

## 친수성 공중합체를 이용한 한외여과막 제조에 관한 연구

박영우, 김창근  
중앙대학교 화학공학과

### A Study on the Fabrication of Ultrafiltration Membrane using Hydrophilic Copolymer

Young-Woo Park, Chang-geun Kim

Dept. of Chemical Engineering, Chung Ang University, Seoul 156-756, Korea

#### 1. 서론

정수 및 폐수처리에 사용되는 분리막은 높은 배제율을 나타내지만 막 표면에 염이나 콜로이드 등 오염물질의 침적으로 생기는 Fouling 현상에 의해 내구성과 성능안정성 및 수투과도의 저하로 사용에 제한을 받는다. 분리막의 지지체로 널리 사용되는 polysulfone은 내화학적, 내열성 및 기계적 성질이 우수하나 소재가 갖고 있는 소수성으로 인해 친수성 지지막과 같은 기공의 크기를 갖더라도 수투과도가 현격히 떨어질 뿐 아니라 소수성을 띠고 있는 오염물질과의 상호작용으로 막의 표면에 쉽게 침적되어 막을 오염시킨다. 이 때문에 고분자소재의 지지막에 친수성을 부과하면 소수성 막이 갖고 있는 단점을 극복할 수 있다. polysulfone은 화학적으로 매우 안정하여 개질하기 어렵기 때문에 본 연구에서는 친수성고분자 즉, vinyl alcohol, vinyl pyrrolidone 등의 친수성 단량체와 styrene 등의 소수성 단량체를 이용하여 물에 녹지않는 내화학적 및 친수성을 갖춘 공중합체를 제조하고 고분자 블렌드 기법으로 친수성이 부여된 새로운 polysulfone 한외여과막을 제조하여 검토하였다.

#### 2. 실험

##### 2.1. 지지막용 친수성 고분자 소재 제조

Vinyl alcohol이 중합 시 radical을 제거하는 radical scavenger 역할을 하기 때문에 vinyl acetate를 중합한뒤 acetate기 일부를 hydroxyl기로 치환하여 poly(vinylacetate-co-alcohol)를 제조하였고 역시 vinyl acetate와 methacrylate와 공중합한 후 NaOH를 methanol에 용해시켜 40°C에서 acetate기를 hydroxyl기로 치환하여 Poly(methacrylate-co-alcohol)을 제조하였다. styrene 단량체와 vinyl pyrrolidone 단량체의 큰 reactivity ratio 차이로 인해 제조과정에서 형성되는 각각의 homopolymer를 선택적으로 녹일 수 있는 용매를 사용하여 제거하는 다단계 공중합법으로 제조하였다. 이렇게 제조된 고분자의 구조를 FT-IR을 이용하여 확인하였고 공중합체의 조성비를

EA(Elementary Analysis)을 사용하여 확인한 후 각종 용매에 대한 용해도를 실험하였다.

2.2. 지지막제조

지지막 제조에 사용한 부직포로는 미국 알스트롬사의 Hollytex 3390을 사용하였고 제막 용액내의 고분자 함량(polysulfone, hydrophilic copolymer)을 22wt%로 고정하고 casting knife로 다양한 두께로 부직초 위에 제막한 후 비용매에 침잠시켜 용매와 비용매의 교환에 의해서 지지막을 형성하는 상전환법으로 제조한 후 지지막의 계면장력, 수투과도, 배제율을 측정하였고 지지막의 단면구조와 표면층 구조를 SEM, AFM(Atomic Force Microscope)을 이용하여 관찰하였다.

3.결과 및 토론

3.1. 친수성 고분자의 용해도

Vinyl pyrrolidone 함량이 70 wt% 이하인 poly(styrene-co-vinyl pyrrolidone)공중합체는 DMF, DMAc, NMP, MC 등에는 우수한 용해도를 나타내었고, 물, 각종 알콜 등에는 녹지 않았다. 중량평균 분자량이 113000인 poly(vinyl acetate-co-vinyl alcohol)공중합체는 20 wt% 이하에서 제막 용액인 DMF, DMAc, NMP에 녹았다. vinyl pyrrolidone과 vinyl acetate 공중합체는 vinyl pyrrolidone함량이 20 wt%이상일 경우 DMF, NMP, 물 등에 우수한 용해도를 나타내었다. 이외에 ethylene과 vinyl acatate 공중합체는 모든 조성에서 DMF, NMP, 물 등에 녹지않아 고려대상에서 제외 하였다.

3.2. 지지막의 계면장력 분석

Polysulfone만으로 제막한 지지막의 경우 46 dyne/cm의 wetting tension을 나타내어지만 poly(styrene-co-vinyl pyrrolidone)으로 제막한 지지막은 55 dyne/cm 로 약 30 %의 물과의 접촉력이 향상됨을 알 수 있었다(Table 1).

고분자 계면특성	contact angle (°)	wetting tension (dyne/cm)
PSF	82	38
PSF(22wt%)+DMF	70	46
PSF(22wt%)+NMP	70	46
PSF(17)+PVP(5)+DMF	64	50
PSF(17)+PVP(5)+NMP	64	50
SF(17)+P(s-vp)(5)+DMF	59	53
SF(17)+P(s-vp)(5)+NMP	59	53
SF(17)+P(s-vp)(5)+NMP	40	72

table1. 친수성 고분자를 이용한 지지막의 계면장력

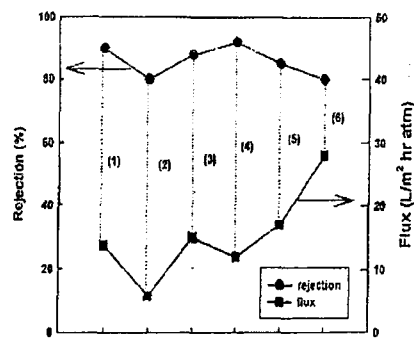


Fig 1. Water flux and PEG rejection of the various membrane (1) DMF/PSF(22); (2) NMP/PSF(22); (3) DMF/PSF(22)/PVP(5); (4) NMP/PSF(22)/PVP(5); (5) DMF/PSF(20)/P(s-vp)(5); (6) NMP/PSF(20)/P(s-vp)(5). Note that Numbers indicate wt% of polymer in the casting solution

3.3. 지지막의 성능분석

친수성 공중합체 poly(styrene-co-vinyl pyrrolidone) 첨가에 따른 지지막의 성능 변화로는 용매로 DMF사용시 poly(styrene-co-vinyl pyrrolidone)함량이 6 wt% 이상 되면 삼 성분계 제막용액에서 미세한 상분리가 일어났고, NMP를 용매로 사용한 경우 poly(styrene-co-vinyl pyrrolidone)를 10 wt% 이상 되어도 투명한 단상의 용액상태를 유지하였다. poly(styrene-co-vinyl pyrrolidone)함량을 5wt%로 고정하고 DMF, NMP로 바꾸어 실험한 결과 NMP일 경우 우수한 수투과도와 분획분자량을 나타내었고 polysulfone 지지막과는 염배제율은 비슷한 반면 수투과도는 급격히 증가하였다(Fig 1).

3.4 지지막의 구조분석

친수성 공중합체인 poly(styrene-co-vinyl pyrrolidone)를 첨가한 용액으로부터 제조한 지지막의 구조를 SEM을 이용하여 관찰한 결과 용매인 DMF, NMP 종류에 관계없이 모두 finger-like구조를 나타내었고 polysulfone과 poly(styrene-co-vinyl pyrrolidone)간에 상분리가 나타나 polysulfone은 matrix를 poly(styrene-co-vinyl pyrrolidone)는 domain을 형성하고 있어 우수한 수투과도의 원인이 된다(Fig 2-5). 그림(Fig 6-7)에는 DMF혹은 NMP에 polysulfone, poly(styrene-co-vinyl pyrrolidone)로 제조한 지지막의 AFM 사진을 나타내었다. 그림에서처럼 DMF를 사용한 경우가 균일한 크기의 많은 기공이 나타내는 구조적 이유로 높은 PEG제거율을 나타내고 polysulfone만을 사용한 지지막 보다는 기공의 크기도 크고 소재 역시 친수성을 갖고 있어 높은 수투과도의 원인이 된다.



Fig 2. DMF+PSF(22)



Fig 3. NMP+PSF(22)



Fig 4. DMF+PSF(17)+P(S-Vp)



Fig 5. NMP+PSF(17)+P(S-Vp)

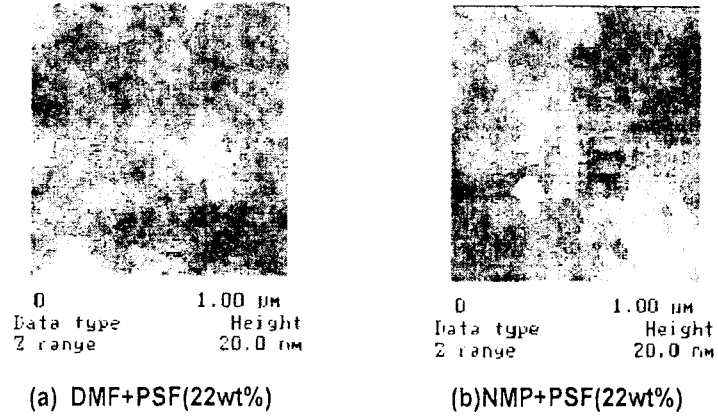


Fig6. : Surface morphologies observed with AFM

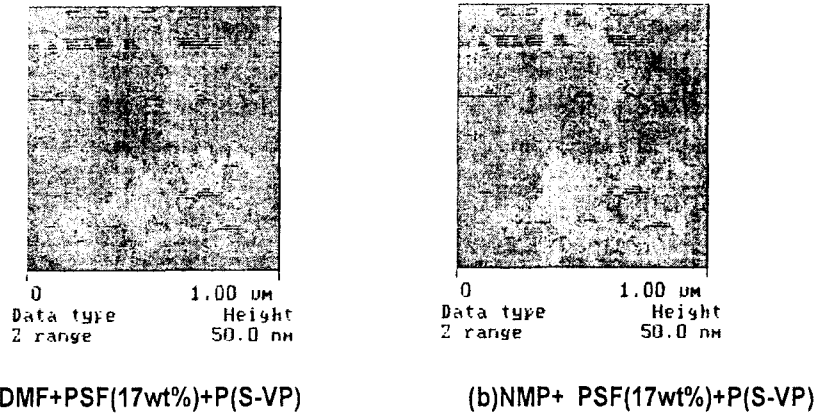


Fig7. : Surface morphologies observed with AFM

#### 4. 참고문헌

1. M.Mulder, "Basic Principles of Membrane Technology", Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1996
2. John F.Bork and L. E. Coleman, J. of Polymer Sci. 43, 413 (1960)
3. Encyclopedia of Polymer Science and Technology, volume 14,15, Interscience 1971
4. R.M. Boom, I.M.Wienk, Th.van den Boomgaard and C.A.Smolder J. of Membrane Science .73. 277-292 (1992)