

Poly(vinylidene fluoride) 多孔性膜의 製造 ; 限外濾過性能에 미치는 製膜溶媒의 效果

金啓用·張載榮·金正鶴*

漢陽大學校 工科大学 工業化學科
*선정합섬연구소 고분자연구개발실
(1987년 7월 11일 접수, 1987년 11월 2일 채택)

Preparation of Porous Poly (vinylidene fluoride) Membranes; The Effect of Casting Solvents on the Ultrafiltration Performances

Kea Yong Kim, Jae Young Chang and Jeong Hak Kim*

Dept. of Industrial Chemistry, College of Engineering, Hanyang University, Seoul 133, Korea

*Lab. of Polymer research and development, Research Center, Sunkyoung Fibers Limited, Suwon 170, Korea

(Received 11 July 1987; accepted 2 November 1987)

요 약

기계적강도가 좋고 제막성능이 우수하며 화학적으로 안정한 Poly(vinylidene fluoride) (PVDF)를 사용하여 습식용고방법에 의해 한외여과막을 제조하였다. 막의 구조는 유체역학적인 저항을 줄이기 위해 비대칭구조로 제조하였으며 막두께를 $200\mu\text{m}$ 이하로 조절하였다. 막의 성능 및 구조에 미치는 용매의 영향을 검토하기 위하여 dimethyl formamide(DMF), dimethyl sulfoxide(DMSO) 및 dimethyl acetamide(DMAc)를 제막용매로 사용하였으며 제막용매에 휘발성 난용매인 acetone을 첨가하여 그에 따른 효과도 검토하였다. 사용된 용매의 조성은 (a) 단일용매계; DMF, DMSO 및 DMAc, (b) 2성분용매계; DMSO/DMF, DMF/DMAc 및 DMAc/DMSO, (c) 2성분용매/난용매계; DMF/Acetone, DMAc/Acetone, DMSO/Acetone 등이다. 한외여과막의 성능을 평가하기 위하여 polyethylene glycol(PEG, 평균분자량 1,500~20,000)수용액을 사용하여 배제율과 투수성을 측정하였으며 시차주사전자현미경으로 막의 단면을 관찰하였다. 실험결과로부터 PVDF 한외여과막은 2 기압하에서 $10\sim 200(l/m^2\cdot h)$ 의 투수량을 나타냈음을 알았다. DMF를 용매로 사용한 막의 배제율이 매우 우수한 반면 투수성이 떨어지며 DMSO를 사용하였을 때는 배제율도 비교적 크고 물투과성도 좋은 것을 알 수 있었다. 2 성분용매계에서는 DMSO/DMF(1/1)의 경우 PEG 7,500의 배제율이 9.5%이며 PEG 20,000은 93.5%의 배제율을 나타내어 매우 우수한 분획성능을 가짐을 알 수 있었으며 투수량도 $89.4(l/m^2\cdot h)$ 로 매우 우수한 한외여과성능을 나타내었다.

Abstract—Poly(vinylidene fluoride)(PVDF) was prepared for the ultrafiltration membranes because of its good film forming ability, high mechanical strength, and chemical resistance to solvents. Membranes were prepared by solvent casting method on a glass plate. To investigate the effect of casting solvents on the membrane performances dimethyl formamide(DMF), dimethyl sulfoxide(DMSO), and dimethyl acetamide(DMAc) were used as casting solvents. The solvent composition of casting solution was selected from one of followings; (A) homosolvent system of DMF, DMSO or DMAc, (B) binary solvent system of DMSO/DMF, DMF/DMAc or DMAc/DMSO, and (C) binary solvent

system of solvent and volatile nonsolvent such as acetone.

Ultrafiltration experiments were carried out with 0.2% aqueous solution of polyethylene glycol (PEG, average molecular weight of 1,500-20,000). Water flux and rejection were measured, and the cross-sectional structures of membranes were observed by a scanning electron microscope. From the result of water permeation, it was revealed that most of all the PVDF membranes had the water flux $10 \sim 200$ ($l/m^2 \cdot hr$) at 2 atm.. Membranes prepared by DMF solvent system had the high rejection values inspite of poor water fluxes in comparison with other membranes. DMAc and DMF solvent systems showed the sharp slope of rejection curves with the increase of molecular weight of solute, and especially, membranes prepared by DMSO had good performances for ultrafiltration.

1. 序 論

반응생성물로부터 특정물질을分離,精製하는 조작은 화학공업분야에서 매우 중요하며 기본적인 기술로 사용되고 있다. 이중 高分子膜에 의한 分離操作은 에너지 절약면에서 유리하고, 운전, 제어가 비교적 용이하다는 이점 때문에 그 응용분야가 급속히 확대 되어가고 있다.

1950년대말 海水의 淡水化에 대한 연구를 시작한 이래 人工膜의 製造法 및 특성이 밝혀짐에 따라 여러가지의 용도를 가진 膜이 개발되어, 현재에는 膜에 의한 物質分離가 산업분야에 일반화되고 있다. 이러한 分離膜에는 이온交換膜, 氣體分離膜, 逆滲透膜 및 限外濾過膜 등 여러가지가 있다. 이중 限外濾過膜은 colloid, emulsion 등의 分離, 精製 또는 廢水處理 등의 수단으로 많이 사용되고 있다[1-3].

限外濾過에서는 濾過液의 分離능력을 分畫分子量(Molecular Weight of Cutoff)으로 표시하는 경우가 많은데, 이는 특정 분자량범위의 물질을 選別分離하는 능력을 말하며, 排除하려는 분자의 크기를 분자량으로 표시할 때, 排除할 수 있는 가장 작은 분자의 분자량으로 정의하고 있다[4]. 限外濾過膜을 사용하면 보통 분자량 1,000,000~500 정도, 즉 분자크기 $300\text{\AA} \sim 10\text{\AA}$ 정도의 고분자 및 중간분자량의 물질을 분리할 수 있다. 현재 분자량 6,000~60,000 정도의 分畫分子량을 가지는 膜이 가장 많이 사용되고 있으며, 특히 공업적으로는 分畫分子量 6,000~20,000 정도의 膜이 가장 많이 사용되고 있다[5]. 또한 膜材質로는 polysulfone[6, 7], polycarbonate[8], polyamide[9] 및 cellulose 계 유도체[10-12]들이 주로 사용되고 있다.

본 연구에서는 透過性이 좋으며 분자량 20,000 정도에서 分子分畫能이 우수한 膜을 개발하기 위하여 poly(vinylidene fluoride) (PVDF)를 膜材質로 사용하였다. PVDF는 기계적성질이 우수하며 耐藥品性 및 耐熱性이 좋고 독성이 없으며 膜形成能力이 우수하기 때문에 膜素材로 선택하였다. 膜은 solvent casting 방법

에 의하여 製造하였으며, 膜의 限外濾過性能에 미치는 製膜溶媒의 효과를 검토하기 위하여 여러가지 溶媒를 사용하여 單一溶媒系, 二成分溶媒系 및 휘발성 난용매의 첨가에 의해 製造한 膜의 透水性 및 排除率을 조사하였다. 또한 製膜조건에 따른 skin층의 형성과 지지층의 형태를 조사하기 위하여 膜의 斷面構造를 走査電子顯微鏡으로 관찰하였다.

2. 實 驗

2-1. 試料 및 試藥

限外濾過膜의 製造에 사용된 PVDF는 日本의 吳羽化學(株)의 製品으로 商品名 KF-1000을 減壓乾燥하여 사용하였다. KF-1000을 DMF에 溶解시켜 gel permeation chromatography(150-C ALC/GPC, Waters Associates)에 의하여 분자량을 측정한 결과 數平均分子量이 141,000이고, 重量平均分子量은 204,000이었다. 또한 製膜에 사용한 溶媒는 dimethyl formamide(DMF), dimethyl acetamide(DMAc) 및 dimethyl sulfoxide(DMSO) 등이며 이 시약들은 日本國產化學(株)製品(特級試藥)이다.

膜의 限外濾過特性을 조사하기 위하여 사용한 水溶性 溶質으로는 여러가지 분자량 분포를 가진 polyethylene glycol(PEG, Polyscience사 製品)을 사용하였다.

2-2. 限外濾過膜의 製造

乾燥시킨 PVDF를 각각의 溶媒系에 여러가지 濃度(10~20 wt%)로 녹인 다음 氣泡가 완전히 제거되었을 때 유리판위에 $570\mu m$ 의 두께로 流延하였다. 이것을 상온에서 所定時間 放置한 다음 물에 침지시켜 gel화시켰다. 또 얻어진 膜을 24시간 이상 흐르는 물에 放置시켜 膜內에 녹아 있는 溶媒를 제거한 다음 性能을 評價하였다. 製膜에 사용된 溶媒系는 다음과 같다.

- i) 單一溶媒系: DMF, DMSO, DMAc
- ii) 二成分溶媒系: DMF/DMSO, DMSO/DMAc, DMAc/DMF

iii) acetone 첨가 용媒系-

얼어진 막의 형태는 모두 막表面은 광택을 가지는 skin층으로 되어 있고 유리판과 접촉한 면은 多孔性的의 지지체로 되어 있는 것이 관찰되었으며 얼어진 막의 두께는 90~250 μm 정도였다.

2-3. 막의 斷面構造 觀察

限外濾過膜의 斷面을 觀察하기 위하여 走査電子顯微鏡을 사용하였다. 물에 膨潤된 PVDF膜을 액체질소내에서 절단한 다음 24시간 동안 冷凍乾燥시켰다. 乾燥된 막을 금으로 코팅시킨 다음 走査電子顯微鏡으로 膜斷面을 관찰하였다.

2-4. 透過流束 및 排除率의 측정

限外濾過裝置는 Amicon사 製品 Model-8050(有効膜面積; 13.4 cm^2)을 사용하였다. 순수한 물의 透過流束(water flux)은 증류수를 사용하여 20°C, 2 kg/ cm^2 의 壓力하에서 측정하여 (1)식으로부터 구하였다. 透水量은 압력을 걸어 정상상태에 도달한 다음 소정시간 동안 透過된 양으로 측정하였다.

$$\text{water flux (l/m}^2\cdot\text{h)} = \frac{\text{투 수 량 (l)}}{\text{유효막면적 (m}^2\text{)} \cdot \text{투과시간 (h)}} \quad (1)$$

막의 分子分畫性能을 검토하기 위하여 여러가지 분자량분포를 가진 PEG(분자량 1,500~20,000)을 증류수에 2,000 ppm으로 용해시켜 透過시킨 다음 濃도를 측정하여 (2)식으로부터 排除率을 구하였다. 또한 透過

液의 流束(permeate flux)도 측정하였다.

$$\text{排除率 (\%)} = \left(1 - \frac{\text{透過液의 溶質濃度}}{\text{源液의 溶質濃度}}\right) \times 100 \quad (2)$$

透過液의 濃度は Spectra Physics사의 differential refractometer(Model SP-8100)를 사용하여 측정하였다.

3. 結果 및 考察

3-1. 單一溶媒系 製造膜의 限外濾過特性

DMF, DMSO 및 DMAc를 單一溶媒로 하여 제조한 막의 限外濾過特性을 Table 1에 나타내었다. 單一溶媒를 사용하여 제조한 막의 경우 polymer 농도가 증가함에 따라 膜두께는 증가하는 것을 알 수 있었으며 DMSO를 溶媒로 한 경우에는 대체로 비슷한 두께를 나타내었다. 또, 製膜과정중 물속에서 막을 gel화시킬 때에도 DMSO를 溶媒로 사용하였을 때 가장 安定한 막이 얻어졌다.

製膜溶液中 PVDF의 농도에 따른 water flux의 변화를 Fig. 1에 나타내었다. DMF 및 DMSO를 製膜溶媒로 사용하였을 때 PVDF 농도에 따라 透水量이 크게 감소하는 반면 DMAc를 사용한 경우 15%의 농도까지는 거의 일정한 값을 나타내며 20%에서 어느정도 감소한 것을 알 수 있다.

각각의 막의 排除率을 보면 DMSO를 製膜溶媒로 사용한 경우에는 PVDF의 농도가 증가함에 따라 PEG 20,000에서의 排除率이 점차 증가하는 것을 알 수 있었

Table 1. Ultrafiltration performances of PVDF membranes prepared by homosolvent systems.

solvent	polymer conc.(wt%)	membrane thick.(μm)	Jw(l/m ² ·h)	rejection(%)					
				molecular weight of PEG					
				1500	4000	6000	7500	18500	20000
DMF	10	90	80.1	—	27.0	44.2	92.5	96.5	97.5
DMF	13	110	31.3	38.5	71.3	84.8	87.5	92.5	93.0
DMF	15	130	21.5	2.5	—	5.0	63.5	99.0	99.3
DMF	20	150	11.7	—	98.0	97.5	99.0	99.5	99.6
DMSO	10	235	313.5	0.5	—	2.5	2.8	17.2	62.5
DMSO	13	230	134.9	11.5	22.5	—	35.1	77.5	89.2
DMSO	15	240	47.4	—	49.3	57.5	70.1	98.0	98.2
DMSO	20	270	13.9	—	96.5	—	92.7	99.5	99.5
DMAc	10	95	120.2	31.0	51.2	—	61.1	97.0	97.5
DMAc	13	110	113.2	2.5	5.1	18.0	24.1	77.1	81.5
DMAc	15	130	114.5	3.0	6.5	17.5	35.2	89.0	92.5
DMAc	20	145	93.5	37.5	80.1	—	90.5	94.0	94.5

applied pressure; 2 atm, concentration of feed solution; 2,000 ppm

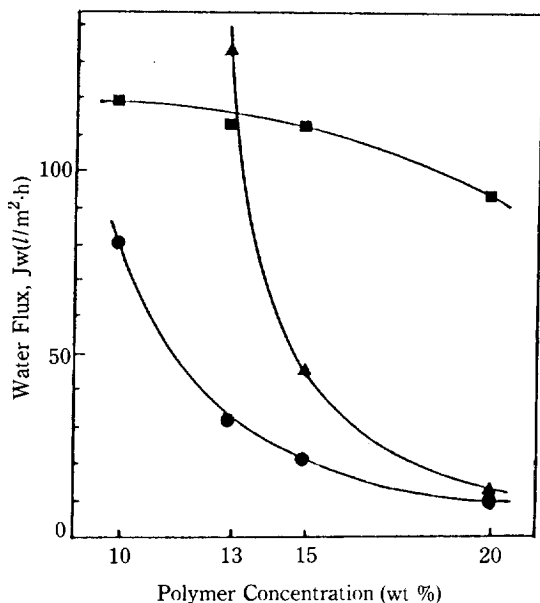


Fig. 1. Dependence of water flux, J_w on the polymer concentration of casting solution in the various solvents (applied pressure; 2 atm, casting solvent; (●) DMF, (▲) DMSO, (■) DMAc).

다. 따라서 DMSO 용매계에서 polymer의 농도가 증가하게 되면 skin층의 두께가 증가하며 막구조가 조밀해지는 것이 아닌가 생각된다. DMF를製膜溶媒로 사용하여製造한 막의 경우 분자량 18,500의 범위에서 90% 이상의排除率을 나타냈고 透水性도 우수하였으며 限外濾過膜으로서 만족할 만한 값을 나타내었다. DMF 및 DMAc 용매계에서製造한 막중 polymer의 농도가 낮은 경우(10 wt%)에 透水性도 좋고 排除率도 97.5%나 되는 우수한 막이 얻어졌다.

Picture 1은 각각의 용매조성으로製造한 막의斷面을 관찰한 사진이다. DMSO 용매계에서製造한 막의 경우 PVDF 농도가 13% 이상 되면 막表面에 skin층이 잘 형성되고, 지지층은 finger-like structure로 되어 있는 것을 알 수 있었다. DMSO를 용매로 사용하였을 때는 DMF나 DMAc를 용매로 사용하였을 때보다 PVDF의 용해도가 훨씬 떨어지는데, 이 경우에는 가열하여 약 60°C 정도의 온도를 유지하여야만 잘 용해되었다. 이렇게 만든製膜溶液을 유리판 위에 流延한 다음 차가운 물속에서 gel화시키면 물은 강한 gelation medium으로 작용하여 gel화가 빨리 일어나므로 상대적으로 용매의 交換이 빠른 속도로 일어나게 된다.



Picture 1. SEM views of cross-sections of PVDF membranes; (A) DMF, 13%, (B) DMAc, 13%, (C) DMSO, 10%, (D) DMSO, 13%, (E) DMSO, 15%, (F) DMSO, 20%.

DMSO 용매계에서는 막의 收縮이 거의 일어나지 않으며 안정한 막이製造되었다. 또한 DMSO중 PVDF의 농도가 증가할수록 skin층의 구조가 조밀해지면서 지지체도 잘 형성되는 것을 알 수 있었다. 그러나 PVDF 농도가 20%가 되면 skin층의 pore size도 작아지고 지지체도 매우 치밀해져서 透水量이 크게 감소하였으며, 용질분자량 10,000~20,000범위에서의 限外濾過性能도 저조하였다. DMF 및 DMAc를 사용하여 막을製造하였을 경우 서로 비슷한 구조로 되어 있는 것을 관찰할 수 있었으며 지지층은 多孔性의 구조로 되어 있고 막表面에는 skin층이 잘 형성되어 있는 것을 알 수 있었다.

單一溶媒계에서製造한 막의 경우 PEG의 분자량에 따른 溶質排除率의 변화를 Fig. 2에 나타내었다. DMAc, 15 wt% 용액으로製造한 막의 경우 透水性도 우수하였으며 용질분자량 10,000~20,000의 범위에서 溶質排除曲線의 기울기가 매우 sharp한 것을 알 수 있다. 또한 DMSO, 13 wt% 용액으로製造한 막의 경우에도 우수한 限外濾過性能을 나타내었다. 한편 DMF, 15 wt% 용액으로製造한 막의 경우 透水性은 다른 막에

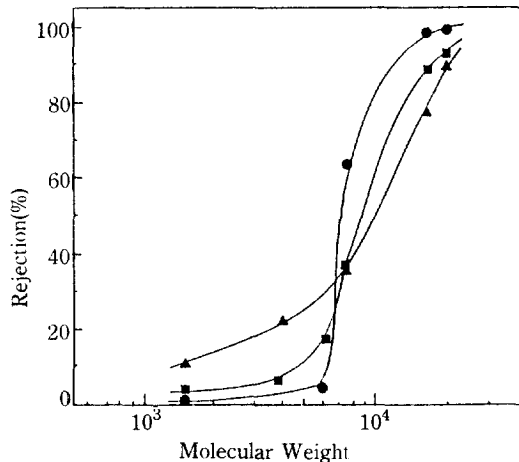


Fig. 2. Rejection of PVDF membranes prepared by homosolvent systems for the various molecular weights of polyethylene glycol (PEG; 2,000 ppm, 2 atm, casting solution; (●) DMF, 15%, (▲) DMSO, 13%, (■) DMAc, 15%).

비해 떨어지나 용질배출률은 99.3%로서 매우 우수한 성능을 나타내었다.

3-2. 二成分溶媒系 製造膜의 限外濾過性能

DMF, DMSO 및 DMAc를 조합하여 二成分溶媒로부터 製造한 膜의 限外濾過特性을 Table 2에 나타내었다. 單一溶媒系 製造膜의 성능을 評價해 본 결과 PVDF의 농도가 13 wt%인 경우 透水性도 우수하고 기계적성질도 좋았으며 수축도 적게 일어났기 때문에 二成分溶媒系에서도 PVDF의 농도를 13 wt%로 조절하여 膜을 製造하였다.

DMAc/ DMF溶媒系에서 製造한 膜의 경우 膜두께가 120~130 μm 정도로서 용매조성의 변화에 관계없이 거의 비슷한 두께를 나타냈으며 다른 溶媒系에 비하여 가장 얇은 膜이 얻어졌다. 單一溶媒系에서 製造한 膜의 斷面을 관찰해 본 결과 DMF 및 DMAc를 溶媒로 하여 製造한 膜의 경우 두께도 얇고 조밀한 多孔性構造로 되어 있었다. 또한 二成分溶媒系에서 膜을 제조하였을 때도 DMF/ DMAc溶媒系에서 가장 얇은 膜이 얻어졌으며, 이는 앞의 결과와 잘 일치하고 있다.

DMSO/ DMAc系에서는 200 μm 정도의 거의 일정한 두께의 膜이 얻어졌으며 DMAc의 함량이 75%일 때 膜두께는 다소 감소하였다. 또한 DMSO/ DMF系에서는 DMF의 함량이 증가함에 따라 膜두께가 크게 감소하는 것을 알 수 있었다.

製膜溶媒의 조성에 따른 透水性의 변화를 살펴보았을 때 DMF가 함유되어 있는 경우에는 다른 용매조성에 비해 透水性이 저조하였다. 그러나 현재 시판되고 있는 限外濾過膜의 경우 50 psi의 압력하에서의 透過流束이 5 ($\text{l}/\text{m}^2\cdot\text{h}$) 이상이어야 한다는 보고[13]와 비교하여 볼 때 二成分溶媒系에서 製造한 膜은 모두 限外濾過膜으로서의 기준치 이상의 透水性을 나타내는 것을 알 수 있었다. 특히 DMSO/ DMAc溶媒系로부터 製造한 膜의 경우 排除率은 다른 膜에 비해 떨어지나 透水性은 우수하였다.

二成分溶媒系로부터 제조한 膜의 排除率을 검토해 본 결과 DMAc/ DMF溶媒系로부터 제조한 膜의 경우 분자량 20,000 정도에서 95% 이상의 우수한 排除率을 나타냈으며 DMSO/ DMF系로부터 製造한 膜도 90% 이상의 排除率을 나타내는 것을 알 수 있었다. 二成分溶媒系에서 제조한 膜의 溶質분자량에 따른 排除率의

Table 2. Ultrafiltration performances of PVDF membranes prepared by binary solvent systems.

solvent composition	membrane thick. (μm)	$J_w (\text{l}/\text{m}^2\cdot\text{h})$	rejection(%)					
			molecular weight of PEG					
			1500	4000	6000	7500	18500	20000
DMAc/DMF(3/1)	120	54.3	35.0	66.1	—	86.5	93.5	96.8
DMAc/DMF(1/1)	130	15.9	41.1	81.2	—	89.5	90.0	96.7
DMAc/DMF(1/3)	125	24.6	38.0	77.1	—	82.5	89.6	96.5
DMSO/DMAc(3/1)	200	89.5	3.5	8.8	12.5	19.5	90.0	91.5
DMSO/DMAc(1/1)	195	220.5	0.0	0.0	1.0	1.2	38.0	77.0
DMSO/DMAc(1/3)	185	179.4	0.5	1.1	2.5	2.5	38.5	73.5
DMSO/DMF(3/1)	225	16.6	43.5	68.0	67.5	69.1	77.5	98.0
DMSO/DMF(1/1)	205	89.4	1.0	8.0	8.5	9.5	48.7	93.5
DMSO/DMF(1/3)	150	44.7	23.8	38.5	39.0	41.5	59.8	93.0

applied pressure; 2 atm, concentration of feed solution; 2,000 ppm, polymer concentration of casting solution; 13 wt %

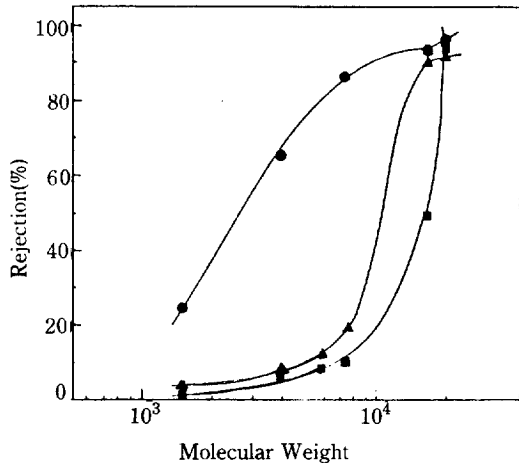


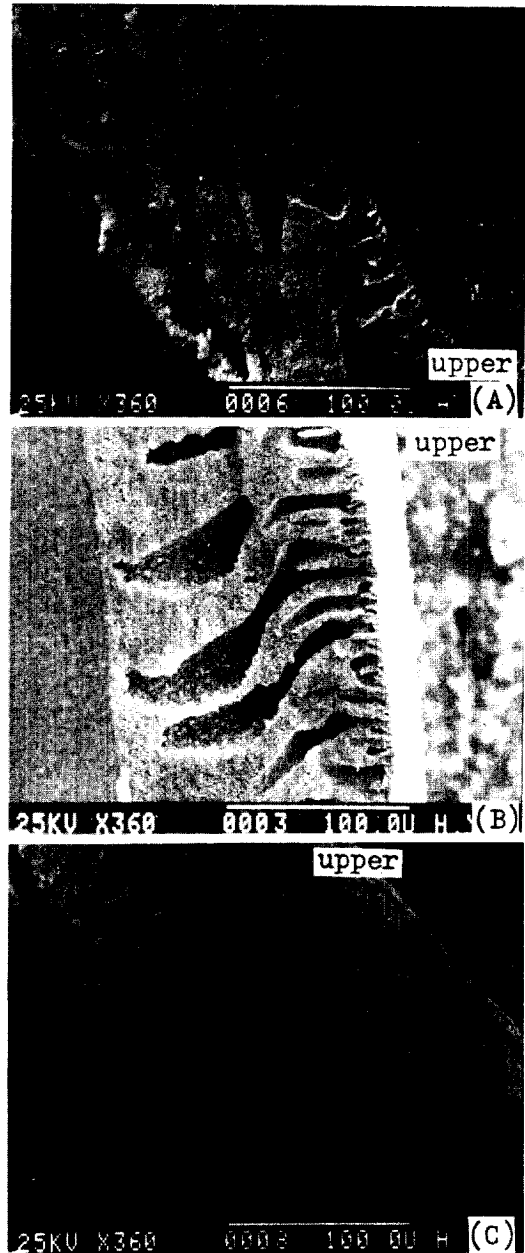
Fig. 3. Rejection of PVDF membranes prepared by binary solvent systems for the various molecular weights of polyethylene glycol (PEG; 2,000 ppm, 2 atm, casting solution; (●) DMAc/DMF(3/1), (▲) DMSO/DMAc(3/1), (■) DMSO/DMF(1/1)).

변화를 Fig. 3에 나타내었다. DMSO/DMF(1/1) 용매계에서 제조한 막의 경우 PEG 분자량 20,000 범위에서 93.5%의 배제율을 나타내며 분자분해능도 우수하였다. 또한 DMSO/DMAc(3/1) 용매계에서 제조한 막의 경우에는 용질 배제율은 90% 정도이지만 용질 분자량 10,000~20,000 범위에서 매우 sharp한 기울기를 나타내므로 분자분해능이 우수하다는 것을 알 수 있었다.

Picture 2는 二成分溶媒系中 DMSO/DMF 용매계에서 얻어진 막의 斷面을 관찰한 사진으로서 용매 조성의 변화에 따른 막의 構造변화를 관찰한 것이다. 이들 막의 斷面을 관찰해 본 결과 각각 單一溶媒系에서 얻어진 결과와 상응하는 것을 알 수 있다. DMSO 함량이 많을수록 void volume이 커지고 finger-like structure를 가지는 것을 알 수 있다. 용매조성을 변화시키면 모든 막의 表面에는 활성층이 잘 형성되어 있으며 DMF의 함량이 증가함에 따라 막의 지지층이 조밀해지는 경향을 나타내고 있다.

3-3. Acetone 첨가에 따른 限外濾過特性的 변화

각각의 제막용매에 대해 15% 및 5%의 함량으로 난용매인 acetone을 첨가하였을 때 얻어진 막의 限外濾過性能을 Table 3에 나타내었다. 單一溶媒만으로 제조한 막의 경우와 비교하여 볼 때 acetone의 첨가에 따



Picture 2. SEM views of cross-sections of PVDF membranes prepared by DMSO/DMF binary solvent systems; (A) DMSO/DMF (3/1), (B) DMSO/DMF(1/1), (C) DMSO/DMF(1/3).

라 두께변화는 거의 없으나 透水性은 크게 감소한 것을 알 수 있다. 또한 acetone첨가함량 15%일 때 5%인 경우보다 透水性이 더욱 크게 감소하였다. 그리고 배제

Table 3. Ultrafiltration performances of PVDF membranes prepared by addition of acetone to solvent systems.

solvent	acetone content(%)	membrane thick.(μm)	$J_w(l/m^2 \cdot h)$	rejection(%)				
				1500	molecular weight of PEG			20000
					4000	7500	18500	
DMSO	5	250	42.1	39.5	69.0	78.5	88.8	97.5
DMAc	5	115	42.0	48.0	87.5	94.1	95.5	97.7
DMF	5	110	18.8	38.5	64.1	69.5	89.5	94.3
DMSO	15	245	13.8	42.0	81.5	88.0	95.2	98.1
DMAc	15	100	12.5	50.1	86.0	89.5	93.5	96.1
DMF	15	95	3.6	63.5	88.2	90.2	91.0	95.2

applied pressure; 2 atm, concentration of feed solution; 2,000 ppm, polymer concentration of casting solution; 13 wt %, acetone content(%); weight percent for casting solvent

率을 비교하여 보면 acetone 15% 첨가시 얻어진 膜은 溶質분자량 10,000 정도 이상 되면 排除率(%)이 90% 이상되며 5%첨가시에도 排除率(%)이 비교적 증가하였다. 이러한 결과로부터 acetone의 첨가에 따라 skin층의 구조가 조밀해지는 것을 알 수 있으며, 따라서 透水性은 감소하고 排除率은 증가하게 된다. Acetone의 첨가에 의해 제조한 膜의 溶質분자량에 따른 排除率의 변화를 Fig. 4에 나타내었다. Acetone을 첨가하였을 때 분자량 20,000범위에서 排除率은 우수하지만 分子分畫能은 크게 떨어지는 것을 알 수 있다.

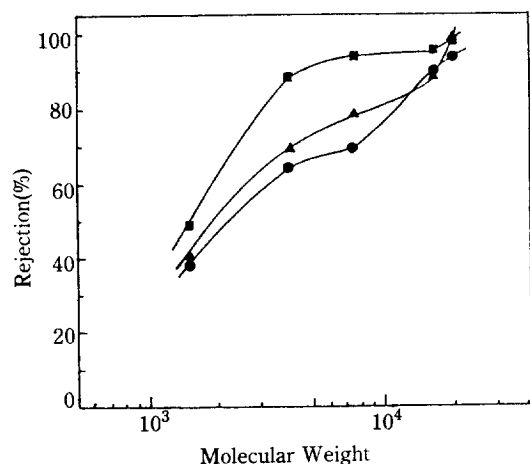


Fig. 4. Rejection of PVDF membranes prepared by addition of acetone to homosolvent systems for the various molecular weights of polyethylene glycol (acetone content; 5%, casting solution; (●) DMF, (▲) DMSO, (■) DMAc).

3-4. 透過조건에 따른 限外濾過性能의 변화

압력변화에 따른 PVDF膜의 限外濾過性能을 검토하기 위하여 透過압력을 변화시키면서 증류수와 PEG 20,000수용액의 透過流束을 조사하였으며 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 압력이 증가함에 따라서 pure water flux는 거의 직선적으로 증가하는데 비해 permeate flux는 2기압이상 되면 거의 일정한 값을 유지하였다. 또한 溶質의 농도를 2,000 ppm으로 하였을 때 2기압에서의 pure water flux에 비해 1/3 정도 감소함을 알 수 있었다. 이는 PEG 분자가 膜의 pore

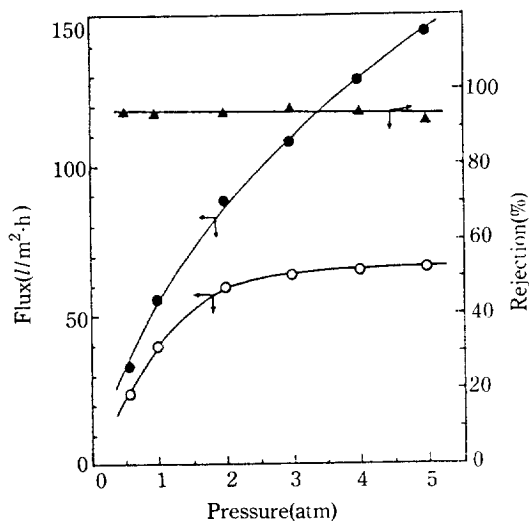


Fig. 5. Effect of applied pressure on ultrafiltration performances of PVDF membranes prepared by binary solvent system of DMSO/DMF(1/1); (▲) solute rejection, (●) pure water flux, (○) permeate flux.

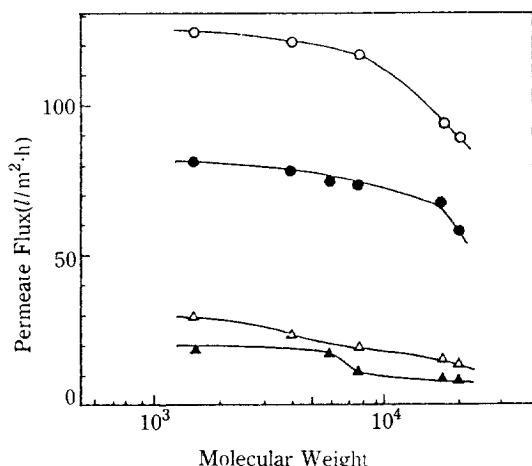


Fig. 6. Effect of molecular weight of polyethylene glycol on the permeate flux (PEG; 2,000 ppm, 2 atm, casting solution; (○) DMSO, 13%, (●) DMSO/DMF(1/1), (Δ) DMSO/acetone(95/5), (▲) DMF, 15%).

를 막음으로써 생기는 오염이나 막면에서의 농도분극現象 등에 기인하는 것으로 생각된다. 排除率의 경우에는 압력을 증가시켜도 거의 일정한 값을 나타내는 것을 알 수 있다.

Fig. 6은 PEG의 분자량에 따른 permeate flux의 변화를 나타낸 것이다. PEG의 분자량이 증가함에 따라 permeate flux는 대체로 감소하였으며 각각의 막에 대해 여러 분자량의 용질에 대한 排除率과 이 결과치를 비교해 보면 서로 잘 일치하는 것을 알 수 있다. 예를 들어 Table 1에서 DMSO, 13%용액으로 제조한 막의 경우 PEG 7,500수용액의 배제율이 35.1%이며 분자량 20,000 정도가 되면 89.2%로 크게 증가된다. Fig. 6의 결과치에서도 분자량 7,500 이상에서 permeate flux가 비교적 크게 감소하는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 다른 막에서도 잘 일치하고 있다. 따라서 排除率이 증가하게 되면 이에 따라 透過流束은 감소하는 것을 알 수 있다.

4. 結 論

본 연구에서는 PVDF를 여러가지 溶媒에 녹여 습식

방법으로 多孔性膜을 제조하였으며 製膜溶媒의 종류 및 조성에 따른 膜形成 및 限外濾過性能 등을 검토하였다.

單一溶媒系에서 얻어진 막의 경우 DMF 및 DMAc를 溶媒로 사용했을 때 膜지지층이 多孔性的 구조를 가지며, DMSO를 사용하면 finger-like structure가 잘 형성된 비대칭막이 얻어지는 것을 알 수 있었다.

製造한 막의 성능을 평가한 결과 DMF 溶媒系로부터 얻어진 막의 경우 透水性은 다른 막에 비해 떨어지지만 限外濾過膜으로서 사용이 가능한 기준치 이상의 값을 나타냈으며 溶質분자량 10,000~20,000범위에서 分子分畫能이 우수한 膜性質을 나타내었다. DMSO系에서 제조한 막의 경우 膜製造시 收縮이 거의 일어나지 않으며 finger-like structure를 잘 형성하므로 透過시 저항이 감소되었다.

單一溶媒系에 acetone을 첨가하였을 때는 첨가하지 않았을 때와 비교하여 제조된 막의 두께는 거의 비슷하지만 skin 층의 구조가 조밀해져서 透水性이 크게 감소하고 排除率은 증가하였다.

REFERENCES

- Porter, M.C. and Michaels, A.S.: *Chemtech.*, July, 440 (1971).
- 日笠 勝: 化學經濟, 65(1982).
- Torrey, S.: "Membrane and Ultrafiltration Technology", Noyes Data Corporation (1984).
- 日本高分子學會編: "水處理の高分子科學と技術, 高分子膜" 地人書館, p. 35(1975).
- 西村正人: 化學經濟, 53(1982).
- Nishimura, N., Muro, T. and Tsujisaka, Y.: *Kobunshi Ronbunshu*, **34**, 713 (1977).
- Lloyd, D.R., et al.: *J. Memb. Sci.*, **22**, 1 (1985).
- Paulos, J.P., et al.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 2967 (1979).
- Lefebvre, M.S., et al.: "Ultrafiltration Membranes and Applications", Plenum Press, p. 79(1979).
- Kunst, B. and Sourirajan, S.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 3423 (1974).
- Aptel, P. and Cabasso, I.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, 1969 (1980).
- Rao, A.V. and Mehta, D.J.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 3559 (1978).
- Kim, U.Y., et al.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 1907 (1981).