

## 역삼투 복합막 제조(II) 폴리에테르설폰막의 제조와 복합막 제조에 관한 연구

이 동 진 · 민 병 렬 · 이 병 철\* · 송 회 열\*\*

연세대학교 공과대학 화학공학과

\*홍익대학교 공과대학 화학공학과

\*\*건국대학교 공과대학 화학공학과

(1993년 7월 13일 접수, 1993년 11월 18일 채택)

### A Study on the Preparation of Thin-Film Composite Membrane with Polyethersulfone Supporting Membrane

Dong-Jin Lee, Byung-Ryul Min, Byung-Chul Lee\*, and Hee-Yul Song\*\*

Department of Chemical Engineering, Yonsei University, Seoul 120-747, Korea

\*Department of Chemical Engineering, Hongik University, Seoul 121-791, Korea

\*\*Department of Chemical Engineering, Kunkuk University, Seoul 133-701, Korea

(Received July 13, 1993, Accepted November 18, 1993)

**요 약 :** 새로운 복합막의 제조를 위하여 기존의 복합막에서 지지막으로 주로 사용되던 Polysulfone을 이보다 친수성이 뛰어난 Polyethersulfone막으로 대체하여 지지막을 직접 제조하고 이에 따른 복합막의 성능을 살펴 보았으며 이때 각 단계별로 제조막의 성능을 평가하여 각 단계별 최적 조건을 찾고자 하였다. 지지막은 Polyethersulfone과 Polyvinylpyrrolidone의 조성에 따라 각각 실험하였으며, 활성층은 계면중합법에 의하여 m-Phenylene diamine과 Trimesoyl chloride를 반응시켜 제조하였다.

**Abstract:** The performance of prepared Thin-Film Composite membrane depends on supporting membrane, concentration of monomers, dipping time of supporting membrane into monomer solution, reaction time between monomers, curing temperature and time and posttreatment. This study was conducted for searching the optimal condition for making the composite membrane. For this purpose, supporting membrane and composite membrane was made under various condition and at each step were tested.

#### 1. 서 론

역삼투는 삼투압 이상의 압력을 가하여 용질을 분리 및 농축시키는 공정으로서, 기존의 종류를 포함한 에너지를 많이 소모하는 조작을 대체할 수 있는 분야

이다[1, 4, 5, 8]. 이러한 역삼투 공정의 응용은 적절한 역삼투용 막의 개발이 필요하다. 역삼투용 막의 일종인 복합막은 얇고 조밀한 박막을 인위적으로 조 절함으로써 높은 선택도와 투과유량을 갖고 있다. 복합막은 물리적, 화학적으로 견고한 지지막을 사용함

Table 1. Comparison of Properties of PSf and PES [8, 9]

	Properties	PSf	PES
Thermal properties	Tg(°C)	182	220
	Tm(°C)	200	230
	HDT(°C)	174	205
	Thermal stability	190 <sup>(1)</sup> 175 <sup>(2)</sup>	225 <sup>(1)</sup> 225 <sup>(2)</sup>
	Coefficient linear thermal expansion	52-56	55
	Thermal conductivity (W/mK)	0.12	0.14~0.19
Mechanical properties	E(GPa)	2.6	2.6
	$\sigma$ (GPa)	70	84
	$\epsilon$ (%)	50	40
	Izod impact(J/m)	69	90
Optical properties	Dielectric strength (kV/mm)	17	17
	Refractive index	1.63	1.65
Chemical properties	Water absorption(%)	0.23	0.43
	Solubility parameter	21.8	22.9

Table 2. Stress Crack Resistance in Chemical Environments for Polysulfones<sup>(a)</sup> [8, 9]

	PSf $\delta=21.8$ (J/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>	PES $\delta=22.9$ (J/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>
Aromatic hydrocarbons	10	8
Aromatic-aliphatic hydrocarbons	7	5
Alcohols	4	3
Esters and ketones	10	9
Chlorinated hydrocarbons	10	7
Aliphatic hydrocarbons	4	1

(a) Rating scale: 1-excellent; 5-good; 10-very poor.

으로써 가혹한 조건에서의 조작성 가능하게 한다. 이러한 복합막은 대체적으로 Polysulfone을 지지막으로 하여 그 위에 Polyamide 등의 박막을 형성함으로써 얻어진다[2, 10]. 그러나 지지막으로 쓰이는 Polysulfone이 물리·화학적 견고성은 뛰어나지만 친수성이 낮아서 높은 투과유량을 얻는 데는 한계가 있다[6].

본 연구에서는 막재료로 사용될 수 있는 고분자 가운데, 역삼투용 복합막의 지지막으로서 요구되는 기계적 강도, 중온에서의 사용 가능성, pH 범위, 내화학적 등을 고려하여 이러한 특성이 기존의 복합막

에서 지지막으로 사용되는 Polysulfone보다 뛰어나면서도 높은 투과유량을 얻을 수 있는 Polyethersulfone(Table 1, Table 2 참조, [3, 9, 10, 14, 15, 16, 28])을 선택하여 지지막을 제조하고 그 위에 계면중합을 통해 Polyamide박막을 형성하여 각 단계별로 제조된 막의 성능을 측정함으로써 복합막 제조에 있어서의 최적 조건을 찾고자 하였다.

## 2. 이 론

### 2.1. 비대칭 습식막의 형성 Mechanism

비대칭 막의 형성과정에 대해서는 많은 제안이 있으나 그 가운데 Frommer, Strathmann, Koenhen 등의 제안이 설득력 있게 받아들여지고 있다[1, 8, 11]. 그들은 막의 비대칭성이 응집과정(coagulation process)에서 이루어진다고 제안하였다. 즉, 막의 표면은 겔화과정을 통해 얻어지며 하부의 다공성 구조는 핵생성과 성장에 따른 액-액 상분리의 결과로 얻어진다. 상전이는 고분자 용액이 팽윤된 삼차원적인 거대분자들의 network 구조나 혹은 gel상태로 변화되는 과정을 말한다. 고분자용액이 겔화제 내로 들어가면 상부에서 용매는 겔화제로 추출된다. 이때 막 용액의 최상부에서 고분자 농도는 증가한다. 고분자 용액은 겔화과정에서 비용매의 확산에 의한 용액 내로의 침투로 인해 부분 조성이 변화가 일어나면서 안정성을 잃는다. 이 과정에서 casting된 막의 최상부와 그 아랫부분에서는 용매와 비용매의 물질전달이 일어난다. Casting된 막이 겔화제로 들어가면 비용매의 침투보다 용매의 비용매로의 확산이 빠르기 때문에 이때 막과 겔화제의 계면에 위치한 부분의 고분자의 농도는 증가하게 되며 이는 삼각도표에서의 액-액 상분리 경계를 넘어서게 된다. 생성된 막 표면은 용매와 비용매의 상호 확산을 가로막는 장벽으로 작용하며 표면 밑에서는 낮은 고분자 농도와 같은 비용매 농도로 인해 분리(demixing)가 일어난다[1, 10, 12, 13, 17, 19].

### 2.2. 고분자간의 접촉

서로 다른 두 고분자가 접촉하여 접촉할 수 있기 위해서는 두 고분자의 친화성, 표면특성, 구조, 물리화학적 물성 등의 요건을 만족해야 한다. 본 실험에서 응용된 계면중합법에 의해 서로 다른 고분자가 접촉할 때는 두 고분자 표면간의 특성이 중요한 인자가 된다. 즉 표면의 매끄러움이나 표면전하, Void의 존

재 여부 등의 중요한 역할을 한다[18]. 이 가운데 화학적인 요인을 Craig R. Bartels는 복합막 제조를 통한 실험으로 고찰하였다[27]. Bartels는 박막과 지지막의 접착 이유와 반응으로 인한 변화에 대한 고찰을 위해 계면중합법으로 다공성 PS막 위에 수용상으로 1wt%인 PEI(Polyethyleneimine)와 hexane에 1wt%의 TDI(2, 4-toluene di-isocyanate)를 녹인 유기상을 반응시켜 복합막을 제조하고 이를 XPS(X-ray Photo Spectroscopy), ATR-IR, RBS(Rutherford Backscattering Spectroscopy) 등의 여러 분석장치를 사용하여 분석하였다. 이 실험을 통해 Bartels가 얻은 결론은 다음과 같다.

1) 박막에서 일정한 산소 함량을 얻었고 산소의 함량이 일정한 구역을 박막의 두께로 간주할 수 있다. 이는 전 박막두께에서 균일한 반응이 일어났음을 의미한다.

2) 복합막의 깊이에 따른 원소분석 결과 지지막과 박막간의 원자 조성의 현격한 차이가 있음을 발견하였으며 관능기 peak를 통해서 볼 때 지지막과 박막간의 화학적인 결합은 일어나지 않았음을 발견하였다.

3) 지지막과 박막간의 결합에 있어서 화학적인 반응기가 나타나지 않음으로써 두 막의 결합은 화학적인 요인에 의한 것이 아님을 발견하였다.

위의 Bartels의 실험을 통해 두 박막간의 접합은 화학적인 요인이 아닌 물리적인 것으로 설명할 수 있다.

## 2. 3. 역삼투막의 투과해석

역삼투막을 통한 용질의 분리에 대하여 제기된 모델은 크게 현상학적인 모델과 막과 용질의 관계에 의한 물리화학적 모델, 그리고 막의 구조적 특징을 고려한 모델로 나눌 수 있다. 현상학적인 모델에는 비가역 열역학을 통한 고려를 예로 들 수 있는데, 이는 막을 일종의 black-box로 가정하고 막 양단간의 물질흐름을 구동력과 저항 이를 잇는 계수의 관계로 표현하였다. 막의 물리화학적 특성이나 막의 구조를 고려한 모델은 물질의 흐름거동에 중점을 둔 것으로 용액-확산모델(solution-diffusion model, Lonsdale, 1965), 불완전용액확산모델(solution-diffusion imperfection model, Sherwood, 1967), 선택흡착모세관 유동모델(preferential sorption-capillary model, Sourira-jan, 1963) 등이 있다. 이러한 여러 모델 가운데 현재는 물질의 이동기구에 기초한 용액확산모델이 주로 막을 통한 물질의 이동을 해석하는데 적용되

어지고 있다[21, 22, 23, 24]

한편 Pusch는[25, 26] 막의 성질이나 구조와는 상관없이 제조된 여러 막의 실험값들을 정리하여 막의 특징지을 수 있는 관계식을 제안하였다. 그는 용질배제도의 역수(1/R)와 총부피 투과량의 역수(1/Jv) 사이의 선형관계를 다음과 같이 유도하였다.

$$\begin{aligned} 1/R &= A + B(1/Jv) \\ R &= 1 - (Cp/Cw) \end{aligned} \quad (1)$$

여기서, Cp=투과액의 농도, Cw=막표면의 농도 식 (1)에서의 상수 A, B를 Kedem-Katchalsky 모델로부터 구하면,

$$\begin{aligned} A &= 1/R^\infty = 1/\sigma \\ B &= 1/R^\infty (L\pi/Lp - R^{\infty 2})Lp\pi_r \end{aligned}$$

여기서,  $\sigma$  = 용질 반사계수

$R^\infty$  = 무한 부피 투과속도에서의 용질 배제도

$L\pi$  = 막의 삼투도

$\pi_r$  = 공급액의 삼투압

식 (1)에서의 상수 A, B를 Solution diffusion 모델에 적용하며,

$$\begin{aligned} A &= 1 \\ B &= DsKs/\Delta x \end{aligned}$$

여기서, Ks = 막에 대한 용질의 용해도

Ds = 막 내에서의 용질의 확산계수

$\Delta x$  = 막의 두께

## 3. 실험방법 및 장치

### 3. 1. 실험물질

본 실험에 사용된 물질은 지지막을 제조하는데 필요한 물질과 박막을 제조하기 위한 화합물들로 각각 구성된다. 본 연구에서는 지지막의 제조에 PES(polyethersulfone, MW=100,000, BASF CO.), NMP(n-methyl-2-pyrrolidone, BASF CO.), DCM(dichlorometane, BASF CO.), PVP(polyvinylpyrrolidone, MW=10,000, Sigma Chem. CO.) 등이며, 계면중합에 필요한 화합물은 MPD(m-phenylene-diamine, Aldrich CO.), TMC(trimesoylchloride, Aldrich), Hexane(Waco Chem. CO.), NaOH(Sigma Chem. CO.) 등을 사용하였다.

지지막은 PES와 용제인 NMP, DCM 그리고 기공형성제인 PVP를 혼합하여 제작하였다. 일반적으로

doping solution을 만들기 위해서는 고분자와 용제, 그리고 적절한 첨가제가 필요하다. 용제는 주로 증발이 잘 안되는 비중이 높은 것을 선택하여 왔다. 이러한 용제는 gelation전에 용매의 극히 일부만이 방출됨으로써 제조된 막의 상층부가 두꺼워지며 조밀한 정도가 떨어진다. 따라서 이를 개선하기 위해 장시간의 evaporation을 거쳐야 한다. 이러한 공정상의 문제나 막의 구조적인 특성, 그리고 휘발성, 비중, 고분자에 대한 용해도 등을 고려해 DCM을 선택하여 첨가하였다[1, 29].

본 실험을 통해 제조된 복합막은 Fig. 1과 같이 표현하고자 한다.

CM(PES)-1.0/10-1.0/10-113/10-1-(0.113)

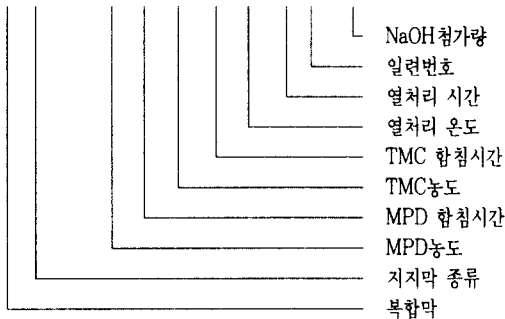


Fig. 1. The nomenclature of manufactured composite membrane.

3. 2. 지지막의 제조

1) 고분자 조성의 변화

PES는 NMP, DCM과의 혼합용액 중의 질량비율 20, 21, 22, 23, 24wt%로 변화시키면서 실험하였다.

2) 기공형성제의 조성 변화

기공형성제인 PVP는 PES의 질량에 대한 비율로 첨가하였으며 20, 40, 60, 80, 100%의 비율로 변화시키면서 실험하였다.

3) 제막조건

① Casting시의 조건

두께 0.30mm(지지천 포함)

② Evaporation시의 조건

상온, 상대습도 50±5%에서 1분간으로 실험하였다.

③ Gelation시의 조건

Gelation bath의 온도는 0에서 4℃로 하였으며 2시간 동안 겔화시켰다.

3. 3. 계면중합

1) MPD의 농도 및 함침시간

0.1, 0.3, 0.5, 1, 2, 3wt%(0.016, 0.043, 0.08, 0.16, 0.32, 0.43 ml%)까지 변화시켰으며 각 농도에 대하여 10, 30, 50, 70분간으로 함침시간을 변화시키며 실험하였다.

2) TMC의 농도 및 함침시간

0.1, 0.5, 1wt%(0.0429, 0.215, 0.429mol%)의 범위에서 0.5, 3분간으로 함침시간을 변화시키며 실험하였다.

3) 열처리온도 및 시간

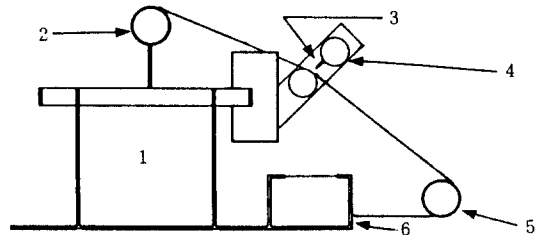
113℃에서 15분간으로 실험하였다.

4) 후처리 여부 및 시간

Ethanol에 1시간 보관하는 과정으로 실험하였다.

3. 4. 지지막 및 복합막의 성능 실험

지지막은 한외여과 실험장치에서 복합막은 역삼투막 실험장치에서 실시하였으며 지지막 제조장치와 제조막 성능 실험장치는 각각 Fig. 2와 Fig. 3과 같다.



1. Supporting table 2. Supporting fabric 3. Casting knife 4. Casting roller 5. Tension roller 6. Motor

Fig. 2. Schematic diagram of membrane casting apparatus.

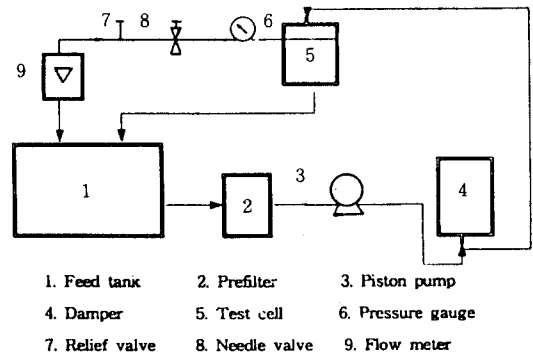


Fig. 3. Schematic diagram of UF and RO experimental apparatus.

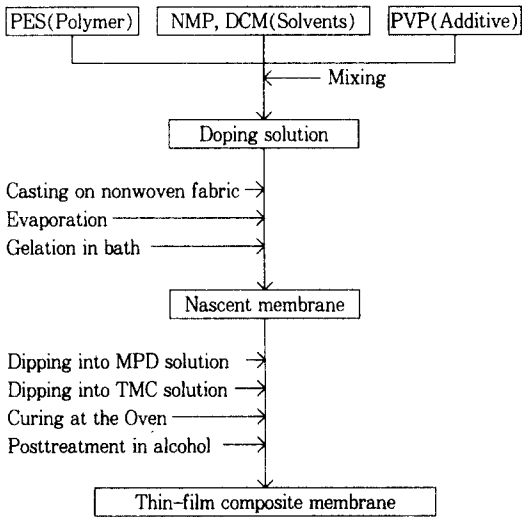


Fig. 4. Schematic flow chart of manufacturing the RO composite membrane.

제조막의 성능 실험과정은 아래와 같으며 이를 Fig. 4에 보였다.

1) 지지막 실험

① 투과용질

Polyethylene glycole을 사용하였으며, 이때 분자량을 400, 1000, 4000, 6000, 10000, 20000범위로 변화시키며 1wt%의 농도로 실험하였다.

② 적용압력

0.5, 1, 2, 3, 4Kg/cm<sup>2</sup>의 적용압력하에서 실험하였다.

③ 투과유량 및 배제율의 측정

투과유량은 직시천칭을 사용하였으며, 원액, 배제액, 투과액의 농도는 T. O. C.로 측정하였다.

2) 복합막 실험

① 투과용질

순수 및 NaCl을 사용하였고, 염수의 농도는 5000ppm이었다.

② 적용압력

10, 20, 30, 40kg/cm<sup>2</sup>로 실험하였다.

③ 투과유량 및 배제율 측정

투과유량은 직시천칭을 사용하였으며, 원액, 배제액, 투과액의 농도는 Conductivity cell로 측정하였다.

4. 실험결과 및 고찰

4. 1. 고분자 농도에 따른 변화

다음의 Fig. 5와 Fig. 6을 통해서 PES함량 변화에 따른 막 성능 변화를 살펴 볼 수 있다. PES의 농도가 커질수록 막은 밀도가 높아지며 상대적으로 치밀한 구조를 갖게 된다. 이러한 PES농도에 의한 구조의 변화로 인해 농도가 높을수록 막의 기공이 작아지며 따라서 배제율은 증가하나 투과유량은 낮아진다. PES의 농도를 변화시킴으로써 지지막의 투과유량 및 MWCO를 측정하였으며 이를 상용막 UOP사, PS한

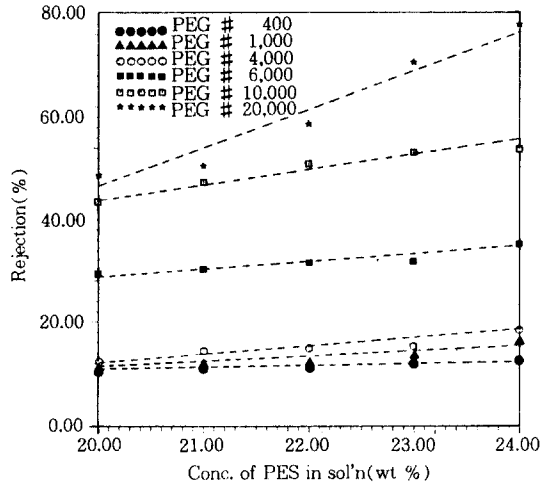


Fig. 5. The change of rejection according to variance of PES concentration in doping solution. (at 1Kg/cm<sup>2</sup>, 1wt% of PEG)

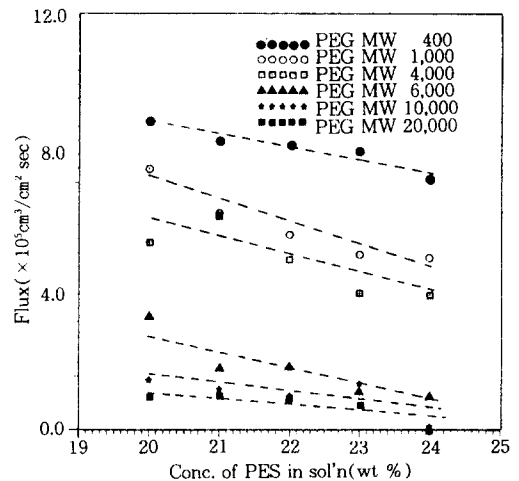


Fig. 6. The change of permeate flux according to variance of PES concentration in doping solution. (at 1 Kg/cm<sup>2</sup>, 1 wt% of PEG)

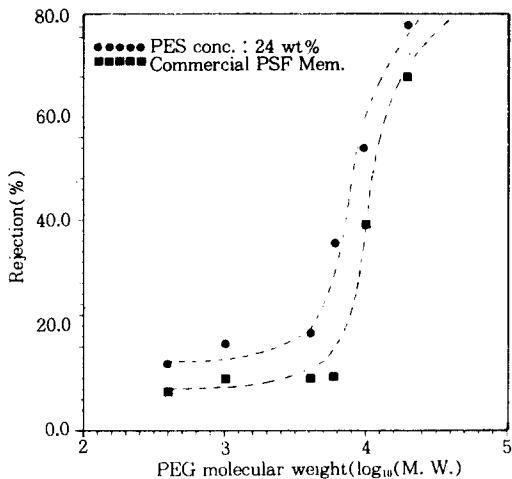


Fig. 7. The molecular weight cut-off characteristics of PES and PS membrane. (at 1 Kg<sub>f</sub>/cm<sup>2</sup>, 1 wt % of PEG)

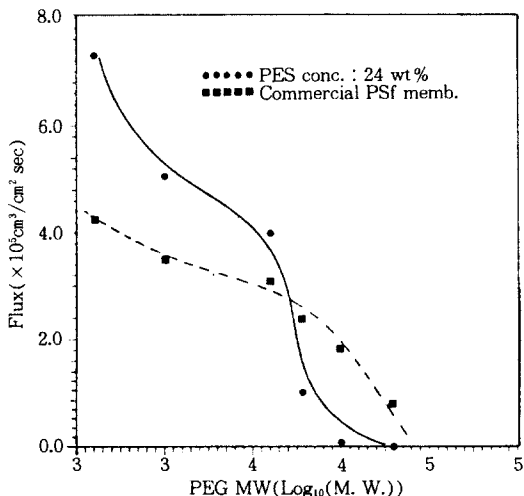


Fig. 8. Comparison of permeate flux of prepared PES membrane and PS commercial membrane for various molecular weight of PEG.

외여과막)과 비교하였다. 이의 결과가 Fig. 7에 나와 있다. Fig. 7에서 보듯이 상용막은 PES 제조막보다 2,000에서 4,000 정도 높은 MWCO를 보인다. 이는 PS 상용막이 PES막보다 큰 기공을 갖고 있기 때문인 것으로 보인다. 그런데 Fig. 8에서 보면 PEG의 분자량이 4,000과 6,000 사이를 기점으로 이보다 낮

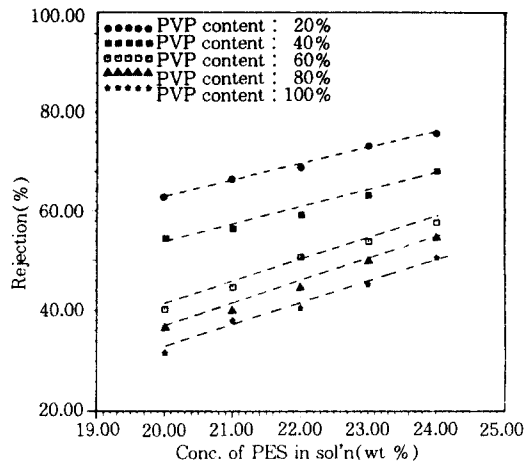


Fig. 9. The influence of PVP content on the rejection of PES membrane. (at 1 Kg<sub>f</sub>/cm<sup>2</sup>, 1wt % of PEG)

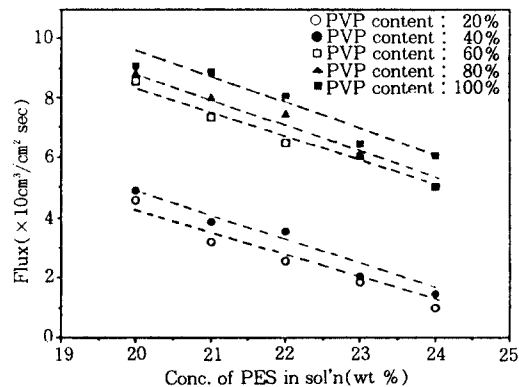


Fig. 10. The influence of PVP content on the permeate flux of PES membrane. (at 1Kg<sub>f</sub>/cm<sup>2</sup>, 1wt% of PEG #10,000)

은 분자량에서는 제조막이 상용막보다 더 높은 투과유량을 보였지만 높은 분자량에서는 상용막보다 낮은 투과유량을 보였다. 이러한 이유는 PS에 비해서 PES의 함수율이 높은 점도 있으며 상용막에 비해 제조막의 기공의 분포가 고르지 않기 때문으로 사료된다. 즉, 제조막의 경우 기공 분포가 고르지 않음으로써 PEG의 분자량 변화에 따라 급격한 투과유량의 변화를 보이지만 상용막의 경우 기공이 고르기 때문에 PEG 분자량의 변화에도 불구하고 투과유량의 변화는 상대적으로 급격한 변화를 보이지 않았다. 상용막과의 비교에 의해 계면중합시 MPD의 함침조건을



Fig. 11. The SEM photographs of PES manufactured membrane(above) and PS commercial membrane (below).

고려할 수 있다. 즉, 기공이 상용막보다 작은 제조막의 함침에 있어서 고농도 및 장시간의 함침을 필요로 한다.

#### 4. 2. 기공 형성제의 함유량에 따른 변화

본 실험에서는 지지막의 기공을 형성하기 위해 PVP를 첨가하였는데, PVP는 gelation과정에서 물에 완전히 치환되어 PVP가 차지하고 있던 자리가 기공이 된다. PVP양을 변화시킴으로써 얻은 PES막의 배제물 및 투과유량을 Fig. 9와 Fig. 10에 나타내었다. 그림을 통해 볼 때 PVP의 양이 많아질수록 기공의 크기가 증가함을 알 수 있다. 즉, PVP의 양이 많을수록 물과 치환되어 나오는 양이 많아져서, 고유량, 저배제물의 조성을 선택할 경우 상용막에 근접할 뿐만 아니라 계면중합시의 조건을 고려할 때 저농도의 단량체 농도에서 단시간의 함침으로도 성능의 향상을 꾀할 수 있을 것으로 사료된다.

#### 4. 3. 구조적 측면에서의 고려

Fig. 11의 SEM사진에서 제조된 PES막과 PS 상용막을 비교할 수 있다. SEM사진을 통해 제조막은 전형적인 finger 구조를 가지고 있는데 반해 PS막은 sponge구조를 취하고 있음을 알 수 있다. 일반적으로 막의 구조는 고분자의 농도, 겔화시간, 겔화제와 고분자간의 친화성 정도에 의해 결정된다[1, 10, 19]. 고분자의 농도가 높아질수록 막의 구조는 finger구조에서 sponge구조로 바뀌는데, 본 실험에서는 PES의 농도가 높아질수록 doping solution의 점도가 높아지므로 casting에 문제가 생긴다. 겔화시간에 대한 영향으로는 겔화시간이 짧을수록 finger구조를 취하며 겔화시간이 늘어날수록 sponge구조로 바뀐다. 그러므로 겔화제와 PES간의 친화력으로 구조를 조절할 수 있는데, 친화력이 떨어질수록 구조는 finger구조로 변한다[1, 10, 19]. 원래 PES는 수지의 가수분해를 막고자 물에 대단한 저항을 갖도록 합성된 수지이므로 물에 대한 친화도가 떨어진다. 그러므로 본 실험에서 겔화제로 사용된 물에서는 finger구조를 취할 수밖에 없다. 그런데 finger구조는 sponge구조에 비해 porosity가 떨어지며 막 전체의 기공의 균일도가 떨어진다. 또한 같은 기계적 압력에 대하여 finger구조는 sponge구조보다 약하며, 계면중합시에 함침정도가 균일하지 않을 수 있다. 따라서 구조적으로 sponge구조를 취하는 것이 복합막의 제조에 바람직하며 이를 위해 본 실험과 같은 경우 겔화제를 PES보다 친화성이 좋은 물질로 교체할 여지가 있다 할 수 있다[1, 3, 10, 19].

#### 4. 4. 계면중합 조건에 따른 변화

전술한 계면중합조건을 통해 제조된 복합막의 친수성은 순수투과계수(pure water permeability coefficient,  $L_p$ )로 평가할 수 있는데, 이는 Kedem-Katchalsky 모델식인[27]  $J_v = L_p(\Delta P - \sigma\Delta\pi)$ 에서 구할 수 있다. 순수인 경우 삼투압이 0이므로 이때의 투과유량은 압력에 비례하며 이때의 기울기가  $L_p$ 에 해당한다. 이때  $L_p$ 값이 클수록 막의 친수성은 높다.

본 실험을 통해 제조된 막과 PS를 지지막으로 한 복합막 그리고 상용막의  $L_p$ 를 비교한 Table 3으로부터 다음과 같은 결과를 얻을 수 있다.

1) MPD의 농도가 높아질수록, 함침시간이 길어질수록 낮은  $L_p$ 값을 보인다. 이는 반응으로 만들어진 박막이 두꺼워져서 물질전달저항을 높임으로써 순

**Table 3.** The Pure Water Permeability Coefficient (Lp) of Various Membranes

Membrane type	Lp × 10 <sup>6</sup> (cm/s MPa)
CM(PES)-0.3/50-0.3/3-113/15-3-(0.2)	53.5600
CM(PES)-0.3/70-0.3/3-113/15-3-(0.2)	48.1502
CM(PES)-0.5/30-0.3/3-113/15-1-(0.2)	54.1540
CM(PES)-1.0/50-0.3/3-113/15-2-(0.2)	28.5940
CM(PES)-1.0/70-0.3/3-113/15-3-(0.2)	22.3840
CM(PES)-0.3/70-0.1/3-113/15-3-(0.2)	38.1540
CM(PES)-1.0/70-0.5/3-113/15-5-(0.2)	41.9500
CM(PES)-2.0/70-1.0/3-113/15-4-(0.2)	50.5870
CM(PES)-2.0-2.0-115-15-22(0.07) <sup>(1)</sup>	58.0742
CM-2.0-1.0-00-15-5 <sup>(2)</sup>	8.552
TFC	45.2280
SU-700	62.6200

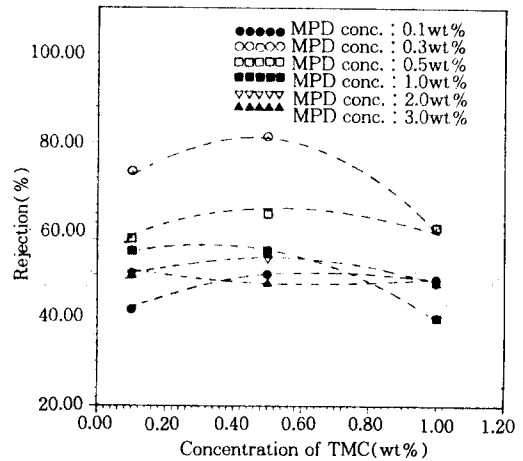
주) 1) 임경빈-석사논문[30]  
2) 김경만-석사논문[31]

수의 투과를 방해하기 때문으로 보인다.

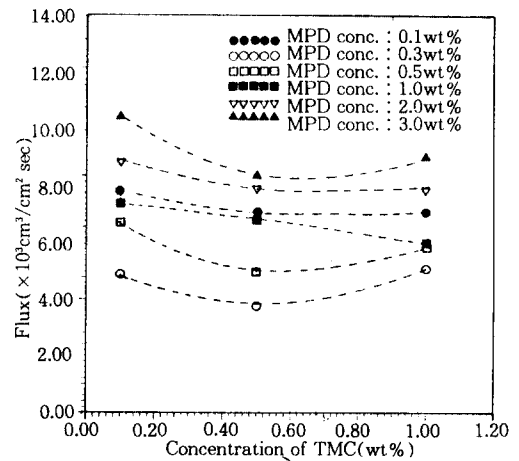
2) TMC의 농도 및 함침시간과 Lp값간의 관계에는 특별한 경향을 보이지 않는다. 이는 Lp의 변화에 있어서 MPD의 농도 및 함침시간이 보다 중요한 변수로 사료된다.

MPD의 농도와 함침시간은 복합막의 구조 및 성능에 영향을 주는 주된 요인 가운데 하나이다. MPD의 농도가 함침시간이 길면 박막이 조밀해져서 높은 배제율을 얻지만 반면에 낮은 투과유량을 얻게 된다. 그런데 본 실험에서는 MPD의 농도가 2wt% 이상인 경우, TMC의 농도가 1wt%인 경우 각각의 함침시간에 관계없이 박막이 지지막에서 벗겨지는 현상이 일어났다. 이러한 점은 같은 실험조건에서 반복실험을 하였으나 일정하게 나타났다. 따라서 MPD와 TMC의 농도가 어떤 범위에서 최적값을 갖고 있는 것으로 사료된다.

고농도의 MPD와 TMC를 반응시켰을 때 어느 정도의 배제율을 얻을 수 있었던 것은 MPD가 지지막의 기공 내로 확산되어 열처리에 의해 막의 기공을 일정 부분 막아주었기 때문으로 사료된다. TMC는 저농도일 때 MPD와 반응하여 안정된 박막을 형성하였다. 그러므로 Fig. 12와 13에서 보듯이 저농도의 MPD를 장시간 함침하여 저농도의 TMC와 단시간에 반응시키는 것이 적절하다고 할 수 있다. 이러한 경향이 PS를 지지막으로 한 김[31]의 실험과 다른 것은 PS와 PES의 물질적인 차이, 막의 구조적 차이, MWCO의 차이, 지지막의 균일성에서의 차이 등으로



**Fig. 12.** The change of rejection according to variance of MPD-TMC concentration. (at 40 Kg<sub>f</sub>/cm<sup>2</sup>, 5000ppm salt solution)



**Fig. 13.** The change of permeate flux according to variance of MPD-TMC concentration. (at 40 Kg<sub>f</sub>/cm<sup>2</sup>, 5000ppm salt solution)

설명될 수 있다.

본 실험을 통하여 제조된 막들은 Pusch의 선형모델에 적용시켰을 때의 절편 및 기울기인 A와 B가 Table 4에 나와 있다. 본 실험결과를 통해 볼 수 있듯이 제조된 막들은 절편이 1에 가까운 값들을 보이며 기울기가 작은 값을 통해 볼 수 있듯이 제조된 막들은 절편이 1에 가까운 값들을 보이며 기울기가 작은 값을 보이므로 이는 상당히 밀집된 박막이 형성되





Fig. 14. The SEM photographs of PS supporting membrane before the reaction(above) and after the reaction (below).

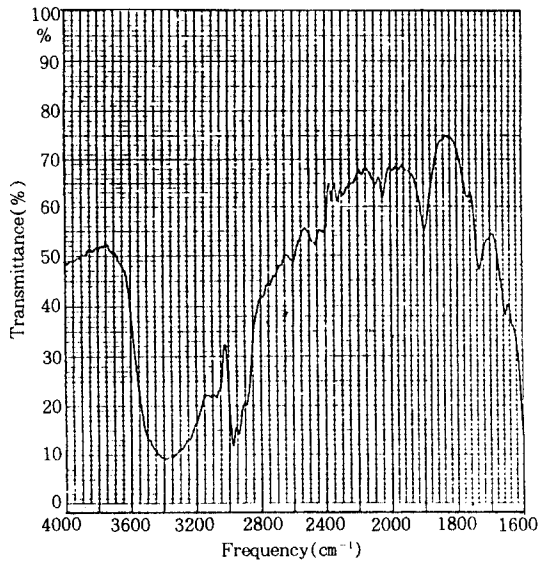


Fig. 15. IR analysis of prepared TFC membrane.

Table 4. A and B Values of Various Manufactured Composite Membrane in Pusch's Linear Model

Membrane	A	B( $\times 10^3$ )
CM(PES)-0.3/50-0.5/3-113/15-3-(0.2)	0.831	0.144
CM(PES)-0.3/70-0.3/3-113/15-3-(0.2)	0.7475	3.525
CM(PES)-0.5/30-0.3/3-113/15-1-(0.2)	1.2651	1.6266
CM(PES)-1.0/70-0.5/3-113/15-5-(0.2)	0.9451	2.0458

있음을 보인다. 또한 이러한 결과로부터 본 실험에서 제조된 막은 용액확산모델로 해설될 수 있음을 보인다.

복합막의 두 박막간의 접착은 물리적인 이유에서 설명할 수 있다. 이는 Bartels의 실험[21]을 통해 확인된 바이다. 본 실험에서 지지막의 재료로 사용된 PES수지는 Amide계 수지와 composite형태로 섬유 제조에 사용되고 있으며, 이때의 composite은 온도에 의한 조작을 통해 두 원료수지를 혼합하여 사출, 방사함으로써 얻어진다[18]. 따라서 MPD와 TMC가 반응하여 합성된 amide계 박막과 PES는 기계적인 접합을 한다고 볼 수 있다. 다음의 Fig. 14에서는 sponge구조를 갖는 PS 한외여과 상용막을 지지막으로 하여 MPD와 TMC를 반응시켜 얻은 결과를 보면, 반응 후 지지막의 기공에 확산된 MPD가 TMC와 반응하거나 열처리 도중에 스스로 결합할 수 있는 가능성을 제시할 수 있다. PS와 같은 방식으로 PES에 있어서도, 지지막인 PES와 Polyamide 합성 단량체간의 반응이 일어나지 않음은 Bartels의 실험을 통해 확인할 수 있으므로 최종적으로 얻은 역삼투막에서의 지지막이 보이는 본래의 지지막과의 차이점은 지지막의 기공 내에서 반응단량체간의 결합이 있음을 의미한다. Bartels의 실험과 SEM 사진 등을 통해 볼 때, polyamide가 합성되면서 Polyamide의 최하부가 PES의 상층부와 서로 꼬이는 구조를 형성하는 것으로 사료된다[18].

위와 같은 실험을 통하여 얻은 막이 MPD와 TMC간에 적절한 반응을 통해 합성되었는지를 IR을 통해 분석할 수 있었으며 이의 결과는 Fig. 15와 같았다. IR의 결과를 통해 분석한 결과 3400cm<sup>-1</sup>에서 탄소와 수소의 결합 peak가, 2900cm<sup>-1</sup>에서 탄소와 산소의 이중결합 peak가 얻어짐으로써 본 반응을 통해 MPD와 TMC간에 amide기를 갖는 화합물의 합성이 이루어졌음을 보여준다.

## 5. 결 론

PES막을 제조하고 이에 계면중합을 실시하는 각 단계에서 얻은 막을 평가하기 위한 실험을 통해 얻은 결론은 다음과 같다.

1. PES 지지막을 제조함에 있어서 PES의 함량이 많을수록 높은 배제율을 얻은 반면에 낮은 투과유량을 얻었다.

2. 지지막에 기공을 부여하기 위하여 첨가해 주는 PVP의 양은 40%까지는 미미한 영향을 주지만 60% 이상에서는 지지막의 공경을 확대하는 효과로 인해 배제율은 감소하였으나 투과유량은 증가하였다.

3. MPD의 농도가 1wt%(0.16mol%) 이하일 때 그리고 TMC의 농도가 0.5wt%(0.215mol%)일 때 가장 안정적인 박막이 얻어졌다.

4. 본 실험을 통하여 제조된 막은 용액확산모델을 이용한 Pusch의 선형모델에 잘 적용되었다.

5. 본 실험에서 얻은 최적의 막은 CM(PES)0.3/50~0.5/3~113/15~3~(0.2)이었으며 이는 MPD 0.3wt%(0.043mol%)를 50분간 함침하여 0.5wt%(0.215mol%)의 TMC와 3분간 반응시켜 113℃에서 15분간 열처리하고 에탄올에서 1시간 후처리하는 단계로 이루어지며, 이때 81.4%의 배제율에서  $3.768 \times 10^{-3} \text{cm}^3/\text{cm}^2 \text{ sec}$ 의 투과유량을 얻었다.

## 감사의 글

본 논문은 상공자원부 공업기반기술과제의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

1. P. M. Bungay, H. K. Lonsdale, and M. N. de Pinho, "Synthetic Membranes: Science, Engineering and Applications", pp. 39~56, D. Reidel Publishing Company(1983).
2. George Odian, "Principles of Polymerization", John Wiley & Sons, INC., pp. 102~105, pp. 155~156(1991).
3. Robert E. Kesting, "Synthetic Polymeric Membranes", 2nd ed., John Wiley & Sons, INC., pp. 140~147(1985).
4. Bipin S. Parekh, "Reverse Osmosis Technolo-

- gy", pp. 2~51, Marcel Dekker, INC.(1988).
5. Douglas R. Lloyd, "Material Science of Synthetic Membranes", American Chemical Society, pp. 82~98, pp. 132~164, Washington D. C.(1985).
6. G. Belfort, "Synthetic Membrane Processes", pp. 74~101, Academic Press INC.(1984)
7. H. F. Mark et al., "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", 2nd ed., Vol. 11, pp. 315~444, Wiley-Interscience(1987).
8. D. W. Van Krevelen, "Properties of Polymers", 3rd ed., pp. 804~805, Elsevier Science Publishers(1990).
9. John A. Dean, "Lange's Handbook of Chemistry", 14th ed., pp. 10.52~10.53, McGRAW-Hill INC.(1992).
10. Marcel Mulder, "Basic Principles of Membrane Technology", pp. 54~109, Kluwer Academic Publishers(1991).
11. Michio Kurata, "Thermodynamics of Polymer Solutions", pp. 1~146, MMI Press(1982).
12. C. A. Smolders et al., *J. of Mem. Sci.*, **73**, pp. 259~275(1992).
13. C. A. Smolders et al., *J. of Mem. Sci.*, **73**, pp. 277~292(1992).
14. J. S. Shukla and S. K. Dixit, *J. of Appl. Pol. Sci.*, **44**, pp. 1383~1388(1992).
15. H. Strathmann et al., *J. of Mem. Sci.*, **61**, pp. 1~17(1991).
16. H. Strathmann et al., *J. of Mem. Sci.*, **61**, pp. 19~30(1991).
17. P. Neogi, *AIChE Journal*, Vol. **29**, No. 3, pp. 402~410(1983).
18. D. R. Paul and Seymour Newman, "Polymer Blends", Academic Press, Vol. **2**, pp. 168~212(1978).
19. M. C. Porter, "Handbook of Industrial Membrane Technology", Noyes Publication, pp. 307~348(1990).
20. R. Rautenbach, "Membrane Process, John Wiley & Sons Ltd., pp. 18~47(1989)
21. A. Katchalsky and P. F. Curran, None-equilibrium Thermodynamics in Biophysics, pp. 3

- ~32, Harvard University Press(1965).
22. K. S. Spiegel and O. Kedem, *Desalination*, **1**, 311(1966).
  23. H. K. Lonsdale, U. Merten, and R. L. Rwley, *J. of App. Pol. Sci.*, **9**, 1941(1965).
  24. C. E. Reid and E. J. Breton, *J. of App. Pol. Sci.*, **1**, 133(1959).
  25. W. Pusch, *Ber Bunsenges Phys. Chem.*, **81**, 3, 269(1977).
  26. W. Pusch, *Ber Bunsenges Phys. Chem.*, **81**, 3, 864(1977).
  27. C. R. Bartels, *J. of Memb. Sci.*, **32**, pp. 291~312 (1987).
  28. Y. T. Chern and L. W. Chen, *J. of App. Pol. Sci.*, **44**, pp. 1087~1093(1992).
  29. 구성희, 석사학위 논문, 서울대학교(1991).
  30. 임경빈, 석사학위 논문, 연세대학교(1990).
  31. 김명만, 석사학위 논문, 연세대학교(1993).