Polymer(Korea) Vol. 24, No. 5, pp 621-628 (2000)

방사선 중합에 의한 폴리프로필렌 정밀여과막의 제조 및 친수화 거동에 관한 연구

황택성† · 이선아 · 황의환*
충남대학교 화학공학과, *국립 천안 공업전문대학 공업화학과
(2000년 4월 18일 접수)

A Study on the Preparation and Hydrophilization of Polypropylene Microfiltration Membrane by Radiation-Induced Graft Polymerization

Teak-Sung Hwang†, Sun-Ah Lee, and Eui-Hwan Hwang*
Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Chungnam National University, Taejon 305-764, Korea
**Department of Industrial Chemistry, Cheonan National Techmical College, Cheonan 330-240, Korea*
†*e-mail : tshwang@hanbat.chungnam.ac.kr*
(Received April 18, 2000)

요 약: 폴리프로필렌 다공성 분리막은 산, 알칼리에 대한 내화학성이 좋고, 기계적 성질이 우수하며 높은 열적 안정성을 가지고 있으나, 막의 소수성 때문에 일부 영역에만 사용이 제한되고 있다. 따라서 본 연구에서는 소수성 막의 성능을 향상시키기 위해서 방사선 조사에 의한 그라프트 중합법을 사용하여, 친수성 작용기(-COOH, -OH)를 갖는 acrylic acid (AAc)와 2-hydroxyethyl methacrylate (MEMA)를 도입하였다. 이때 반응시간, 반응온도, 조사량, 산의 첨가 효과, 팽윤현상에 의한 그라프트율의 변화를 조사하였다. 분리막의 기공크기를 분석하는 방법으로 행한 가스투과 실험에서 단량체의 종류와 관계없이 그라프트가 증가함에 따라 가스 투과속도가 감소함을 보였고, 오일 에멀젼 투과실험에서 미개질 폴리프로필렌 막의 오염현상은 크게 발생하였으나, 그라프트 중합 후, 높은 투과속도를 유지하여 막의 친수화 효과가 큰 것으로 나타났다.

ABSTRACT: Microporous polypropylene (PP) membranes have the high chemical and corrosion resistance, the good mechanical properties and the thermal stability under high temperatures, but its application is restricted within narrow limits due to hydrophobicity of membranes. In order to impart permanent hydrophilicity to the PP microfiltration membrane, the radiation-induced graft of 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) and acrylic acid (AAc) containing hydrophilic functional group onto the membrane has been studied. The effect of graft conditions such as reaction time, total radiation dose, reaction temperatures, acid compositions on graft yield was investigated. Modified PP membranes were shown to cause an increase in the gas flux. Oil emulsion permeation flux of both original PP membrane and modified PP membrane was examined.

Keywords: *hydrophilicity, radiation graft, polypropylene MF membrane, gas permeation flux, oil emulsion permeation flux.*

서 론

유기성 폐수처리에 있어서 microfiltration (MF)나 ultrafiltration (UF)막 공정의 적용시 가장 큰 문제점은 운전시간 경과에 따른 투과량(flux)의 점진적인 감소이다. 이와 같은 현상은 용질의 농도 분극화와 막 표면 및 기공 내에의 용질의 흡착에 의한 것으로 막의 형태 및 재질과 관계 있는 것으로 알려져 있다. 일반적으로 용질의 흡착은 소수성 막에 대해서 많이 일어나며, flux의 감소는 흡착된 용질의 양에 직접적인 영향이 있다. 셀룰로오즈 아세테이트, PVA, PAN막과 같은 친수성 막은 용질 흡착율이 매우 낮고, 소수성 막보다 기공크기의 조절이 더 용이한 장점이 있으나 열적 안정성에 약하고 화학제 및 박테리아에 의한 저항이 약하다는 단점이 있다. 따라서 상업성을 위하여, 분리막은 열적 안정도, 화학적 저항이 매우 우수하고 낮은 표면에너지를 갖는 소수성 재료로 만들어지는데, 최근 그것에 친수성 기를 도입하기 위한 연구가 많이 진행되고 있다. 대표적인 친수화 기술은 화학적 처리 방법인[2] 친수화제에 의한 친수화와 고분자 물질에 의한 친수화, 오존,[3] 광 조사,[4] 플라즈마나[5-9] 방사선 조사에[10-22] 의한 친수화가 있다. 첫 번째로 친수화제에 의한 친수화는 매우 간단한 방법으로 일반 소수성 막의 산업 현장에서 쉽게 이용되고 있으나 알코올에 적셔진 경우 막이 건조되거나, 계면 활성제의 경우 공극에서 배출되어 쉽게 친수성을 잃어버릴 뿐만 아니라 본래의 소수성 막에 물리적으로 결합되어 있어 오일 등이 쉽게 흡착되어 막의 오염현상이 빠르게 진행된다. 두 번째로 고분자 물질에 의한 친수화 방법은 처리 후에 즉각적으로 친수성을 보여 매우 우수한 친수성을 보인다. 그러나 고분자의 미세 운동으로 고분자 표면에 형성된 친수성 그룹이 전환되거나 내부로 묻히기 때문에 친수 특성은 시간이 경과함에 따라 감소하게 된다. 마지막으로 플라즈마나 고에너지의 감마선, 전자선 등을 이용하여 고분자 막의 표면에 라디칼을 형성하여 친수성 작용기를 갖는 단량체를 그라프트 중합하는 방법이 사용되고 있다. 이 중 최근에 가장 많이 쓰이는 방법인 방사선 조사에 의한 그라프트 중합법은 방사선의 높은 에너지에 의해 다공성막 전체에 다량의 라디칼을 생성하여 균일하게 단량체를 그라프트 중합할 수 있다는 장점이 있다.

따라서 이 방사선 중합을 이용하여 소수성 막인 폴리프로필렌(PP)막에 친수성기를 도입하였는데, 이미 보고된 결과와 같이[1] 용매조건에 따른 그라프트율을 조사하여 최적조건이 AAc는 순수한 물에서, MAAc는 물/메탄올 혼합비가 50/50 vol%이라는 것을 알아냈고, 물 투과속도가 99%의 그라프트율에서 가장 좋다는 것을 알 수 있었다. 또한 그라프트된 PP 다공성 분리막의 단량체 도입여부와 표면특성 변화는 FTIR-ATR 및 SEM을 이용하여 관찰하였다.

본 연구에서는 방사선 조사 그라프트 공중합 방법을 이용하여 전조사한 PP막에 acrylic acid (AAc),[11,12] 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA)를[13] 도입하고, 여러 변수에 따른 그라프트율을 조사하였다. 또한 분리막의 기공크기를 분석하기 위하여 가스 투과속도를 측정하고 친수화된 막의 오염 현상을 평가하기 위하여 오일 에멀젼에 대한 투과 거동을 고찰하였다.

실 험

시 약. 기재 (trunk polymer) 폴리프로필렌 막은 AKZO NOBEL사의 공극크기가 0.1 μm인 Accurel® 1E 평막을 사용하였다. 평막의 공극도는 75%, 두께는 92.5 μm이며, 물 투과속도는 1950~2400 L/m^{2}hr이다.

친수성 단량체인 AAc 및 HEMA는 Junsei Chemical사 제품으로 정제 없이 사용하였고 금속염은 Wako Pure Chemical사 제품의 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$를 사용하였으며, 황산은 Merck사 제품을 사용하였다. 그라프트 중합에 용매로 사용된 메탄올은 Junsei Chemical사 제품을, 물은 Millipore사의 초순수 제조장치인 milli Q로 여과된 것을 사용하였다. 오일 에멀젼의 제조에 사용된 오일은 n-dodecane (Fluka chemi AG CH-9470 Buchs)를 사용하였다.

그라프트 중합. PP막을 5×5 cm로 절단하여 무게를 측정한 후 50 kCi-Co^{60} γ-ray 선원(AECL type C-188)을 이용하여 공기 중 상온에서 총 조사량을 1, 3, 3 Mrad로 조사하였다. 반응기에 친수성 단량체인 AAc, HEMA를 각각 넣고, 반응 중에 생성되는 단일 중합체를 억제하기 위하여 5.0×10^{-3} M의 금속염 ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$)을 첨가하였으며, 반응성을

높이기 위하여 황산을 0~0.1 M까지의 농도로 변화시키면서 첨가하면서 산의 최적 농도를 조사하였다. 질소가스로 10분간 bubbling하여 산소를 제거한 후 반응기에 조사된 PP막을 주입하고 다시 질소 가스로 10분간 bubbling한 후 밀봉하여 50 ℃에서 그라프트 반응을 하였다. 그라프트 반응이 종결되면 잔류 단량체와 생성된 단일 중합체를 제거하기 위하여 그라프트 막을 40~50 ℃의 초순수에 완전히 제거될 때까지 반복 세척한 후, 진공건조기에서 감압 건조하여 무게를 측정하였다. 무게 증가로부터 다음 식 (1)과 같이 그라프트율을 계산하였다.

$$\text{Degree of Graft}(\%) = \frac{W_g - W_i}{W_i} \times 100 \quad (1)$$

여기서 W_g와 W_i는 각각 그라프트된 PP막의 무게와 본래 PP막의 무게를 나타낸다. 또한 그라프트된 막의 함수율(water uptake)을 결정하기 위하여 건조된 막을 증류수에서 24시간 동안 완전 팽윤시킨 후 꺼내어 막 주변의 물기를 완전히 닦은 다음 무게를 측정하였다. 재현성을 얻을 때까지 반복하여 실험하였으며, 함수율은 다음 식 (2)과 같이 계산하였다.

$$\text{Water uptake}(\%) = \frac{W_w - W_g}{W_g} \times 100 \quad (2)$$

여기서 W_w는 수분이 흡수된 막의 무게, W_g는 건조된 막의 무게를 나타낸다.

투과 실험.

투과실험 장치: 본 연구에 사용된 장치는 실험 목적에 따라 Amicon사 제품으로 용량이 50 mL인 투명한 아크릴로 제작된 회분식 stirred cell과 반회분식으로 하기 위하여 용량이 800 mL인 저장용기를 이용하였다. 이것은 stirred cell에 일정하게 압력을 가하기 위한 질소탱크와 주입압력을 일정하게 유지하기 위한 완충탱크, stirred cell 내로 용액을 공급하기 위한 저장 탱크(reservoir), stirred cell로 구성되어 있다. 이때 막을 통과하는 흐름은 dead-end filtration으로 하였다. 가스 투과속도를 측정하기 위하여 stirrd cell에 Shinagawa사의 Dry Test Gas Meter (Model DC-1)를 이용하여 측정하였다.

투과 실험: 본 연구에서 사용된 PP막은 stirred cell에 적당한 크기(직경 43 mm, 유효면적 13.4 cm^2)로 절단하여 사용하였다. 모든 실험에서 온도는 상온에서 하였으며, 압력은 질소가스에 의해서 10 psi로 일정하게 유지하였다.

오일 에멀젼의 제조 및 분석: 오일 에멀젼의 제조는 Ultrasonic Homogenizer 4710 series를 이용하여 물 1 L에 n-dodecane을 1 mL 넣고 90초 동안 분쇄하여 사용하였으며, 오일 에멀젼의 입자크기는 electric current에 의한 Coulter Eletronics LTD. Model V.C.U. VW II serial No. 510387을 사용하여 1~2 ㎛로 만들었고, 오일 에멀젼의 부피평균 크기는 2.57 ㎛, 수평균은 0.88 ㎛로 모든 입자의 크기는 5 ㎛이하였다.

Orifice size : 140 ㎛ Kd : 1270

Manometor flow time (Approx) : 26 sec/2 mL

이온 교환 용량(ion exchange capacity, IEC): AAc로 그라프트된 막의 이온 교환 용량 측정은 세척한 막을 진공 건조하여 무게 측정 후 1 N HCl 수용액에 담가 H^+ 이온형으로 바꾸어 주었다. H^+ 이온형으로 전환된 막은 증류수로 4시간 동안 반복 세척하여 잔류 HCl을 제거하였다. 이와 같은 전처리 작업이 끝난 시료 막에 0.01 N NaOH 수용액 100 mL를 넣고 밀폐시킨 후 24시간 교반해 준다. 교반 후 용액을 10 mL 채취하여 0.01 N HCl 수용액을 표준용액으로 하여 Metron사의 702 SM Titrino를 이용하여 역적정하였고, 다음 식 (3)를 이용하여 이온교환량을 계산하였다.

$$IEC = \frac{\text{meg. cation exchange capacity}}{\text{gram of dry } H^+ \text{ for } m \text{ membrane}}$$

$$= \frac{N_{NaOH} \times \frac{V_{NaOH}}{1000} - \frac{V_{NaOH}}{V_{sample}} \times N_{NCl} \times \frac{V_{NaOH}}{1000}}{\text{g. of dry membrane}} \times 1000 \quad (3)$$

여기서 N_{NaOH}H 및 V_{NaOH}는 각각 이온교환에 사용된 수산화나트륨의 노르말 농도와 부피이며 N_{HCl} 및 V_{HCl}은 각각 적정에 사용된 염산의 노르말 농도와 소비된 염산의 양을 나타낸다.

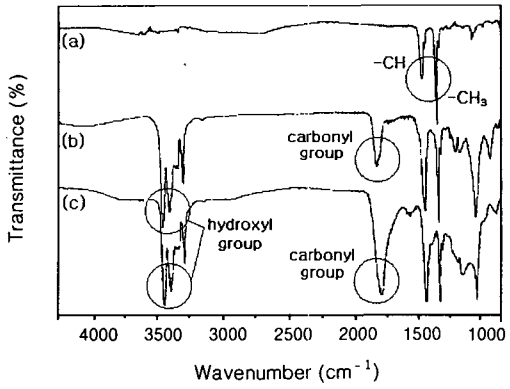

Figure 1. FT-IR spectra of the PP membranes. (a) original, PP (b) HEMA-*g*-PP, and (c) AAc-*g*-PP.

결과 및 고찰

그라프트 공중합.

FT-IR Spectrum에 의한 구조확인: 방사선 조사에 의해 합성한 AAc-*g*-PP 및 HEMA-*g*-PP의 그라프트 반응 여부를 확인하기 위해 측정한 FT IR spectra가 Figure 1에 나타나있다. Figure 1에서 보는바와 같이 기재 고분자 PP의 결정성 특성인 -CH 및 $-CH_3$에 의한 피크가 1450 cm^{-1}과 1375 cm^{-1}에서 나타나는 반면 그라프트 중합 후, AAc-*g*-PP의 경우 기재에서 나타나지 않던 3450 cm^{-1} 부근의 OH 신축진동 피크와 1650 cm^{-1}에서 COOH의 특성피크가 새로이 나타나는 것으로 보아 PP-AAC 그라프트 공중합체가 합성되었음을 확인할 수 있었다. 한편 Figure 1(b)의 FT IR 스펙트럼에서 보는바와 같이 PP-HEMA 그라프트 공중합체의 경우도 PP-AAc 공중합체와 마찬가지로 기재에서 나타나지 않던 3450 cm^{-1} 부근의 OH 신축진동 피크와 1720 cm^{-1}에서 C=O의 특성피크가 새로이 나타나는 것으로 보아 PP-HEMA 그라프트 공중합체가 합성되었음을 확인할 수 있었다.

반응시간 및 조사량의 영향: Figure 2 및 Figure 3은 단량체 농도를 20 vol%로 하여 반응온도 50 ℃에서 증류수를 용매로 하여 금속염인 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$를 첨가한 다음 조사량을 1, 2, 3 Mrad로 하여 반응시간에 따른 AAc, HEMA의 그라프트율의 변화를 관찰하였다. Figure 2에서 보는 바와 같이 AAc의

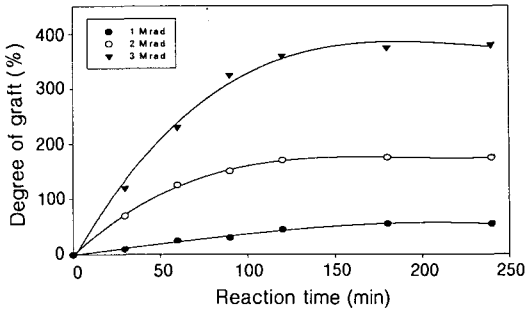

Figure 2. Relationship between degree of graft and reaction time on AAc in water at 50 ℃ (total radiation dose ; 1, 2, 3 Mrad, AAc concentration ; 20 vol%).

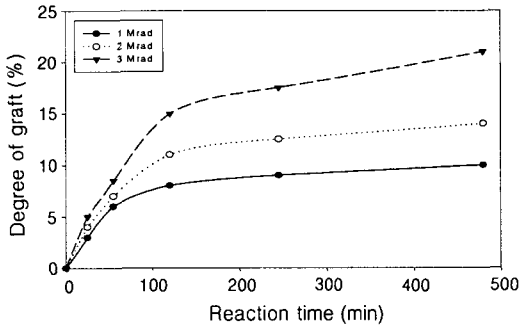

Figure 3. Relationship between degree of graft and reaction time on HEMA in water at 50 ℃ (total radiation dose ; 1, 2, 3 Mrad, HEMA ; 20 vol%).

그라프트 반응에서 조사량에 관계없이 반응시간이 120분까지 일정한 속도로 증가하여 1 Mrad에서 60%의 그라프트율을 얻었고, 2 Mrad에서 176% 그리고 3 Mrad에서 420%의 그라프트율을 나타내 조사량 증가에 따라 그라프트율이 크게 증가함을 알았다. 그리고 그 이상 반응시간이 증가하여도 더 이상 그라프트율의 변화가 없는 것으로 보아 반응이 종결된 것으로 간주된다. 이때 최종 그라프트율이 조사량에 따라 차이가 나는 것은 1 Mrad와 2 Mrad는 3 Mrad와 비교할 때 생성되는 라디칼의 수가 적을 뿐만 아니라 생성된 라디칼이 시간이 경과됨에 따라 소멸하여 일정시간 이상에서는 라디칼이 존재하지 않기 때문인 것으로 사료된다. Figure 3에서는 HEMA에 대한 그라프트율의 변화를 관찰한 것이다. HEMA 역시 120분까지 거의 선형적으로 그라프트율이 증가였으며 이후에도 약간의 증가현상은 관찰되었으나 AAc

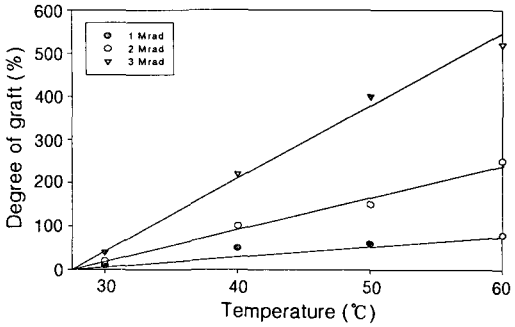

Figure 4. Relationship between degree of graft and reaction temperature on AAc in water (reaction time; 240 min, AAc concentration ; 20 vol%).

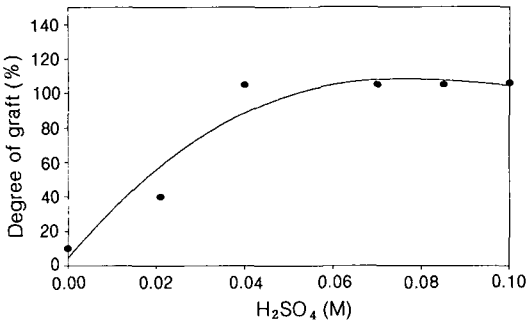

Figure 5. Effect of sulfuric acid on the degree of graft in methanol at 50 ℃ (total radiation dose; 3 Mrad, reaction time; 240 min).

에 비하여 매우 낮은 그라프트율을 보였다.

반응온도의 영향: Figure 4는 1, 2 및 3 Mrad로 조사한 PP막에 물을 용매로 사용하여 아크릴산 농도를 20 vol%로 하여 240분 동안 반응함에 있어서 반응온도를 30~60 ℃로 변화하면서 반응온도에 대한 그라프트율(DG : Degree of graft (%))을 얻었다. Figure 4에서 보는 바와 같이 30 ℃ 이하에서는 거의 반응이 일어나지 않았다가 그 후에는 온도가 증가함에 따라 선형적으로 증가하였다. 이러한 선형의 관계를 식으로 유도하여 다음과 같은 관계가 있음을 알 수 있었다.

1 Mrad : $DG = 3.1T - 90\ (60 \geq T(℃) \geq 30)$

2 Mrad : $DG = 48.8T - 254\ (60 \geq T(℃) \geq 30)$

3 Mrad : $DG = 17.6T - 494\ (60 \geq T(℃) \geq 30)$

이와 같이 온도에 대하여 선형적으로 증가하는 이유는 공기 중 조사에 의해 생성된 peroxide는 열에 의해 분해되어 라디칼을 형성하여 그라프트 중합반응을 개시하는 역할을 하기 때문이다. 즉 30 ℃에서는 peroxide가 거의 분해되지 않아 그라프트 반응을 진행할 수 없다가 40 ℃이상에서 분해되어 라디칼을 생성하고, 생성된 라디칼에 의해 그라프트 반응을 개시하는 역할을 하기 때문인데, 이 때 온도가 증가함에 따라 peroxide의 빠른 분해가 이루어지고, 반응에 참여하는 단량체의 활성을 증가시켜 높은 그라프트율을 얻을 수 있는 것으로 설명된다. 또한 조사량이 증가함에 따라 그라프트율이 증가하는 이유는, 조사량이 높을수록 PP막에 생성된 peroxide나 hydroxide의 수가 증가하여 온도의 증가에 의해 분해될 수 있는 확률이 증가하기 때문인 것으로 사료된다.

산의 효과: 메탄올을 용매로 사용하여 AAc를 그라프트 반응시키면 이미 밝힌 바와 같이[1] 물에서 상대적으로 매우 낮은 그라프트율을 보인다. 따라서 본 실험에서는 높은 그라프트율을 얻기 위하여 황산을 첨가하여 주었다. Figure 5는 메탄올 용매에서 황산을 첨가제로 사용하여 황산의 농도 변화에 따른 그라프트율의 변화를 관찰한 것이다. Figure 4에서 보는 바와 같이 황산의 농도가 증가함에 따라 그라프트율이 증가하다가 0.04 M 이상에서는 일정한 값을 유지하는 것으로 보아 황산의 농도가 0.04 M이 최적임을 알았다. 그라프트 반응에서 산의 역할에 대하여 Dworjanyn 등은[22] a) 방사선 조사에 의한 용매로부터의 수소원자 생성, b) 그라프트된 고분자의 벌크 용액 내에서의 용해작용, c) 고분자 기재와 외부 액상간의 단량체의 분리 계수 상승 등으로 설명하였다. 이들 결과는 동시 조사법에서 얻은 결과를 토대로 한 것이고, 본 실험에서 황산의 첨가 효과는 아래 식 (4)의 산화, 환원 반응을 촉진시켜주는 역할을 해주는 것으로 보여진다.

$$POOH + H^+ \rightarrow PO\cdot + H_2O \qquad (4)$$

그라프트된 PP막의 친수화 특성 분석.

팽윤현상: PP막은 강한 소수 특성으로 인하여 물에서 전혀 팽윤되지 않는다. 친수성 단량체에 의해 그라프트된 PP막은 친수 특성을 갖게 되고 물에서 팽윤된다. Figure 6은 AAc가 그라프트된 PP막에 대하여 그라프트율의 변화에 따른 함수율의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 본래의 PP

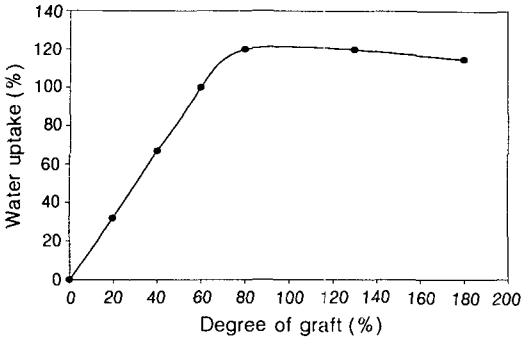

Figure 6. Relationship between degree of graft and water uptake.

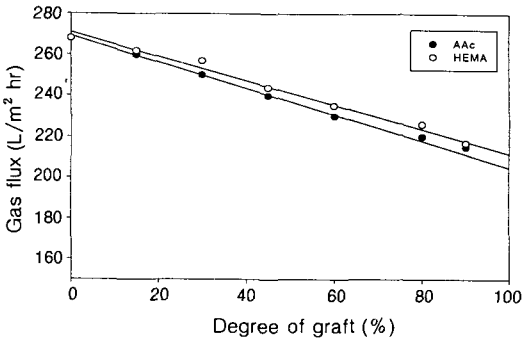

Figure 7. Gas flux with degree of graft on AAc and HEMA grafted PP membranes.

막은 전혀 물을 함유하지 못하다가 그라프트율이 증가함에 따라 증가하여 60%의 그라프트율에서 125%의 함수율로 가장 높은 값을 보였다. 그 후 더 이상 그라프트율이 증가하면 일부 감소하는 현상이 관찰되었다. 이러한 현상은 그라프트율이 상승함에 따라 친수성 작용기의 양이 증가하여 물과의 친화력이 개선되기 때문에 함수율이 증가하며, 더 이상 그라프트율이 증가하면 기공의 감소로 인한 효과에 의해 함수율이 일부 감소하는 것으로 사료된다.

가스 투과 flux: 그라프트율이 기공크기에 미치는 영향을 알아보기 위하여 가스 투과 여부를 조사하였다. 분리막의 기공크기를 분석하는 방법에는 막의 젖음상태와 건조상태의 가스 투과 유속을 측정하여 분석하는 방법이 있는데, 여기서는 단지 건조된 막에 불활성의 질소가스를 이용하여, 일정 압력(0.069 MPa)을 유지하여 막을 통과하는 기체의 유속을 측정하여 그라프트된 PP막의 기공크기 변화의 경향을 보고자 하였다. Figure 7에서 보는 바와 같이 단량체의 종류와 관계없이 그라프트가 증가함에 따라 가스 투과속도가 감소함을 보였다. 그라프트율의 증가에 따른 가스 투과속도의 관계를 다음과 같이 선형의 식으로 표현할 수 있다.

Gas flux = 267 − 0.67 DG (for HEMA)

Gas flux = 267 − 0.75 DG (for AAc)

즉 초기 가스 투과속도가 267 L/m^{2}hr이었던 것이 HEMA-*g*-PP막은 0.67의 기울기로 감소하고, AAc-*g*-PP막은 0.75로 감소하였다. 가스 투과속도는 기공의 크기 및 두께 등에 좌우되는데, 그라프트가 진행됨에 따라 PP막의 기공이 감소하고 막의 두께가 두꺼워지는 현상으로 설명될 수 있다. 여기서 HEMA-*g*-PP막과 AAc-*g*-PP막의 그라프트율에 따른 투과속도의 차이가 있는 것은 그라프트율에 따라 기공크기 및 두께의 차이가 일부 발생하는 것으로 사료된다.

오일 에멀젼에 의한 막의 오염 평가.

회분공정 (batch process): 오일 에멀젼에 대한 PP의 flux 경향을 보기 위하여 50 mL stirred cell에 제조된 오일 에멀젼을 주입하였다. 한 공정이 끝나면 사용된 막의 처리 없이 다음 오일 에멀젼을 투입하여 투과 실험한 결과를 Figure 8에 나타내었다. 이때 본래의 PP막은 수용액의 투과가 되지 않기 때문에 메탄올에 함침하여 사용하였으며, 그라프트된 PP막은 메탄올에 함침하지 않고 사용하였다. Figure 8에서 보는 바와 같이 본래의 PP막은 한 공정에서 투과량이 증가함에 따라 급격한 감소를 보였으며, 한 batch에서 다른 batch로 전환될 때 더욱 투과속도는 더 감소하는 경향을 보여 두 번째 batch 이후의 투과속도는 100 L/m^{2}hr 이하로 나타났다. 반면에 그라프트된 PP막은 처음 batch에서 투과량이 증가함에 따라 투과속도는 본래의 PP막과 같이 감소하는 경향을 보였으나, 그 감소 정도가 작았으며, 더하여 다음 batch로 이동할 때 막의 아무런 처리가 없었음에도 초기 투과속도를 유지할 수 있었다. 한 batch에서 본래의 PP막과 친수성 단량체로 그라프트된 PP막 모두 flux가 감소하는 이유는 투과유량이 증가함에 따라 한 batch에서 오일 에멀젼 농도가 증가하여 농도분극 현상이 야기되기 때문이다. 한편 오일 에멀젼 투과 실험에 사용된 본래의 PP막은 강한 소수성을

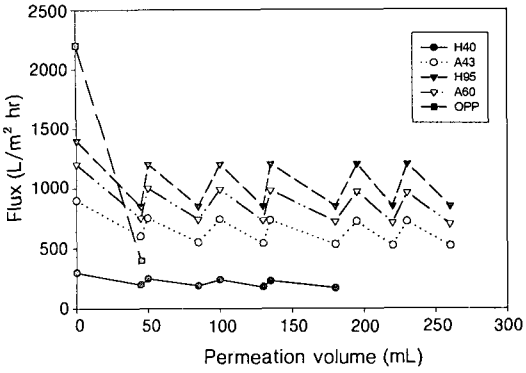

Figure 8. Relationship between permeation volume (permeation number) and flux in batch process (where, OPP is original PP membrane).

가지고 있어 오일 에멀젼과 친화력을 가지게 되고 막에 흡착되어 세공을 작게 하기 때문에 flux가 감소하며, 한 batch에서 다른 batch로의 이동에서 막에 흡착된 것은 그대로 남아 있기 때문에 flux의 감소가 더욱 크게 나타난다. 반면에 친수성 단량체에 의해 그라프트된 PP막은 친수성 표면과 오일 에멀젼이 서로 반발하여 흡착되지 않기 때문에 초기 투과속도를 회복할 수 있는 것으로 사료된다.

반회분공정 (semi-batch process): 800 mL 저장용기에 제조된 오일 에멀젼 용액을 넣고 반회분식으로 투과 실험을 수행하여 Figure 9 및 Figure 10에 나타내었다. Figure 8은 메탄올 용매에서 그라프트된 AAc에 대하여 오일 에멀젼 용액의 투과 실험 결과이다.

Figure 9에서 보는 바와 같이 본래의 PP막은 증류수에 대한 투과속도가 2132 L/m²hr이었던 것이 시간 경과에 따라 투과속도가 급격히 감소하여 600초 이후에 악 투과 flux가 약 200 L/m²hr이었으며, 이후에도 시간이 경과함에 따라 투과속도가 100 L/m²hr까지 감소하였다. 반면에 AAc가 그라프트된 PP막에 대한 증류수 투과속도는 모두 본래의 투과속도에 비하여 감소정도가 현저히 작았다. 그라프트율이 37%인 PP막의 경우 초기 투과속도가 작아 효율적이지 못하였으며, 그라프트율이 60%인 아크릴산의 투과속도는 증류수에 대하여 1172 L/m²hr에서 300 L/m²hr에 다다른 후 거의 일정한 투과속도를 보여 막의 오염억제에 효과적이었다. 그라프트율이 더

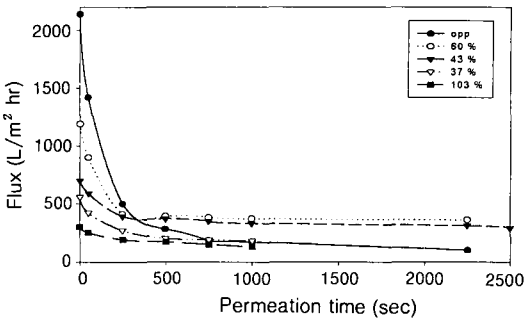

Figure 9. Relationship between permeation time and oil emulsion flux for AAc grafted PP and original PP in semi-batch process.

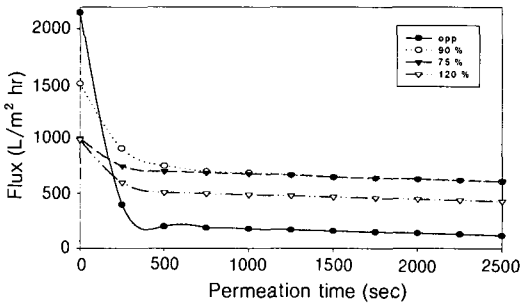

Figure 10. Relationship between permeation time and oil emulsion flux for HEMA grafted PP and original PP in semi-batch process.

욱 증가하여 103%의 그라프트율에서도 역시 증류수에 대한 투과속도가 작아 비효율적이었다.

Figure 10은 HEMA의 그라프트율에 따른 오일 에멀젼의 투과실험 결과이다. 증류수에 대한 투과속도가 1458 L/m²hr에서 600초에 700~800 L/m²hr로 낮아졌고, 이후에 거의 일정한 값을 얻었다.

위와 같은 결과로부터 HEMA에 의한 그라프트는 95%의 그라프트율에서 막의 오염현상을 제거하는데 상당히 효과적이었는데, 이는 친수화 진행정도에 따른 것이라 사료된다.

결 론

소수성 폴리프로필렌 정밀여과막의 친수화를 위하여 방사선 전조사법을 이용하여 친수성 단량체인 AAc 및 HEMA를 그라프트 중합하였고, 그라프트 중합된 PP막의 친수화 거동에 대해 실험한 결과 다

음과 같은 결론을 얻었다.

연구 결과 방사선 조사에 의한 PP막에의 친수성 단량체의 도입에 있어서, 반응시간, 조사량, 반응온도, 첨가제에 따라 다양한 그라프트율을 얻을 수 있었고, 분리막의 기공크기를 분석하기 위하여 수행한 가스 투과 flux 실험에서 단량체의 종류와 관계없이 그라프트가 증가함에 따라 가스 투과속도가 감소함을 알 수 있었다.

오일 에멀젼 투과실험에서 회분식이나 반회분식 모두 본래의 PP막의 오염현상이 크게 발생하여 투과속도가 회분식의 경우 2회 이상에서 100 L/m^{2}hr이하로, 반회분식의 경우 600초 이상에서 투과시 속도가 200 L/m^{2}hr 이하로 나타났다. AAc가 60% 그라프트된 PP막의 회분식 공정에서의 초기 투과속도는 800 L/m^{2}hr을 유지하였고, HEMA가 95% 그라프트된 PP막은 960 L/m^{2}hr을 유지하여 막의 친수화 효과가 큰 것으로 나타났다.

반회분식 공정에서 AAc가 60% 그라프트된 PP막의 flux는 600초 이후에 300~400 L/m^{2}hr로 거의 일정한 값을 보였으며, HEMA가 95% 그라프트된 PP막은 650~750 L/m^{2}hr의 투과속도를 유지하여 막의 오염현상 방지에 매우 효과적이었다.

참 고 문 헌

1. T. S. Hwang, J. H. Park, and K. W. Lee, *J. Korea Ind. & Eng. Chem.*, **10**, 6 (1999).
2. D. H. Garg, W. Lenk, S. Berwald, K. Lunkwitz, L. Simon, and K. J. Eichhorn, *J. Appl. Polym. Sci.*, **60**, 2087 (1996).
3. P. Gatenholm, T. Ashida, and A. S. Hoffman, *J. Appl. Polym. Sci.*, **35**, 1461 (1997).
4. F. M. Winnik, A. Morneau, A. M. Mika, R. F. Childs, A. Roig, E. Molins, and R. F. Ziolo, *J. Chem.*, **76**, 10 (1998).
5. H. Iwata and T. Matsuda. *J. Memb. Sci.*, **38**, 185 (1998).
6. Y. M. Lee, S. Y. Ihm, J. K. Shim, C. S. Cho, and Y. K. Sung, *Polymer*, **36**, 81 (1995).
7. Y. M. Lee and J. K. Shim, *Polymer*, **38**, 1227 (1997).
8. Y. Osada, K. Honda, and M. Ohta, *J. Memb. Sci.*, **27**, 327 (1986).
9. M. Ulbricht and G. Belfort, *J. Memb. Sci.*, **111**, 193 (1996).
10. N. H. Taher, E. Hegazy, A. M. Dessouki, and M. El-Arnaouty, *Radiat. Phys. Chem.*, **33**, 129 (1989).
11. I. K. Metha, S. Kumar, G. S. Chauhan, and B. N. Misra, *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, 1171 (1990)
12. N. H. Taher, A. M. Dessouki, and F. H. Khalil, *Radiat. Phys. Chem.*, **36**, 785 (1990).
13. H. Choi and Y. C. Nho, *Korea Polym. Journal*, **6**, 287 (1998).
14. D. K. Singh and A. R. Ray, *J. Appl. Polym. Sci.*, **53**, 1115 (1994).
15. J. S. Park, O. H. Kwon, and Y. C. Nho, *Polymer(Korea)*, **21**, 718 (1997).
16. N. H. Taher, A. M. Dessouki, F. H. Khalil, and M. El-Arnaouty, *Polymer International*, **41**, 383 (1996).
17. A. M. Dessouki, E. Heagzy, N. El-Assy, and H. El-Boohy, *Radiat. Phys. Chem.*, **27**, 431 (1986).
18. A. M. Dessouki, E. Heagzy, and M. Chaker, *Radiat. Phys. Chem.*, **29**, 111 (1987).
19. A. M. Dessouki, N. H. Taher, and M. El-Arnaouty, *Polymer International*, **45**, 67 (1998).
20. S. M. Mokhtar and M. W. Sabaa, *Polymer International*, **42**, 340 (1997).
21. N. W. El-Sawy, *Polymer International*, **40**, 193 (1996).
22. P. A. Dworjanyn, J. L. Garnett, M. A. Long, Y. C. Nho, and M. A. Khan, *American Chemical Society Symposium Series*, 527 (1993).