도는 peroxide 기의 함량이 가장 낮은 플라즈마 처리 시간 90 초의 것이 가장 큰 값을 나타내었는데 이는 플라즈마 처리에 의해 HDPE 중공사막의 결정구조의 파괴가 진행되어 AN 단량체의 침투가 용이하게 되는데 기인하는 것으로 유추되었다.

Table 2 에 개질된 중공사막의 물 투과성을 미처리 중공사막과 비교하여 나타내었다. 플라즈마 처리에 의하여 물 투과성이 증가되는데 이는 플라즈마 처리에 의해 막구조가 파괴됨을 지지하는 결과로 해석된다. 그러나 그라프트 처리된 중공사막의 물 투과성은 미처리 중공사

막에 비해 크게 감소되며 또 이러한 경향은 그래프트율이 증가할수록 더욱 현저해짐을 알 수 있다. 이는 그래프트 사슬에 의해 중공사막의 미세공이 막힘을 의미하는 것으로 해석된다. 플라즈마 처리 및 그래프트 반응에 의한 미세공의 크기 변화는 SEM에 의해 확인되었다. 그러나 AN 그래프트의 아미독심화 반응에 의해서는 물 투과성의 변화가 관측되지 않았는데 이는 아미독심화 반응에 의한 미세공의 크기의 변화는 거의 없었음을 의미한다.

아미독심화 중공사의 Cu^{++} 에 대한 흡착능을 검토한 결과 중공사막의 Cu^{++} 에 대한 흡착능은 아미독심기의 함량에 의존함을 확인할 수 있었다.

Reference

1. K. Saito et al, *J. Memb. Sci.*, **34**, 307, 1987
2. K. Saito et al, *AIChE Journal*, **34**, 411, 1988
3. M. Suzuki et al, *Macromolecules*, **19**, 1804, 1986

Table 1. Peroxide content of plasma treated HDPE hollow fiber membrane

| Plasma treatment condition | | | Peroxide content ($\times 10^{-10}$ mol/m) |
|----------------------------|----------|--------|---|
| Watt | Pressure | Time | |
| 55 watt | 0.2 mbar | 30 sec | 4.182 |
| 55 watt | 0.2 mbar | 60 sec | 5.02 |
| 55 watt | 0.2 mbar | 90 sec | 3.865 |
| 35 watt | 0.2 mbar | 60 sec | 3.759 |
| 55 watt | 0.2 mbar | 60 sec | 5.02 |
| 75 watt | 0.2 mbar | 60 sec | 3.459 |
| 55 watt | 0.1 mbar | 60 sec | 3.911 |
| 55 watt | 0.2 mbar | 60 sec | 5.02 |
| 55 watt | 0.3 mbar | 60 sec | 4.456 |

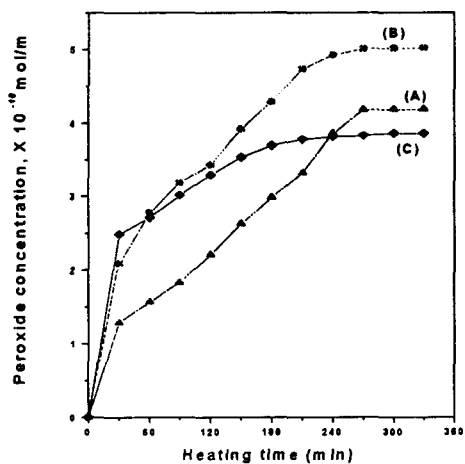


Figure 1. DPPH concentration vs heating time at 50 °C .

plasma treatment condition :

(A) 55watt, 0.2mbar, 30sec

(B) 55watt, 0.2mbar, 60sec

(C) 55watt, 0.2mbar, 90sec

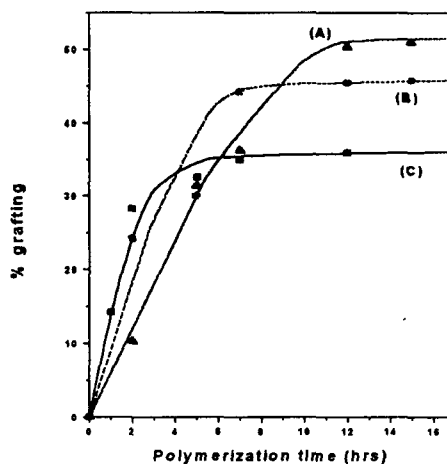


Figure 2. Time-conversion curves of AN graft onto HDPE hollow fiber membrane at 50 °C .

plasma treatment condition :

(A) 55watt, 0.2mbar, 30sec

(B) 55watt, 0.2mbar, 60sec

(C) 55watt, 0.2mbar, 90sec

Table 2. Water permeability of HDPE hollow fiber membrane

| Specimen | | Relative Flux |
|--|-----------------|---------------|
| Original HDPE Hollow fiber membrane | | 100 |
| Hollow fiber membrane, plasma treated (55watt, 0.3mbar, 60sec) | | 118 |
| Hollow fiber membrane, grafted | %grafting | 19 % |
| | | 37 % |
| | | 50 % |
| Hollow fiber membrane, amidoximated | % amidoximation | 27 % |
| | | 83.7 % |