

후처리조건에 따른 한외여과용 폴리설폰중공사막의 투과특성에 관한 연구

박유인 · 김정훈 · 이규호

한국화학연구소 분리소재연구실

The Effect of After-treatment on the Permeability of Polysulfone Hollow Fiber Membranes

You-In Park, Jeong-Hoon Kim and Kew-Ho Lee

Membrane & Separation Lab., KRICT

P.O.BOX 9, Daedeog Danji, Taejeon, 305-606, Korea

요 약

건습식방법에 의해 제조된 중공사는 1차적으로는 방사원액 및 내외부응고제의 조성과 양 그리고 방사 높이 등의 방사조건에 의해 막의 전체적인 구조 및 투과성능이 영향을 받지만 제조된 중공사의 건조과정이나 용매처리, 열처리등에 의해서도 큰 영향을 받는다. 본실험실에서는 건습식방사법에 의해 한외여과용 폴리설폰중공사막을 제조하여 후처리조건을 변화시켜가면서 그 중공사막의 투과특성을 조사하였다. 그 결과 건습식방사법에 의해 제조된 폴리설폰중공사는 건조시간이나 건조온도가 증가하면 막의 수축이 크게 일어나서 투수성이 크게 감소하고 역으로 용질배제율은 높아지며 한번 감소된 막의 투수성은 회복이 불가능하다. 따라서 중공사의 투과성능을 보존하기 위해서는 100% 글리세린으로 처리하여 막의 건조를 피해야 한다는 사실과 20°C의 흐르는 water에서 수세하는 경우 단시간에 중공사의 잔여용매(NMP, DMAc)를 제거하기는 어려우며 이러한 잔여용매는 중공사막의 투과성능의 안정성 및 재연성을 크게 손상시키기때문에 열수처리를 해주어야 한다는 것을 알았다. 100°C 열수처리결과 단시간에 잔여용매의 제거가 가능하였으며 투과성능도 안정적으로 얻을수 있었다.

Abstract

The effects of after-treatment condition on the permeability of polysulfone hollow fiber membranes were investigated. It was well known that the permeability of and the rejection of hollow fiber membranes prepared by dry-wet spinning technique was highly affected by spinning conditions such as composition of spinning solution, inner and outer coagulant and spinning height. But these are also governed by after-treatment

condition such as drying, hot water treatment and glycerine treatment. Since it was difficult to remove DMAc and NMP in membranes by washing with in cold water and even traces of such solvent affected the reproducibility of the membrane characteristics, the hot water-treatment should be required.

1. 서 론

중공사는 1950년 중반에 Turner Alfrey에 의해 막분리분야에 처음 도입¹된 이래 급속도로 발전하여 역삼투막, 한외여과막의 실용화를 시발로 정수기, 신장투석기 및 수소, 헬륨, 질소, 산소등의 회수에 사용할 수 있는 중공사막이 속속 개발되었고 현재는 중공사모듈에 이온교환기의 도입이나 효소, 미생물의 배양기, 화학반응기등의 특수기능을 도입하는 연구가 진행되고 있다.

중공사의 제조방법은 크게 용융방사, 건식방사, 습식방사, 건습식방사방법등이 있는데 막재질의 특성이나 이용분야에 따라 적절히 선택된다. 한외여과용중공사는 비용매침지에 의한 상전이공정²⁻⁷에 의한 건습식방사법⁸⁻¹⁶의해 제조되는데 선택투과능을 가진 활성스킨층과 이를 지지하는 다공성하부구조가 결합된 비대칭구조를 가지고 있다. 이러한 상전이공정에 의해 제조된 비대칭구조의 막은 제막용액의 조성이나 응고액의 조성이나 온도등의 제막성분에 의해 그 투과특성이 좌우되나 수세나 건조과정 및 용매처리과정, 열처리조건등의 후처리과정에 의해서도 크게 달라진다. 또한 막의 투과특성을 안정화시키기 위해서는 이와 같은 후처리과정을 반드시 거쳐야 하며 중공사의 경우 평막과는 달리 투과성능을 측정하기 위해서는 모듈을 만들어야하는데 이 과정에서 어느정도의 건조를 피할 수 없으며 이를 방지하는 방법이 요구된다. 그러나 현재 상전이공정에 대한 메카니즘이나 소재의 개발쪽에 비중을 두고 연구를 수행하

고 있으며 이러한 과정에서 후처리과정을 소홀히 하여 막의 성능의 안정화가 되지 않은 상태로 투과실험을 진행하거나 보다 우수한 결과를 얻을수 있는데도 불구하고 이를 무시하는 경우가 많다.

일반적으로 후처리과정에 관한 문헌을 보면 많은 막상품에 있어서 소수성막이나 친수성막이나 막의 보존과정에서 거의 건조를 방지하기 위해 계면활성제나 글리세린등의 습윤제를 첨가하고 있으며 건조된 폴리설폰중공사를 저급지방족알콜이나 케톤증기로 막의 미세공내에 포화시키는 방법¹⁷, 이미 형성된 폴리설폰중공사막에 알콜류의 용액에 침지시켜 막의 공경을 확대하는 방법¹⁸, 습식막을 다가지방족알콜에 처리하여 막을 건조하는 방법¹⁹⁻²¹, 재습윤가능한 건조막의 제조법²²⁻²⁴, 열수나 글리세린처리에 의해 막의 투과성능을 향상시키거나 고정화시키는 방법²⁵⁻²⁸, freeze-drying에 의한 건조방법²⁹ 등이 많이 발표되어있다. 이러한 여러가지 자료를 종합하여 볼때 막성능의 안정화 및 투과성능을 향상시키기 위해서는 중공사의 후처리과정은 필수적이라고 볼수 있다.

따라서 본 연구에서는 일차적으로 내열성, 내화학성, 기계적 성질이 우수하여 막재료로 널리 사용되고 있는 폴리설폰 중공사를 가지고 건습식방법에 의해 한외여과용 중공사를 제조한 후 이러한 후처리 과정중의 처리조건을 통한 막의 투과특성을 조사하여 중공사막의 성능의 안정화 및 성능향상의 지표로 삼고자 실험을 수행하였다.

실 험

1. 시약

폴리설폰은 UCC의 Udel P-3500(분자량 35000)을 100°C oven에서 24hr동안 건조하여 수분을 완전히 제거한 후 사용하였다.

용매로는 Aldrich社의 특급시약으로 N,N-dimethylacetamide(이하 DMAc라고 약칭한다), N-methyl-2-pyrrolidone(이하 NMP로 약칭한다)를 직접 사용하였다.

한외여과막의 성능을 평가하기위해 사용하는 분리용시료로는 분자량 20000의 polyethyleneglycol(이하 PEG로 약칭한다)을 사용하였다.

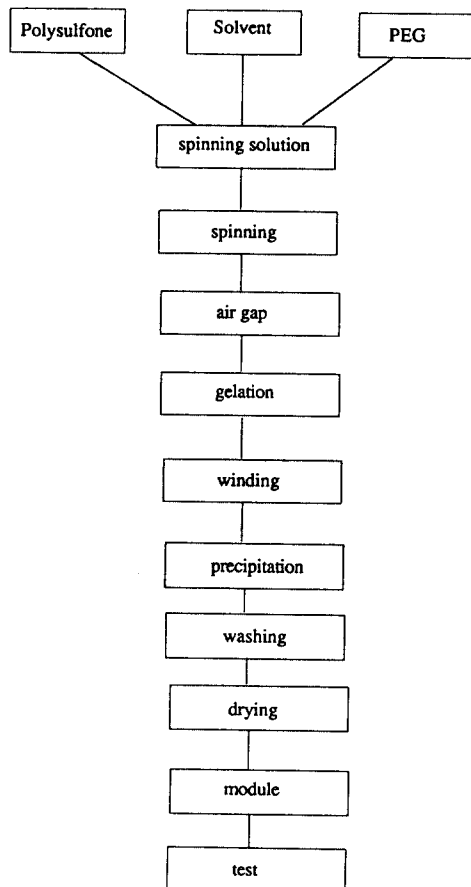


Fig. 1 Preparation process for polysulfone hollow fiber membranes

2. 중공사의 제조과정

중공사의 방사장치는 Fig. 1에 나타내었다. 방사원액및 내부용고제의 양을 일정하게 주입하기 위해서 Zenith社 및 Cole Parmer社의 metering gear pump를 사용하였다. 이때 사용한 노즐은 tube-in-orifice type의 형태로 노즐의 내경과 외경은 각각 0.4, 1.0 mm였다.

제조된 중공사의 구조는 내부에 치밀한 스킨층을 가지고 외부표면은 거대기공이 있는 지상구조의 중공사로 제조된 중공사의 단면 및 내·외부 표면사진을 Fig. 2에 나타냈다.

3. 후처리과정

제조된 중공사를 습윤상태와 iso-propylalcohol(이하 IPA로 약칭한다)로 치환된 상태로 건조시간, 건조온도에 따른 투과특성을 조사하였다. 또한 습윤상태의 중공사를 수세시간, 열수처리시간, 여러가지 농도의 글리세린수용액의 치환상태하의 열수처리시간등을 달리하여 투과 실험을 수행하였으며 각 sample당 3번의 실험결과를 가지고 그 평균값을 취하였다. 후처리를 하기전의 습윤상태의 중공사는 모두 20°C의 deionized water 20ℓ에 24 시간동안 보관한후 후처리실험을 하였다. 이때 건조된 막의 경우 ethylalcohol에 먼저 침지시킨후 막내의 공기를 제거하고 그후 100% 글리세린으로 처리한후 중공사 모듈을 만들었다. 그리고 열수처리시에는 100°C의 증류수 1ℓ에 1m의 중공사를 넣고 계속 열을 가하면서 3 시간마다 열수를 교체해주었다. 그이외의 중공사는 후처리한 중공사를 100%글리세린으로 치환후 모듈을 제조하였으며 투과실험을 하기전에 deionized water에 침지후 투과실험을 수행하였다.

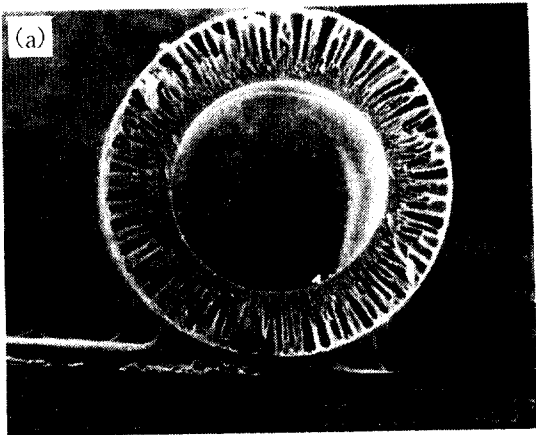
4. 성능평가

제조된 중공사를 이용한 투과실험용 모듈제작은 중공사의 양끝을 실리콘과 에폭시접착제를 이

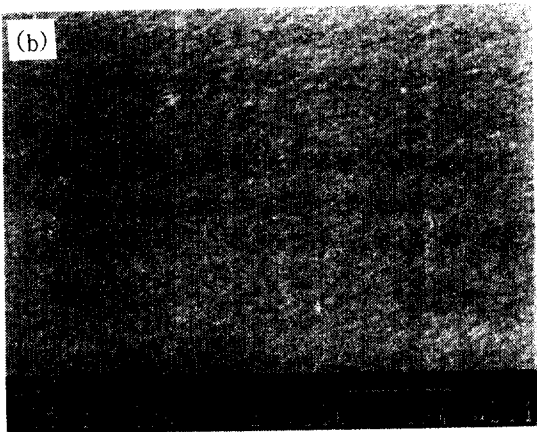
용하여 Swagelok reducing union에 고정하여 제작하였다. 이때 한개의 모듈당 중공사의 가닥수는 6개이며 유효길이는 30cm로 하였다. 모듈의 막면적인 본실험실에서 제조된 중공사의 단면구조가 내부에 치밀한 스킨층이 존재하기때문에 중공사의 내경을 가지고 계산하였다.

투과액의 농도측정은 Waters社의 R401을 사용하였으며 투과압력은 upstream은 1.2 atm, downstream은 0.8 atm으로 조정후 평균값인 1 atm으로 사용하였다.

NMP의 농도분석은 UV-visible Recording Spectrophotometer(Shimadzu社 UV-240)를 사용하였다. 또한 중공사의 기계적인 성질은 인장강도측정기(Instron社 Model 4201)로 측정하였다.



(a) cross-section (magnification : $\times 80$)



(b) outer surface (magnification : $\times 1000$)



(c) inner surface (magnification : $\times 20000$)

Fig.2 SEM photograph of polysulfone hollow fiber membranes

결과 및 고찰

1. 습윤상태의 중공사의 건조조건에 따른 투수성의 변화

습윤상태의 중공사의 건조조건에 따른 투과성의 특성을 알아보기위해 제조된 중공사를 그대로 또는 IPA치환상태에서 건조시간, 건조온도를 달리 하면서 투과실험을 수행하여 그 결과를 Table 1에 정리하였다.

실험결과 25°C에서 건조시간이 증가함에 따라 막내부의 수분도는 IPA가 증발하면서 투수성이 줄어들었으며 이를 ethylalcohol로 재 침지 시켜도 원래의 투수성이 전혀 회복되지 않았으며 습윤상태의 중공사와 이의 건조시간에 따른 인장강도의 실험결과 건조가 많이 될수록 인장강도가 증가한 것으로 보아 건조상태에 따른 막의 수축은 비가역적이며 이러한 원인은 건조과정중에 소수성인 폴리설폰막의 단위분자쇄나 미세응집구조속의 수분 혹은 IPA가 빠져나가면서 수축되었기때문이라고 생각된다. 이러한 이유로 기존상업용막이 전부 습윤처리한 후 보관한다는 이유를 재확인할 수 있었다.

Table 1. Effect of drying condition on water flux

Drying Condition		Flux(g/min · cm ² · atm) × 10 ³		Tensile Strength (g/denier) water-wet
Temp.(°C)	Time.(day)	water-wet	IPA-wet	
25	0	1488	1488	0.218
25	1	205	192	0.224
25	4	99	143	0.225
25	10	50	43	0.231
100	0.5	25	25	0.234
100	1	25	25	0.238

* spinning solution : PS/DMAc=20/80

Table 2. Effect of glycerine/water treatment on water flux

Composition of spinning solution	Treatment condition	Flux (g/min · cm ² · atm) × 10 ³	Tensile strength (g/denier)
PS/DMAc=20/80	no drying	1450	0.218
	100% glycerine	1468	0.201
PS/NMP=20/80	no drying	2970	0.212
	100% glycerine	3058	0.196
	50/50 glycerine/water	1381	0.223
	30/70 glycerine/water	708	0.230
	10/90 glycerine/water	179	0.239

Table 3. Effect of water-washing time on water flux

water-washing time	1 day	4day	15 day	40 day
flux(g/min.cm ² .atm) × 10 ³	1723	1483	1170	1028

preparation condition : PS/DMAc=20/80

2. 습윤상태의 증공사의 글리세린처리조건에 따른 투수성의 변화

앞에서 살펴본 바와 같이 제조된 증공사는 공

기중에 방치하는 경우 막의 수축이 일어나 투수성의 감소가 발생하기때문에 증류수속에 증공사를 보관해야한다. 또한 증공사의 경우 평막과는 달리 막의 투수성을 측정하기 위해서는 모듈을 만

들어야하나 이 과정에서 막의 건조가 어느정도 일어난다. 따라서 습윤상태의 중공사를 가지고 물속에서 제작된 모듈과 습윤상태의 중공사를 여러 가지농도의 글리세린 수용액으로 처리한후 모듈을 만들어 투과실험을 한 결과를 Table 2에 나타냈다.

Table 2를 보면 100%글리세린으로 처리한후 모듈을 만든 경우가 물속에서 만든 경우보다 투수성이 약간 높게 나타났으나 이것은 투수성의 측정오차의 범위에 있다고보면 100%글리세린으로 처리했을때 막성능을 거의 보존할 수 있다고 본다. 또한 글리세린/water의 비율이 100/0에서 10/90으로 갈수록 모듈제작과정과 보관과정에서 건조가 일어나기 때문에 막의 인장강도가 증가하고 또한 투수성이 저하된다는 사실을 알 수 있었다.

3. 습윤상태의 중공사의 수세시간의 영향

Table 3은 제조된 습윤상태의 중공사를 실온의 흐르는 물에 40일동안 보관하면서 일정시간별로 중공사의 sample을 채취하여 투과실험을 한 결과이다. 수세시간이 길어질수록 투수성이 줄어들고 있는데 이것은 상분리 과정에서 중공사의 내부에 남아있는 DMAc가 천천히 빠져나가기때문이라고 보여지며 이러한 잔여용매가 남아있는 상태는 막이 팽윤상태에 있다는 것을 말해준다. 이러한 사실로 미루어보아 상전이공정으로 제조된 막의 경우 보다 정확한 투과성능을 얻기위해서는 막의 수세과정이 매우 중요하다는 사실을 알 수 있다. 단시간내에 중공사속의 잔여용매를 제거하기 위해서는 열수처리와 같은 강제적인 방법이 필요하다.

4. 습윤상태의 중공사의 수세시간의 영향

Fig. 3은 제조된 습윤상태의 중공사를 100°C 열수에서 일정시간 처리한 후 100%글리세린으로 처리한후 모듈을 만들어 그 결과를 나타낸 것이다. 또한 Fig. 4에 이때의 열수처리과정에서 제거

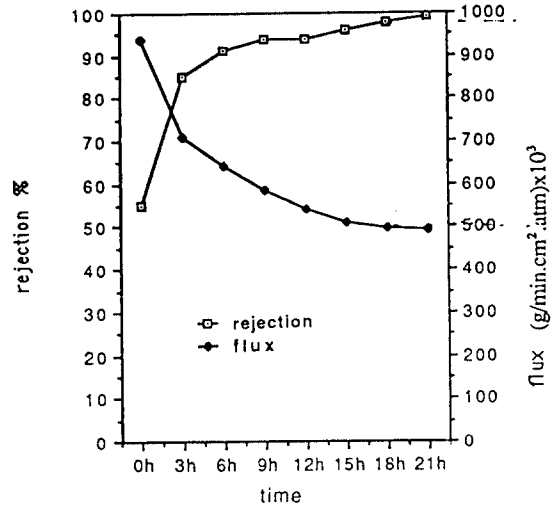


Fig.3 Effect of hot water treatment on solute rejection and water flux

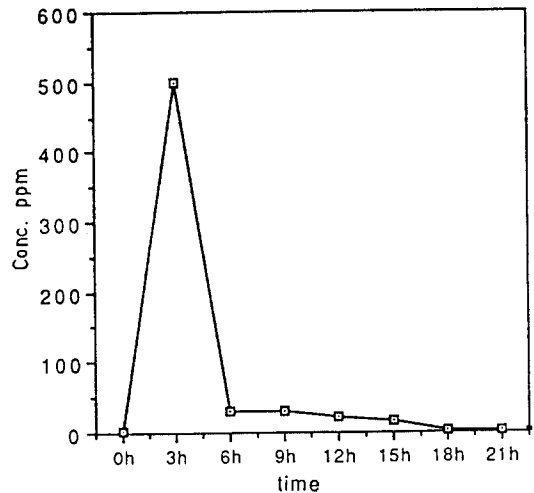


Fig.4 Effect of hot water treatment on NMP removal in hollow fiber

된 잔여 용매의 양을 UV 분광계를 가지고 측정 한 결과를 나타냈다. 보는바와 같이 열수 처리시간 및 열수 교체회수가 많아질수록 투수성이 감소하였으며 용질배제율은 역으로 증가하였다. 이것을 20°C의 증류수에서의 수세과정과 비교하면 빠른 시간내에 막의 투과특성을 안정화시킬 수 있으며 또한 중공사내부의 잔여 용매가 제거된다는 사실

을 알 수 있었다. 이때 폴리설폰 중공사의 경우 100°C 열수처리과정에서 수축가능성도 고려 할 수 있으나 18 시간이후엔 거의 NMP가 거의 검출되지 않았고 또한 이때의 용질배제율과 투수성이 거의 변화가 없었던 점과 폴리설폰의 Tg가 183°C 인 것으로 보아 수축은 없는 것으로 생각된다. 또한 열수의 교체시간을 줄이거나 단위 중공사막의 열수의 양을 증가시키면 더 짧은 시간내에 막성능을 안정화시킬 수 있으리라 본다.

결 론

폴리설폰중공사의 후처리 조건에 따른 투과실험에서 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 상전이공정에 의해 제조된 폴리설폰중공사는 건조시간이나 건조온도가 증가하면 막의 수축이 크게 일어나서 투수성이 크게 감소하고 역으로 용질배제율은 높아지며 한번 감소된 막의 투수성은 회복이 불가능하다.
2. 100% 글리세린으로 처리하여 습윤상태의 막의 건조를 피하여 원래 중공사의 투과성능을 보존할 수 있었다.
3. 상전이공정에 의해 제조된 폴리설폰중공사의 경우 실온의 흐르는 증류수에서 수세하는 경우 투과성능의 안정성 및 재연성에 크게 영향을 미치는 중공사의 잔여용매(NMP, DMAc)를 단시간에 제거하기는 어려웠다.
4. 100°C 열수처리결과 단시간에 잔여용매의 제거가 가능하였으며 투과성능도 안정적으로 얻을 수 있었다.

참 고 문 헌

1. T.E.Davis, J.Appl.Polym.Sci., Polym, Symp. Vol. 72, 131-139(1985)
2. P.M.Bungy, H.K.Lonsdale and M.N.de Pinho,

- "Synthetic Membrane Science, Engineering and Applications", 1-56 NATO ASI Series,(1980)
3. A.R. Cooper, "Ultrafiltration Membranes and Applications", 57-56, 161-171, Plenum Press, New York(1980)
 4. H.Strathmann, Desalination, 16, 179,(1975)
 5. C.A.Smoders, J.Polym.Sci., Polym.Phys., ED, 22, 519,(1984)
 6. C.A.Smoders, J.Appl.Polym.Sci., 30, 2805,(1988)
 7. R.E.Kesting, "Synthetic Polymeric Membranes" 2nd ED., Chap.7 John Wiley and Sons. Inc.(1985)
 8. I. Cabasso, J.Appl.Polym.Sci., 20, 2377(1976)
 9. I. Cabasso, J.Appl.Polym.Sci., 21, 165(1977)
 10. H. Ujigawa, Kenkyu Hokoku-Sen'i Kobunshi Zairo Kenkyusho, 132, 29-47(1982)
 11. S.Yamanoto, Kenkyu Hokoku-Sen'i Kobunshi Zairo Kenkyusho, 135, 47-56(1983)
 12. USP 3,615, 025
 13. JPK 54-143777
 14. JPK 59-228016
 15. JPK 57-35906
 16. JPK 61-200806
 17. USP 3,632,404
 18. JPK 55-147108
 19. JPK 61-61604
 20. JPK 61-00409
 21. JPK 58-156307
 22. JPK 75-35033
 23. U.S.Office Saline Water Res.Dev.Pro.Rep., NO. 348,(1967)
 24. Ge Offen 2, 361, 636
 26. JPK 75-141585
 27. Ge Offen 2, 361, 369
 28. Khim Volokna Vol 1, 22(1981)
 29. Bull Int Froid Amnexe, No 9, 183(1969)