

2-부톡시에탄올을 이용한 폴리에테르술폰 정밀여과막의 제조

최동호, 김청숙, 김노원[†]
동의대학교 환경공학과

Preparation of PES Microfiltration Membranes with 2-Butoxyethanol

Dong Ho Choi, Chung-Sook Kim, Nowon Kim[†]
Department of Environmental Engineering, Dongeui University

1. 서론

상전이법은 상의 변화를 이용하여 분리막의 구조를 조절하는 방법으로 용매-비용매간의 교환을 이용하거나 열의 출입을 이용하여 분리막을 제조할 수 있다. 가장 많이 사용되고 있는 방법은 함침 침전법으로 용매에 녹아있는 고분자 용액이 비용매에 닿으면 상분리가 일어나며 이때 고형화되는 고분자의 구조가 용매-비용매-고분자 상간의 열역학적 안정성 변화에 의하여 결정되어진다. 고분자 용액은 homogeneous 용액 상태로 존재하다가 비용매조에서 용매와 비용매의 확산에 의한 상호 교환이 이루어지며 metastable 상태를 거치면서 용해도가 한계에 이르면 고분자 침전을 일으키게 된다. 이때 metastable 상태의 binodal 및 spinodal curve의 조성조건에 따라 고분자 침전의 구조가 달라지며 용매와 비용매가 차지하고 있던 공간이 멤브레인의 특징적인 pore 형태를 만들어 낸다. 이를 일반적으로 3상계 상전이 공정이라 통칭하고 있다. 일반적으로 3상계 상전이 공정에 의하여 제조되어지는 정밀여과막 제조법은 고분자의 함량이 낮은 상태로 진행되어지기 때문에 막의 비대칭 구조가 상대적으로 낮은 수준이라 할 수 있다. Engineering plastic 소재의 고분자들이 멤브레인 소재로 적용되면서 정밀여과막의 입자 제거 효율이 평균기공에서 약 99.9% 이상의 수준으로 향상됨에 따라 제거 효율의 향상에 관한 관심은 줄어든 반면 생산 수량 및 수명에 관한 성능 향상에 관한 관심이 고조되어지고 있다. 최근 비대칭성이 향상된 멤브레인 제조법으로 고분자 용액 내 비용매의 첨가 및 고분자 용액의 casting 후 비용매 vapor의 접촉을 이용하여 active layer side와 surface side 간의 pore size 비를 증가시키는 결과가 발표되어지고 있다.

본 연구에서는 비용매 첨가제를 2-butoxyethanol (BE)로 선택하여 active layer side의 pore size를 전자 재료용 산업 용수에 적합한 여과 수준인 $0.2\mu\text{m}\sim 0.45\mu\text{m}$ 으로 조절하고 surface side의 pore volume을 향상시키는 방법에 관하여 살펴보았다. 고

분자 용액의 조성은 PES/TSA/PVP/DMF/BE 고분자 용액계를 이용하였으며 공정 인자로는 80% 습도 하에서의 노출 시간으로 하여 제조 조건별 멤브레인의 구조 특성과 투과 특성을 살펴보았다.

2. 실험

12 wt/v%의 PES (Ultrason-E 6020, BASF), 20 wt/vol%의 TSA (Junsei chemical co.), 8 wt/vol% PVP (Acros, M.W. 58,000)을 DMF 용매에 첨가한 후 60℃로 4시간 이상 균일한 용액이 될 때까지 녹여 stock solution을 만들었다. 고분자 용액에 BE를 0.2 - 1.2 wt/vol%의 함량이 되도록 농도를 바꾸어가며 서서히 첨가한 후 다시 60℃로 4시간 이상 교반하였다. 용액을 70 cmHg 미만의 압력으로 감압하여 용액 속의 기포를 제거한 후 40 ℃의 항온기에 보관한 후 멤브레인 제조 시 다시 감압하여 기포 발생 여부를 확인하고 캐스팅을 실시하였다. 캐스팅은 Polyester Film 상에서 knife casting 방식으로 실시되었으며 두께는 250 μm 로 고정하여 실시하였다. 상 전이 공정의 비용매계로는 물을 사용하였으며 용고조의 온도는 $10 \pm 2^\circ\text{C}$ 로 조절되었고 PET 필름과의 탈리가 일어나는 세정조는 상온으로 유지하였다. 본 연구에서는 캐스팅된 용액에서의 BE의 함량과 용고조 입수까지의 체류 시간에 따른 멤브레인의 구조 변화, 투과 특성, 기공 분포도를 관찰하였다. 표 1에 상세한 공정 조건을 제시하였다. 멤브레인 투과 성능 평가는 cross flow cell에서 0.5 kgf/cm²의 압력으로 실시하였다. 멤브레인 샘플의 투과 유효 면적은 28.5 cm²이며 활성층의 표면이 feed water쪽을 향하게 장착되었다. 멤브레인의 투과수로는 증류수를 사용하였으며 투과 유량만을 살펴보았다. 투과수의 유속은 1 l/min으로 조절되었으며 25℃에서 투과량을 측정하였다. 멤브레인의 morphology 분석은 FE-SEM (Quanta 200 FEG, Chalmers co.)을 이용하여 실시되었으며 단면과 표면 사진을 촬영하였다. 멤브레인의 평균 기공의 크기, 공기 투과도, 기공 크기의 분산도를 Flow Porometer (CFP-1200-AE, Porous Material Inc.)를 이용하여 특정하였다.

Table 1. The composition of the PES solution(wt%)

Membrane	BE Concentration (wt/vol%)	Polymer Sol'n Exposure Time (sec)
a	0	5
b	0.2	5
c	0.6	5
d	1.2	5

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 PES 고분자, PVP 팽윤제, TSA 응고제의 고형물 함량을 일정하게 한 고분자 stock solution을 제조한 후 비용매 첨가제 BE의 함량에 따른 멤브레인 투과 특성을 살펴보았다. Wang 그룹에서 보고한 바 있는 비용매 첨가제는 polyethyleneglycol 또는 물을 첨가하는 것이 가장 효과적이라고 하지만 이 경우 비용매의 사용 범위가 약 20 wt%이나 본 연구에서는 비용매의 사용량이 0.2 - 1.2 wt/vol%만으로도 큰 변화를 볼 수 있었다. 또한 Wang 그룹은 습도 65 - 100%의 범위에서 약 3 - 20초간의 캐스팅 조액과의 노출 시간을 가질때 open skin pore와 비대칭성을 가진다고 발표하였다. 본 연구에서는 습도 및 노출 시간을 5 - 60초로 조절하여 제조되어진 멤브레인의 구조 및 투과 특성 변화를 살펴보았다.

본 연구에서 관찰된 바에 의하면 약 90% 이상의 습도 하에서는 멤브레인 표면의 응고 시간은 단축되어지며 조액 농도에 따라서 60 초 이상에서는 각각 다른 노출 시간대에서 opaque 현상을 보이므로 노출 시간은 60 초로 한정하여 실험을 실시하였다. Fig. 1에 노출 시간 5초에서의 각 0 wt/vol%, 0.2 wt/vol%, 0.6 wt/vol%, 1.2 wt/vol%의 BE 첨가량에 따른 단면 구조 사진을 나타내었으며 Table 2에 mean flow pore diameter와 bubble point를 제시하였다. SEM 단면 사진의 결과로 보아서 시편 a와 b 사이에는 큰 변화가 없어 보이며 비대칭 구조의 형태도 유사해 보인다. 그러나 permporometer 분석 결과 mean flow pore diameter는 약 0.2 micron의 차이가 나타났으며 bubble point pressure 역시 약 2 psi 정도의 차이를 보여준다. 즉 BE 첨가로 평균 기공이 약 0.2 micron 줄어들었으나 최대 기공 역시 줄어들어 비대칭성에는 큰 영향을 주지 않고 전체적인 기공 크기만 줄어들었음을 의미하고 있다. 시편 a와 c 사이에는 거의 유사한 mean flow pore diameter를 가지면서도 bubble point pressure만 줄어 최대 기공 크기가 급격히 성장하였음을 의미한다. c의 SEM 단면 사진으로 보아 전체적인 porosity는 향상되었으며 a, b의 활성층이 두꺼운 반면 c는 활성층이 표면에서만 얇은 두께로 자라났음을 의미한다. d의 경우는 전혀 다른 종류의 멤브레인이 형성되었는데 수면 접촉면 반대편의 macrovoid 성장이 일어났음을 보인다. Mean flow pore diameter도 0.316 micron으로 성장하였으나 bubble point pressure는 오히려 증가함을 보여준다. 이는 a, b, c의 homogeneous sol, disperse sol, precipitation의 과정을 거치는 활성층 형성과정과는 달리 macrovoid 공간으로 비용매 물이 쉽게 침투할 수 있어 빠른 속도의 용매치환 결과로 생성된 조밀층이 균일하게 분포하였다고 판단된다.

Table 2. Mean flow pore diameter and BP of the PES membranes

Membrane	MEAN FLOW PORE DIAMETER (μm)	BUBBLE POINT PRESSURE (psi)
a	0.389	6.13
b	0.197	8.51
c	0.334	4.19
d	0.316	7.72

본 연구에서는 동일 조성의 고분자 용액에 비용매계 첨가제로 alkoxyether계를 소량 첨가하여 다양한 구조 특성을 갖는 멤브레인 제조에 대한 가능성을 살펴볼 수 있었다. 개량된 BE 첨가 조성계와 노출 시간의 제어 인자를 파악하면 pore size distribution, maximum pore size 및 mean flow pore diameter를 조절할 수 있다는 결과를 볼 수 있었다.

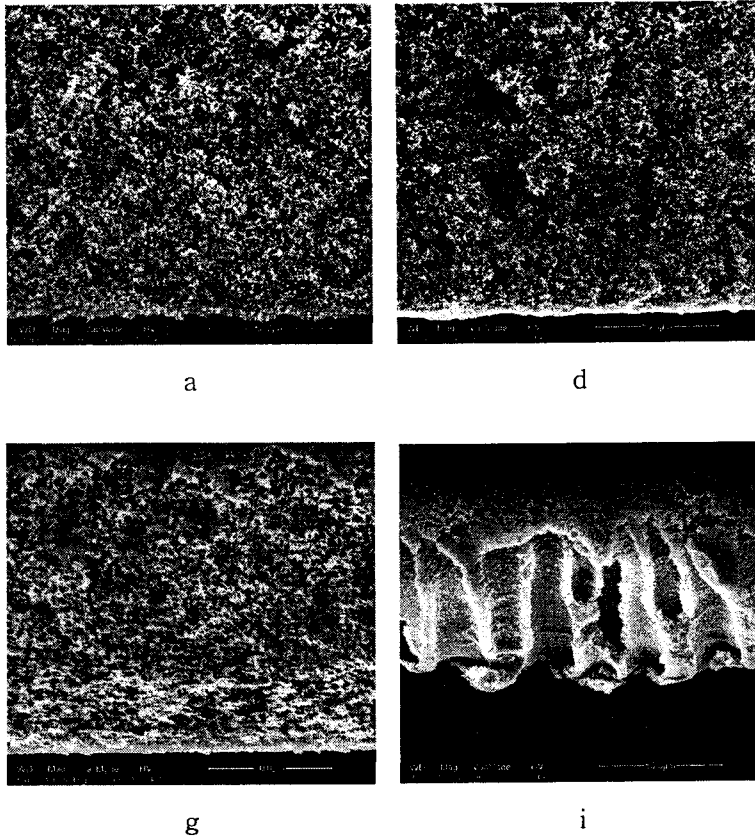


Fig. 1. SEM photograph of the cross-section of PES membranes.

4. 참고문헌

- [1] R.E. Kesting. *Synthetic Polymeric Membranes: A Structural Perspective*, Wiley, New York (1985).
- [2] B.G.. Park, S.-H. Kong and S.Y. Nam, *Membrane.J.*, **15**, 272-280 (2005).
- [3] N. Ali, A.R. Hassan, L.Y. Wong, *Desalination*, **206**, 474- 484 (2007).
- [4] M.-J. Han, *Desalination*, **121**, 31- 39 (1999).
- [5] I-F. Wang, R. A. Morris and R. F. Xepf, *US Patent*, 6,939,468 B2 (2005).