

다공성 PVDF 막의 polyamide 계면중합법처리를 통한 나노 중공사 복합막 제조 연구

강수연* · 조은혜* · 김일형* · 김정식** · 임지원*[†],

*한남대학교 대덕밸리캠퍼스 화학공학과, **(주) 테크윈
(2014년 3월 2일 접수, 2014년 4월 23일 수정, 2014년 4월 24일 채택)

Study on the Hollow Fiber Nano-composite Membrane Preparation onto the Porous PVDF Membrane Surfaces using the Interfacial Polymerization

Su Yeon Kang*, Eun Hye Cho*, Ihl hyung Kim*, Cheong Sik Kim**, and Ji Won Rhim*[†]

*Department of Chemical Engineering, Hannam University, Daejeon 305-811, Korea

**Techwin Co. Ltd., Cheongju City, Choongcheongbuk-do, Korea

(Received March 2, 2014, Revised April 23, 2014, Accepted April 24, 2014)

요약: Poly (vinylidene fluoride) (PVDF)의 소수성 중공사막 표면에 계면중합하여 복합막을 제조하였다. Piperazine (PIP)과 trimesoyl chloride (TMC)의 농도변화, polyethylene glycol (PEG)의 함량변화에 따라 막을 제조하였으며, 막의 특성 평가를 위해 100 ppm의 NaCl, CaSO₄, MgCl₂ 용액과 NaCl과 CaSO₄를 혼합하여 제조한 300 ppm의 공급액에 대한 막의 투과도와 배제율을 알아보려고 하였다. TMC를 사용하여 계면중합하였을 때 막의 투과도와 배제율이 가장 높게 나타났으며, 0.1~1 wt%로 TMC 농도를 변화시켜 가며 실험을 수행한 결과 0.1 wt%일 때 NaCl 100 ppm에 대해 투과도 48.3 LMH (L/m²·hr)와 배제율 59%로 가장 높은 값을 나타내었다. 또한, 투과도를 향상시키기 위해 annealing처리와 piperazine에 PEG를 첨가하여 실험을 수행하였다. 실험결과 처리하지 않은 막에 비해 투과도는 전체적으로 향상되는 모습을 나타냈지만 배제율이 감소하는 경향을 나타내었다.

Abstract: The composite membranes were prepared on the surface of hydrophobic porous poly (vinylidene fluoride) (PVDF) hollow fiber membranes through the interfacial polymerization. The preparation variables were the concentrations of piperazine (PIP), trimesoyl chloride (TMC) and the contents of polyethylene glyco I (PEG). The separation characterization of the resulting membranes were carried out for aqueous 100 ppm solution of NaCl, CaSO₄, and MgCl₂ and also mixed 300 ppm solution of NaCl and CaSO₄ in terms of the flux and rejection. Both the flux and rejection were the highest when the interfacial polymerization was conducted using TMC. When TMC concentration was 0.1 wt%, the flux and rejection were shown 48.3 LMH (L/m²·hr) and 59%, respectively. To improve the flux, the annealing post-treatment and the addition of PEG into piperazine were done. As expected, the overall flux was enhanced while the rejection was reduced.

Keywords: Poly (vinylidene fluoride), Piperazine, triethyl amine, Interfacial polymerization, annealing

1. 서론

산업화와 급격한 인구증가로 인해 전 세계적으로 물 부족 현상이 심각해지고 있으며, 이와 같은 문제를 해결하기 위한 해결책으로써 담수화나 정수에 관한 연구가 활발히 진행 중에 있다[1-3]. 대표적으로 분리막을 이용한 막 공정이 주목을 받고 있는데, 이는 에너지 절

약형 공정으로 효율이 높고 장기간 안정한 운전을 할 수 있다는 장점을 가지고 있기 때문에 많은 연구자들의 관심을 받고 있다.

막공정에는 다양한 종류의 분리막이 사용되고 있으며, 그중에서도 나노여과막은 기존의 역삼투막에 비해 높은 염배제율과 투과도를 가지고 있을 뿐만 아니라 열적 안정성이 뛰어나고 높은 내화화성을 가지고 있다 [4,5]. 또한, 나노여과막을 제조하기 위한 복합막 기술

[†] 교신저자(e-mail: jwrhim@gmail.com)

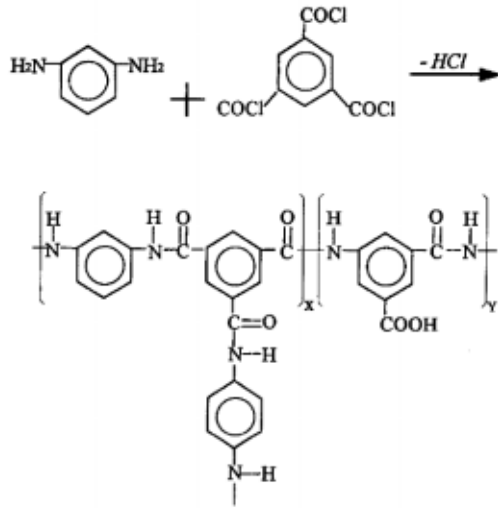


Fig. 1. Chemical structure of fully cross-linked aromatic polyamide.

은 가장 효과적인 방법으로 지지체 위에 초박막층을 형성시켜 막 공정의 최대 결점인 낮은 투과량을 개선시킬 수 있고 기계적 물성뿐만 아니라 내화학성, 고온에 대한 열적안정성 등을 향상시킨다[6-8]. 복합막을 제조하는 방법에는 박막층 분산법, 침지 코팅법, 기상 증착법, 계면중합법 등이 있는데 능동적인 분리층을 형성시키기 위해서는 주로 계면중합법이 사용되고 있다[9].

계면중합법은 섞이지 않는 두 용액의 계면에서 반응을 일으켜 고분자막을 형성시키는 것으로 상대적으로 높은 침투성과 물리화학적 특성을 갖는다[10-12]. 수용상과 유기상이 반응하여 aromatic polyamide를 생성하는 반응을 Fig. 1에 나타내었으며, 두 상 사이에서는 교반 없이 중합반응이 진행될 뿐만 아니라 짧은 시간에 막을 형성하기 때문에 효율적이다[13].

Zhang [14] 등은 PVDF막 표면에 piperazine (PIP)과 Triethylamine (TEA)로 계면중합하여 복합막을 제조하였다. 실험에 사용된 PVDF는 소수성이기 때문에 에탄올 수용액을 이용하여 전처리 하였으며, 계면중합을 통해 투과도가 향상되는 결과를 얻을 수 있었다. Kim [13] 등은 PVDF 막 표면에 전자빔을 조사하여 친수화를 시도하였으며, EDS, DSC, FT-IR등을 이용하여 제조된 고분자막의 특성을 파악하였다. 실험 결과 전자빔의 선량이 높을수록 투과도가 증가하는 경향을 나타내었다. Badiger [16] 등은 다공성의 Poly (vinylidene fluoride) (PVDF)에 0.5~20%의 농도로 제조된 PVA 용액을 0.2 bar의 압력으로 투과시켜 막 표면에 흡착을 유

도하였다. 이후 제조된 분리막의 특성평가를 위해 순수 투과실험, X-rayphotoelectron spectroscopy (XPS), 접촉각 등을 측정한 결과 PVA가 흡착된 막의 순수투과도는 PVA 농도에 따라 약 3.5~4배 정도 향상된 결과를 나타내었다.

본 연구는 소수성의 PVDF 중공사막에 sodium hydroxide (NaOH)와 hydrochloric acid (HCl)로 전처리한 뒤 계면중합하여 복합막을 제조하였는데, PIP과 TMC의 농도변화 및 annealing처리, 첨가물인 polyethylene glycol (PEG)의 함량 등에 변화를 주어 복합막을 제조하였다. 제조된 막의 투과성능을 알아보기 위해 NaCl 100 ppm, CaSO₄ 100 ppm, MgCl₂ 100 ppm, NaCl과 CaSO₄ 혼합시켜 제조한 용액 300 ppm에 대한 투과성능 평가실험을 수행하였으며, 막의 투과도(L/m²·hr, LMH)와 염배제율을 향상시키고자 하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 재료

본 실험의 지지체로 Polyvinylidene fluoride (PVDF) 중공사막을 (주)우리텍으로부터 제공받았다. 복합막을 제조하기 전에 sodium hydroxide (NaOH)와 hydrochloric acid (HCl)을 이용하여 전처리하였으며, piperazine (PIP)과 trimesoyl chloride (TMC), Isophthaloyl dichloride (IPC), Toluene di-isocyanate (TDI)를 이용하여 계면중합하였다. 반응 촉매로는 Triethyl amine (TEA)를, TMC의 용매로는 hexane을 사용하였다. 공급액을 제조하기 위한 NaCl, CaSO₄, MgCl₂ 모두 Aldrich Chemical CO., Milwaukee, USA로부터 구입하였으며, 초순수는 YOUNGLIN INSTRUMENT의 AquaMAX™로 제조하여 사용하였다.

2.2. 복합막 제조

계면중합법을 이용하여 PVDF 중공사 복합막을 제조하기 전에 NaOH 1N용액에 30분 동안 담금법으로 코팅한 뒤 증류수로 세척하고 다시 HCl 0.1N에 30분 동안 반응시켜 전처리하였다. 전처리시킨 중공사막 외부 표면을 PIP 2 wt%수용액으로 코팅한 뒤 각각의 TMC, IPC, TDI 0.1 wt%에 5초 동안 담가 PIP과 가교제 사이에 계면중합이 일어나도록 하고, 80°C 진공오븐에서 30분 동안 건조하여 복합막을 제조하였다.

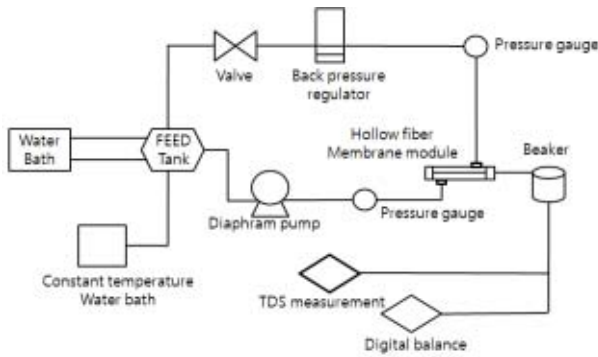


Fig. 2. Schematic diagram of water treatment system using PVDF hollow fiber membrane module.

2.3. 투과성능평가

Fig. 2는 투과성능평가를 위해 사용되는 장치 모식으로 공급수 저장조, 순환펌프, 압력계, 유출압력 조절계, 중공사 모듈 장치로 구성되어 있다. 중공사막의 유효면적은 32 cm²이고, 중공사막의 투과도(L/m²·hr, LMH)와 배제율(Rejection, %)을 측정하였다. 측정에 사용된 식은 다음과 같다. 투과도는 단위면적, 단위 시간당 투과되는 무게를 측정하여 계산하였고, 염제거율은 공급수와 생산수의 total dissolve solubility를 측정하여 계산하였다. 구동압력은 4 bar로 하였으며, 막 모듈을 통과하는 공급액의 유속은 3.2 L/min으로 고정하여 실험하였다.

$$Flux(LMH) = \frac{permeate(L)}{membrane\ area(M^2) \times time(H)} \quad (1)$$

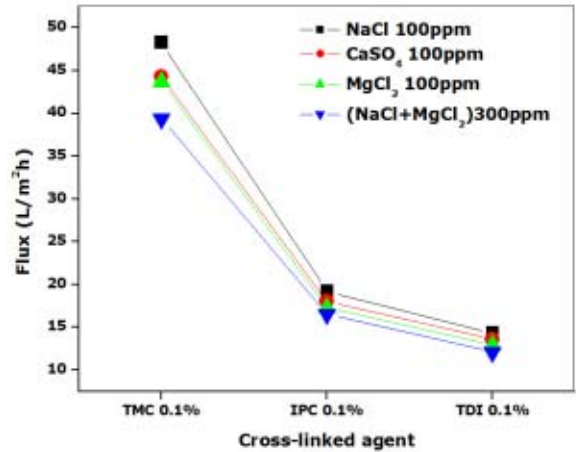
$$Rejection(\%) = \frac{(1 - permeate\ concentration)}{(feed\ concentration)} \times 100 \quad (2)$$

3. 결과 및 토의

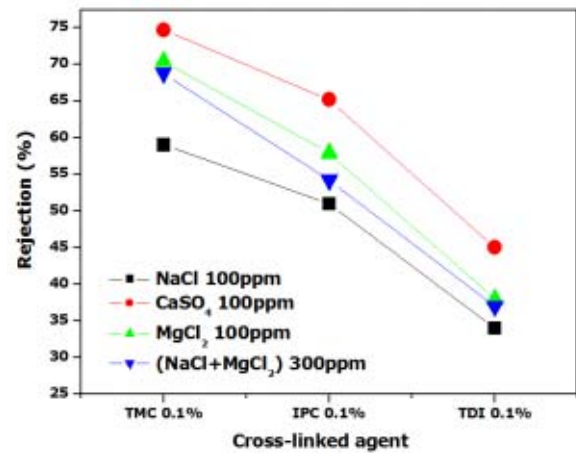
3.1 투과성능평가

계면중합법을 이용하여 PVDF 중공사 복합막을 제조하였으며, 공급액으로 100 ppm의 NaCl, CaSO₄, MgCl₂ 용액, 300 ppm의 NaCl과 CaSO₄ 혼합용액을 제조하여 투과성능 평가를 실시하였다. 코팅용액의 농도변화 및 다양한 조건 변화를 통해 제조된 복합막의 투과도와 염배제율을 향상시키고자 하였다.

Fig. 3은 가교제의 종류에 따른 투과도와 염배제율 변화를 나타낸 그래프이다. PVDF 중공사막에 NaOH와



(a)

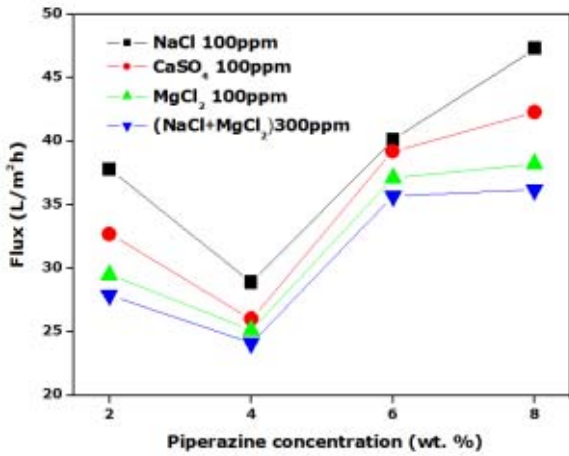


(b)

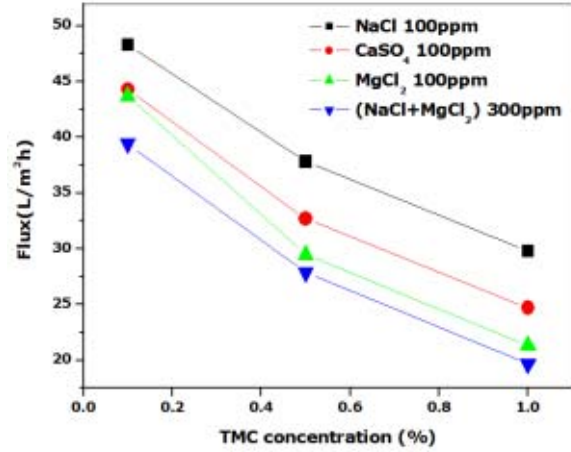
Fig. 3. Flux and rejection according to various cross-linked agents. (a) flux; (b) rejection.

HCl을 이용하여 전처리한 뒤 PIP 2 wt% 수용액에 30 초 동안 담그고 세 가지 종류의 가교제인 TMC, IPC, TDI를 각각 0.1 wt%로 제조하여 5초 동안 담가 계면중합하였다. 실험결과 IPC와 TDI 0.1 wt%를 이용하여 계면중합하였을 때 NaCl 100 ppm 수용액에 대하여 투과도는 각각 19.2 LMH, 14.3 LMH, 염 배제율은 각각 51, 34%로 투과도가 적게 나온 반면 TMC 0.1 wt%를 사용하여 계면중합한 경우 투과도는 48.3 LMH, 염배제율 59%로 다른 가교제보다도 투과도와 배제율 모두 높은 값을 나타내었다. 이와 같은 결과를 토대로 가교제는 TMC로 고정하여 실험을 수행하였다.

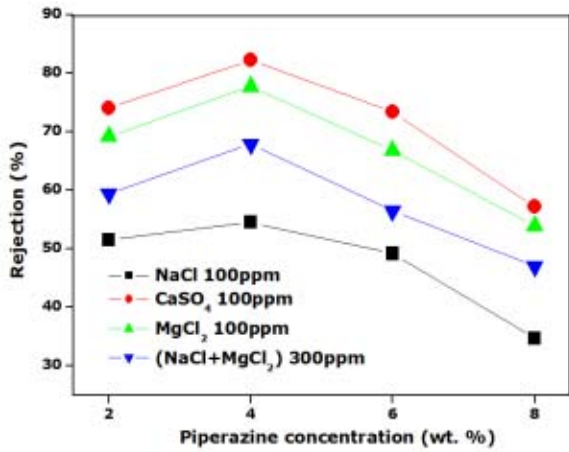
PIP의 농도변화에 따른 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 앞선 방법과 같은 방법으로 전처리한 후 PIP 농도 2~8



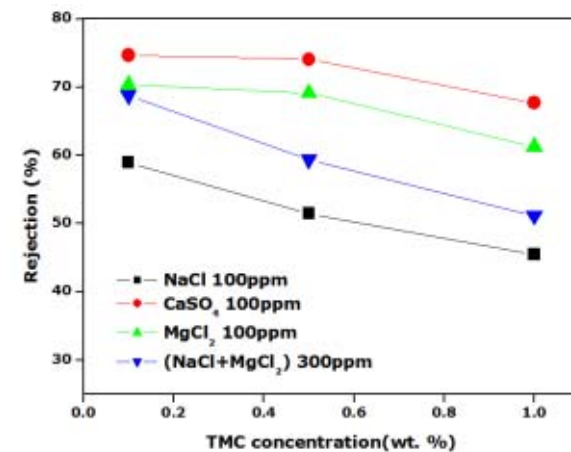
(a)



(a)



(b)



(b)

Fig. 4. Effect of PIP concentrations on flux and rejection. (a) flux; (b) rejection.

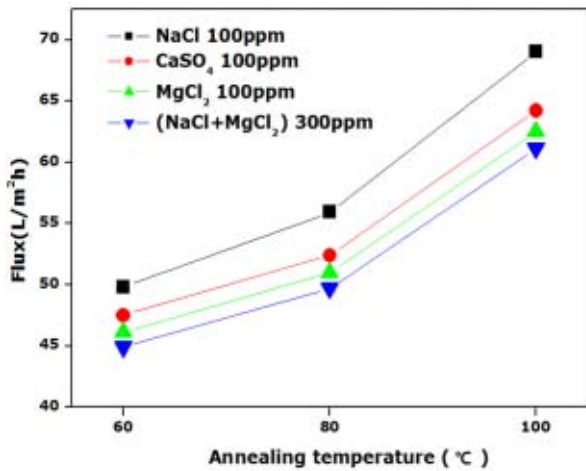
Fig. 5. Effect of TMC concentrations on flux and rejection. (a) flux; (b) rejection.

wt%와 TMC 농도를 0.5 wt%로 계면중합한 복합막을 가지고 실험을 수행한 결과 PIP 농도를 2~4 wt%로 변화시켰을 때는 농도가 증가함에 따라 투과도는 감소하고 배제율은 증가하는 경향을 보인 반면 PIP 농도 4 wt% 이상에서는 농도가 증가함에 따라 투과도가 증가하고 배제율이 감소하는 경향을 보였다. 이는 PIP과 TMC 사이의 농도배합에 따라 중합정도가 다르게 이루어져 나타난 결과로 사료되어지며, 투과도와 염배제율 두 가지 측면을 고려하였을 때 PIP 2 wt%와 TMC 0.5 wt%를 이용하여 계면중합한 결과가 가장 좋은 결과를 나타내었다.

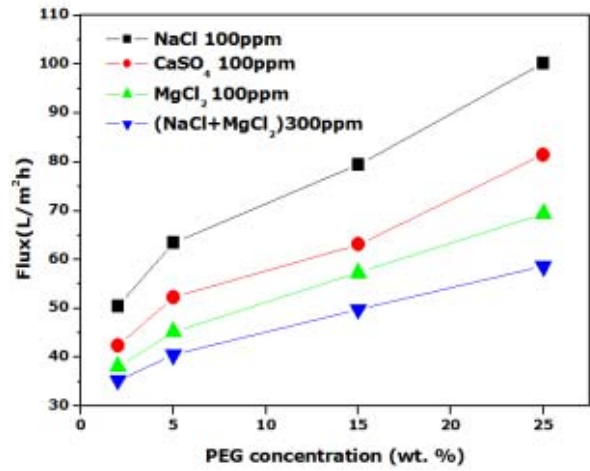
Fig. 5는 가교제인 TMC의 함량변화에 따른 투과도와 배제율을 나타낸 그래프이다. 전처리한 PVDF 중공

사막을 PIP 2 wt%에서 30초 동안 코팅시킨 TMC 농도를 0.1, 0.5, 1 wt%로 변화시켜가며 계면중합을 실시한 결과 NaCl 100 ppm 수용액에 대하여 TMC 0.1 wt%로 실험하였을 때 투과도 48.3 LMH, 배제율 59%로 가장 높은 값을 나타내었다. 이는 TMC의 농도가 증가할수록 막 표면에 기공을 막고 코팅두께가 두꺼워져 투과도와 선택도가 감소된 것으로 판단된다.

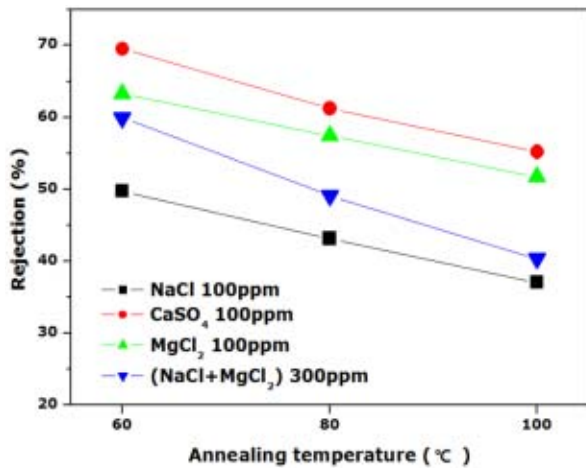
Fig. 6은 투과도를 향상시키기 위해 수행한 annealing 처리온도에 따른 투과도와 배제율을 나타낸 그래프이다. PIP 2 wt%와 TMC 0.1 wt%를 이용하여 계면중합하여 80°C 진공오븐에서 30분 동안 건조시킨 뒤, 60, 80, 100°C에서 각각 1분 동안 annealing 처리하여 실험을 수행하였다. annealing 처리 온도가 증가함에 따라



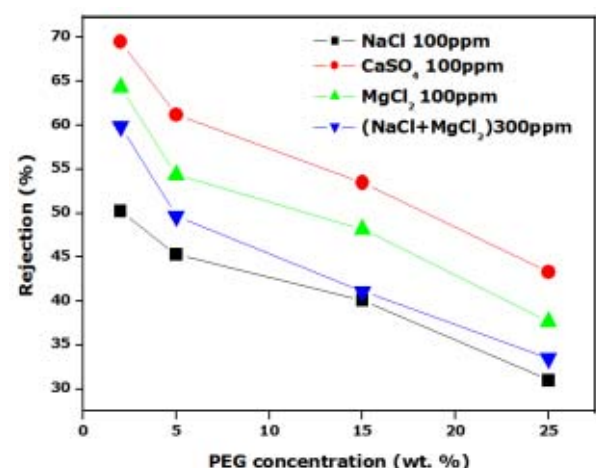
(a)



(a)



(b)



(b)

Fig. 6. Effect of annealing temperature concentrations on flux and rejection. (a) flux; (b) rejection.

투과도는 전체적으로 증가하고, 배제율은 감소하는 경향을 보였다. 이는 건조온도인 80°C보다 높은 온도에서의 annealing 처리가 코팅된 분자간의 결합력을 상쇄시켜 나타난 결과로 사료된다.

Fig. 7은 PIP 2 wt% 농도 대비 PEG를 2, 5, 15, 25 wt%로 첨가하여 제조한 용액으로 계면중합하여 제조한 복합막을 가지고 실험을 수행한 결과이다. Fig. 7에 나타나 있듯이 PEG 함량이 증가함에 따라 NaCl 100 ppm에 대한 투과도는 50.5 LMH에서 100.2 LMH로 약 2배 정도 상승하였고, 배제율은 50%에서 31%로 약 19% 정도 감소하였다. 이와 같은 결과를 바탕으로 PEG는 투과도에 큰 영향을 미친다는 것을 확인할 수

Fig. 7. Effect of PEG concentrations in PIP solution on flux and rejection. (a) flux; (b) rejection.

있었다.

4. 결론

본 연구에서는 계면중합법을 통해 PVDF 중공사형 나노복합막을 제조하여 투과도와 배제율을 향상시키고자 하였다. PIP과 TMC의 농도변화 및 annealing 처리, 첨가물인 polyethylene glycol (PEG)의 함량 등에 변화를 주어 복합막을 제조하였으며, NaCl 100 ppm, CaSO₄ 100 ppm, MgCl₂ 100 ppm, NaCl과 CaSO₄ 혼합시켜 제조한 용액 300 ppm에 대한 막의 투과성능 평가실험을 수행하였다.

TMC, IPC, TDI를 0.1 wt% 용액으로 제조하여 가교제 종류에 따른 실험을 수행한 결과 TMC 0.1 wt%를 사용하였을 때 공급액 NaCl 100 ppm에 대해 투과도 48.2 LMH, 배제율 59%를 나타내었다. 또한, 0.1~1 wt%의 TMC 농도변화에 따른 실험 결과 농도가 증가함에 따라 투과도는 감소하고, 배제율은 증가하는 경향을 보였다.

투과도와 배제율을 향상시키기 위해 annealing 처리와 PIP 용액에 PEG를 첨가하여 실험을 실시하였다. 실험결과 annealing 처리온도가 60~100°C로 증가함에 따라 코팅된 분자 간의 결합력 상쇄로 투과도가 증가하고, 배제율이 감소하는 경향을 나타내었다. 또한, PIP에 첨가물질로 PEG를 첨가하여 실험을 수행한 결과 PEG의 함량이 증가함에 따라 NaCl 100 ppm에 대해 투과도는 50에서 100으로 약 2배 정도 상승하였고, 배제율은 19% 정도 감소하여 PEG가 투과도에 영향을 미친다는 것을 확인할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 2013년도 교육부와 한국연구재단의 지역 혁신인력양성사업으로 수행된 연구결과이며, 이에 감사드립니다(No. No. 2013H1B8A2032261).

참고 문헌

1. T. MATSUURA, "Progress in membrane science and technology for seawater desalination-review", *Desalination* **134**, 47 (2001).
2. M. M. Kim and J. W. Park, "A Study on Reverse Osmosis Composite Membrane with polysulfone supporting membrane", *Membrane Journal*, **4**(1), 38 (1994).
3. J. W. Park and H. J. Kim, "Manufacture of the Thin-Film Composite Membranes for the Reverse Osmosis Process using Interfacial Polymerization Technique", *Membrane Journal*, **8**(1), 29 (1998).
4. R. J. Peterson, "Composite Reverse Osmosis and Nanofiltration membrane", *J. Membr. Sci.*, **83**, 81 (1993).
5. P. W. Morgan, "Condensation Polymer: By Interfacial and Solution Methods", p. 19, Interscience Publishers, New York, NY (1965).
6. P. H. Carnell and H. G. Cassidy, "The Preparation of Membranes", *J. Membr. Sci.*, **55**, 233 (1961).
7. Xiaochen Fana and Yanan Dong, "Improved Performance of Composite Nanofiltration Membranes by Adding Calcium Chloride in Aqueous Phase During Interfacial Polymerization Process", *J. Membr. Sci.*, **452**, 90 (2014).
8. J. W. Park and B. B. Jin, "Reaction Mechanism and Thickness of Thin Film in Interfacial Polymerization", *Hwahak Konghak*, **36**, 393 (1998).
9. Xiao Wang and Tsung-Ming Yeh, "Nanofiltration Membranes Prepared by Interfacial Polymerization on Thin-Film Nanofiltration Composite Scaffold", *Polym. Sci.*, Available online **12** (2013).
10. M. Kurihara, T. Uemura, Y. Himeshima, K. Ueno, and R. Bairinji, "Development of Cross-linked Aromatic Polyamide Composite Reverse Osmosis Membrane", *J. Chem. Sci. Jpn.*, **2**, 97 (1994).
11. S. N. Gaeta, E. Petrocchi, E. Negri, and E. Drioli, "Chlorine Resistant of Polypiperazine Amide Membranes and Modules", *Desalination*, **83**, 1 (1991).
12. R. Singo and Rajinder, "Polyamide Polymer Solution Behavior under Chlorination Conditions", *J. Membr. Sci.*, **88**, 285 (1994).
13. Y. J. Choi and S. W. Lee, "Hydrophilic Modification of Porous Polyvinylidene Fluoride Membrane by Pre-irradiating Electron Beam", *Membrane Journal*, **21**(2), 118 (2011).
14. Haiyuan and Jianfen Zheng, "Role of Wettability in Interfacial Polymerization Based on PVDF Electrospun Nanofibrous Scaffolds", *J. Mem. Sci.*, **422**, 124 (2013).
15. Shubhangi G Gholap and Manohar V Badiger, "Molecular Origins of Wettability of Hydrophobic Poly (vinylidene fluoride) Microporous Membranes on Poly (vinyl alcohol) Adsorption : Surface and Interface Analysis by XPS", *J. Phys. Chem. B*, **19**, 13942 (2005).