

고강도 PVDF 중공사 정밀여과막 제조 특성

최 호 상 · 박 현 휘* · †

경일대학교 화학공학과, *호서대학교 환경공학과
(2010년 10월 26일 접수, 2010년 12월 22일 수정, 2010년 12월 22일 채택)

Preparation of Higher Reinforced PVDF Hollow Fiber Microfiltration Membrane

H. S. Choi and H. H. Park* · †

Dept. of Chem. Eng., Kyungil Univ., Gyeongsan-si, Gyeongbuk 712-701, Korea

*Dept. of Environment Eng., Hoseo Univ., Asan-si, Chungnam 336-795, Korea

(Received October 26, 2010, Revised December 22, 2010, Accepted December 22, 2010)

요 약: 화학적 안정성이 양호하고, 제막조건이 온화한 재료인 poly(vinylidene fluoride) (PVDF)를 주재료로 사용하여 용매, 첨가제, 혼합고분자 및 제막조건의 변화에 따른 고강도 친수성 정밀여과막(microfiltration, MF) 중공사 분리막의 투과성능을 실험에 의해 고찰하였다. 제조된 MF 중공사막의 막성능은 평균 공경 $0.3 \mu\text{m}$, 인장강도 $42 \text{ kg}/\text{cm}^2$, 순수 투과유량은 600 LMH을 얻었다. 제막과정에서 다양한 첨가제의 막성능을 검토한 결과는 순수투과유량과 제거율에 상당한 영향을 미치고 있음을 알 수 있었다. MF막의 친수성을 개선하기 위해 소수성 PVDF와 상호 용해성이 좋은 친수성 poly(methyl methacrylate) (PMMA)를 혼합하여 투과성능과 제거율을 개선한 우수형 친수성 MF막을 제조할 수 있었다.

Abstract: This paper was carried out to study the preparation condition and the permeation flux of reinforced poly(vinylidene fluoride) (PVDF) hollow fiber microfiltration (MF) membrane with the solvent, additive, second miscible polymer, and preparation condition used poly(vinylidene fluoride) (PVDF) such as a material with the excellent chemical stability and the milder preparation condition. The performance of the reinforced MF membrane prepared obtained the average $0.3 \mu\text{m}$ pore size, $42 \text{ kg}/\text{cm}^2$ tensile strength, and the high water flux of 600 LMH. The change of membrane performance with various additives was considerably affected on the water flux and rejection. For hydrophilic modification of hydrophobic PVDF MF membrane, the MF membrane might be prepared with a prefer water flux and rejection by addition of hydrophilic poly(methyl methacrylate) (PMMA).

Keywords: reinforced membrane, microfiltration, phase inversion, hollow fiber

1. 서 론

분리막에 의한 수처리 기술은 공정이 간단하고 적용 범위가 광범위하기 때문에 많은 분야에 활용되고 있고, 에너지와 환경 문제가 주요한 관점이 되면서 기존의 공정을 대체하는 새로운 기술로 점진적으로 관심이 높아지고 있다. 수처리에 사용되는 분리막의 성능은 막을 형성하는 기공의 형태와 크기, 막의 물리·화학적 특성, 분리하려는 물질의 특성 및 처리하려는 원액의 농도,

처리유량과 운전압력 등이 막공정의 처리능력에 복합적으로 작용한다[1-7]. 정밀여과막의 제조는 상전이법에 의해 제조되는데, 상전이에 의해 막의 구조를 대칭 또는 비대칭 형태로 만드는 일반적인 제조법이다. 상전리로 제조된 고분자 막은 일정한 기계적 강도와 열적·화학적 내구성 및 친수성 특성이 중요하다. 이들 특성을 복합적으로 가질 수 있는 고분자를 선정하는 것이 쉬운 것은 아니지만, 고분자의 화학적·물리적 구조 특성에 따라서 분리막을 적용하는 분야나 공정에 따라 분리막 특성도 다양성을 가지고 있다[8,9].

PVDF의 분자식 구조는 $[\text{CH}_2\text{-CF}_2]_n$ 으로 결정도는 60

†주저자(e-mail: parkhh@hoseo.edu)

~80%, 녹는점은 약 170°C, 열분해 온도는 316°C 이상이다. 불소(F) 원자가 대칭으로 분포하여 전체 분자가 비극성을 나타내며 표면에너지가 매우 낮다. PVDF 고분자 수지는 화학적으로 안정하다. 실온에서 산, 알칼리, 강산화제 및 할로젠 화합물 등에 대한 내부식성이 강한 특성을 지니고 있다. 지방족·방향족 탄화수소화합물, 알코올 알데히드 등의 유기물질에 대하여도 안정하다. 염산, 질산, 황산, 고농도 알칼리 용액(40%) 및 100°C의 높은 온도에서도 그 성능은 거의 변하지 않는다. PVDF는 기계적 강도도 매우 높아 내충격성, 내마모성, 내과피성이 좋다. 또한 내감마선, 내자외선, 내노화성도 탁월하다. PVDF 박막은 실온에서 장기간 방치하여도 경화되지 않고 균열이 발생하지 않는다. 150°C의 온도에서 연속적으로 노출하여도 2년 내에는 분해되지 않는다[10,11].

PVDF막은 성능이 탁월한 분리막의 한 종류로 최근에 오수정화처리와 생물·화학 및 제약분야에서 다방면으로 응용되고 있다. PVDF 수지는 저온에서 강극성 용매에 용해 할 수 있고 막의 형성이 좋아 상온에서 상전이법으로 각종 형식의 MF막을 제조할 수 있다. 따라서 PVDF는 소수성이 매우 강하므로 용액상전이법으로 막을 제조할 때는 치밀한 불투수성 피층(skin층)을 형성하기 쉽다. 이를 해결하기 위하여 제막용액 중에 조공제(a pore forming agent)를 첨가하는 방법 또는 친수성을 개선하는 방법 등으로 다공질 분리막을 제조할 수 있다[12].

본 연구에서는 PVDF를 주재료로 용매, 첨가제, 혼합고분자 및 제막조건의 변화에 따른 막 성능의 관계를 고찰하였다. 실험을 통하여 얻어진 최적의 제막 조건을 선택하고, 고성능 친수성 중공사 MF분리막을 제조하여 투과특성을 검토하였다.

2. 실험

2.1. 지지체

자체개발한 지지체 제조기를 이용하여 외경 2.0 mm, 내경 1.0 mm의 폴리에스테르 재질의 인장강도가 높은 중공사 지지체를 제조하여 사용하였다.

2.2. 재료 및 시약

정밀여과막 제조에 사용된 고분자는 PVDF (mw 180,000, Aldrich)를 사용하였고, 용매는 dimethyl acet-

amide (DMAc, Aldrich), N-methyl-2-pyrrolidone (NMP, Aldrich), 고분자 첨가제는 poly(ethylene glycol) (PEG, mw 20,000, 35,000, Aldrich), poly(2-vinylpyridine) (PVP, mw 35,000, Aldrich), poly(methyl methacrylate) (PMMA, mw 120,000, Aldrich), 비용매 유기물 첨가제는 methyl ethyl ketone (MEK, Aldrich), cyclohexanol (Junsei), methyl cellosolve (MC, Junsei), benzyl alcohol (Wako), furfural (Wako), tetrahydrofuran (Aldrich)를 사용하였다. 무기물 첨가제는 NaNO₃와 NH₄Cl (삼정시약)을 사용하였다.

2.3. 막 제조

일정한 비율로 고분자(PVDF)와 용매(dimethyl acetamide (DMAc), NMP (N-methyl-2-pyrrolidone) 등, Aldrich) 및 첨가제를 혼합하여 가열·교반하여 균일한 제막용액을 제조하고, 제조된 제막용액은 실온에서 방치하여 기포를 제거한 후 자체개발한 제막기를 통하여 상전이법으로 자체 제조된 폴리에스테르 재질의 중공사 지지체에 제막용액을 코팅하였다. 코팅된 막은 일정한 시간 내에 비용매 응고조에 투입되어 응고시키고, 응고된 막은 세척·건조하여 정형화시켰다.

2.4. 막 성능평가

자체 제조한 막공경 측정기(bubble point method)와 투과수량측정기(가압, 감압형) 및 전자현미경 사진을 통하여 막의 표면을 관찰하고 평가하였다. 원액은 순수 와 0.5 wt%의 PEG (poly ethylene glycol) 35,000 수용액을 사용하였다. PEG 35,000 수용액의 농도는 굴절률 측정기(모델명 : RX-5000 α, Japan)로 측정하였다. 투과유량과 제거율은 다음 식으로 계산하였다.

$$F = \frac{\text{투수량}}{\text{유효막면적} \times \text{시간}} \quad [LMH]$$

$$R = \left(1 - \frac{\text{투과액 PEG35,000 농도}}{\text{원액 PEG35,000 농도}}\right) \times 100 \quad [\%]$$

3. 결과 및 고찰

3.1. 고분자 농도의 영향

정밀여과막의 제막에 있어서 막의 투과특성에 영향을 가장 크게 미치는 제막용액의 고분자 함량에 따른 특

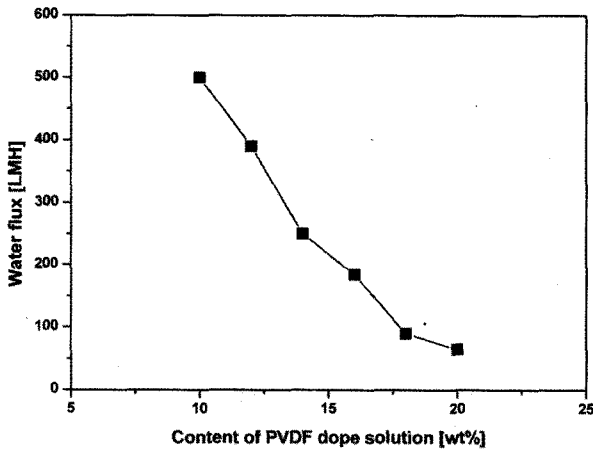


Fig. 1. The effect of water flux with PVDF concentration.

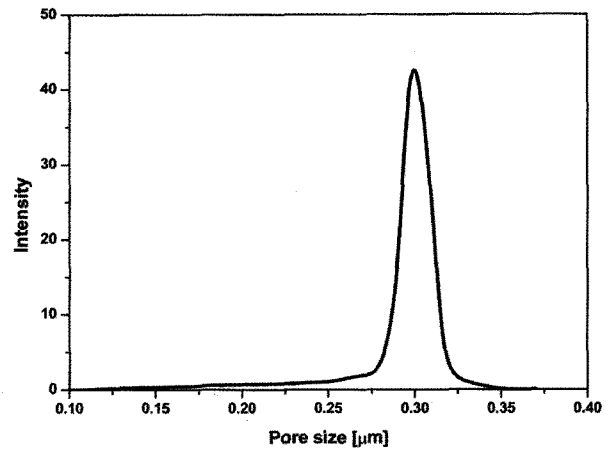


Fig. 2. Pore size distribution of prepared membrane.

성을 분석하였다. 고분자 함량이 증가함에 따라 최종 응고 시간이 짧아지고, 상전이 과정이 빨라지기 때문에 미세구조와 네트워크상이 충분히 생성되지 못하여 형성되는 막의 공경이 작아지고 공극률이 낮아지는 현상이 흔히 나타난다. 그러나 첨가되는 고분자의 농도가 높은 막일수록 순수 투과유량은 작아진다. 첨가되는 PVDF 고분자 농도는 일반적으로 10~30%이나 MF막 제조에는 10~15%가 적절하다. 그 함량이 10%보다 낮으면 용액의 점도가 너무 낮아 막 형성이 어렵고 30% 이상이면 점도가 너무 높아 막 형성이 안정되지 못하고, 기공의 구조의 균일성을 잃게 된다.

Fig. 1에 나타난 것과 같이 고분자 용액의 함량에 따라 순수 투과유량이 급격히 감소하는 현상을 나타내게 되는데, 이것은 막 형성 과정 중에 상분리가 일어나면서 PVDF 고분자 농도의 증가에 따라 고분자의 빈상(lean phase) 중 형성된 결정핵(crystal nucleus)의 수가 많아지면서 용매가 이탈한 이후에 이 결정핵으로 형성된 네트워크 구조는 더욱 치밀해진다[1]. 이로써 무공막이 형성될 수 있으며 막 단면은 벌집형 구조를 갖는다. Fig. 2에 본 연구에서 제작된 막의 기공 분포도를 나타내었다. 막의 평균 기공크기는 약 0.3 μm인 막을 얻을 수 있었다. Fig. 3에는 제작된 막 표면의 전자현미경 사진을 나타내었다.

3.2. 응고조 온도의 영향

응고조 온도에 따른 막의 성능 변화를 관찰하기 위하여 응고조 온도를 10~45°C로 변화시켜 관찰하였다. 응고조 온도의 증가에 따라 침전제의 확산능력이 높아지며 손가락상 기공이 쉽게 형성되면서 막의 투과유량도 증가하고 있음을 알 수 있었다[10]. Fig. 4에 도시한 것과 같이

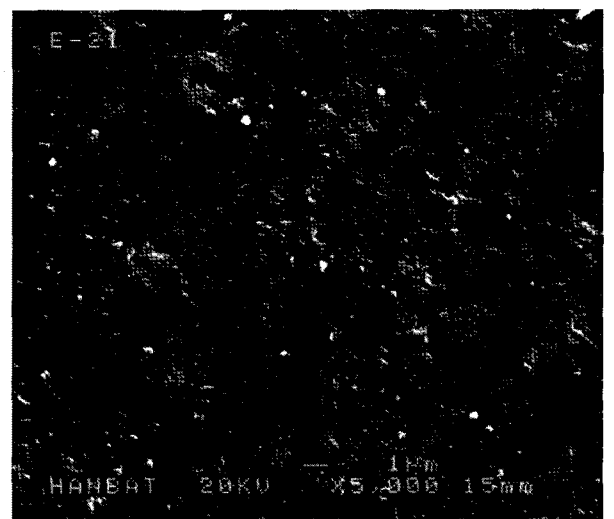


Fig. 3. SEM photo of surface for prepared membrane.

응고액 온도가 30°C 이상에서는 투과유량의 변화가 나타나지 않았다. 30°C 이상에서는 고분자막이 형성되면서 손가락상의 기공 구조가 더 이상의 변형이 일어나지 않는 것으로 판단되었고, 투과유량은 600 LMH를 얻었다.

3.3. 첨가제의 영향

제작 용액 중 사용되는 일반적인 첨가제로는 수용성 고분자(예, PVP, PEG 등)와 저분자 비용매(예, H₂O, Ethanol, Methyl Cellosolve (MC) 등의 유기화합물과 LiCl, NH₄Cl 등의 무기화합물)가 있다. 고분자 첨가제는 주로 분산, 점도 증가의 역할을 하며, 저분자 비용매 첨가제는 점도를 낮추어서 제작 용액의 상분리를 촉진시킨다. 첨가제는 제작 용액 중 조공제(pore forming agent)뿐만 아니라 안정한 구조의 막을 형성한다.

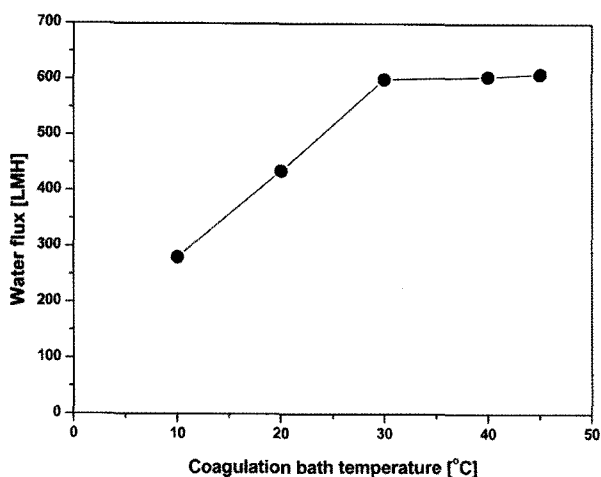


Fig. 4. The membrane performance with temperature of coagulation bath.

Table 1. The Effect of Membrane Flux with Polymer Additives

Additives	Content (%)	Max. pore size (μm)	Water flux (LMH)
PVP-7 < -15	10	0.12	350
PEG 20,000	10	0.15	400
PEG 400	15	0.10	250
PVP + mixed additive	10	0.20	950
PEG + mixed additive	10	0.20	680

각종 첨가제의 역할은 ① 용매의 용해능력의 향상, ② 용매의 화학 포텐셜(potential)을 개변시켜 응고 과정 중에 용매와 응고액 사이의 상호 확산속도의 향상에 영향을 미친다. 특히 저분자 비용매의 첨가는 용매와 응고액을 신속하고 균일하게 교환시킴으로써 막 구조를 개선한다. 그러나 과도한 첨가는 제막 용액의 안정성에 악영향을 주어 막 결합이 생기기 쉬워 안정한 다공성 막을 얻기 어려운 단점이 있다. 적절한 첨가제를 선택하여 배합 비율을 조절하면, 공경이 적합하고 공극률이 높은 고투과량 PVDF 다공막을 제조할 수 있었다. Table 1에 본 연구에서 제작된 막의 고분자 첨가제와 함량에 따른 막의 기공크기, 순수 투과유량을 정리하였다.

Table 2에는 저분자 비용매 유기물 첨가제 종류에 따른 막 성능 특성을 정리하였다. 유기물 첨가제의 영향은 다음과 같이 4가지 형태로 구분하여 정리할 수 있었다. ① Methyl Ethyl Ketone (MEK) 첨가제는 투과유량과 제거율은 동시에 증가한다. ② Cyclo-Hexanol 첨가제는 투과유량은 증가하나 제거율은 변화가 없다. ③ Methyl

Table 2. The Effect of Membrane Flux with Non-solvent Organic Additives

Run no.	Additive variation	Water flux (LMH)	Rejection (%) (PEG 35,000 0.5% aq.)
E-3	Methyl Ethyl Ketone	23.4	88
E-12	Cyclohexanol	21.0	74
E-15	Methyl Cellosolve	18.0	75
E-25	Benzyl Alcohol	13.4	77
E-28	Furfural	9.9	77
E-30	Tetrahydrofuran	7.2	86
E-31	no additive	18.4	75

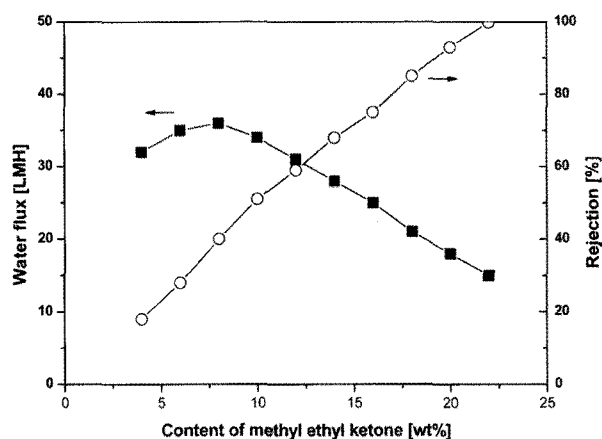


Fig. 5. The effect of membrane performance with content of Methyl Ethyl Ketone as additive.

Cellosolve 첨가제는 투과유량은 큰 변화가 없으나 제거율은 향상된다. ④ Tetra Hydro Furan 첨가제는 투과유량은 감소하고 제거율은 증가한다. 이와 같이 저분자 비용매 유기물을 첨가제로 사용하는 경우에 투과유량이 급격히 감소되는 현상은 첨가제의 화학적 극성이 막의 기공 형성과 투과성능에 크게 영향을 미치는 것으로 판단되었다.

Figs. 5~7에 각각의 유기물 첨가제 함량이 막 성능에 미치는 영향을 나타내었다. MEK 첨가제의 함량이 증가함에 따라 투과유량은 감소하지만, 함량이 6~8% 비율로 첨가하였을 때 투과유량이 최고값을 나타내었다. 제거율은 MEK 첨가량의 증가에 따라 비례적으로 증가하였다. Benzyl Alcohol 첨가제의 경우는 함량이 증가함에 따라 투과유량은 거의 변화가 없었고, 제거율은 완만하게 감소하였다. Methyl Cellosolve 첨가제의 함량이 증가함에 따라 투과유량이 완만하게 증가하였고, 제거율은 반대로 완만하게 감소하였다.

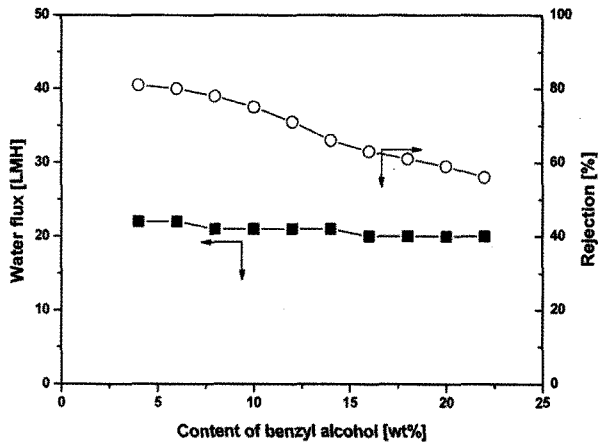


Fig. 6. The effect of membrane performance with content of benzyl alcohol as additive.

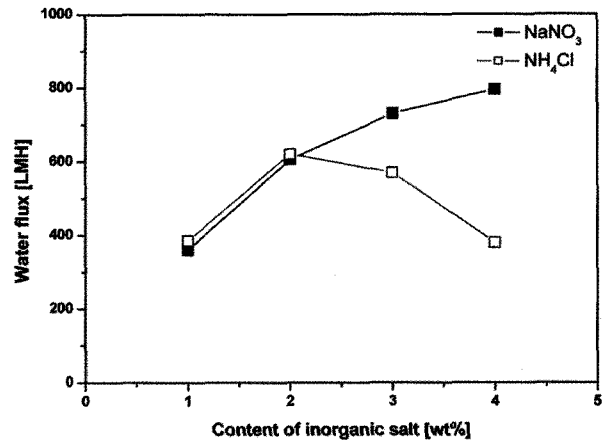


Fig. 8. The effect of membrane performance with content of inorganic salt.

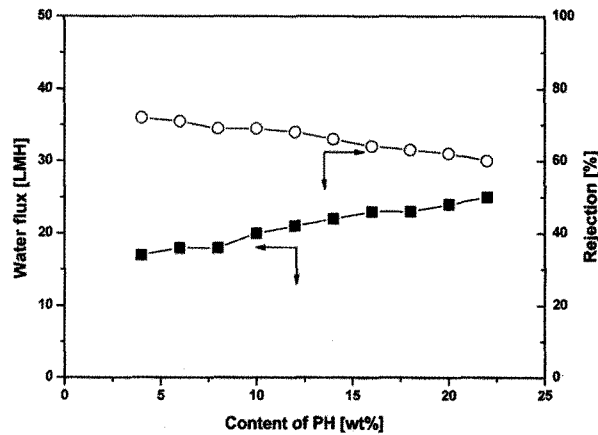


Fig. 7. The effect of membrane performance with content of methyl cellosolve as additive.

Fig. 8에서는 무기염 함량이 막 성능에 미치는 영향을 나타내었다. NaNO₃ 첨가제의 증가에 따라 투과유량은 증가하였으나, NH₄Cl은 투과유량은 첨가제 비율이 2% 부근에서 최고값을 나타내었다. 이와 같은 현상은 무기염의 극성이 막의 기공 형성에 영향을 미치는 것으로 판단되고, 염의 비용매에 대한 용출작용이 농도에 따라 영향이 큰 것으로 판단되었다.

3.4. 용매가 막 성능에 미치는 영향

상전이법을 이용하여 막을 제조할 때 적당한 용매를 선택하여 고분자를 용해시켜 제막 용액을 만든다. 용매의 종류에 따라 PVDF 고분자에 대한 용해 능력이 다르므로, PVDF 고분자가 제막 용액 중에서 전개상태가 달라진다. 용매 종류에 따라 응고 과정에서 응고조와의 확산속도도

Table 3. The Effect of Permeation Flux with Solvent

Solvent	Water flux (LMH)	Rejection (%) (PEG 35,000 0.5% aq.)
DMF	510	50
DMAC	260	80
NMP	240	70
DMF+DMAC	590	75

다르기 때문에 최종 형성된 막의 구조와 공극율도 달라진다. 이들 특성을 규명하기 위하여 Table 3에 용매 종류에 따른 막의 성능 특성을 나타내었다. DMF 용매는 막의 공극이 크고 투과유량이 크다는 것을 알 수 있으며, DMAC 용매를 사용하면 막의 공극이 작아지면서 투과유량도 감소하는 현상을 알 수 있다. DMF와 DMAC를 혼합하여 사용한 경우에 투과유량과 제거율이 단일 용매에 비교하여 우수한 것으로 판단된다. 이와 같은 현상은 혼합 용매에 따른 고분자의 상호용해도에 영향을 끼쳐서 막의 공극형성에 크게 영향을 미치는 것으로 판단되었다.

3.5. 친수성 개선을 위한 고분자 혼합(11-14)

PVDF 막의 친수성을 개선하기 위하여 친수성이 있는 다른 종류의 고분자를 혼합하여 친수성을 유도하는 방법이 실용화 되고 있다. 특히 PVDF 자체로는 친수성 개량의 난점을 가지기 때문에 친수성을 가진 PMMA 고분자를 혼합시켜서 막의 공극구조를 개선시키고, 막의 종합적 성능을 향상시킬 수 있다. Table 4에 PVDF에 PMMA를 혼합하여 제막한 막의 성능 특성을 나타내었다. PVDF 15% 고분자용액에 소량의 PMMA를 혼

Table 4. The Effect of Permeation Flux with PMMA Content

Content of PMMA (wt%)	Water flux (LMH)	Rejection (%) (PEG 35,000 0.5% aq.)
0.0	370	64
0.5	550	63
1.0	590	62
2.0	610	61

합하면 막의 투과유량을 현저하게 향상시킬 수 있으나 제거율은 큰 변화가 없었다. 이것은 PVDF와 PMMA의 상호 용해성이 좋기 때문에 응고 과정 중에 친수성 PMMA 고분자가 막 표면에 다량으로 분산되면서 PVDF 막의 친수성을 개선한 결과로 판단된다.

4. 결 론

화학적 안정성이 양호하고, 제막조건이 온화한 재료인 PVDF를 주재료로 사용하여 용매, 첨가제, 혼합고분자 및 제막조건의 변화에 따른 고성능 친수성 MF 중공사 분리막의 투과성능을 실험에 의해 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 제조된 MF 중공사막은 평균 공경 0.3 μm , 인장강도 42 kg/cm^2 의 막을 제조할 수 있었다.

2) 제막과정에서 다양한 첨가제의 막성능을 검토한 결과는 용매의 화학적 극성이 순수투과유량과 제거율에 상당한 영향을 미치고 있음을 알 수 있었다.

3) MF막의 친수성을 개선하기 위해 소수성 PVDF와 상호 용해성이 좋은 친수성 PMMA를 혼합하여 투과성능과 제거율이 개선된 우수한 친수성 MF막을 제조할 수 있었다.

참 고 문 헌

1. T. D. Brock, "Membrane Filtration", Springer-Verlag, NY (1983).
2. K. C. Ingham, T. F. Bushy, Y. Shahelstrom, and F. Castino, "Ultrafiltration Membrane and Application", Plenum Press, NY (1980).
3. S. Najarian and B. Bellhouse, "Effect of liquid pulsation on protein fractionation using ultrafiltration", *J. Membr. Sci.*, **114**, 245 (1996).
4. L. Broussous, E. Prouzet, L. Beque, and A. Larbot, "An experimental study of helically stamped ceramic microfiltration membrane using bentonite suspension", *Sep. & Purification Tech.*, **24**, 205 (2001).
5. G. Capa, S. S. Aygun, and M. R. Gecit, "Treatment of silk production wastewaters by membrane processes for sericin recovery", *J. Membr. Sci.*, **325**, 920 (2008).
6. S. J. Shin, J. P. Kim, H. J. Kim, J. H. Jeon, and B. R. Min, "Preparation and characterization of polyethersulfone microfiltration membrane by a 2-methoxyethanol additive", *Desalination*, **186**, 1 (2005).
7. J. G. Choi and K. Y. Chung, "Permeation characteristics of the microfiltration tubular module using the discharged rod", *Membrane Journal*, **19**, 285 (2009).
8. C. Barth, M. C. Goncalves, A. T. N. Pires, J. Roeder, and B. A. Wolf, "Asymmetric polysulfone and polyethersulfone membranes: effect of thermodynamic conditions during formation on their performance", *J. Membr. Sci.*, **169**, 287 (2000).
9. N. Kim, "Effect of 2-butoxyethanol additive in the casting solution on the characteristics of nonsolvent vapor induced phase inversion PES membranes", *Membrane Journal*, **20**, 76 (2010).
10. H. C. Shih, Y. S. Yeh, and H. Yasuda, "Morphology of microporous poly(vinylidene fluoride) membranes studied by gas permeation and scanning electron microscopy", *J. Membr. Sci.*, **50**, 299 (1990).
11. S. Munari, A. Bottino, and G. Capannelli, "Casting and performance of polyvinylidene fluoride based membranes", *J. Membr. Sci.*, **16**, 181 (1983).
12. V. Laninovic, "Relationship between type of non-solvent additive and properties of polyethersulfone membranes", *Desalination*, **186**, 39 (2005).
13. S. P. Nunes and K. V. Peinemann, "Ultrafiltration membranes from PVDF/PMMA blends", *J. Membr. Sci.*, **73**, 25 (1992).
14. Y. J. Choi and B. C. Kang, "Effect of ether-types alcohols on pore formation in preparing an asymmetrically porous polysulfone membrane", *Membrane Journal*, **20**, 135 (2010).