

폴리에테르술폰 정밀여과막의 제조 및 구조 제어 연구

김철수, 최동호, 김노원[†]
동의대학교 환경공학과

A Study on Preparation and Structure Control of PES Microfiltration Membranes

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

1. 서론

고분자 정밀여과막 분야는 산업의 고도화, 정밀화, 고부가가치화 추세와 더불어 정수 및 정제 분야에서의 비중이 급격히 증가하고 있다. 초기의 정밀여과막이 음용수, 가정용 음용수, 하폐수의 대안으로 성장하였다고 한다면 최근의 고분자 정밀여과막은 전자 산업, 나노 산업, 디스플레이 소재 산업, 제약 및 정밀화학 산업 등 고부가가치 제품의 생산 수율을 결정하는 중요 핵심 부품 소재로 자리잡고 있다. 고분자 정밀여과막의 제조는 sintering, stretching, track-etching, template leaching 및 phase inversion (상전이) 등 다양한 기법이 있으나 제거 효율과 풍부한 투과 유량을 만족하는 방법으로 상전이법이 주로 적용되어진다. 상전이를 이용한 제막법은 비교적 공정이 간단하고 경제적이란 장점 때문에 상업적으로 널리 이용되고 있으나 제막 변수가 다양하고 공정 조건에 따라 제막된 멤브레인의 구조의 변화가 커서 상업적 효용 가치를 가지는 멤브레인의 자세한 제조 기법은 아직도 많이 알려져 있지 않다.

본 연구는 분리막 중 한 분야인 정밀 여과막의 제조에 관한 것으로 특히 전자 재료용 산업 용수에 적합한 여과수준 $0.1\mu\text{m} \sim 0.45\mu\text{m}$ 의 평막형 정밀 여과막의 제조 방법에 관하여 연구가 진행되었다. 제조된 평막형 정밀여과막은 절곡형 필터(pleated filter)로 가공되어 사용이 가능하며 Depth 또는 Wound 형 필터에 비해 제거 효율이 월등하여 정밀화학 공정 용수의 생산에 널리 보급되어질 수 있다.

본 연구에서는 PES/TSA/PVP/DMF 고분자 용액계를 이용하여 제조 조건별 멤브레인의 구조 특성과 투과 특성을 살펴보았다.

2. 실험

10 wt/v%의 PES (Ultrason-E 6020, BASF), 20 wt/vol%의 TSA (Junsei chemical co.), 10 wt/vol% PVP (Acros, M.W. 58,000)를 DMF 용매에 첨가한 후 60°C 로 4시간 이상 균일한 용액이 될 때까지 녹였다. 용액을 70 cmHg 미만의 압

력으로 감압하여 용액 속의 기포를 제거한 후 40 °C의 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 용액의 용고조 입수까지의 체류 시간, 체류 온도, 용고조에서의 탈리까지 소요 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°C에서 투과량을 측정하였다. 멤브레인의 morphology 분석은 FE-SEM (Quanta 200 FEG, Chalmers co.)을 이용하여 실시되었으며 단면과 표면 사진을 촬영하였다. 멤브레인의 평균 기공의 크기, 기공 투과도, 기공 크기의 분산도를 Flow Porometer (CFP-1200-AE, Porous Material Inc.)를 이용하여 특정하였다.

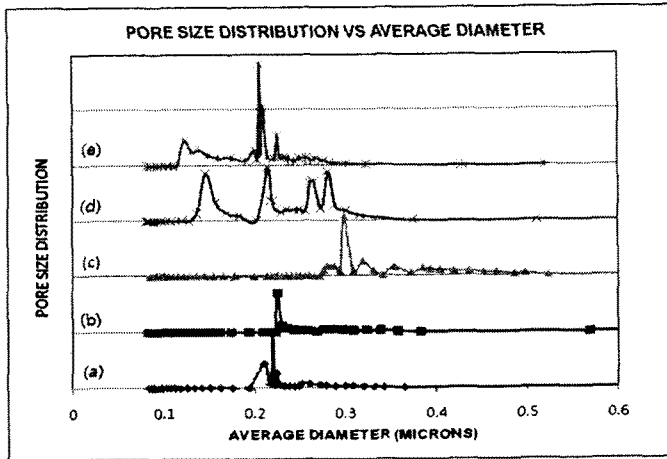
Table 1. The composition of the PES solution(wt%)

Membrane	Polymer Sol'n Exposure Time (sec)	Humidity (%)	Detaching Interval (sec)
a	30	64	120
b	60	64	120
c	60	80	120
d	60	80	30
e	60	80	60

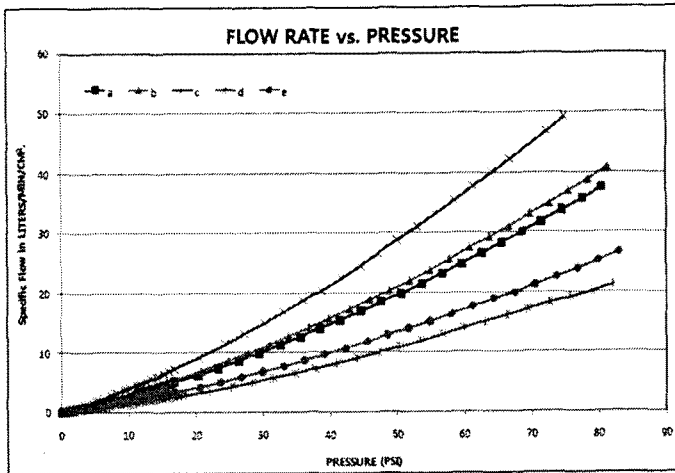
3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 PES 고분자, PVP 팽윤제, TSA 용고제의 조성을 일정하게 유지한 상태에서 공정 조건에 따른 PES 멤브레인의 구조 변화를 살펴보았다. PVP와 같은 친수성 고분자는 다공도가 높은 막을 형성하는 것으로 알려져 있으며, TSA와 같은 유기산 용고제는 용매 DMF와 비용매 물의 섞임 현상이 일어날 때 균일한 PVP 용고를 돕는 첨가제로 알려져 있다. 이러한 첨가제의 함량 조절은 고분자 용액에 비용매의 침투로 형성되는 disperse Sol 상태에서 멤브레인의 구조에 영향을 주는 인자이다. 본 연구에서는 캐스팅된 막의 빠른 상분리를 막기 위하여 용고조에 빠른 침전을 시키는 대신 온도와 습도가 조절된 외기 환경을 조성한 후 접촉되어 지는 비용매 (수증기), 용매의 증발 시간 등의 조성을 바꾸어 가며 구조 변화를 살펴보았다. 또한 비대칭성의 조절을 위하여 용고조에서 탈리까지의 시간을 바꾸어가

며 단면 및 표면 구조 변화, 순수 투과 시 유량 변화 및 평균 pore size, pore size distribution 등의 변화를 비교하였다.



(a)



(b)

Fig. 1. Characterization of PES membranes; (a) Pore size distribution, (b) Air Permeability.

Fig. 1에 pore size 및 공기 투과량 분석 결과를 나타내었다. 물을 비용매계로 하는 PES membrane은 모두 스폰지 형태의 단면을 가지고 있었으며 동일한 knife gap 으로 캐스팅한 막이라 하더라도 캐스팅 후 체류 시간이 긴 멤브레인의 pore size

가 작고 조밀함을 볼 수 있었다. 특이한 점은 낮은 습도에서 긴 체류 시간은 내부 단면에서 macrovoid를 관찰 할 수 있었다. 동일한 조건 하에서 습도를 높이면 macrovoid가 사라짐을 볼 수 있었다. 하지만 이 경우는 평균 pore size보다 큰 pore가 발견되어 유량 향상 효과는 있으나 제거 효율면에서는 우수하다고 할 수 없는 멤브레인이다. 본문에는 나타나지 않았지만 SEM 사진에서는 높은 습도 하에서의 오랜 체류 시간은 내부의 DMF와 PES가 solution 상에서 disperse sol 상태로 안정화하는 시간이 필요하다는 결과를 확인할 수 있었다. 이를 해결하기 위하여 샘플 d, e와 같이 용고조 내에서의 필름 탈리 시간 간격을 줄여줌으로서 disperse sol 상태로 안정화되는 시간을 단축시켰다. 그 결과 d의 경우 pore size가 다양하게 형성되는 기공 분포와 낮은 투과 유량을 보이고 있으며 e의 경우는 아주 0.1 μm 부근의 작은 기공 형성이 일부 일어나지만 평균 기공 이상에서의 큰 pore size를 보이는 기공 개수는 현저히 줄어들었음을 볼 수 있었다. 이와 같은 현상은 멤브레인 형성 과정에서 내부의 disperse sol 상태의 안정화는 줄어들었지만 DMF와 표면을 통하여 침투한 물 간의 용매 치환이 덜 일어난 상태에서 탈리된 면으로 물이 직접 접촉함에 따라 탈리 시점에 PES-DMF-물 간의 삼상계 조성이 위치에 따라 일정하지 않아 발생한 것으로 보인다. 본 연구에서는 동일 조성의 고분자 용액으로 공정 인자의 제어를 통하여 다양한 구조 특성을 갖는 멤브레인 제조에 대한 가능성을 살펴볼 수 있었다. 특히 disperse sol 상태의 제어 인자를 파악하면 pore size distribution을 개선할 수 있다는 결과를 볼 수 있었다.

4. 참고문헌

- [1] C. Barth, M.C. Goncalves, A.T.N. Pires, J. Roeder and B.A. Wolf, *J. Membr. Sci.*, **169**, 287 - 299 (2002).
- [2] R.E. Kesting. *Synthetic Polymeric Membranes: A Structural Perspective*, Wiley, New York (1985).
- [3] B.G.. Park, S.-H. Kong and S.Y. Nam, *Membrane.J.*, **15**, 272-280 (2005).
- [4] N. Ali, A.R. Hassan, L.Y. Wong, *Desalination*, **206**, 474- 484 (2007).
- [5] M.-J. Han, *Desalination*, **121**, 31- 39 (1999).
- [6] I-F. Wang, R. A. Morris and R. F. Xepf, *US Patent*, 6,939,468 B2 (2005).