

수처리용 고분자 분리막소재 기술동향

차봉준 · 지성대

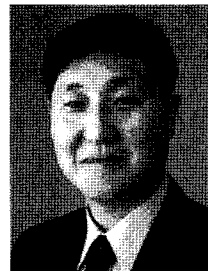
1. 서론

최근 전 세계적으로 급속한 도시화, 인구증가 및 기후변화에 따른 물의 수요와 공급의 불균형으로 인해 물산업의 경제, 사회, 환경적 중요성은 더욱 증가할 것으로 예상된다. 특히 2010년 기준으로 물산업은 이미 약 250조원 시장으로 추정되는 반도체 산업을 초과하였으며 물과 에너지의 결합이라는 새로운 패러다임 창출과 함께 기후변화 대응을 위한 핵심기술 및 미래 녹색 친환경 성장동력으로서 인식되고 있다. 따라서 물은 더 이상 국가가 관리하는 공공재 성격이 아니며 점차 민간기업이 미래 녹색성장산업으로 바라보는 경제개념으로 바뀌고 있는 추세이다.¹ 그러나 전 세계적으로 물산업의 중요성이 부각됨에도 불구하고 국내의 경우 물산업의 핵심소재인 분리막 및 관련 소재개발에 대한 원천기술 및 관련 연구인력은 여전히 부족하여 선진국과의 격차가 좁혀지지 않고 있는 상황이다. 이러한 상황임을 감안하여 최근 정부주도하의 수처리용 분리막 소재의 국산화를 위한 본격적인 연구개발이 시작되었다. 향후 한정된 물자원의 효율적 이용과 수용성 바이러스 출현과 같은 잠재적인 위험요소에 대응하고 안정적인 음용수 생산을 위해 분리막을 포함한 물산업 연관분야의 연구는 한층 더 강화될 것으로 판단된다.

물산업은 크게 지표수로부터 음용수를 제조하기 위한 정수처리, 바닷물을 식수로 만들기 위한 해수담수 및 이미 사용된 하폐수, 산업폐수, 오수 등을 정제, 재이용하기 위한 폐수처리 및 재이용 분야 등으로 구분할 수 있으며, 크게 해당분야에 따라 사용되는 분리막의 종류가 상이하다. 또한 모든 고분자 소재가 수처리 분리막으로 제조 가능하나 현재 수처리를 대표하는 분리막용 고분자 소재로는 주로 PVDF (polyvinylidene fluoride), PTFE (polytetrafluoroethylene)를 중심으로 한 불소계 고분자와 PES (polyethersulfone), PS (polysulfone)과 같은 술폰계 고분자 및 PE (polyethylene), PP (polypropylene)와 같은 올레핀계 고분자 소재가 주로 사용되고 있다. 막의 구조 또한 부직포 형태 또는 브레이드(braid)라 불리는 증공형태의 보강재 표면에 코팅한 복합막과 고분자 소재 자체만으로 제조된 단일막으로 구분, 상용화되고 있다. 한편, 막을 제조하기 위한 방법으로는 NIPS(nonsolvent induced phase separation)법이라 불리는 비용매 유도 상분리법과 VIPS(vapor induced phase separation)라 불리는 기상유도 상분리법, TIPS(thermally induced phase separation)법이라 불리는 열유도 상분리법 등이 있

으며 이를 실제 공정에서 구현하기 위하여 용액방사, 용융방사 혹은 압출연신법 등이 다양하게 적용되고 있고 최근 여러 제조공법을 결합한 새로운 하이브리드 타입의 제막법도 상용화되었다.²

한편, 기존 수처리 소재는 강도가 미흡하고 장기간 운전 시 발생하는 막오염(membrane fouling) 및 이로 인한 물리화학적 세정으로 막의 수명이 점차 짧아지거나 낮은 공극률로 인해 고유량/저에너지 운전이 불가능하다는 단점이 있다. 이를 극복하기 위해 기존 소재의 제조공법 개선을 통한 성능강화와 새로운 원천소재를 활용한 경제성 있는 제조기술 확보가 시급히 요구되고 있다. 또한 기존 수처리 멤브레인의 대표적인 소재인 PVDF의 경우 화학세정으로 많이 사용되는 차아염소산나트륨(NaOCl)과 같은 염기성 물질에 매우 약해 장기간 운전 시 막성능의 저하가 야기되어 막모듈 교체를 필연적으로 경험하기 때문에 이러한 근본 원인을 해결하기 위해 내화학성, 내약품성이 우수한 분리막 개발이 절실히 필요한 실정이다. 이에 본 글에서는 최근 이슈가 되고 있는 물산업의 핵심소재인 불소계 고분자를 중심으로 한 수처리용 고분자 소재 기술개발 및 시장동향에 대해 간략히 소개하고자 한다.



지성대

1981 고려대학교 화학과(학사)
1985 고려대학교 화학과(석사)
1992 고려대학교 화학과(박사)
1992~1997 제일합섬(주), (주)새한 책임연구원
2000~2006 코오롱(주) 수석연구원
2006~현재 웅진케미칼(주) 기술연구소장



차봉준

1992 한양대학교 화학공학과(학사)
1994 서울대학교 화학공학과(석사)
2005 서울대학교 화공생명공학부(박사)
1994~1999 대림산업대덕연구소 주임연구원
2006~현재 웅진케미칼(주) 기술연구소 연구위원

Polymeric Membranes for Water Treatment

웅진케미칼 기술연구소(Bong Jun Cha and Sung Dae Chi, R&D Center, Woongjin Chemical Co. Ltd. 906-9, Iui-dong, Suwon-si, Gyeonggi-do 443-270, Korea) e-mail: bjchans@wjchemical.co.kr

2. 본론

2.1 PVDF

지난 수십 년간 이루어진 수많은 연구들은 높은 투과성과 우수한 분리능을 가진 새로운 분리막 개발과 다양한 분리막 공정의 개발에 초점을 맞춰왔다. 이렇게 개발된 분리막은 분리능이 개선되었을 뿐만 아니라, 물리적, 열적, 화학적 안정성이 매우 향상되었다. 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF)는 높은 열적 안정성과 내화학성 때문에 주로 수처리에 사용되는 정밀 여과막(MF)이나 한외 여과막(UF)에 널리 사용되고 있는 소재이다. 분리막을 이용한 여과 프로세스는 무균물, 고순도 물 혹은 음료수의 제조, 공기의 정화 등의 산업 분야에서 널리 이용되고 있다. 최근에는 생활 폐수나 산업 폐수 등의 하수 처리장에서의 2차 처리 혹은 3차 처리, 정화조에 있어서의 고-액 분리 등의 고효율 수처리의 분야 등에 있어서도 그 사용 범위가 넓어지고 있다.

1980년대 이후 PVDF를 기반으로 한 분리막 제조에 관한 풍부한 연구가 진행되어 왔으며 오늘날 가장 대표적인 고분자 분리막 소재로 자리잡고 있다. 이러한 이유는 종래의 PP, PTFE 같은 고분자 소재에 비해 PVDF는 용매의 선택이 다양하고 상전이법(phase inversion)을 통해 손쉽게 다양한 기공구조를 가진 분리막 제조가 가능하기 때문이다.³⁻⁵ PVDF는 또한 결정성 고분자로서 59.4%의 불소, 3%의 수소 및 나머지 37.6%의 탄소원자로 구성되어 있으며, 결정구조에 따라 α , β , γ , δ 의 4가지 구조로 나누어지는데, 이 구조들은 온도, 냉각속도, 연신 등의 일정한 조건에 의해 서로 바뀐다. 대부분의 PVDF는 α 구조로 존재하며, β 구조는 뛰어난 piezoelectric, pyroelectric 특성으로 주목 받고 있다. 또한 PVDF는 통상 35% 내지 70%의 결정화도를 가지는데 상기의 결정구조 및 결정화도는 PVDF의 기계적 성질에 매우 큰 영향을 줄 수 있다. 이외에도 PVDF는 강한 C-F 결합으로 인해 높은 내열성을 가지며, 염기성 용액, 에스테르류, 케톤류 등을 제외하곤 비교적 안정한 내화학성을 가진다. 특히 PVDF는 염기성 용액에 노출시 dehydrofluorination 현상에 의해 변색현상(discoloration)이 나타나며 이는 C=C 결합 형성에 기인하는 것으로 알려져 있다.⁶⁻⁸ 이러한 현상이 PVDF 분리막의 기계적 성질을 감소시키는 것으로 잘 알려져 있어 이러한 내화학성을 극복하기 위해 다양한 연구노력이 진행되고 있다(그림 1).

2.2 NIPS에 의한 PVDF 분리막의 제조

PVDF를 분리막으로 제조하기 위한 가장 일반적인 방법은 상전이(phase inversion) 법이며 상전이를 유도하기 위한 방법으로는 앞서 언급한 바와 같이 NIPS, VIPS, 및 TIPS 방법 등이 있다. 이러한 상전이법

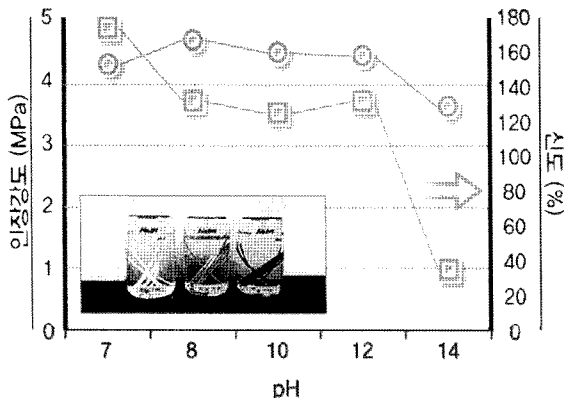


그림 1. PVDF변색에 따른 기계적 물성의 저하.

은 제조비용이 저렴하고 제조공정이 간단한 장점이 있어 상업적으로 많이 이용되고 있다. 비용매 상분리법(NIPS)은 고분자를 용매에 용해시켜 균일 용액을 만들고 이를 일정형태로 성형시킨 후 비용매에 침지시킨다. 이후 비용매와 용매의 확산에 의한 상호교환이 이루어지며 고분자 용액의 조성이 변하게 되고, 고분자의 침전이 일어나면서 용매와 비용매가 차지하던 부분을 기공으로 형성시키는 방법이다. 일반적인 NIPS법에 의해 분리막을 제조하게 되면 macrovoid가 포함된 비대칭 구조를 형성하기 때문에 인장강도가 상대적으로 낮은 단점이 있어, 일정 수준 이상의 압력이 가해질 경우 막 수축이 심하게 일어나 기공이 막히게 되어 막의 투수도 특성이 저하되는 문제가 있다.

NIPS에 기반한 상전이법은 고분자 용액에 친수성이나 강도를 향상시키기 위해 다양한 유기 첨가제를 포함하여 제조되는 것이 일반적이다. 상전이법에서 대개의 경우 용매로는 NMP, DMAc, DMF 등이 사용되며 비용매로는 대표적으로 물을 사용한다. 그림 2는 여러 비용매에 대한 3성분계 상분리도를 보여준다.⁹ PVDF 고분자 용액은 비용매로써 물을 사용할 때 열역학적으로 가장 불안정함을 알 수 있다. 이러한 열역학적 고찰은 용매와 비용매 간의 상호작용 계수(interaction parameter) 혹은 용해도 상수(solubility parameter)를 통해 해석되기도 한다.

이와 반면에 동력학적 면에서 상분리와 이를 통해 구현되는 모폴로지는 용매와 비용매 간의 상호 교환속도 차이를 통해 조절하기도 한다. 이를 테면 그림 3에 나타난 바와 같이 용매-비용매 교환속도가 비교적 느린 TEP를 사용하는 경우 균일한 스폰지 형태의 대칭막이 제조됨을 알 수 있다. 반대로 NMP, DMAc, DMF 등은 물과의 교환속도가 빨라

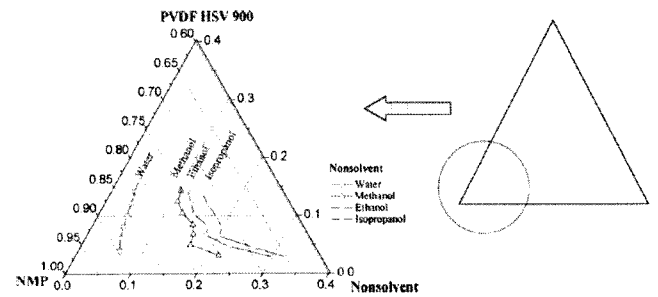


그림 2. 3PVDF/NMP/non-solvent 3성분계 상분리도.

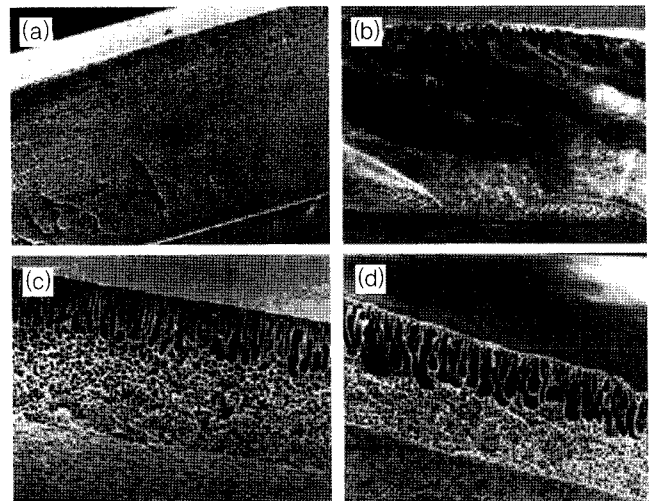


그림 3. 여러 용매를 사용하여 형성된 PVDF막 단면사진. (a) TEP, (b) NMP, (c) DMF, (d) DMAc.

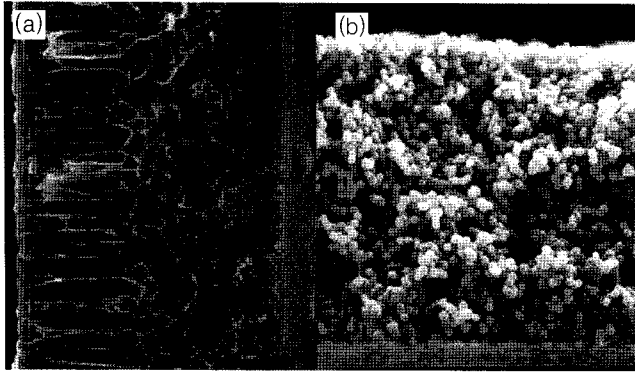


그림 4. 응고액에 따른 PVDF 막단면 사진: (a) water, (b) 1-octanol.

대개 거대기공을 함유한 비대칭 막을 형성시킨다.¹⁰ 이러한 용매-비용매 교환속도는 고분자 용액의 조성, 점도, 첨가제 종류, 온도, 비용매 응고 조건 등에 영향을 받는데 이를 테면 고분자 용액의 점도 증가는 교환속도 지연으로 스폰지 형태의 막구조 형성에 유리함이 보고되었다.¹¹

한편 대개의 경우, PVDF 분리막은 다양한 첨가제를 포함하여 제조된다. 첨가제의 종류는 염, 친수성 고분자, 친수성 유기용매 등이 포함되는데, 대표적인 염의 경우 LiCl, 친수성 고분자로는 PVP(polyvinylpyrrolidone), 친수성 유기용매로는 Glycerol 등이 주로 사용된다. LiCl을 저농도로 사용하는 경우 상분리 속도 증가에 의해 기공도 및 평균공경은 증가하는 결과를 보이는 반면 고농도의 LiCl을 첨가하는 경우 점도 증가에 의해 거대기공(macrovvoid)이 없는 스폰지 형태의 막이 형성되기도 한다.¹² 대표적인 친수성 고분자인 PVP를 사용하는 경우 PVP 분지량에 따라 물성이 달라진다. 이를테면 분지량 10,000 정도의 저분지량 PVP를 사용하는 경우 PVP의 추출에 의해 형성된 기공도의 증가로 양호한 투수도와 제거율을 나타내는 반면 고분지량 PVP를 사용하는 경우 세척 후에도 막 내에 잔존하는 PVP의 팽윤현상에 의해 오히려 투수도가 감소하는 결과를 보이기도 한다.¹³

이외에도 PVDF 분리막은 응고액에 따라 다양한 구조 및 물성을 나타낸다. PVDF가 결정성 고분자이기 때문에 상분리, 즉 응고조건에 따라 크게 액-액 상분리와 고-액 상분리 혹은 결정화가 경쟁적으로 일어날 수 있다. 일반적으로 물을 응고액으로 사용하는 경우 빠른 상분리 속도에 의해 거대기공을 함유한 비대칭막이 제조되는 반면 1-octanol과 같이 상분리 속도가 느린 경우 액-액 상분리보다 고-액 상분리가 우세하여 그림 4에 나타난 바와 같이 구형입자로 구성된 대칭막이 형성될 수 있다. 이러한 결과는 응고액 환경에 따라 상분리 메커니즘이 조절될 수 있음을 의미한다.¹⁴

2.3 TIPS에 의한 PVDF 분리막의 제조

앞서 언급한 바와 같이 NIPS에 의한 제막법은 비록 PVDF 분리막의 구조 및 평균공경을 다양하게 조절할 수 있다는 장점이 있는 반면에 기계적 강도가 약한 단점이 있다. 이에 반해 열유도 상분리법(TIPS)은 고분자의 용융점 근처 온도에서 고분자를 미세하게 분산시키는 희석제와 melting-blending 하여 균일한 단일상 용융액을 만든다. 이후 이를 막 형태로 성형한 후, 가해진 열을 제거하여 냉각시킴으로써 상분리를 일으킨 후 희석제를 적당한 추출제로 추출하여 고분자 matrix 내에 void volume을 만들어 다공성을 부여하는 방법이다. TIPS는 주로 PVDF, PP, PE와 같은 결정성 고분자를 분리막으로 제조하기 위한 방법으로 NIPS막에 비해 비교적 높은 기계적 강도와 평균공경을 가진 대칭형태의 분리막 제조가 가능한 특징이 있다. 그러나 비대칭 구조와 미

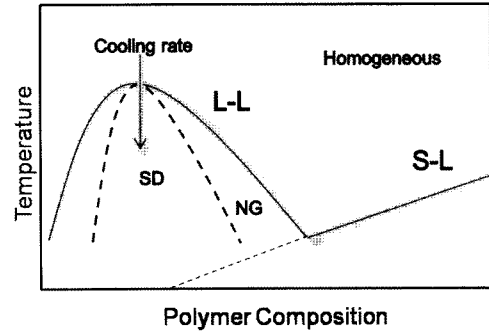


그림 5. TIPS 공정을 위한 상분리도.

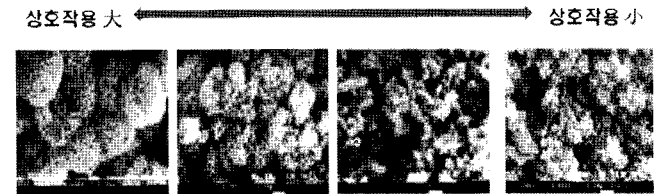


그림 6. PVDF-희석제 상호작용 변화에 따른 막구조 변화.

세 수준으로의 평균공경 조절이 매우 어렵기 때문에 최근 NIPS와 TIPS 법을 혼합한 하이브리드 타입의 비대칭구조 제막법이 최근 상용화되었다.

기본적으로 TIPS에 의해 분리막을 제조하는 경우 고분자 및 희석제(diluents)를 고온에서 용해하여 냉각에 의해 액-액 상분리와 고-액 상분리를 유도한 후 희석제를 추출하는 단계를 거친다. TIPS 공정은 그림 5에 나타난 바와 같이 고분자 용액의 온도 및 조성의 함수로 표현된 액-액(L-L) 및 고-액(S-L) 상분리도에 의해 묘사될 수 있다. 통상 cloud point라 불리는 액-액 상분리 곡선 아래 SD(spinodal decomposition) 및 NG(nucleation & growth)로 불리는 2개의 상분리 영역이 존재하는데 이는 액-액 상분리가 SD 및 NG로 불리는 2개의 상분리 기작을 통해 일어나며 나타나는 모폴로지 또한 상분리 기작에 따라 달라짐을 의미한다. 이후 냉각에 따라 고-액(S-L) 상분리를 통해 고분자 결정화가 진행되고 고정된 희석제는 추출을 통해 기공을 형성하게 된다.

TIPS를 통하여 고분자막을 제조하는 경우 PVDF와 희석제 간의 상호작용 정도가 최종 막구조에 많은 영향을 끼치는 것으로 보고되었다.¹⁵⁻¹⁸ 예를 들면 그림 6에 나타난 바와 같이 PVDF와 희석제 간의 상호작용이 증가할수록 PVDF 결정 크기는 증가하며 구경 간 밀도도 조밀한 편이다. 반대로 상호작용이 감소할수록 결정크기는 감소하며 이로 인해 막의 기공도는 증가하게 된다. 이러한 결과는 희석제의 선택이 분리막 제조 시 매우 중요함을 가리킨다.

한편, TIPS공정에 의한 PVDF 분리막 구조는 급냉온도(quenching temperature)나 냉각속도(cooling rate)에 영향을 받는다(그림 7). 예를 들어 액-액 상분리 곡선 위의 균일한 고분자 조성에서 급냉온도를 달리하여 상분리를 유도하는 경우 급냉온도가 낮을수록 작은 구멍이 형성되며 급냉온도가 높을수록 큰 구멍이 형성된다. 이러한 이유는 급냉온도가 높을수록 결정화가 서서히 진행되며 이로 인해 결정이 충분히 성장하는데 유리한 조건이 된다.¹⁹

이외에도 PVDF와 희석제 간의 상호작용을 조절하기 위하여 2종 이상의 혼합된 희석제를 사용하여 구조조절 가능성을 관찰한 예가 보고되었다.²⁰ 또한 CaCO₃나 SiO₂와 같은 다양한 무기첨가제를 함유한 TIPS 막 제조방법이 공개되었다. 이를 테면 CaCO₃를 첨가하게 되면 급냉조건에 따라 PVDF의 결정 성장이 방해되어 고유량의 분리막을 형성하는

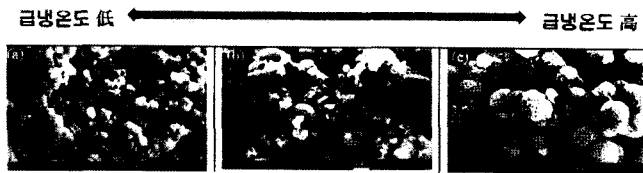


그림 7. 급냉온도에 따른 막구조 변화.

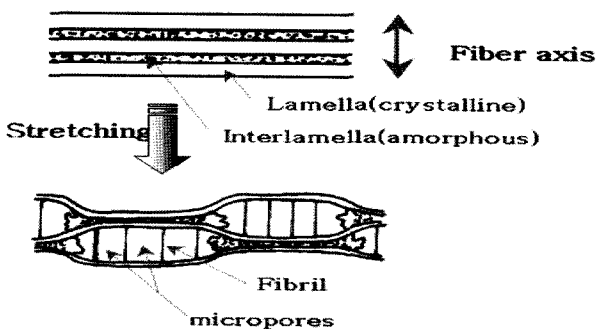


그림 8. 연신공정에 의한 고분자 매트릭스내 미세다공의 형성원리.

것이 가능하게 되나 기계적 강도가 약화되는 결과가 보고되었다.²¹ 또한 SiO₂를 부가하게 되면 미세상분리(microphase separation)에 기인하여 기계적 강도의 저하 없이 기공률 및 투수도가 증가함이 보고되었다.²² 그럼에도 불구하고 일반적인 열유도 상분리법(TIPS)을 통한 분리막의 제조는 제조 시 높은 연신비를 적용하지 않기 때문에 고분자 사슬의 배향성이 낮고 이로 인해 인장강도가 낮은 단점이 있다.

2.4 MSCS에 의한 PVDF 분리막의 제조

용융 방사 및 냉연신법(MSCS)은 결정성 고분자를 잡아 당겨 다공성을 부여하는 방법으로, 연신하는 동안 결정성 고분자 내의 비결정성 부분(amorphous)을 개열시켜 기공을 형성하는 방법이다.²³⁻²⁵ 용융 방사 및 냉연신법에 의해 제조된 분리막은, 우수한 다공성을 갖는 것은 물론이고, 제조 시 높은 연신비를 적용할 수 있기 때문에 배향성과 인장강도가 우수하다. 또한 용매나 비용매, 첨가제 및 추출제 등의 사용을 최소화할 수 있기 때문에 원가 절감 및 작업환경 개선 등의 측면에서 유리하다. 또한, 연신법으로 제조된 분리막은, 길쭉한 슬릿 형태의 기공을 갖기 때문에 투과 효율이 높고, 둥근 형태의 기공을 갖는 종래의 분리막에 비해 분리효율이 우수하다는 등의 많은 장점들을 가지고 있다. 그림 8은 연신공정에 의해 고분자 matrix 내 미세다공의 형성원리를 나타낸다. 그림에서 볼 수 있듯이 반결정성 고분자(semi-crystalline polymer)는 결정영역(crystalline region)과 비결정영역(amorphous region)이 함께 존재하는 고분자로, 결정영역은 일정한 모양을 가진 lamellae로 이루어져 있다. 이러한 고분자가 용융상태에서 냉각에 의해 결정 상태로 전이될 때, 일정 방향으로 가해지는 외부 응력의 크기가 클수록, 고분자 사슬은 응력이 가해지는 방향에 수직으로 성장하는 ‘로우 뉴클리에이티드 라멜라(row-nucleated lamellae)’가 형성된다. 이때 형성된 row-nucleated lamellae 층이 모여 하나의 ‘라멜라 스택(lamellae stack)’을 형성하게 되고, 이 lamellae stack 사이에는 비결정영역이 존재하게 되는데, 연신을 통해 이 비결정영역을 개열시켜 기공을 형성시킨다. 이러한 연신 공정은 기존 상분리 메커니즘과는 별개로 기공 형성과 강도를 동시에 향상시킬 수 있기 때문에 많은 문헌에서 연신공정 조건 등을 중요하게 다루고 있다.

예를 들어 MSCS에 의해 분리막을 제조하는 경우에는 연신비, 연신

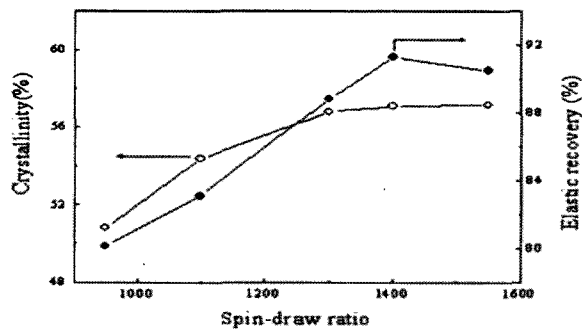


그림 9. 연신비에 따른 결정화도 및 탄성회복률 변화.

온도, 연신속도 등에 따라 PVDF 분리막 물성이 변화한다.^{26,27} 그림 9는 연신비에 따른 결정화도 및 탄성회복률을 보여준다. 탄성회복률은 연신비가 1400일 때 최대를 나타내며 이후 감소한다. 높은 연신비는 Fiber의 배향성(orientation)을 증가시키고, 완벽한 row-nucleated lamellae 결정을 만들기 때문에 PVDF의 결정화도(crystallinity)를 증가시키게 된다. 탄성회복률(elastic recovery)은 결정도와 비결정영역의 유동성(mobility)의 영향을 받는다. 연신비가 높아질수록 결정도와 비결정영역의 유동성이 증가하기 때문에 탄성회복률도 증가하지만, 연신비가 일정수준(1400)을 지나면 비결정영역의 유동성이 감소하게 되어 탄성회복률도 감소한다. 이러한 결과는 연신비가 증가할수록 결정도가 증가하면서 완벽한 결정성 lamellae 구조를 완성하기 때문에 막 표면의 기공이 커지고, 이에 따라 기공률과 투수도 역시 증가함을 가리킨다.

2.5 VIPS에 의한 PVDF 분리막 제조

NIPS 및 TIPS와는 다르게 기상유도 상분리(VIPS)법은 1922년 cellulose ester 분리막 제조가 특허화된 이후 본격적으로 연구되기 시작하였다. VIPS법은 NIPS에 의한 용매-비용매 교환에 앞서 캐스팅 혹은 방사된 고분자 용액을 일정 조건하의 대기에 노출하여 제조하는 것으로 PES, PS, PEI, PVDF와 같은 다양한 소재에 적용되었다.²⁸⁻³² 앞서의 일정 조건의 대기는 일정 농도의 수분을 함유한 공기에 노출하는 것으로 NIPS와는 다르게 공기중의 수분 흡수를 통해 상분리가 개시되는 특징이 있다. 이러한 VIPS법은 높은 공극률과 비대칭구조 형성에 매우 유리한 제막법으로 알려져 있다. VIPS에 의한 제막은 그림 10(a)를 통해 잘 묘사된다. 초기 고분자 용액이 일정 습도, 온도, 유속하의 수분에 노출되었을 때 수분흡수에 의해 캐스팅 용액표면의 고분자 농도는 감소하고 용매와 수분흡수에 의한 비용매 농도는 표면방향으로 증가하게 된다. 일정 시간 노출 후 용매-비용매 교환을 위해 응고액에 침지하게 되면 그림 10(b)에 나타난 바와 같이 대기방향에 위치한 부분은 매우 큰 공경으로 구성된 기공구조가 형성되는 반면 하부방향으로 갈수록 기공크기가 감소하는 비대칭 구조를 가진 막을 제조하게 된다. 이러한 비대칭 구조를 가진 분리막은 최소공경으로 구성된 분리막층이 막내부에 위치하기 때문에 수처리 공정 운영시 발생하는 파울링 혹은 막오염 현상을 지연시켜 막의 내구성을 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라 분리층의 훼손을 직접적으로 피할 수 있어 대부분의 상용화된 분리막은 비대칭구조를 선호하고 있다.

PVDF의 경우 VIPS에 의한 제막 조건에 따라 다양한 구조의 제막이 가능하다. 이를테면 그림 11의 경우처럼 일정 기습조건 하에서 대기중의 노출시간이 짧을수록 스폰지형태의 비대칭 막구조가 형성되는 반면 노출시간이 증가함에 따라 결정구조를 가진 대칭막 형성이 관찰될 수 있다.

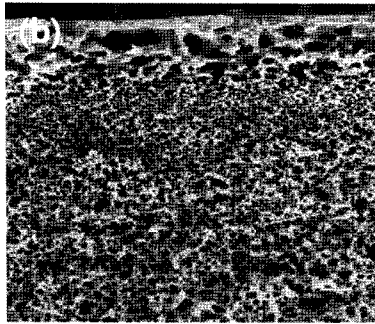
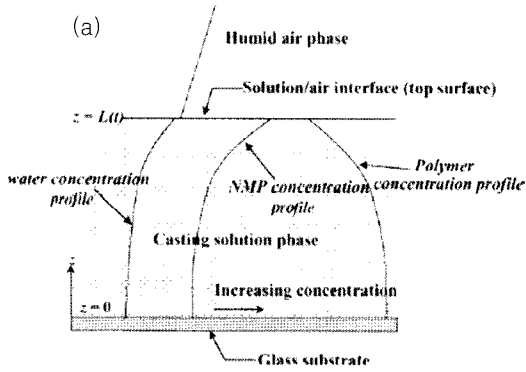


그림 10. VIPS 공정: (a)도식도와 (b)막단면 구조.

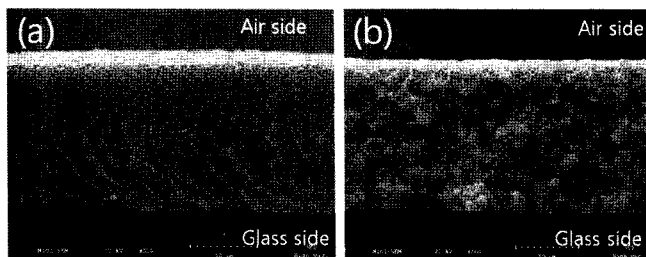


그림 11. VIPS법에 의한 PVDF막구조 단면: (a) 노출시간 3분, (b) 노출시간 5분.

2.6 PVDF막의 친수화

수처리 분야에서 사용되는 분리막의 수명은 분리막의 파울링 속도에 의존적이다. 파울링(fouling)이란 원수의 용질이 분리막에 의해 저지됨에 따라 막에 쌓여 막의 투수 성능을 저하시키는 것이다. 분리막은 사용 중에 발생하는 이러한 파울링을 주기적으로 제거하면서 사용해야 하는데, 이를 제거하는 방법으로는 처리수를 역방향으로 공급하여 파울링 물질을 제거하는 역세척과 산이나 알칼리, 차아염소산나트륨 등을 이용한 화학세정의 방법을 사용한다. 그러나 이러한 방법으로 파울링을 제거하면 분리막이 손상이 발생되기도 하는데, 역세척 과정 중에 압력으로 인하여 분리막의 파단이 일어나거나 화학세정으로 인하여 분리막이 약해지는 현상, 즉 막의 노화 또는 열화현상이 발생한다.

이러한 막의 노화현상을 방지하기 위하여 분리막의 강도를 높이거나 분리막의 표면에 친수성을 부여하는 연구가 진행되고 있다. 막 표면의 친수성이 증가하면 수용액과 접촉시켰을 때에 막 표면에 수분자층이 형성되기 때문에 막을 구성하는 고분자 성분과 세정 약품의 접촉 빈도가 감소하므로 분리막의 내약품성을 향상시킬 수 있다. 이를 위해 PVDF와 같은 소수성 고분자에 친수성을 부여하는 다양한 방법들이 소개되고 있는데, 친수성 고분자층을 물리적 흡착 또는 화학적 코팅시키는 방법과 방사선이나 저온 플라즈마를 이용하여 분리막 내부에 친수성 segment을

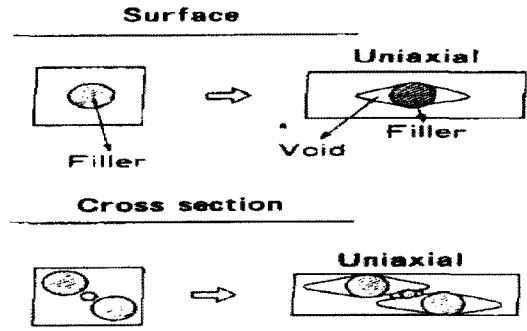


그림 12. 충전제/연신에 따른 미세다공의 형성.

도입시키는 방법, 무기재료를 첨가하는 방법, 친수성 고분자 또는 양쪽성 고분자를 사용하여 캐스트 용액 안에 블렌딩(blending) 시키는 방법 등이 있다.³³⁻⁴⁰ 이 가운데 수지 내부로 무기재료를 도입하는 방법이 활발히 진행되고 있으며, 이는 단순히 수지 내부에 친수성 물질을 도입하는 것만으로도 분리막의 기계적 물성을 향상시킬 수 있고 분리막 표면에 친수성을 부여할 수 있기 때문이다. 또한 무기재료의 주입과 동시에 곧 바로 분리막 제조를 위한 고분자 전구체를 생성할 수 있다는 장점이 있어서 기존의 상전이 공정에 비해 공정시간이 단축되는 이점이 있다. 최근 상전이 공정을 통해 친수성 부여와 강도 향상을 위해 다양한 종류의 무기 충전제를 분리막에 적용하는 시도가 활발히 진행됨을 알 수 있다. 그림 12는 연신에 의한 미세다공의 형성에 있어서 무기 충전제의 효과를 보여준다. 무기 충전제는 앞서 말한 강도 향상 및 친수성 성질의 부여 외에도 그림에서 보는 바와 같이 연신과정에서 충전제 주위를 연신 방향으로 개열함으로써 미세다공을 형성한다. 이를 통해 미세다공의 분산성은 무기 충전제의 분산에 의존적임을 예상할 수 있다. 즉, 충전제가 수지내부에 잘 퍼져 있을수록 미세다공의 분산성 또한 향상됨을 의미한다.^{41,42}

3. PTFE

PTFE(polytetrafluoroethylene)는 1938년 Roy Plunkett에 의해 실험도중 우연히 발견된 반결정성 고분자로 1941년 듀폰사에 의해 특허화되었고 테프론으로서 명명되었다. 1946년 군용 및 산업용으로 처음 상용화되었고 1960년대 이후 조리기구 등의 생활용품 등에 적용된 이래 오늘날 필터 용도 뿐만 아니라 전기전자, 의료, 의류, 에너지 소재 등에 폭넓게 적용되고 있다. PTFE는 tetrafluoroethylene 단량체의 자유라디칼 중합에 의해 제조되며 무색, 무취의 흰색분말로 현재 Solvay, Daikin, 3M 등에서 제조 판매되고 있다. PTFE는 매우 강한 C-F결합으로 인해 -270도에서 300도에 이르는 내열성과 저온내구성을 가지고 있으며 내화학성 및 절연성이 매우 우수한 소재로 잘 알려져 있다. 또한 -F원자에 의한 강한 소수성과 낮은 표면에너지로 비점착성이 탁월하며 -F원자 간 반발력으로 마찰계수가 매우 낮은 특징이 있다.⁴³

3.1 PTFE의 섬유화

일반적으로 구형 분말 형태의 PTFE는 2개의 상전이온도 (19 °C 및 30 °C)를 갖는다. 19도 이상에서 PTFE는 약간의 분말간 움직임을 일으키며 응력을 가하였을 때 섬유화라 불리는 현상을 일으킨다(그림 13).

30 °C 이상에서 더 많은 섬유화가 관찰될 수 있는데 이러한 현상을 이용하여 개발된 것이 PTFE의 대표적인 가공법인 페이스트 압출가공이다. 그림 14는 섬유화 현상을 잘 묘사하고 있다. 가장 먼저 일부 응집

된 PTFE 분말을 깔때기 모양의 다이(die) 속으로 압출시키게 되면 PTFE결정들이 서로 연결되고 다이로부터 토출될 때 본래의 구형 형태로 회복되면서 영진 결정들이 PTFE입자들을 서로 연결하는 섬유를 발생시킨다. 페이스트 압출동안 이렇게 생성된 섬유들은 PTFE 분자량, 압출조건, 및 압출다이 설계 조건 등에 영향을 받는다.^{44,45}

3.2 PTFE 다공성 필름의 제조

페이스트 압출공을 통해 PTFE 다공성 필름을 제조하기 위해선 우선적으로 PTFE 분말과 적절한 가스제를 선택하는 것이 중요하다. 이후 PTFE/가스제 혼합물을 고압하에서 압축하여 프리폼을 제조한 후 이를 다시 압출기를 통해 압출하여 일정량의 PTFE 섬유를 가진 압출물을 형성하게 된다. 이를 시트형태로 가공하기 위해 칼랜더링 혹은 롤링공정을 거치게 되고 다시 연신공정을 통해 다공성을 가진 필름을 제조하게 된다. 이러한 필름은 마지막으로 고온에서 소결공정을 통해 구조를 안정화하는 단계를 거쳐 다공성 필름으로 제조하게 된다(그림 15).

제조단계에 따른 PTFE의 형태학적 변화를 그림 16에 나타내었다. 프리폼 단계에서 섬유화가 진행되며 롤링 및 연신공정을 통해 섬유상과 노드(node)로 구성된 다공성 필름을 형성하게 된다. 이때 섬유상과 노드의 비율을 적절히 조절하는 것이 매우 중요한데 이는 다공성 필름의 기공

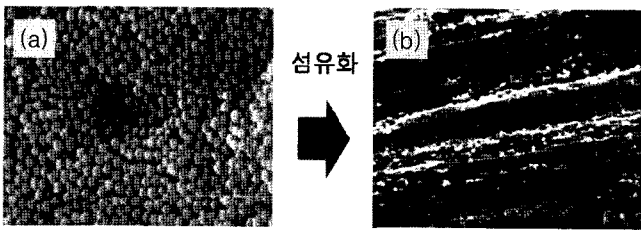


그림 13. PTFE섬유화 현상.

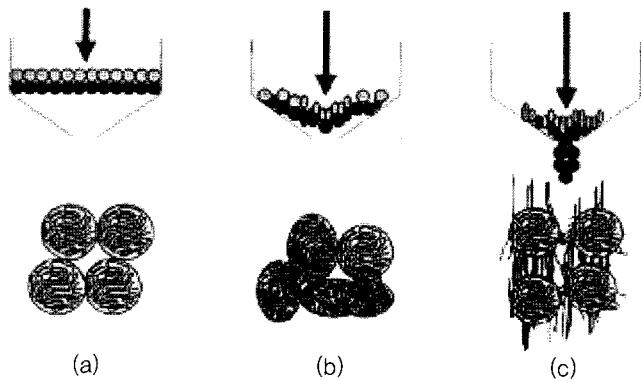


그림 14. PTFE 섬유화의 도식적 이해.



그림 15. PTFE 다공성필름 제조공정.

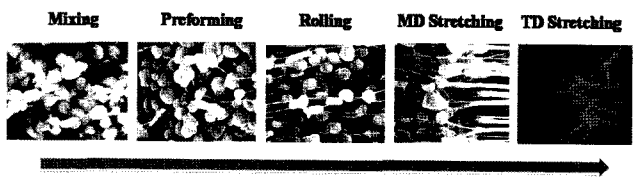


그림 16. PTFE 제조공정에 따른 형태학적 변화.
MD; Machine direction
TD; Transverse direction

도, 강도 등에 영향을 주기 때문이다.⁴⁶

PTFE는 기존 PVDF 계열의 수처리 소재에 비해 높은 내열성과 우수한 내화학성으로 최근 미래 수처리 소재로써 주목받고 있다. 그러나 제조공정이 연속적으로 수행되기 어렵고 미세 평균공경 조절이 여전히 어려워 향후 이러한 걸림돌만 해결된다면 차세대 수처리 소재로서 매우 유망할 것으로 판단된다.

4. 시장동향

기존 정수처리공정은 부유물질 제거와 소독이 주목적이었으나 최근 상수원 수질악화, 유해물질 출현, 분석기술의 발달 및 생활수준의 향상으로 더 이상 기존 정수처리공정으로는 이러한 문제를 해결하기가 어려운 상황에 직면해 있다. 특히 기존 정수처리공정은 Giardia, Cryptosporidium 등의 원생동물의 완벽한 제거가 어려워 세계 각국에서 인명 피해 사례가 보고되었고 이를 해결하기 위한 방안으로 정수처리막이 도입되었다. 기존의 '응집·침전+모래여과'에서 모래 입자사이의 간격은 100~200 μm 정도로, 급속여과 혹은 완속여과 후 약간의 탁질이 누출되는 문제가 있다. 하지만 분리막을 사용하면 탁질과 원생동물을 100% 가까이 제거할 수 있기 때문에 기존 정수방법보다 안정성과 신뢰성이 높은 것으로 알려져 있다. 그러나 멤브레인 기술은 필터 자체의 높은 가격과 과도한 전기 소모량으로 시장의 외면을 받아 왔으나 제조 기술이 혁신되면서 가격 경쟁력이 확보되고 기존 방식으로 처리하지 못했던 물질들을 걸러낼 수 있는 장점이 부각되면서 시장이 빠르게 확산되고 있다. 더군다나 물에 대한 환경적, 법적규제가 강화됨에 따라 기존 화학처리 기준의 고비용 처리구조에서 효율적, 에너지 저감형으로의 수처리 패러다임이 변경되고 있으며 이에 대한 적절한 대안으로 분리막 방식의 수처리 수요가 지속적으로 증가할 것으로 예상된다.

그림 17에 나타낸 시장동향을 보면 미국 정밀여과 기술 시장은 2007년 10억 4,100만 달러의 시장을 형성할 것으로 보이며 연평균 7.9%의 성장률을 기록하며 2010년까지 13억 700만 달러로 확대될 것으로 전망된다. 미국은 2001년 이후 세계 시장의 42% 내외를 점유하여 가장 큰 시장을 형성하고 있다. 유럽은 세계 시장의 25% 내외를 점유하여 미국에 이어 두 번째로 큰 시장을 형성하고 있다. 일본의 시장 점유율은 10% 내외이며 이는 12% 내외의 시장 점유율을 보이는 일본을 제외한 아시아-태평양 지역과 대등한 수준이다. 한편 미국 한외여과 기술 시장은 연평균 11.7%의 높은 성장률을 기록하며 2007년 6억 4,800만 달러가 될 것으로 예상되며 2010년까지 9억 1,200만 달러까지 확대될 것으로 예상된다. 미국과 유럽의 2001년 세계 시장 점유율은 31.0%

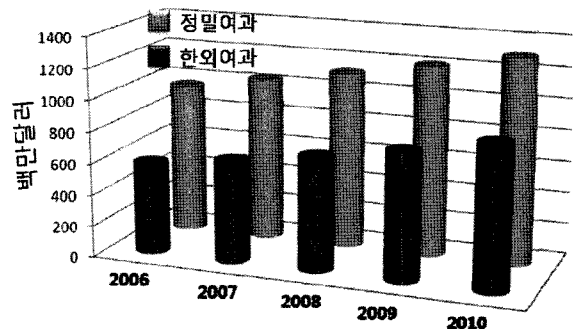


그림 17. 정밀여과 및 한외여과 기술 미국시장 현황.

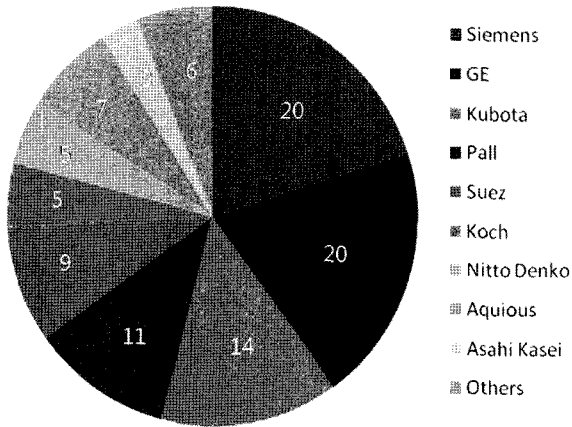


그림 18. 정수처리용 분리막 선진사 점유율 현황.

와 31.2%로 거의 대등한 수준이며 이와 같은 추세는 2015년까지 이어질 것으로 전망된다.

한편, 그림 18에 나타난 바와 같이 선진사별 점유현황을 살펴보면 2008년 기준으로 한외여과 분리막의 세계 시장은 미국의 GE와 독일의 Siemens가 세계시장의 40%를 점유하여 선두에 있다. 그 뒤로 일본의 Kubota(14%)와 미국의 Pall(11%)이 위치하고 있으며 상위 4개사를 포함한 전체 시장 점유율은 65%에 이른다.

5. 결론

세계적으로 물부족 문제가 중요한 경제, 사회, 환경적 문제로 대두되고 있는 상황에서 물산업의 핵심소재인 분리막에 대한 관심은 그 어느 때보다 높다고 하겠다. 특히 분리막 분야는 다 분리공정에 비해 비교적 짧은 역사에도 불구하고 우수한 에너지효율, 저렴한 투자비용 및 양호한 분리성능 등의 장점을 가지고 종래의 바이오, 전기, 전자 분야 뿐만 아니라 현재 하폐수, 산업오수 처리 및 고도정수처리 분야까지도 다양하게 적용되고 있으며 이러한 추세는 더욱 강화될 것으로 보인다. 그러나 종래의 분리막은 공정에 의한 여과 메커니즘에 의존하기 때문에 장기 운전시 발생하는 파울링 현상을 피할 수 없다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 흡착과 여과 메커니즘을 결합한 새로운 소재가 개발중이며 이러한 경향은 기술 융복합 추세에 맞추어 더욱 강화되리라 판단된다. 이외에도 종래의 PVDF와 같은 수처리 소재 자체의 내화학적, 친수성, 내구성을 향상시키기 위한 연구뿐만 아니라 PTFE와 같은 새로운 수처리 소재에 대한 연구개발이 더욱 활발해질 것이다. 또한 에너지 저감 추세에 맞추어 에너지절약형 분리막 공정, 모델개발 및 관련 분리막 모듈에 대한 연구도 더욱 활기를 띠 것으로 예상된다.

참고문헌

- H. H. You, *LG Business Insight*, **3**, 12 (2008).
- <http://www.toraywater.com>.
- S. Munari, A. Bottino, and G. Capannelli, *J. Membr. Sci.*, **16**, 181 (1983).
- T. Nohmi and T. Yamada, U.S. Patent 4,399,035 (1983).
- G. H. Shipman, U.S. Patent 4,539,256 (1985).

- Y. Komaki and H. Otsu, *J. Electron Microsc.*, **30**, 292 (1981).
- S. V. Hoa and P. Ouellette, *Polym. Eng. Sci.*, **23**, 202 (1983).
- H. Kise and H. Ogata, *J. Polym. Sci. Pt A, Polym. Chem.*, **21**, 3443 (1983).
- P. Sukitpaneenit and T. S. Chung, *J. Membr. Sci.*, **340**, 192 (2009).
- M. L. Yeow, Y. T. Liu, and K. Li, *J. Appl. Polym. Sci.*, **92**, 1782 (2004).
- J. Kong and K. Li, *J. Appl. Polym. Sci.*, **81**, 1643 (2001).
- E. Fontananova, J. C. Jansen, A. Cristiano, E. Curcio, and E. Drioli, *Desalination*, **192**, 190 (2006).
- D. Wang, K. Li, and W. K. Teo, *J. Membr. Sci.*, **163**, 211 (1999).
- T. H. Young, L. P. Cheng, D. J. Lin, L. Fane, and W. Y. Chuang, *Polymer*, **40**, 5315 (1999).
- M. Gu, J. Zhang, X. Wang, H. Tao, and L. Ge, *Desalination*, **192**, 160 (2006).
- D. R. Lloyd, K. E. Kinzer, and H. S. Tseng, *J. Membr. Sci.*, **52**, 239 (1990).
- J. Yang, D. W. Li, Y. K. Lin, X. L. Wang, F. Tian, and Z. Wang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **110**, 341 (2008).
- Z. Y. Cui, C. H. Du, Y. Y. Xu, G. L. Ji, and B. K. Zhu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **108**, 272 (2008).
- Y. Su, C. Chen, Y. Li, and J. Li, *J. Macromol. Sci. Pure*, **44**, 99 (2007).
- X. Li, G. Xu, X. Lu, and C. Xiao, *J. Appl. Polym. Sci.*, **107**, 3630 (2008).
- X. Li and X. Lu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **101**, 2944 (2006).
- Y. Doi, H. Matsumura, U.S. Patent 5,022,990 (1991).
- C. Du, B. Zhu, and Y. Xu, *Macromol. Mater. Eng.*, **290**, 786 (2005).
- C. Du, B. Zhu, and Y. Xu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **104**, 2254 (2007).
- L. Shen, Z. Xu, and Y. Xu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **84**, 203 (2002).
- C. Du, Y. Xu, and B. Zhu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **106**, 1793 (2007).
- A. Cui, Z. Liu, C. Xiao, and Y. Zhang, *J. Membr. Sci.*, **360**, 259 (2010).
- H. C. Park, Y. P. Kim, H. Y. Kim, and Y. S. Kang, *J. Membr. Sci.*, **156**, 169 (1999).
- Y. Yip and A. J. McHugh, *J. Membr. Sci.*, **271**, 163 (2006).
- H. Caquineau, P. Menut, A. Deratan, and C. Dupuy, *Polym. Eng. Sci.*, **43**, 798 (2003).
- W. Albrecht, K. Kneifel, Th. Weigel, R. Hilke, R. Just, M. Schossig, K. Ebert, and A. Lendlein, *J. Membr. Sci.*, **262**, 69 (2005).
- M. R. Pekny, A. R. Greenberg, V. Khare, J. Zartman, W. B. Krantz, and P. Todd, *J. Membr. Sci.*, **205**, 11 (2002).
- Z. Y. Xi, Y. Y. Xu, L. P. Zhu, Y. Wang, and B. K. Zhu, *J. Membr. Sci.*, **327**, 244 (2009).
- M. Ulbricht, *Polymer*, **47**, 2217 (2006).
- S. Kaur, Z. Ma, R. Gopal, G. Singh, S. Ramakrishna, and T. Matsuura, *Langmuir*, **23**, 13085 (2007).
- P. Wang, K. L. Tan, E. T. Kang, and K. G. Neoh, *J. Membr. Sci.*, **195**, 103 (2002).
- G. Moad, E. Rizzardo, and S. H. Thang, *Polymer*, **49**, 1079 (2008).

38. J. Chiefari, Y. K. Chong, F. Ercole, J. Krstina, J. Jeffery, T. P. T. Le, R. T. A. Mayadunne, G. F. Meijs, C. L. Moad, G. Moad, E. Rizzardo, and S. H. Thang, *Macromolecules*, **31**, 5559 (1998).
39. P. Wang, K. L. Tan, E. T. Kang, and K. G. Neoh, *J. Mater. Chem.*, **11**, 783 (2001).
40. Y. H. Zhao, B. K. Zhu, L. Kong, and Y. Y. Xu, *Langmuir*, **23**, 5779 (2007).
41. T. H. Bae and T. M. Tak, *J. Membr. Sci.*, **249**, 1 (2005).
42. L. Yan, Y. S. Li, C. B. Xiang, and S. Xianda, *J. Membr. Sci.*, **276**, 162 (2006).
43. [Http://www.solvayplastics.com](http://www.solvayplastics.com).
44. I. Ochoa and S. G. Hatzikiriakos, *Powder Technol.*, **153**, 108 (2005).
45. R. Huang, P. Hsu, C. Kuo, S. C. Chen, J. Lai, and L. J. LEE, *Adv. Polym. Tech.*, **26**, 163 (2007).
46. J. Huang, J. Zhang, X. Hao, and Y. Guo, *Eur. Polym. J.*, **40**, 667 (2004).