

상전환법에 의한 미세다공성 분리막의 제조와 한외여과특성

임경빈, 홍영기, 이재달, 배기서

충남대학교 공과대학 섬유공학과

1. 서 론

산업적으로 유용한 대부분의 합성고분자막들은 상전환법(phase inversion process)이라는 방법에 의해서 제조된다. 이 제조공정에서는 단일 고분자(homogeneous polymer)용액에 존재하는 용매를 비용매와 교환함으로써 액체로부터 고체로 상이 전환된다. 그리고 pore의 크기나 pore의 크기분포와 같은 막의 구조를 결정하는 요인은 일반적으로 용질의 입자크기 또는 분자크기 및 화학적 성질에 기인한다[1-3].

한외여과의 기본 원리는 1936년 Ferry에 의해 정립되었으나, 이 여과기술이 실제 분리공정에 사용되기 시작한 것은 1970년대 중반 이후 우수한 막재료 및 막모듈이 개발된 후의 일로서 현재 그 응용분야가 급속히 확대되어가고 있다.

분리막에는 분리막 기공의 크기에 따라 역삼투(Reverse osmosis, RO)막, 한외여과(Ultrafiltration, UF)막, 정밀여과(Microfiltration, MF)막이 있으며, 대부분 물질의 분리에 따라 다양하게 사용할 수 있다. 특히 압력을 구동력으로 하는 한외여과 분리공정에서는 막의 기공크기에 따라 용질과 용매를 분리하게 되므로 막의 기공보다 큰 용질은 투과되지 못하고 재순환되어 농축된다. 한외여과 공정은 특별한 화학물질의 첨가나 상 변화가 수반되지 않으므로 수용액상에 녹아있는 단백질이나 효소의 분리 및 정제에 주로 사용하였다. 한편 최근에는 산업폐수 중에 녹아있는 유용한 화학성분들을 회수하여 재사용하는 분야에 응용함으로써, 자원의 재활용 및 환경오염의 방지를 동시에 수행하고 있다. 한외여과 공정은 높은 투과도에 기인한 저압공정이 가능하며, 에너지 소모량이 적고, 간단한 시스템 설계 및 사용목적에 따른 장치의 변경이 쉬워 다른 분리공정들에 비해 여러 가지 장점을 가지고 있다[4,5].

따라서 본 연구에서는 여러 가지 고분자 재료를 소재로 상전환법에 의해 제조된 미세다공성 분리막을 사용하여 산업폐수에 포함되어있는 콜로이드, 미립자 등의 현탁물질 및 이온과 유기물 등의 용해성 물질의 제거를 위한 한외여과특성을 평가하기 위해서 오렌지 쥬스의 분리실험을 통해 분리막의 응용가능성을 연구검토하는데 기초적인 실험을 행하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

실험에 사용된 고분자는 모두 파우더상으로 polyethersulfone(PES, ULTRASON E 6020P), acrylonitrile과 methylmethacrylate의 공중합체인 polyacrylonitrile(PAN) 그리고 cellulose acetate(CA, Junsei Chemical Co.)가 사용되었고, 이 고분자들의 용매로는 N,N-Dimethylformamide(DMF, DUKSAN PHARMACEUTICAL(DSP) Co.), N,N-Dimethyl Acetamide(DMAc, DSP Co.), Dimethyl Sulfoxide(DMSO, DSP Co.) 및 N-Methyl-2-Pyrrolidone(NMP)를 사용하였으며 용고육으로는 2차증류수, 메탄올 및 에탄올이 사용되었다.

2.2 막제조

미세다공성 분리막의 제조는 PES, PAN 및 CA를 용매(DMF, DMAc, DMSO, NMP)에 각각 용해시켜 젤상태의 용액을 제조하여 기포를 제거한 후, 유리판상에 50~60 μ m의 두께로 나이프캐스팅하고, 대기중에 방치없이 즉시 상온의 증류수, 4 $^{\circ}$ C의 증류수, 메탄올 및 에탄올 용고육에 1시간동안 담가둔 후 교체화된 분리막을 상온에서 건조시켰다. 이와 같이 여러 막들의 제조에 사용된 고분자-용매-비용매계 및 처리조건을 Table 1에 나타내었다.

Table 1. List of various prepared membranes

Polymer	Solvent	Non-solvent	Memb. No.	Polymer	Solvent	Non-solvent	Memb. No.		
PES	DMF	Distilled water	M1	PAN	DMAc	4 $^{\circ}$ C ice-water	M2		
		Methanol	M3			Methanol	M18 ^a		
		DMAc	Distilled water			M4	DMSO	Distilled water	M19
	4 $^{\circ}$ C ice-water		M5			4 $^{\circ}$ C ice-water		M20	
	Methanol		M6			Methanol		M21	
	DMSO	Distilled water	M7			NMP	Distilled water	M22	
		4 $^{\circ}$ C ice-water	M8		4 $^{\circ}$ C ice-water		M23		
		Methanol	M9		Methanol		M24 ^a		
	NMP	Distilled water	Distilled water		M10	CA	DMF	Ethanol	M25
			4 $^{\circ}$ C ice-water		M11			Ethanol	M26 ^b
			Methanol		M12		DMAc	Ethanol	M27
	PAN	DMF	Distilled water		M13			DMSO	Ethanol
4 $^{\circ}$ C ice-water			M14	Ethanol	M29				
Methanol			M15	Ethanol	M30 ^b				
DMAc	Distilled water	Distilled water	M16 ^a	NMP	Ethanol	Ethanol	M31		
			Ethanol			M32 ^b			

a: Brittle membranes

b: Immersion into an ethanol bath after evaporating solvent for 20 min. at room temperature

3. 결과 및 고찰

상전환법으로 제조된 분리막의 구조를 알아보기 위해서 주사형 전자현미경(SEM, stereo-scan 360)을 통하여 관찰하였다. Figure 1은 제조된 분리막의 단면을 각각 나타내었다. 분리막의 구조에서 알 수 있는 바와 같이 PAN 막의 경우 비교적 커다란 손가락 형태의 기공을 지니고 있으며 이와는 달리 CA 막의 경우에는, 손가락 형태의 기공은 가지지 않으나 이보다 더욱 미세한 다공성층을 발견할 수 있었다. 한편 PES 막의 경우에는 위의 PAN 막과 CA 막에서 발견할 수 있었던 구조 즉, 상부층에서는 PAN과 유사하지만 보다 조밀한 손가락 형태의 기공을 가지며 하부층에서는 CA 막에서 관찰할 수 있었던 미세 다공성층을 가지고 있었다.

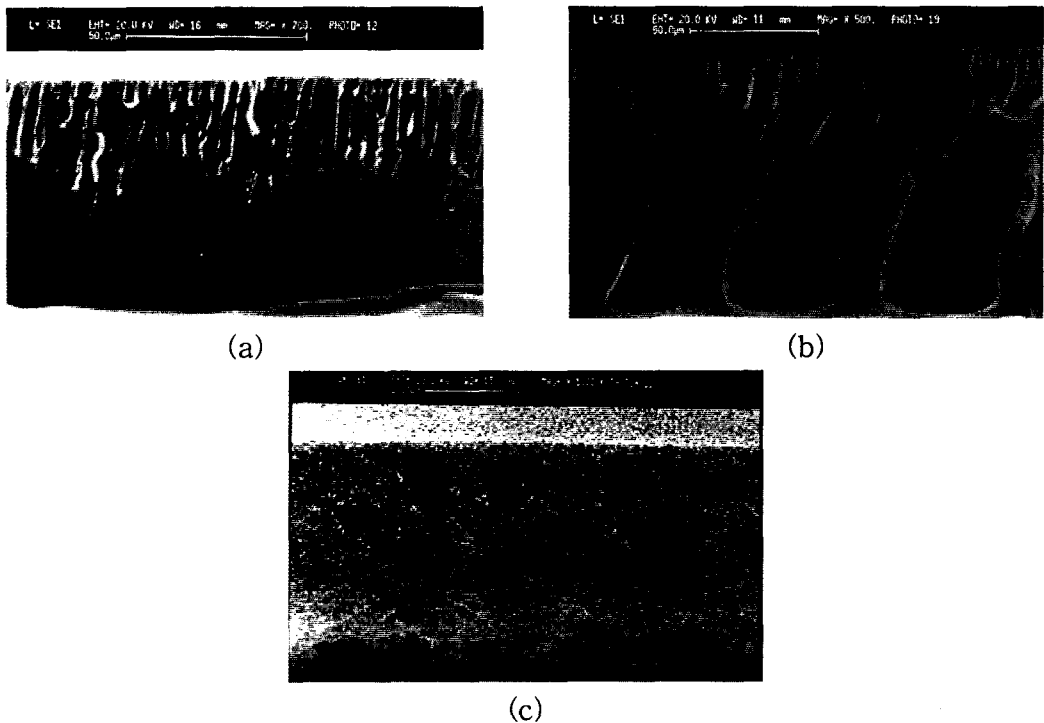


Figure 1. SEM microphotographs of cross-section of various prepared membranes;
(a) PES membrane (b) PAN membrane (c) CA membrane.

한편 제조된 분리막의 투과특성을 알아보기 위하여 기초실험으로 오렌지주스를 사용하여 투과 전후의 흡광도 차이를 UV(HEWLETT PACKARD 8452A DIODE ARRAY SPECTROPHOTOMETER)로 측정하였다. 실험은 오렌지 주스를 먼저 filter pater로 여과시킨 원액을 공급액으로 사용하였다. 그리고 상업적으로 사용되고 있는 한외여과용 미세다공성 Millipore 분리막과 본 연구에서 제조된 분리막을 통해 주스용액이 투과 전후의 흡광도를 측정한 결과를 Figure 2에 나타내었다.

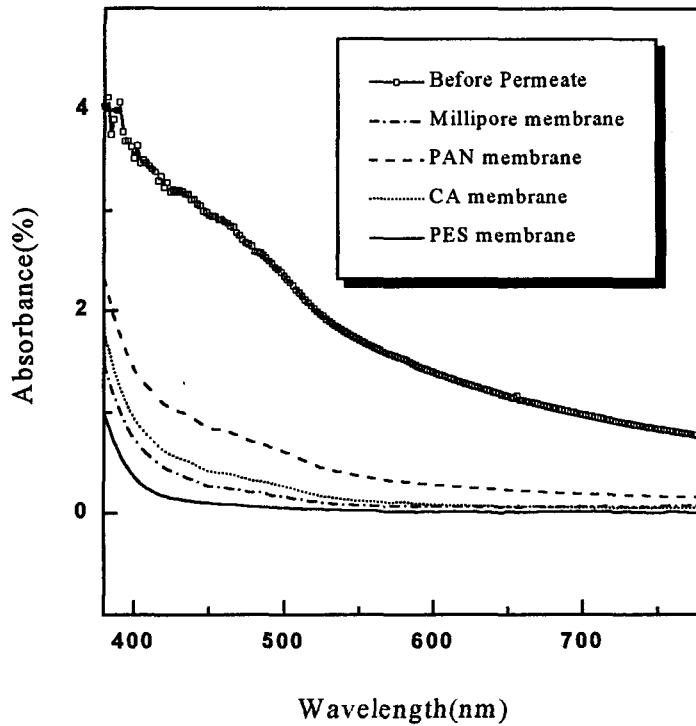


Figure 2. Comparison of permeation characteristics on orange-juice of Millipore membrane and various prepared membranes.

제조된 분리막의 성능을 Millipore 분리막과 비교해 보았을 때, PAN 막의 경우에는 투과성질이 약간 떨어졌으나, CA 막의 경우에는 비슷한 경향을 나타냈으며 PES 막의 경우에는 더욱 우수한 투과특성을 갖고 있음을 확인할 수 있었다.

따라서 본 연구에서 제조된 여러 가지 미세다공성 분리막의 투과특성에 따른 액체혼합물의 분리에 있어서 그 적용가능성이 크게 기대되리라고 본다.

4. 참고문헌

1. R. E. Kesting, "Synthetic Polymeric Membranes", McGraw Hill, New York(1971).
2. J. G. Wijmans, J. P. B. Baaij and C. A. Smolders, *J. Memb. Sci.*, **14**, 263-274(1983).
3. J. Wiley and Sons, "Membrane Process", 202-217(1989).
4. Y. Osada and T. Nakagawa, "Membrane Science and Technology", 289(1991).
5. 한국막학회, "막분리기초", 99(1996).