

폴리술폰 중공사막의 제조와 한외여과 특성

권택민·이순홍·김재진·김은영

한국과학기술원 화공·고분자연구부
(1988년 2월 8일 접수, 1988년 4월 7일 채택)

Preparation of Polysulfone Hollow-Fiber Membranes and their Ultrafiltration Characteristics

Taeg-Min Kwon, Soon-Hong Lee, Jae-Jin Kim and Un-Young Kim

Division of Chemical Engineering & Polymer Technology, KAIST
(Received 8 February 1988; accepted 7 April 1988)

요 약

건습식 방사기법에 의해 폴리술폰 중공사막을 제조하였으며, 방사조건이 막성능에 미치는 영향과 제조된 막의 한외여과 특성을 조사하였다. 중공사막은 폴리술폰을 N, N-디메틸아세트아마이드나 N, N-디메틸포름아마이드 같은 용매에 용해시킨 후 폴리비닐피롤리돈이나, 2-메톡시에탄올 같은 첨가제나 기공형성제를 섞어 만든 방사용액에서 제조되었다. 내·외부응고제로는 물 또는 물-용매의 혼합물을 썼다. 방사용액의 조성, 내·외부 응고제의 유속, 방사 높이 등을 주요 방사변수로 조사하였고 성능평가로서 순수물투과량, 용질배제율, 분획분자량 등을 측정하였다. 제조된 중공사막은 $2\text{--}20 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 / \text{cm}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{min}$ 정도의 물투과속도를 나타내었으며, 분획분자량을 측정한 결과, 2,000 ppm 처리 용액을 썼을 때 폴리에틸렌글리콜 (PEG) 용질의 경우 분자량 7,500-18,500, 폴리비닐피롤리돈 (PVP) 용질의 경우 분자량 24,000-160,000 범위에서 분획성을 보였다. 최대 배제율은 폴리비닐피롤리돈 (M. W. 160,000)의 경우 94%였다.

Abstract—Several polysulfone hollow fiber membranes for ultrafiltration were prepared by the dry-wet spinning technique with spinning solutions containing polysulfone in one of the solvents such as N,N-dimethylacetamide and N,N-dimethylformamide using polyvinylpyrrolidone and 2-methoxyethanol as additive and nonsolvent which act as pore forming agent. Water and solvent-water mixture were used as bore coagulant and gelation medium. The principal variables of the spinning process investigated are spinning solution composition, the flow rate and composition of the bore coagulant, the air gap between the spinnerette and the gelation bath, etc. As the performance test, pure water flux, solute rejections, and the cut off molecular weights were measured.

1. 서 론

고분자 분리막은 고분자 소재에 여러가지 화학적·물리적 방법을 사용하여 선택적 분리 기능을 갖도록 한 것인데 분리막의 응용 분야가 확대됨에 따라 투과속도

의 증가와 특수 환경에서 사용이 가능한 막, 분리기능이 우수한 막, 물리적·화학적 내구성이 있는 막 등 고효율, 고기능성을 향한 연구 개발이 진행되고 있다[1, 2, 3]. 한외여과막의 소재로서는 다양한 고분자가 채택되어 연구되고 있으며[4, 5], 특히 폴리술폰계 고분자

는 물리적·화학적 물성이 좋고 내열성 및 내약품성이 우수하여 한외여과막의 소재로서 널리 이용되고 있다.

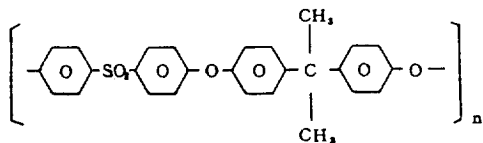
분리막은 그 형태에 따라 평판형, 중공사형, 나관형으로 나누어지는데 중공사형 분리막은 조작시에 소비에너지가 적고 단위 용적당 막 면적이 넓어 모듈의 소형화가 가능하며 중공사형 막 자체가 내압성이 우수하므로 지지가 용이하다는 등의 여러가지 장점들을 가지고 있다.

중공사막의 분리기능은 중공사막 벽부의 미세구조(skin)에 의해 좌우되며 이 미세구조는 방사원액의 조성 및 중공사 형성과정의 응고속도에 의해 조절된다 [6, 7]. 그러므로 방사원액에 무기염을 비롯한 난용매 또는 수용성 유기성분의 첨가가 검토되고 있으며 응고액의 성분, 온도 등을 변화시키면서 방사하고 있다. 따라서 본 연구에서는 폴리숄론을 소재로 하여 건습식 방사를 통해 중공사막을 제조할 때 용매와 첨가제, 그 밖의 여러가지 방사조건 등이 막의 구조와 성능에 미치는 영향을 검토하였다.

2. 실험

2-1. 시료 및 시약

방향족 폴리숄론은 Union Carbide사 제품 Udel P-1700(상품명)을 실험전 감압 건조하여 사용하였는데 그 구조식은 아래와 같고 수평균 분자량은 29,000이다.



용매로는 Aldrich사 특급시약 DMA(Dimethylacetamide)와 DMF(Dimethylformamide)를 사용하였으며 첨가제로는 기공형성제인 폴리비닐피롤리돈(PVP)과 폴리숄론의 난용매인 2-메톡시에탄올(MC)을 사용하였다. 막의 분자량 분획성을 측정하기 위한 표준시약으로는 Polyscience사 제품의 폴리에틸렌글리콜(PEG) 분자량 200-18,500 범위의 것을 택하였고, 폴리비닐피롤리돈(PVP)은 분자량 10,000-160,000 범위의 것을 사용하였다.

2-2. 중공사막의 제조

중공사막의 제조는 Fig. 1의 공정도와 같이 행하였다. 폴리숄론을 120°C 오븐에 넣고 24시간 감압건조

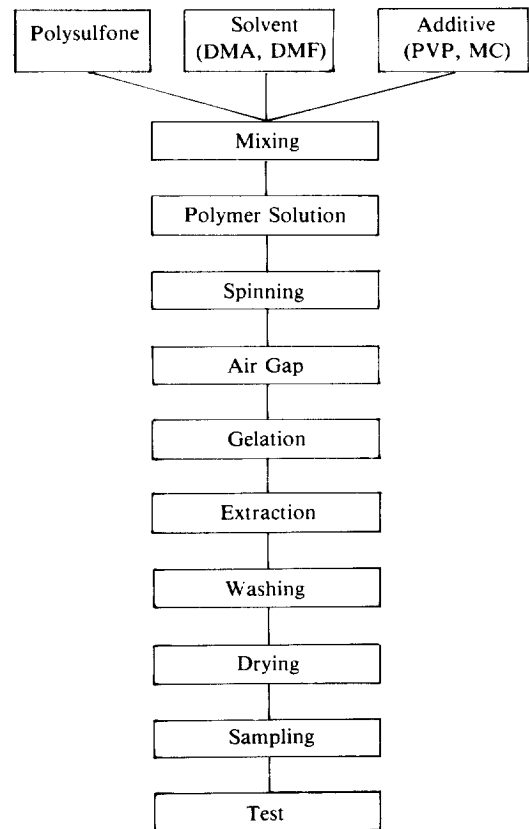


Fig. 1. Preparation process for polysulfone hollow fiber membranes.

시킨 후 용매에 넣어 완전히 용해시킨 다음 기공형성제를 첨가하여 용해시켰고 제막용액중의 기포를 제거하기 위하여는 감압하거나 방치하였다. 제조된 방사용액은 Fig. 2의 방사장치를 통해 중공사막으로 만들었다. 방사는 상대습도 50%, 20°C의 항온항습실에서 자유낙하에 의한 무권취로 실시하였으며 별다른 언급이 없는 한 방사 선속도: 10 cm/min, 내부응고제 유속: 2 cm³/min, 외부응고제: 물(20°C), 방사높이: 30 cm를 유지하였다. Fig. 3은 방사에 쓰인 tube in orifice형의 방사구금(spinnerette)의 세부설계도이며 이를 통해 제조된 중공사막은 외경이 약 1000 μm, 내경은 약 550 μm 정도였다.

2-3. 한외여과량의 측정

한외여과량 측정을 위해 30 cm 6가닥의 중공사막 소형 모듈을 만들었고 중공사막 내부에 증류수를 가했을 때의 투과량을 측정하여 한외여과량을 산출하였다. 투

되어 표면층의 micell 구조들의 응집이 심해지므로 표면층이 두껍고 기공율이 낮아져 투과성이 저하된다는 것이다[8, 9]. 본 실험에서도 폴리술폰 18% 용액에서 제조된 중공사막이 15%에서 제조된 중공사막보다 투과성이 우수한 것으로 나타났는데 Fig. 13과 15에 나타난 전자현미경으로 본 전체적인 막 구조에 큰 차이가 없음을 볼 때 표면층(skin layer)의 형성과정에서 18% 용액이 더 얇은 다공성 구조의 표면층을 형성한 것으로 해석된다.

한편 폴리술폰 농도가 10wt%일 때는 중공사막 형태를 유지하지 못하고 건조시 자연 파괴 현상을 나타내었다.

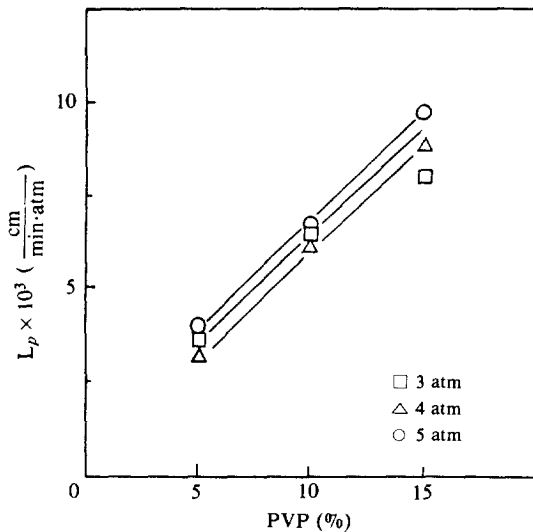


Fig. 4. Effect on water flux of PVP concentration. Polysulfone 18 wt%, PVP M.W. = 10,000, Solvent: DMA

3-1-2. 용매 및 기공형성제의 영향

제막용액 속에 포함된 기공형성제는 추출과정에서 중공사막으로부터 제거되어 기공을 형성하게 되므로 기공형성제 농도가 높을수록 막은 다공성구조를 가지게 되어 투과성이 좋은 것으로 나타났다. Fig. 4 및 5는 기공형성제 농도와 투과 속도와의 관계를 나타낸 것인데 투과속도는 기공형성제의 농도에 거의 선형비례하는 것으로 나타났다.

기공형성제 종류와 투과성과의 관계는 Table 2에서 보는 바와 같이 PVP(M.W. 10,000)의 경우가 PVP(M.W. 40,000)나 MC의 경우보다 투과성이 좋은 것으로 나타났으며 같은 제막 용액 조성으로 용매만 달리 했을 경우에는 DMA용매일 때가 DMF를 용매로

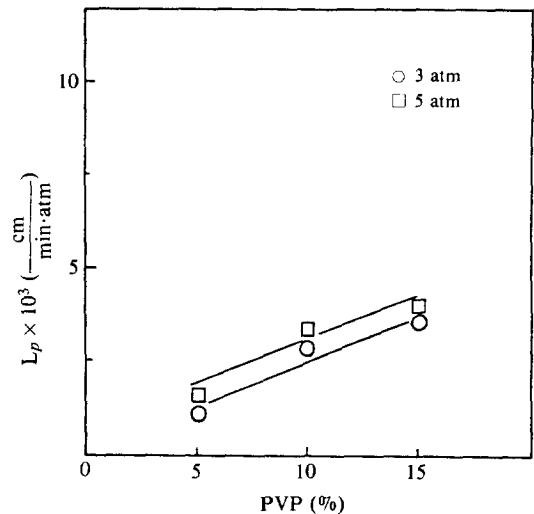


Fig. 5. Effect on water flux of PVP concentration. Polysulfone 18wt%, PVP M.W. = 40,000, Solvent: DMA

Table 2. Effect on water flux of solvent and pore forming agent.

| Solvent | Casting Solution Concentration polysulfone / pore forming agent (wt %) | Pore forming agent | Structure | Water flux* $L_p \times 10^3 (\frac{\text{cm}}{\text{atm} \cdot \text{min}})$ |
|---------|--|--------------------|--------------------|--|
| DMA | 18 / 10 | PVP(M.W. 10,000) | finger print | 6.6 |
| | | PVP(M.W. 40,000) | " | 2.8 |
| | 18 / 15 | PVP(M.W. 10,000) | " | 8.0 |
| | | PVP(M.W. 40,000) | " | 3.5 |
| | | MC | " | 3.9 |
| DMF | 18 / 15 | PVP(M.W. 10,000) | Spongy + macrovoid | 5.3 |
| | | PVP(M.W. 40,000) | " | 2.7 |
| | | MC | " | 2.0 |

*: at 3 atm

Table 3. Effect of bore coagulant composition on water flux.

| Spinning solution composition | Composition of bore coagulant | $L_p \times 10^3$ ($\frac{\text{cm}}{\text{atm} \cdot \text{min}}$) |
|--|-------------------------------|--|
| Polysulfone: PVP (M.W. 10,000) (wt %) (wt %) | | |
| 18:15 | pure water | 8.0 |
| 18:15 | 80%DMA + 20%water | 17.4 |

시켰을 때보다 투과성이 좋은 것으로 나타났다. Fig. 18 은 DMF용매를 썼을 때의 막 단면 구조이다.

3-2. 방사조건의 검토

3-2-1. 내부응고제의 영향

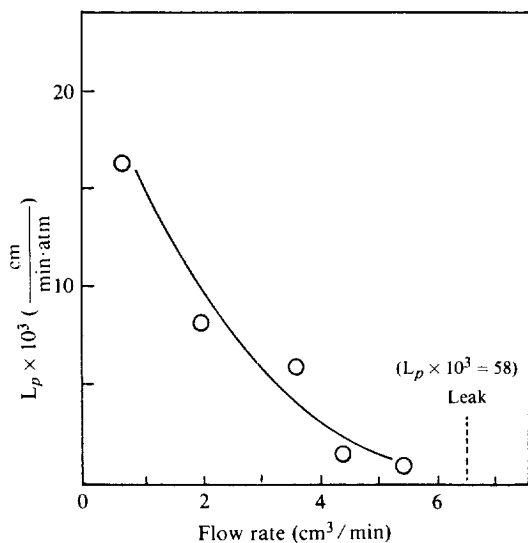
방사된 용액을 일차적으로 응고시키기 시작하는 내부 응고제의 조성 및 유속 등은 막 성능에 매우 큰 영향을 미친다. 먼저 내부응고제의 조성의 영향을 알아보기 위하여 내부응고제를 순수한 물에서 DMA/water=4/1의 용액으로 변화시켜 보았으며, 그 결과를 Table 3에 나타내었다. 여기서 볼 때 내부응고제에 용매를 첨가했을 때 투과성이 약 2배 정도 증가했음을 알 수 있는데 이것은 막의 응고 경로 변화에 기인하는 것이다. 같은 세막용액 조성에서 제조된 막이지만 내부응고제에 용매

등을 첨가하여 응고력을 약화시켰을 때는 방사된 세막 용액이 내부응고제와 접촉하면서 불안정한 상태로 전이 되고 여기서 겔화가 되기 때문에 기공이 더 많고 더 얇은 표면층을 형성하게 되며 지지층(sub layer)도 둔화된 겔화속도로 스폰지형의 구조를 가지게 됨을 전자현미경 사진 Fig. 15와 19의 비교를 통해 알 수 있다.

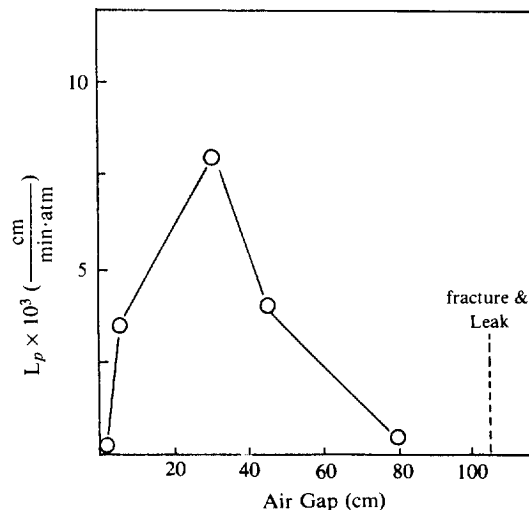
내부응고제의 유속이 투과성에 미치는 영향은 Fig. 6에 나타내었다. 막의 투과속도는 내부응고제의 유속이 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내었는데 이것은 물의 유속이 증가한다는 것이 곧 내부응고제의 응고능력이 상대적으로 강력해짐을 의미하고 응고능력이 강할수록 막의 표면층이 두껍고 치밀해지기 때문이다(Fig. 20 참조). 한편 내부응고제의 유속이 아주 작은 $0.7 \text{ cm}^3/\text{min}$ 경우에는 투과성은 좋으나 중공사막 내면이 원형을 유지하지 못하고 찌그러진 형태로 나타났다.

3-2-2. 방사높이의 영향

방사높이가 투과성에 미치는 영향을 Fig. 7에 나타내었는데 막의 투과성이 최대가 되는 적정방사 높이가 존재함을 알 수 있다. 본 실험에서는 방사높이 30cm에서 투과성이 최대인 막을 얻을 수 있었으며, 이보다 방사높이가 작아지면 Fig. 21에서 보는 바와 같이(방사높이 1cm) 중공사막의 외부 표면 쪽도 치밀한 구조로 되어 투과속도가 저하되고 방사높이가 30cm보다 커지면 Fig. 22와 23에서 보는 바와 같이 외벽면은 습기접촉시간이 길어져 기공이 더 많아지나 내부 표면층은 아주 치밀한 구조가 되어 투과속도가 떨어지는 것으로 생

**Fig. 6. Effect on water flux of bore coagulant flow rate.**

Polysulfone 18wt%, PVP(M.W. 10,000) 15wt%,
DMA Solvent

**Fig. 7. Effect on water flux of air gap.**

Polysulfone 18 wt%, PVP(M.W. 10,000), DMA
Solvent

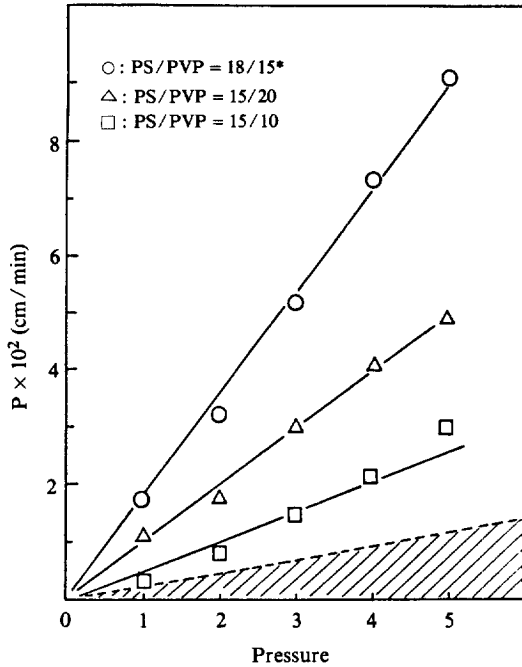


Fig. 8. Effect on water permeability of applied pressure.

PVP M.W. = 10,000, DMA Solvent,
*: bore coagulant = 80% DMA + 20% H₂O

각된다. 방사높이가 105 cm로 증가하면 내부응고제의 내벽지지압이 떨어지면서 중공사막의 내면은 원형을 유지하지 못하고 Fig. 24에서 보는 바와 같이 찌그러진 형태로 나타났다.

3-3. 성능 평가

3-3-1. 투과속도

본 실험에서 제조된 막의 투과성능을 평가하기 위하여 물투과량을 압력에 따라 측정하여 그 결과를 Fig. 8에 나타내었는데 이 직선의 기울기는 각 경우의 투과속도이다.

사선으로 표시된 부분은 한외여과막의 상업적 한계 투과량인데[10] 본 실험에서 제조된 막은 모두 이 이상의 투과성을 나타내었고 18% 폴리술폰 중공사막은 약 $17.4 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 / \text{cm}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{min}$ 의 투과속도를 나타내었는데 이 수치는 이 중공사막 1m당 1분당 투과량이 약 1 cm³ 정도로 큰 값이다.

3-3-2. 배제물 및 분획 분자량

Table 4에는 몇가지 중공사막에 관한 조작압력 4 atm 하에서의 배제물 실험결과를 보였으며 Fig. 9와

Table 4. Rejection rate dependency on solute molecular weight.

| Composition (wt%) | PS/DMA /PVP | PS/DMA /MC | PS/DMA /PVP |
|-------------------------|-------------|------------|-------------|
| Rejection (%) | | | |
| Solute molecular weight | = 15/65/20 | = 18/67/15 | = 18/67/15 |
| PEG 600 | 0 | 0 | 0 |
| PEG 1,540 | 0 | 7.7 | 0 |
| PEG 7,500 | 0 | 51.0 | 0 |
| PEG 18,500 | 52.0 | 75.0 | 22.0 |
| PVP 10,000 | 17.6 | 29.0 | 0 |
| PVP 24,000 | 55.6 | 72.0 | 5.6 |
| PVP 40,000 | 70.6 | 86.0 | 14.0 |
| PVP 160,000 | 90.9 | 93.5 | 83.9 |

PEG: 2,000 ppm, PVP: 2,000 ppm,
Applied pressure: 4 kg/cm²
Pore forming agent: PVP (K15, M.W. 10,000)

10은 배제물의 저지곡선으로 부터 분자량 분획성을 나타낸 것이다. Table 4에서 보는 바와 같이 각 분자량에 따른 배제물은 PEG M.W. 18,500, PVP M.W. 160,000인 경우 배제물은 84-94% 범위로 비교적 우수하게 나타났다. 첨가제는 MC를 사용했을 때가 PVP를 사용했을 때보다 배제물이 상승하는 경향을 보여주었는데 이로보아 PVP를 첨가했을 때가 MC를 첨

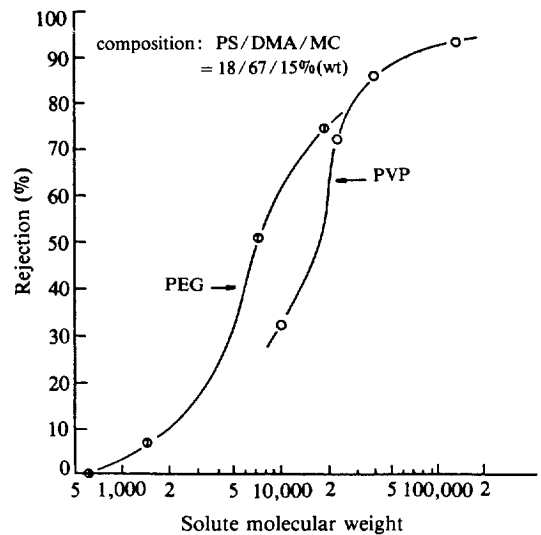


Fig. 9. Rejection rate dependency on solute molecular weight.

PEG: 2,000ppm, PVP: 2,000ppm,
Pore forming agent: PVP (M.W. 10,000).

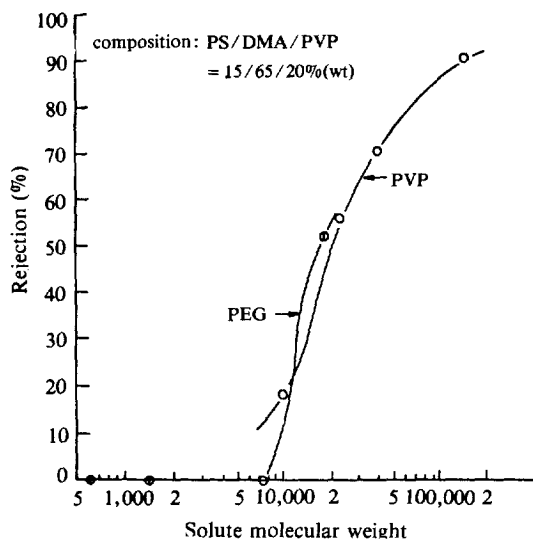


Fig. 10. Rejection rate dependency on solute molecular weight.

PEG: 2,000ppm, PVP: 2,000ppm,
Pore forming agent: PVP(M.W. 10,000).

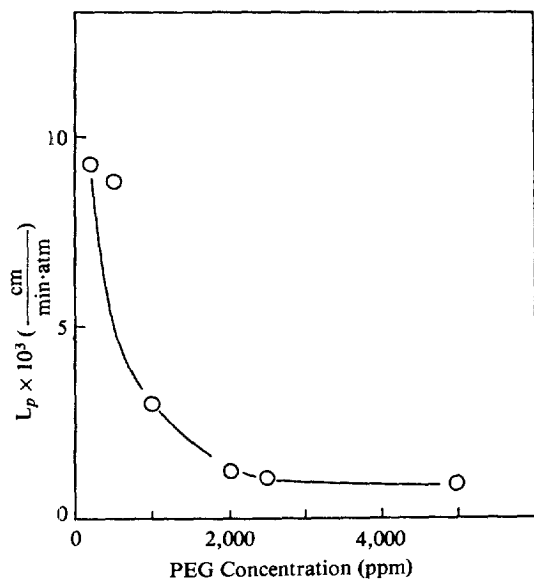


Fig. 11. Water flux dependency on solute concentration.

PS/DMA/PVP (M.W.10,000) = 15/65/20% (wt), Solute = PEG (M.W. 18,500)

가했을 때보다 큰 기공이 생긴다고 볼 수 있다.

투과원액 속에 포함된 용질(PEG 또는 PVP)의 농도가 증가함에 따라 투과속도는 감소하는 경향을 나타내었는데 Fig. 11은 PEG용질 농도에 따른 투과속도

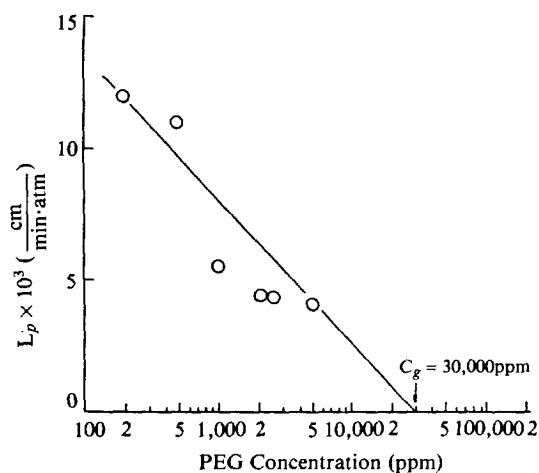


Fig. 12. Water flux dependency on solute concentration.

PS/DMA/PVP (M.W.10,000) = 18/67/15% (wt), Bore coagulant: 80% DMA + 20% H₂O, Solute: PEG(M.W. 18,500)

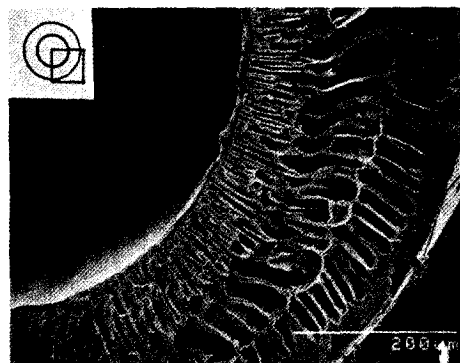


Fig. 13. Crosssectional view of 15wt% polysulfone membrane (x200).

PVP(M.W. 10,000) 15%, DMA Solvent

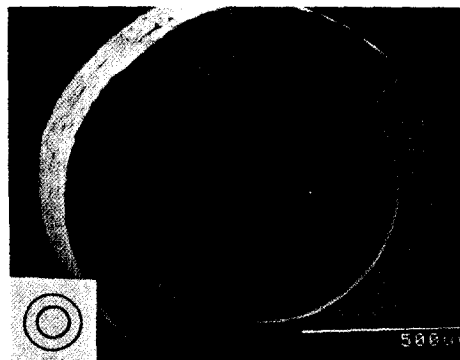


Fig. 14. Crosssectional view of 18wt% polysulfone membrane (x80).

PVP(M.W. 10,000) 10%, DMA Solvent

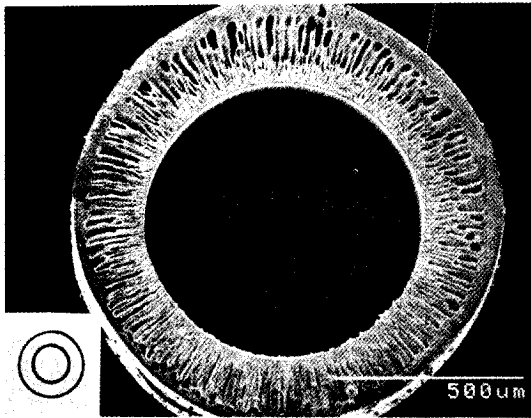


Fig. 15. Crosssectional view of 18wt% polysulfone membrane ($\times 80$).
PVP(M.W. 10,000) 15%, DMA Solvent

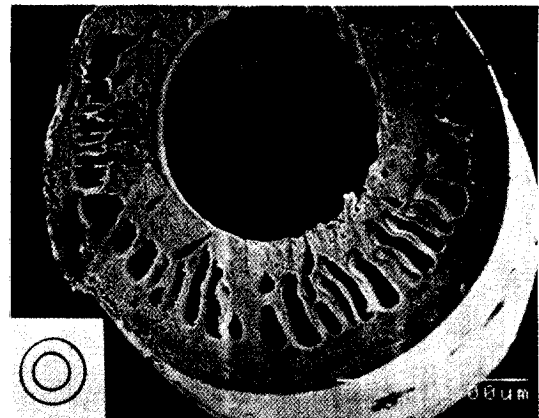


Fig. 18. Crosssectional view of 18wt% polysulfone membrane ($\times 100$).
PVP(M.W. 40,000) 15%, DMF Solvent

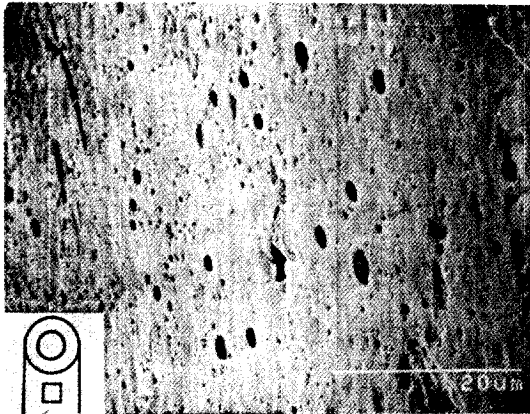


Fig. 16. External wall of polysulfone membrane in Fig. 15 ($\times 2,000$).

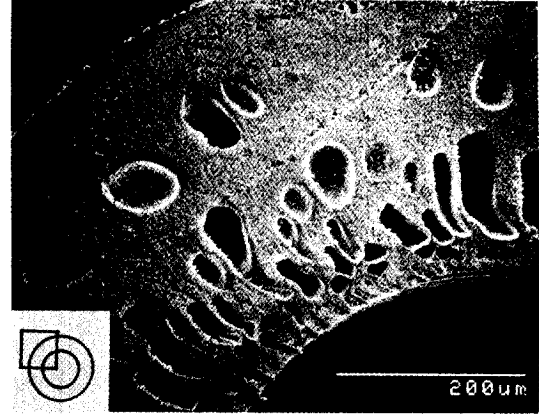


Fig. 19. Crosssectional view of 18wt% polysulfone membrane ($\times 200$).
PVP(M.W. 10,000) 15%, DMA Solvent,
Bore coagulant = 80% DMA + 20% H₂O

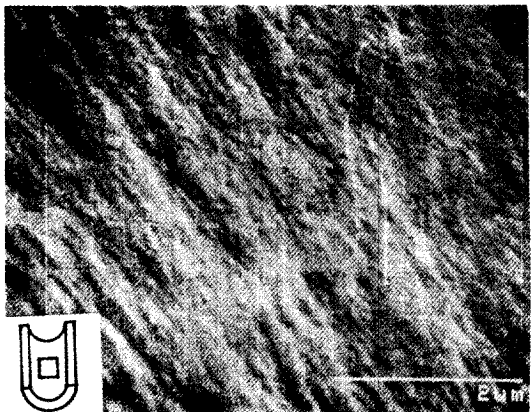


Fig. 17. Internal wall of polysulfone membrane in Fig. 15 ($\times 2,000$).

변화이며 다른 종류의 중공사막도 이것과 비슷한 경향을 나타내었다. Fig. 12에 나타낸 18% 중공사막의 경우 투과속도가 0에 접근하는 임계농도(c_g)는 PEG (M.W. 18,500)용질일 때 약 30,000 ppm 정도임을 예상할 수 있었다.

4. 결 론

다공성 폴리술폰 중공사막 제조와 한외여과 특성 실험 결과를 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 중공사막 형태를 유지하기 위한 폴리술폰의 최저

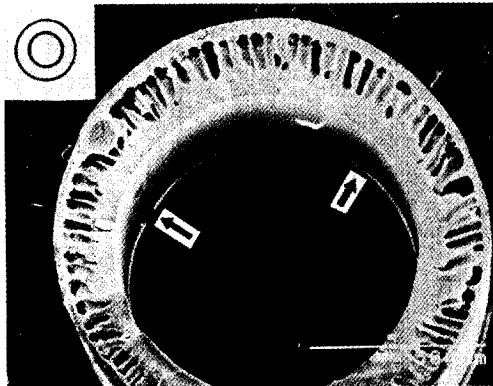


Fig. 20. Crosssectional view of 18wt% polysulfone membrane ($\times 80$).
PVP(M.W. 10,000) 15%, DMA Solvent,
Bore coagulant flow rate = $6.5 \text{ cm}^3/\text{min}$, \uparrow : defect

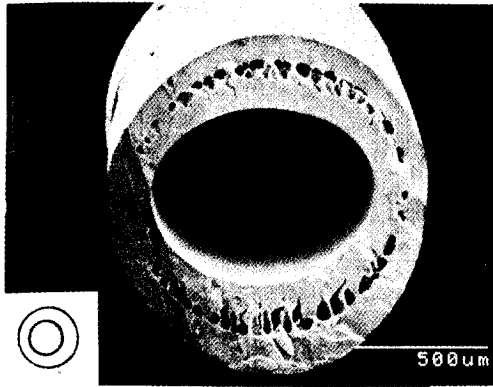


Fig. 21. Crosssectional view of 18wt% polysulfone membrane ($\times 60$).
PVP(M.W. 10,000) 15%, DMA Solvent,
Air gap: 1 cm

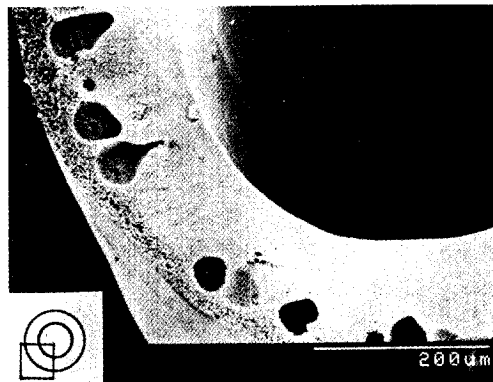


Fig. 22. Crosssectional view of 18wt% polysulfone membrane ($\times 200$).
PVP(M.W. 10,000) 15%, DMA Solvent,
Air gap: 80 cm

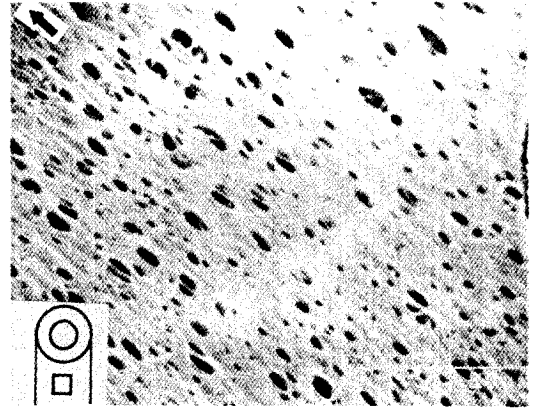


Fig. 23. External wall of polysulfone membrane in Fig. 22 ($\times 2,000$).
 \uparrow : Stretching



Fig. 24. Crosssectional view of 18wt% polysulfone membrane ($\times 100$).
PVP(M.W. 10,000) 15%, DMA Solvent,
Air gap: 105 cm, \uparrow : crack

농도는 10 wt% 였으며 기공형성제로는 PVP(M.W. 10,000), 용매로는 DMA를 썼을 때가 투과성능이 가장 좋았다. MC를 첨가했을 때는 PVP를 첨가했을 때보다 작은 기공이 생겼다.

2. 내부응고제는 순수한 물보다 용매/물=4/1의 용액을 썼을 때 투과성능이 우수한 막을 얻을 수 있었으며, 이때 막의 투과속도는 $8 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{atm} \cdot \text{min}$ 에서 $17.4 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{atm} \cdot \text{min}$ 로 약 2배 상승했다.

3. 막의 투과성능은 내부응고제의 유속에 반비례하는 것으로 나타났으며 본 실험 조건하에서는 유속이 $2 \text{ cm}^3/\text{min}$ 가 적당하였다.

4. 막의 투과성능이 최대가 되는 방사높이의 최적점

이 존재하며 본 실험 조건하에서는 방사율이 30 cm가 적정점이었다.

5. 분획분자량을 측정한 결과 PEG 및 PVP 2,000 ppm 수용액을 처리용액으로 사용했을 때 PEG는 분자량 7,500-18,500, PVP는 분자량 24,000-16,000 정도에서 분획성을 보였으며, 최대 배제율은 94%였다.

후 기

본 연구는 과학기술처에서 시행한 1986년도 특정연구개발사업의 연구결과와 일부임.

REFERENCES

1. Sourirajan, S. and Matsuura, T.: "Reverse Osmosis and Ultrafiltration", ACS symposium series 281, p. 21 (1985).
2. Tweddle, T.A., Kutowy, O., Thayer, W.L. and Sourirajan, S.: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **22**, 320 (1983).
3. Cabasso, I., et al.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 2967 (1979).
4. Mark, H.F. and Gaylord, N.G.: "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", Vol II, Intersci., N.Y., p. 623 (1970).
5. 清水博, 西村正人: "最新の膜處理技術と その應用", *フジ・テクノシステム*, 東京都, p. 101 (1984).
6. Sourirajan, S.: "Reverse Osmosis and Synthetic Membranes", NRCC No. 15627, Ottawa, p. 89 (1977).
7. Kesting, R.E.: "Synthetic Polymeric Membranes", 2nd Ed., John Wiley & Sons, N.Y., p. 237 (1985).
8. Lloyd, D.R.: "Material Science of Synthetic Membranes", ACS symposium Series 269, p. 165 (1985).
9. Cooper, A.R.: "Ultrafiltration Membranes and Applications", plenum press, N.Y., p. 161 (1980).
10. Kim, U.Y., et al.: *J. Appl. Poly. Sci.*, **26**, 1907 (1981).