

상전이 공정에 의한 비지지체형 PES 평판형 막의 제조

이윤미, 김성수, 이병환*, 박철환*, 김상용*
경희대학교 환경응용화학대학, 한국생산기술연구원 청정공정팀*

Formation of Asymmetric Polyethersulfone Membranes by Phase Inversion Process

Yun-Mi Lee, Sung Soo Kim, Byunghwan Lee*, Chulhwan Park*
& Sangyong Kim *

College of Environment and Applied Chemistry, KyungHee University
Green Engineering Team, Korea Institute of Industrial Technology*

1. 서론

고분자 분리막을 이용한 여과 기술은 주요 선진국에 집중된 고 부가가치의 첨단기술로서, 세계적으로 그 비중이 매우 빠른 속도로 증가하고 있다. 특히 국내 다양한 산업분야에 있어서 고분자소재 정밀여과막의 비중이 더욱 높아지고 있으나 현재 거의 전량 수입에 의존하고 있다. 그러므로 이에 적합한 고분자 소재의 기능성 분리막의 개발 및 국산화는 시급한 실정이다. 또한 분리막의 효율을 높이기 위해 여러 가지 모듈이 개발되고 있으며 그 중 플리티드형 막은 기존의 평판형 막에 지지체를 없애고 막을 접어 모듈에 사용함으로써 제조 비용을 절감할 수 있을 뿐 아니라 단위 부피당 높은 표면적으로 그 효율을 높일 수 있는 장점이 있다.

본 연구에서는 상전이 공정을 이용하여 플리티드형 막을 제조하는데 있어 분리막의 성능을 결정짓는 기공의 크기 구조를 제어하기 위해 고분자 용액 내 비용매 및 첨가제의 종류 및 함유량 또한 응고조의 구성에 따른 영향을 정량적으로 조사하기 위하여 상분리도의 형태 및 상분리 경로, solubility-parameter 차이 및 coagulation value 등의 변수를 선정하여 측정하였으며 이들과 막의 구조, 다공도의 변화 및 기공의 크기와 연관지어 해석하였다.

2. 이론

평판형 분리막 제조시 일반적으로 이용하는 기술인 상전이 공정 (phase inversion process)은 고분자 용액내의 용매와 비용매의 교환에 의한 고분자의 침전을 이용하는 것으로서 조건에 따라 경로 A 또는 B를 따라 조성이 변하게 되며, 열역학적으로 stable region에서 unstable 혹은 metastable region으로 이동하여 용액내의 고분자는 matrix를 형성하고 용매는 제거되어 기공을 형성하게 된다 (그림 1). 이 때 고분자 용액의 조성 및 고분자의 침전이 일어나는 속도에 따라 막의 구조 및 성능이 결정된다. 상분리 속도의 정량적인 해석을 위해 solubility-parameter difference 및 coagulation value의 변수를 사용하였다. Solubility-parameter difference는 식 1), 2)에 의해 결정되어지며 고분자 용액 내 고분자, 용매, 비용매의 혼합성을 확인할 수 있다. 또한 coagulation value는 상분리되는 속도를 정량적으로 측정할 수 있는 변수로서 막을 casting한 후 대기 중에 방치하여 완전히 응고될 때까지 걸리는 시간(sec)을 측정하여 coagulation value로 사용하였다.

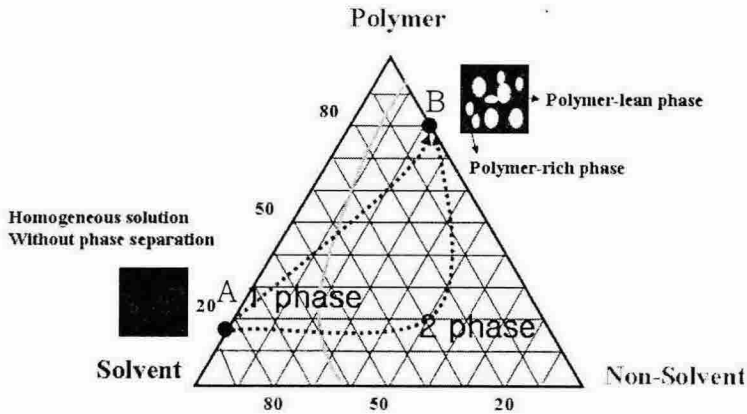


그림 1. 상전이 공정에서의 상분리 메카니즘.

$$\delta_{i,s} = \frac{X_1 V_1 \delta_{i,1} + X_2 V_2 \delta_{i,2}}{X_1 V_1 + X_2 V_2}, \quad i = d, p, h \quad \dots \dots \dots 1)$$

X = molar fraction, V = molar volume, 1 = 용매, 2 = 비용매

$$\Delta\delta_{s-p} = [(\delta_{d,s} - \delta_{d,p})^2 + (\delta_{p,s} - \delta_{p,p})^2 + (\delta_{h,s} - \delta_{h,p})^2]^{0.5} \quad \dots \dots \dots \text{식 2)}$$

$\delta_{i,p}$ = solubility parameter of PES

3. 실험

고분자 분리막을 제조하기 위하여 고분자는 polyethersulfone (PES, Ultrason E6020P, BASF)을 사용하였다. 용매로는 N-methyl-2-pyrrolidone (NMP, Aldrich), N,N-dimethyl formamide (DMF, Aldrich)를 사용하였고, 비용매는 ethanol (EtOH, Aldrich), 2-methoxy ethanol (2-Me, Aldrich), 증류수를 사용하였으며, 첨가제로서 친수성 고분자인 polyvinylpyrrolidone (PVP, Aldrich)을 사용하였다.

분리막의 제조는 PES와 PVP를 용매 (NMP, DMF)와 비용매의 혼합용액에 녹여 고분자 용액을 제조한 후 미세기포를 제거하기 위하여 24시간 방치하였다. 여러 가지 조성으로 제조된 용액을 유리판에 casting knife로 casting한 후 용매와 물이 8:2의 비율로 혼합된 응고조에 함침시켜 10분 동안 겔화시켰다. 분리막 내부의 용매를 충분히 추출시키기 위하여 증류수로 옮겨 하루동안 방치한 후 상온에서 건조시켰다.

막의 구조 및 다공도의 변화를 측정하기 위해 전자투과현미경 (SEM)과 poremeter를 사용하였다. 순수투과도는 자체 제작한 cell에 단면적 15.9 cm^2 의 막을 넣고 시간에 따른 투과도를 측정하였다.

4. 결과 및 토론

상전이 공정을 이용하여 고분자 용액 내 비용매의 종류 및 함유량에 따른 영향에 대해 실험한 결과 고분자 용액 내 비용매를 2-ME로 사용했을 때 가장 porosity가 높았으며, 2-ME의 양이 증가할수록 막의 다공도 및 분포도가 높아짐을 확인하였다. 이때 solubility-parameter difference는 증가하였고, coagulation value는 감소하는 특징을 보였다 (그림 2, 3). 또한 고분자 용액 내 PVP의 함량비에 따른 영향에서는 PVP/PES ratio가 0.3일 때 coagulation value의 최소값과 최대의 플렉스를 나타냄으로서 최적의 값을 나타내었다 (그림 4).

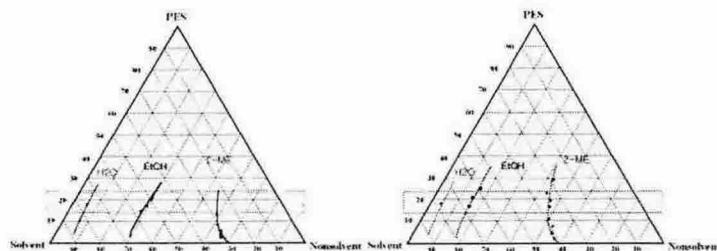
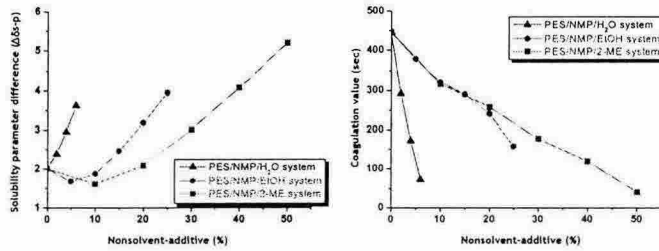
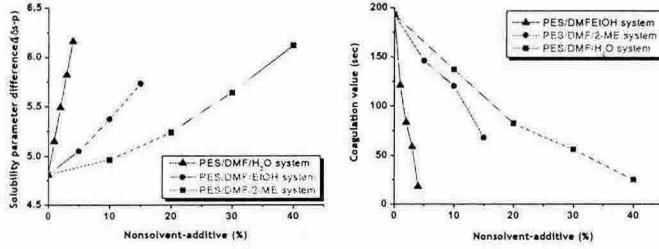


그림 2. 비용매의 종류 및 함유량에 따른 상분리도

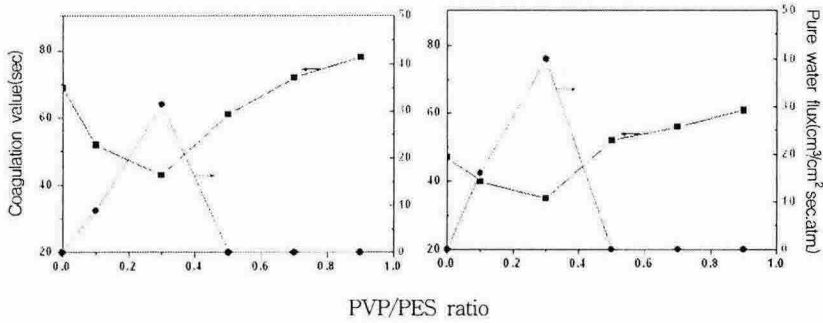


(a)



(b)

그림 3. PES/NMP system에서 비용매의 종류 및 함유량에 따른 solubility parameter difference 및 coagulation value (sec) (a) NMP system, (b) DMF system.



(a)

(b)

그림 4. PVP의 함량비에 따른 coagulation value (sec)와 pure water flux (a) NMP system, (b) DMF system.

5. 참고문헌

1. Philip Radovanovic, Stephan W. Thiel and Sun-Tak Hwang, Formation of

- asymmetric polysulfone membranes by immersion precipitation. Part II. The effects of casting solution and gelation bath compositions on membrane structure and skin formation, *Journal of Membrane Science*, 65(1992)231-246.
2. C. Barth, M. C. Goncalves, A.T.N. Pires, J. Roeder, B.A. Wolf, Asymmetric polysulfone and polyethersulfone membranes : effects of thermodynamic conditions during formation on their performance, *Journal of Membrane Science*, 169(2000) 287-299.
 3. Dongliang Wang, K. Li, W. K. Teo, Relationship between mass ratio of nonsolvent-additive to solvent in membrane casting solution and its coagulation value, *Journal of Membrane Science*, 98(1995) 233-240.
 4. Seong Hyun Yoo, Jong Hak Kim, Jae Young Jho, Jongok Won, Yong Soo Kang, Influence of the addition of PVP on the morphology of asymmetric polyimide phase inversion membranes: effect of PVP molecular weight, *Journal of Membrane Science*, 236(2004) 203-207.