

일반강연 I-9

## 역삼투막 제조를 위한 저온 플라즈마 공정 변수의 영향에 관한 연구

김현일, 김성수, 전배혁\*

경희대학교 공과대학 화학공학과, 연세대학교 자동차기술연구소\*

### Effects of Low Temperature Plasma Treatment Conditions on Fabrication of RO Membrane

Hyun-il Kim, Sung Soo Kim, Bea-Hyuk Chun\*

Department of chemical Engineering, Kyung-Hee university,

\*Automobile Research Institute, Yonsei

#### 1. 서 론

기능성 고분자 분리막을 제조하는데 있어서 기존의 소재개발에 관한 연구는 한계가 있으며 점차 새로운 공정이나 기존 공정을 이용한 복합공정에 관한 연구가 증가하고 있다. 특히, 역삼투막의 경우 아직 비대칭형 분리막도 사용되고 있지만 보다 더 향상된 성능을 기대하기 위해 주로 복합막의 형태로 제조되고 있으며 이러한 복합막을 제조하는 방법에 관한 많은 연구가 진행되고 있다. 대부분의 복합막은 계면중합에 의해 제조되는데 대표적인 것으로 Dow Chemical의 FT-30 막을 들 수 있다. 이 밖에도 지지체의 표면을 acrylonitrile로 플라즈마 처리하여 복합막을 제조하는 공정이 개발되었다. 플라즈마 처리된 복합막은 처리 대상에 크게 영향을 받지 않고 지지체의 표면에 crosslinking의 형태로 형성되기 때문에 active layer가 매우 안정하며 따라서 우수한 물리화학적 성질을 기대할 수 있다. 이밖에도 다른 공정에 비해 효율적으로 분리막 표면을 친수성 단량체로 플라즈마 처리함으로써 분리막 표면에 친수성을 부여하거나 관능기를 도입함으로써 불활성 표면을 활성화 시킬 수 있는 등의 여러 가지 장점을 가지고 있다.

## 2. 이론

플라즈마 공정에는 여러 가지 공정변수가 있으며 이에 따라 다양한 형태의 막들이 제조된다. 이들은 상호 보완적인 효과를 나타내므로 각 단독 변수의 효과를 조사하기가 용이하지 않으나 중요한 공정변수는 일반적으로 H. Yasuda가 제안한 W/FM으로 나타낼 수 있으며 이값에 플라즈마 처리 시간을 곱한  $(W/FM)t$  값으로 표현된다. W는 power supply로부터 공급되는 power를 나타내는 것으로 watt의 단위를 갖게된다. F는 플라즈마 공정 시 사용되는 가스나 단량체의 molar flow rate를 의미하며 mol/min의 단위로 표현된다. 또한 M은 이 때 사용된 단량체의 분자량을 나타내는데 F값과 곱한 FM값은 질량 유량을 의미하게 된다. 이상과 같은 플라즈마 운전 변수는 실제 플라즈마 처리공정시 이 값에 따라 플라즈마 고분자 상태나 구조 그리고 지지체의 표면구조에 영향을 미칠 수 있다. 따라서, 플라즈마 공정의 적용대상에 따라서 적절한 처리조건을 확립할 필요가 있다.

한편, 계면중합은 RO membrane 제조에 가장 일반적으로 이용되는 공정으로 수용상 amine과 유기상 acid halide를 지지체의 표면에서 계면중합을 시켜 박막 형태의 활성층을 형성하는 방법이다. 이렇게 제조된 복합막은 높은 수투과도와 용질제거율을 동시에 기대할 수 있으나 지지체와 활성층이 물리적으로 결합되어있기 때문에 기계적 물성이 좋지 않은 것이 단점으로 지적된다. 따라서, 계면중합시 친수성 플라즈마로 지지체의 표면을 처리하게 되면 계면중합 과정에서 amine이 지지체의 표면에 충분히 스며들게 할 수 있어 결과적으로 계면중합도를 향상시킬 수 있을 뿐만아니라 지지체와 활성층간의 화학적인 결합을 유도할 수 있기 때문에 보다 안정된 기계적 물성을 기대할 수 있을 것으로 기대된다.

## 3. 실험

복합막의 지지체로서는 polysulfone (Udel 1700)을 NMP에 용해시켜 용매교환법에 의하여 직접 제조한 polysulfone막과 상업용 polypropylene막 (Celgard 2400)을 사용하였다. 저온 플라즈마 공정에 있어서 acrylic acid, allylamine 등의 monomer를 사용하여 공급 power, 그리고 monomer flow rate 등의 플라즈마 공정변수가 최종적으로 제조된 복합막의 성능과 구조에 미치는 영향을 조사하였다. 또한 플라즈마 공정과 계면중합 공정의 복합공정을 개발하여 막을 제조하고 이를 각각의 공정에 의해 제조된 복합막의 성능과 비교 검토함으로써 효율성을 확인하고자 하였다. 일반적인

RO membrane test를 마친 후 back flush를 수행하여 플라즈마 전처리에 의한 활성층의 안정화 효과를 검토하였다. 제조된 각각의 복합막의 구조 및 표면성질을 조사하기 위해 SEM, FR-IR을 사용하였다. 역삼투막으로서의 성능을 조사하기 위해 2,000 ppm NaCl 수용액의 수투과도 및 염배제율을 측정하였다.

#### 4. 결과 및 토론

Polysulfone support에 MPDA와 TMC를 계면중합시켜 상업용 막과 대등한 성능의 polyamide composite membrane을 제조하였고, acrylic acid 등의 물질로 플라즈마 처리하여 플라즈마 처리공정만으로도 적절한 성능을 갖는 RO membrane을 제조할 수 있었다. 그러나, polypropylene support를 이용하여 RO membrane을 제조하는데 있어 support 자체의 소수성 때문에 계면중합만으로는 균일한 막을 제조할 수 없었다. 반면 플라즈마 전처리 후 계면중합하는 복합공정을 이용하였을 때 향상된 성능을 갖는 균일한 막을 제조할 수 있었고 plasma 전처리를 이용함으로써 support의 선정 범위를 넓힐 수 있었다. (Table 1)

Table 1. Performance of composite membrane with fabrication method

Support	Polysulfone		Polypropylene	
	Flux	Rejection	Flux	Rejection
Performance	[l/m <sup>2</sup> atm hr]	(%)	[l/m <sup>2</sup> atm hr]	(%)
Surface treatment				
Utreated	15.17	0	15.6	0
Plasma treatment only	0.67	86.8	0.5	93.6
Interfacial polymerization	0.77	92.5	5.0	9.4
Plasma treatment followed by Interfacial polymerization	0.94	97.3	0.75	88.1

플라즈마 전처리 후 계면중합하는 복합공정을 통해 제조된 복합막은 back flush 후에도 분리막 표면의 손상이 거의 없었으며 계면중합만을 이용한 것보다 지지체와 활성층간의 부착성이 향상되었다. (Fig. 1)

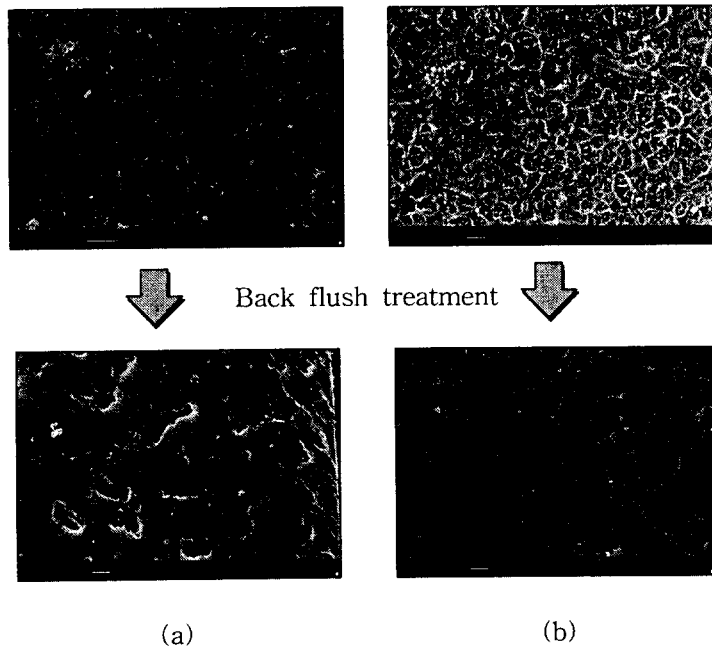


Fig 1. Surface images of polyamide composite membranes before and after the back flush treatment

(a) by interfacial polymerization only

(b) by plasma treatment followed by interfacial polymerization

## 5. 참고문헌

1. N.G. Voros, Z.B.Maroulis, D.Marinos-Kouris, Desalination, 104(1996) 141-154.
2. B.S.Parekh, "Reverse Osmosis Technology", Marrcel Dekker, 1988, N.Y.,U.S.A..
3. L.Panyor, C.Fabiani, Desalination, 104(1996) 165-174.
4. H.Yasuda, "Plasma polymerization", Academic Press, 1985.