

고분자 블렌드를 통한 UF 막의 표면개질

장종관, 정범석, 강용수*

한국과학기술연구원 고분자하이브리드연구센터 고분자물리연구실,
한국과학기술연구원 촉진수송분리막 연구단*

Surface modification for UF membrane through polymer blends

Jongkwan Jang, Bumsuk Jung, Young Soo Kang*

Polymer Physics Lab., Polymer hybrids research centers, KIST,
Center for facilitated transport membrane, KIST*

1. 서론

한외여과막의 표면 개질은 매우 중요한 공정이다. 왜냐하면 막의 표면에 친수성기를 도입함으로써 막을 오염하는 물질과의 흡착에너지를 증가시켜 막오염 현상을 줄이 수 있기 때문이다. 한외여과막에 친수성기를 도입하는 방법으로는 cellulose acetate 같은 친수성 고분자를 사용하는 방법, 소수성 고분자와 친수성 고분자와의 공중합물을 만들어 사용하는 방법 마지막으로 막 제조 후 막의 표면에 친수성 물질을 도입하여 막오염 현상을 줄이는 방법이 연구되어지고 있다.[1-5] 표면 개질하는 방법은 막을 제조 후 표면에 그래프팅 하는 방법과 막의 제조시에 표면분리 (surface segregation)등을 이용하여 막의 표면에 친수화 하는 공정이 있다.[5]

본 연구에서는 두 고분자를 저온에서 블렌드를 통하여 친수성기를 막의 표면으로 유도하여 막의 표면이나 기공 등에 친수화로 개질하고자 한다. 사용되어진 고분자는 저 막오염 물질로 알려진 Polyacrylonitrile (PAN) 고분자와 PAN과 술폰기를 함유한 공중합 고분자를 합성하고 두 고분자를 이용 블렌드막을 제조하였다. 이때 블렌드 UF 막의 제조과정에

서 막의 표면에 친수기인 술폰기가 많이 도입되도록 유도하여 막의 특성을 XPS, ATR, 접촉각측정 FE-SEM 등으로 분석하였다.

2. 실험방법

2-1 고분자합성

Poly(AN-co-SPPS)는 3-sulfopropyl potassium salt (SPPS)와 acrylonitrile를 이용하여 현탁중합방법으로 합성하였다. 합성되어진 샘플은 FT-IR과 $^1\text{H-NMR}$ 을 통하여 분석하였다. FT-IR의 결과를 보면은, CN의 특성 peak인 2230 cm^{-1} 에서 강한 스트레칭 peak를 확인 할 수가 있었으며, 또한 술폰닐기의 특성 영역인 $1200, 3500\text{ cm}^{-1}$ 에서 술폰기의 특성 피크를 확인하였고 1700 cm^{-1} 에서는 카본닐에서 나타나는 강한 스트레칭 피크를 확인할 수 있었다. $^1\text{H-NMR}$ 에서 보면 4.2 ppm에서 술폰기의 옆에 존재하는 프로톤이 확인 되었으며 CN의 백본에 있는 2개의 프로톤이 2 ppm에서 확인되어진다. 또한 3 ppm 이상에서 CN의 바로 옆에 존재하는 1개의 프로톤과 카르복실기의 바로 옆에 존재하는 3개의 프로톤이 관찰되고 있음을 확인할 수 있었다.

2-2 막의 제조 및 특성 분석

표면 분석을 위한 블렌드 필름은 PAN을 기준으로 Poly(AN-co-SPPS) 고분자를 100 ~ 0 %까지 혼합하여 DMSO를 용매를 사용하여 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 48시간동안 건조하여 필름을 제조하여 ATR, XPS, 접촉각 측정을 하였다.

PAN과 Poly(AN-co-SPPS)를 블렌드하여 DMSO를 용매로 이용하여 막을 제조하였다. PAN과 Poly(AN-co-SPPS)를 100, 90, 80, 70, 60 %의 비율로 혼합한 다음 DMSO 88g 넣어 도프용액을 제조하였고, 물을 침전배스로 이용하여 $200\text{ }\mu\text{m}$ 두께의 막을 제조하였다. 제조된 막은 진공건조 후 FE-SEM을 관찰 하였으며, amicon cell을 이용하여 플럭스 및 분획분자량을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1 표면 분석

그림 1은 XPS에서 결과에서 탄소영역을 이용하여 얻어진 표면의 원자조성과 계산된 조성을 나타내었다. 그림에서 실선은 계산된 원자조성비이

며, 기호는 실험적으로 얻어진 결과치이다. 이는 30% 일때에 가장 크게 벌크 조성과의 차이가 발생하였으며 그 이상의 조성에서는 점점 벌크의 조성이 커지고 있는 것을 확인하였다. 스펀기가 처음에는 표면으로 유도되고 차츰 벌크쪽으로 향하고 있는 것을 알 수 있었다. 계산된 결과에서 보면은 표면은 벌크의 조성보다 50 % 정도 높게 나온다. 그 이유는 80 ℃에서 물속에서 열처리를 하면서 표면에 많은 양의 스펀기가 모여 벌크와 표면과의 많은 조성차이를 보이고 있는 것을 알 수 있었다. 접촉각과 ATR에서의 결과에서도 이와 유사한 결과를 얻을 수 있었으며 이를 그림 2에 나타내었다.

3-2 막 특성 분석

그림 3은 블렌드 조성에 따라 제조된 막의 단면을 나타낸 그림이다. 이 그림에서 보면은 공중합물이 많이 첨가 될수록 스킨의 두꺼워 지고 핑거 같은 거대기공은 사라지고 있다. 또한 확대한 미세 기공에 대해서는 친수기가 많이 들어갈수록 미세기공은 크고 많이 생성되어지고 있는 것을 확인할 수가 있었다. 이것은 막의 형성되는 과정에서 고분자와 nonsolvent와의 교환속도의 차이에 따라 구조가 변화되어지고 있는 것을 관찰할 수가 있었다. 이 결과는 후지그림 [6]에서 이야기한 결과와 유사 결과를 얻고 있음을 알 수 있다. 즉 상분리 속도에 의해 친수기가 많이 할수록 상분리가 천천히 일어나 필름의 전체 두께는 점점 얇아 지고 스킨의 두께는 점점 커지고 있다. 표면에 친수기의 양을 조절하면서 막의 구조를 제어할 수 있다. 기존의 막의 구조를 제어하는 기술로는 상분리 속도를 조절하기위해서 침전배스에 용매를 첨가하거나 또는 도프용액에 첨가제를 넣어 조절하였으나 쉽게 블렌드를 통해 잘 제어된 UF막을 제조할 수 있을 것으로 생각되어진다. 플럭스는 그림에서 유추할 수 있듯이 스킨의 두께가 두꺼워 짐으로서 막의 플럭스는 감소하고 있는 것을 알 수 있었다.

결론적으로, 두 고분자를 이용하여 블렌드하여 필름의 제조시 30%까지는 급격하게 표면조성이 벌크조성보다 상승하였다가 점점 벌크조성으로 이동하는 것을 IR과 XPS를 이용하여 확인하였다. 또한 도프용액에 친수화된 PAN을 첨가함으로써 막의 구조가 변화하였으며 이는 막의 형성과정 중에서 상분리속도와 밀접한 연관이 있으며, 친수성이 많이 함유함으로써 막의 표면층이 두꺼워 지고 있는 것을 확인하였다.

5. 참고문헌

1. J. Pieracci, J. V. Crivello, G. Belfort, *J. Mem. Sci.*, **202**, 1, 2002
2. M. Ulbricht, K. Richau, H. Kamusewitz, *Colloids Surfaces A: Physicchem. Eng. Aspects*, **138**, 353, 1998
3. T. Kobayashi, K. Kumagai, Y. Nosaka, H. Miyama, N. Fujii, *J. Appl. Polym. Sci.*, **43**, 1037, 1991
4. C. He, F. Pang, Q. Wang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **83**, 3105, 2002
5. J. F. Hester, A. M. Mayers, *J. Mem. Sci.*, **202**, 119, 2002
6. T. Kobayashi, T. Miyamoto, T. Nagai, N. Fujii, *J. Appl. Polym. Sci.*, **52**, 1519, 1994

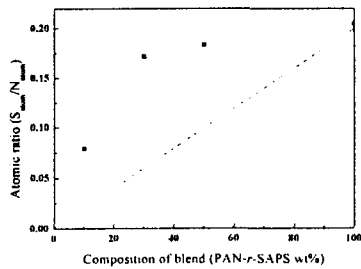


Figure 1. Atomic ratio data obtained and functional XPS experimental results (symbol) and blends films calculated (solid line) for blend films.

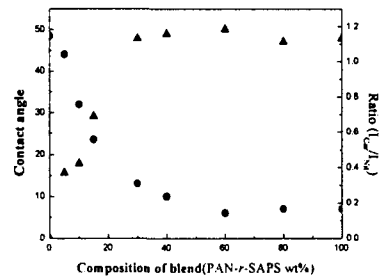


Figure 2 Contact angle (●) group integration ratio (▲) of for PAN and PAN-r-SAPA.

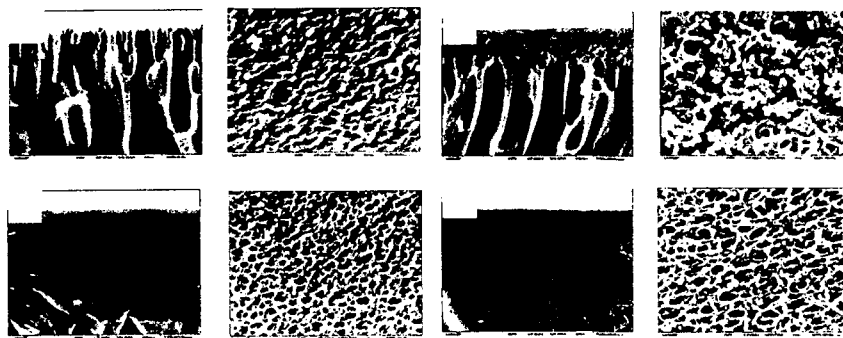


Figure 3. Cross-sectional SEM morphology of blend UF membrane: 0, 10, 30, 40 wt%