

'In-situ' 가교결합을 이용한 pore-filled 분리막의 제조

변홍식, 서명수, 서성호, 손제홍
계명대학교 공과대학 공업화학과

Preparation of pore-filled membrane using 'in-situ' cross-linking

Hong-Sik Byun, Myung-su Seo, Sung-Ho Seo, Je-Hong Son
Dept. of Industrial Chemistry, College of Engineering, Keimyung
University

1. 서론

분리막은 화학산업 전반에 걸쳐 응용되고 있지만, 그중 수처리 부분에서는 생물학적처리의 대체 공정으로 각광을 받고 있다. 그러나 분리막 공정에서 필수적인 높은 압력과 분리막의 내구성 문제등으로 인하여 다각적인 활용에 제한을 받기도 한다. 최근에는 낮은 압력에서 우수한 성능을 나타내며, 성능저하(fouling) 현상도 유발되지 않는 pore-filled 분리막에 대한 관심이 증가되고 있다.¹⁻⁴

2. 이론

2. 1. pore-filling

초기 pore-filled 분리막은 물리적 흡착만을 이용하여 기질막내의 기공에 수화겔을 채움으로써 운전 도중에 지지막이 견고하지 못하여 수화겔의 손실이 발생하기도 하였다. 이러한 단점을 해결하고자 UV-grafting 또는 Plasma 중합, 그리고 'in-situ' 중합을 이용하여 pore-filled 분리막을 제조하였다. 이 경우 수화겔의 손실은 방지 하였으나 지지막의 변형이 쉽지 않으며, 다른 고분자 전해질의 활용에 어려운 단점이 노출되었다. 따라서 본 연구에서는 이러한 단점을 해결하고자 이미 중합이 완결된 고분자겔을 지지막의 기공에 채운 후 이를 가교결합하는 방법인 'in-situ' 가교결합 방식을 선택하며, 제막조건에 따른 분리막 성능의 변화를 관찰하여 다른 지지막과 다른 고분자 전해질의 활용이 가능하도록 기초자료를 제공하고자 한다.

3. 실험

3. 1. 시약 및 재료

본 연구에서 이용된 기질막은 상분리 과정에 의해 만들어진 다공성 비대칭 PP(asymmetric polypropylene)막이며, 그 특성을 Table 1에 나타내었다.

Table 1. The physical properties of nascent membranes.

Nascent membrane	Pore size (nm)	Porosity (%)	Thickness (μm)
Asymmetric PP	60	0.32	50

Poly(vinylbenzyl chloride, PVBCl)은 수평균분자량이 약 55,000을 사용하였다. 가교제로는 1,4-diaminobicyclo[2.2.2]octane(DABCO, 98% purity)와 piperazine (PIP, anhydrous 99.8% purity)를 이용하였으며, 아민화 반응으로 trimethylamine(TMA, 40wt% in water), N,N-dimethylbutylamine (DMBA, 99% purity), dimethylamine(DMA)을 사용하였다. 용매로 N,N-dimethylformamide (DMF, 99.9%, purity)를 이용하였다.

3. 2. Pore-filled 분리막 제조

먼저 PVBCl과 가교제를 DMF에 녹인 용액을 준비한다. 이 용액을 PP 지지막(10×10cm)위에 골고루 분산한 뒤 teflon roller를 이용하여 도포하는 동시에 남은 용액을 제거한 후 상온에서 24시간 겔화반응을 완결한다. 위와같이 제조된 분리막은 40wt% TMA[methanol/물(1:1)], DMBA [methanol/물(1:1)] 또는 DMA[methanol/물(1:1)]을 이용한 아민화 반응을 거치면 최종적으로 pore-filled 음이온 교환막이 제조된다. 최종 pore-filled 분리막은 사용하기 전 2-3일 동안 300ppm NaCl에서 안정화시킨 후 수투과도를 측정하고 진공으로 건조시킨 후 무게 변화(MG)를 측정한다. 무게변화(MG)는 다음의 식에 의해 계산되어진다.

$$\text{Mass gain(MG)} = \frac{M_f - M_n}{M_n} \quad (1)$$

이 때 M_n = 지지막(nascent membrane)의 건조 후 초기무게,
 M_f = pore-filled 분리막의 건조 후 무게이다.

3. 3. Pore-filled 분리막의 수투과도 측정

제조된 다양한 막의 수투과도 성능을 분석하기 위해서 측정용 용액은 300ppm NaCl을 사용하였으며, 투과도(Q)는 다음식에 의해 계산되어진다.

$$Q(\text{kg/m}^2\text{hr}) = \frac{m_x c_T}{t A_m} \quad (2)$$

m_x = 투과수의 무게 (kg), C_i = 온도보정계수 ($c_T = -0.575 \ln T \cdot C + 2.85$)

t = 경과된 시간 (hr), A_m = 분리막의 유효면적이다.

배제율(R)은 다음식에 의해서 계산되어진다.

$$R(\%) = \left[1 - \frac{C_p}{C_f} \right] \times 100 \quad (3)$$

여기서 C_f = 투과되기 전의 농도 (mol/L) C_p = 투과된 후의 농도 (mol/L) 이다.

4. 결과

4. 1. 막의 제조 및 특성

Pore-filled 분리막의 제조는 두가지 단계로 이루어진다. Fig 1은 이러한 단계의 개략도를 보여주고 있다. 우선 가교된 겔이 합성된 후 아민반응을 통하여 이온교환그룹이 생성되는 것을 보여 준다. 80%의 chloromethylated aryl ring을 갖고 있는 PVBCl을 초기 고분자로 사용하였는데, 이러한 형태의 고분자는 아민화 반응에 의하여 염소 원자가 아민, 또는 암모니움 작용기로 용이하게 전환된다고 알려져 있다.⁵

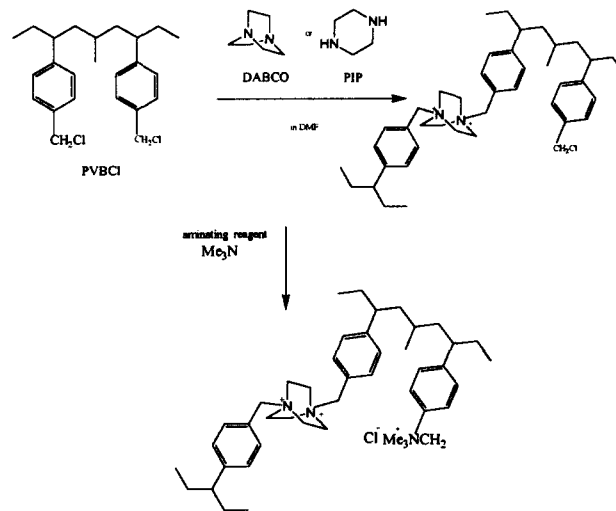


Figure 1. Possible additional cross-linking reaction between di-reacted piperazine and PVBCl.

4. 2. 가교제에 변화에 따른 수투과도 특성

Table 2는 PP막을 지지막으로 하여 동일한 가교도(10%)와 아민을 사용하였고 가교제만을 변화시켜 그에 따른 수투과도를 측정된 결과이다. 위막의 측정 결과 DABCO를 가교제로 사용한 막은 한외여과막에서의 전형적인 투과도를 가지고 배제율 또한 우수한 결과를 보여주고 있다. 하지만, PIP를 가교제로 사용한 막의 경우 높은 투과도를 보여주지만 배제율은 거의 '0'에 가까웠다. 이것은 PIP의 경우 2차 가교로 인하여 고분자젤이 pore-filled가 아닌 pore-coated 되었기 때문이라 생각된다.

Table. 2 Properties of pore-filled ion-exchange membranes with various cross-linkers.

Sample code	가교제	MG (%)	Amination	Flux	Rejection	Polymer	가교도 (%)
				(kg/m ² hr)	(%)		
As-T-1	DABCO	22.87	TMA	300ppm NaCl, 25°C		PVBCl	10
As-T-11	PIP	28.88		12.30	57.78		
				103.7	9.34		

4. 3. 다양한 아민화 반응에 따른 수투과도 특성

Table 3은 겔화반응후 아민화 반응에서 사용된 아민의 종류에 따른 수투과도 특성을 보여주고 있다. 세 종류의 아민 중에 TMA와 DMBA를 ammination agent로 사용한 막이 우수한 배제율을 보여주고 있으나, 낮은 투과도를 나타내었다. 이에 반하여 DMA를 ammination agent로 사용한 막들은 높은 투과도와 낮은 배제율을 나타내었다. 이 결과로부터 아민화 과정에서 기능기(functional group)의 양이온 전하 분포도에 따라 수투과도의 특성이 변화한다는 사실을 확인할 수 있었다.

Table 3. Properties of pore-filled membranes with various ammination agents.

Sample code	가교제	MG (%)	Amination	Flux	Rejection	Polymer	가교도 (%)
				(kg/m ² hr)	(%)		
As-T-1	DABCO	22.87	TMA	300ppm NaCl, 25°C		PVBCl	10
As-T-2		25.61	DMA	12.30	57.78		
As-T-3		29.51	DMBA	161.16	5.23		
				6.63	56.44		

5. 결론

본 연구에서는 'in-situ' 가교결합 방식으로 경수의 연수화 처리용 pore-filled 분리막을 제조하였으며, 이때 분리막내의 고분자-겔은 확고하게 기공내에 존재한다는 것을 보여주었다. 본 연구로써 얻어진 결론은 다음과 같다.

(1) MG(고분자-겔의 무게)의 조절이 가능한 pore-filled 분리막이 제조하였다. 특히 in-situ 중합 방식으로 제조된 pore-filled 분리막은 고분자겔의 유실이 없고, 그 크기(두께, 길이)가 변하지 않는 안정된 분리막임을 알 수 있었다.

(2) "In-situ" 가교결합 방식으로 pore-filled 분리막을 제조한 경우 가교제는 DABCO가 더 적합하였으며, PIP 가교제의 경우 pore-coated 분리막이 제조되었음을 확인하였다.

(3) 수투과도 측정결과 DABCO를 가교제로 사용한 막의 경우 저압에서 (100Kpa) 한외여과의 투과도와 유사한 결과를 보여주고 배제율 또한 우수한 결과를 보여 주고 있다. PIP의 경우 높은 투과도를 보여주지만 배제율은 '0'에 가까운 값을 확인하였다.

(4) Ammination agent에 따른 수투과도 결과에서 아민화과정에서 다량의 양이온성 암모늄기를 형성할 수 있는 TMA가 가장 우수한 배제율 결과를 보여주었고, 투과도는 아민화과정에서 4가 이온으로 안정화 되어버려 양이온 암모늄을 형성하지 않는 DMA가 가장 높은 값을 보여 주고 있다.

6. Reference

1. A.M. Mika, R.F. Childs and J.M. Dickson, Desalination, 121, 149, (1999)
2. 변홍식, "Poly(vinylbenzyl ammonium salt)를 이용한 Pore-filled 이온교환막의 제조", Membrane J.(Korea), 11, 109(2001)
3. V. Kapur, J.C. Charkoudian, S.B. Kessler and J.L. Anderdon, Ind. Eng. Chem. Res, 35, 2179, (1996)
4. A.J.B. Kemperman, B, Damink, Th. an Den Boomgaard and H. Strathmann, J. Appl. Poly. Sci, 65, 1205, (1997).
5. J.p. Montheard, M. Chatzopoulos and M. camps, J.Macromol. Sci, Rev. Macromol. Chem. Phys., C28, 503, (1988)