

단 신

미세다공성 비대칭형 폴리스ulfon 중공사막의 활성표면층 생성 조절

권택민 · 이순홍 · 김재진 · 김은영

한국과학기술연구원 고분자부 분리막연구실
(1988년 9월 3일 접수, 1988년 10월 14일 채택)

Active Skin Layer Formation Control of Microporous Asymmetric Polysulfone Hollow Fiber Membranes

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

Membrane Lab., Div. of Polymer Science & Eng., Korea Institute of Science & Technology, Seoul 130-650, Korea

(Received 3 September 1988; accepted 14 October 1988)

요 약

폴리스ulfon 중공사막의 다양한 응용을 위해 표면층(skin layer)의 위치를 조절할 수 있도록 방사조건을 변화시켜 보았다. 폴리스ulfon 18 wt%와 폴리비닐피롤리돈(PVP)이나 2-메톡시에탄올(MC)을 15 wt%, N,N-디메틸아세트아마이드(DMA)를 67 wt%로 혼합하여 만든 제막용액을 진습식 방사로 중공사막을 제조하였는데 내부응고제로 물을 썼을 때는 주로 내부표면층 중공사막이 형성되었으며 글리세린이나 98 wt% 이소프로판올+2 wt% 물과 같이 응고력이 약한 것을 내부응고제로 쓰면 이중표면층 중공사막이 형성되었다. 응고력이 거의 없거나 아주 약한 공기나 이소프로판올, 95 wt% DMA+5 wt% 물 등을 내부응고제로 쓰면 외부표면층 중공사막이 형성되었는데 95 wt% DMA+5 wt% 물을 내부응고제로 하여 제조된 중공사막은 PEG M.W. 20,000 (2,000 ppm) 수용액에 대해 95%의 배제율을 보였으며 이때 한외여과속도는 5.3×10^{-3} cm/atm·min로 나타났다.

Abstract—Hollow fiber membranes were spun from the mixture of 18wt% polysulfone, 67wt% solvent N,N-dimethylacetamide (DMA) and 15wt% additive (polyvinylpyrrolidone or 2-methoxyethanol) with a take-up winder under the condition of 50% relative humidity, 60cm air gap, 10 m/min spinning speed and external coagulant water. Bore coagulant such as water made inner skinned membranes and weak coagulant such as glycerine or 98wt% isopropanol (IPA)+2wt% water made double skinned membranes. The weakest coagulant like IPA or 95wt% DMA + 5wt% water made outer skinned membranes. The hollow fiber membrane spun with 95wt% DMA + 5wt% water solution as bore coagulant showed the rejection as high as 95% against PEG M.W. 20,000 (2,000 ppm) solution and then its ultrafiltration flux was as great as 5.3×10^{-3} cm/atm·min.

1. 서 론

방향족 축합계 고분자인 폴리스ulfon은 물리적, 화학적, 열적 성질이 우수하여 초기의 막소재인 고분자 전해질

복합체, 셀룰로오스계, 폴리아마이드계 고분자 물질들의 단점을 개선한 막소재로서 주목되어, 한외여과막 및 역삼투막, 기체분리막 등 각종 복합막의 지지체로 사용되어 왔으며 근래에는 직접 막소재로 연구되어 실용화

되고 있다[1-3].

한외여과용 막은 20-2,000Å 정도의 미세공을 갖는 필터로 정의될 수 있고, 용액을 가압, 여과하여 용질을 분자 크기에 의해 분리하며[4], 막의 분리기능은 막의 표면층(skin layer)에 좌우된다. 이전의 연구들은 이 표면층이 중공사막의 내벽부에 만들어지는 것으로 집중되어 왔으나[5, 6], 복합막의 지지체나 공정상의 편리를 위해서는 이 표면층을 중공사막의 외벽부에 위치시키는 것이 필요하며, 이런 형태의 중공사막 제조에 대한 연구는 아직 미진한 실정이다[7]. 따라서 본 연구에서는 폴리술폰을 소재로하여 건습식 용액방사를 통해 중공사막을 제조할 때 내부응고체의 변화가 막구조와 성능에 미치는 영향을 검토하여 중공사막의 표면층의 위치를 조절할 수 있도록 하였다.

2. 실험

2-1. 시료 및 시약

방향족 폴리술폰은 Union Carbide 사 제품 Udel P-1700(수평균 분자량 29,000)을 사용하였다. 용매

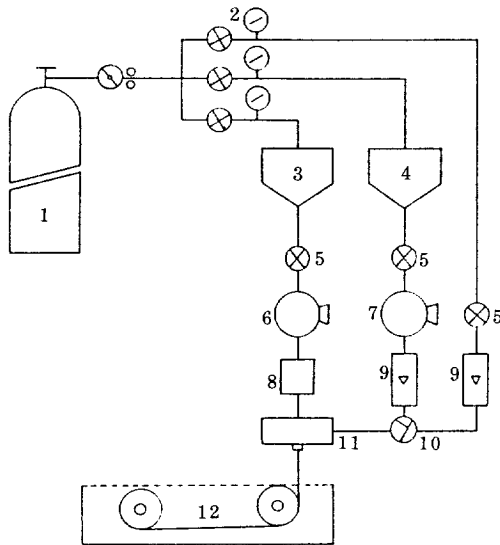


Fig. 1. Hollow fiber spinning apparatus.

- | | |
|-------------------------------|--------------------------------------|
| 1. Air bombe | 7. Ismatec metering pump |
| 2. Line regulator | 8. Filter |
| 3. Polymer solution reservoir | 9. Rotameter |
| 4. Bore coagulant reservoir | 10. Three-way valve |
| 5. On-off valve | 11. Spinnerette |
| 6. Zenith metering pump | 12. Take-up winder and gelation bath |

로는 Aldrich 사 특급시약 DMA(N,N-dimethyl-acetamide)를 사용하였으며 첨가제로는 폴리비닐피롤리돈(PVP, M.W. 10,000)과 2-메톡시에탄올(MC) 등을 사용하였다[9]. 막의 분자량 분획성을 측정하기 위한 표준용질로서는 폴리에틸렌글리콜(PEG)과 폴리비닐피롤리돈(PVP)을 이용하였다.

2-2. 중공사막의 제조

방사원액은 120°C에서 24시간 감압건조시킨 폴리술폰을 용매에 넣어 완전히 용해시킨 다음 첨가제를 넣어 제조하였다. 제조된 방사원액은 Fig. 1의 방사장치를 통해 중공사막으로 만들었는데 방사시 기어펌프의 과부하를 방지하기 위해 압축공기로 방사원액의 뒤를 밀어 주었다. Fig. 2는 권취장치이며 방사구름은 tube-in-orifice 형을 이용하였는데 Fig. 3과 같이 제작하여 사용하였다[10].

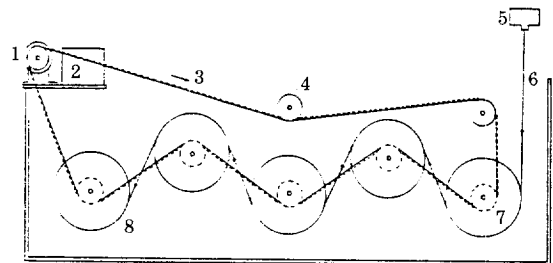


Fig. 2. Take-up winder and gelation bath.

- | | |
|---------------------|----------------------|
| 1. D.C. motor | 5. Spinnerette |
| 2. Speed controller | 6. Hollow fiber |
| 3. Chain | 7. Revolution roller |
| 4. Idle | 8. Take-up roller |

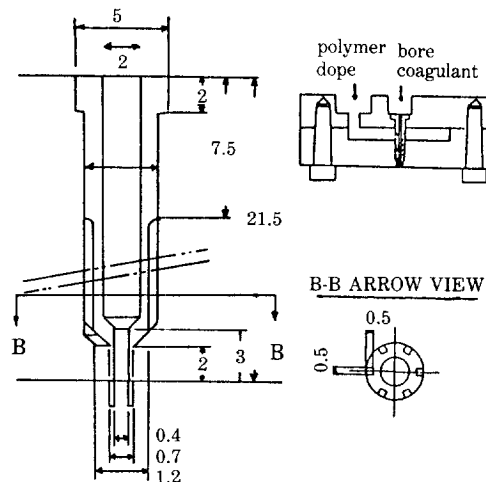


Fig. 3. Tube-in-orifice type spinnerette.

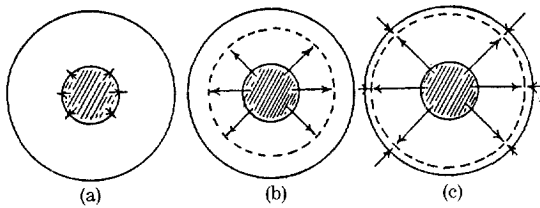


Fig. 4. Schematic procedure of a nascent hollow fiber membrane cross-section.

- (a) Emerging time from the spinnerette
(b) Air gap passing time
(c) Submerging time in a external coagulant

방사는 상대습도 50%, 20°C의 항온항습실에서 수행하였으며, 권취속도 10 m/min, 방사높이 60 cm, 방사 용액 유량 10 cm³/min, 내부응고제 유량 4.5 cm³/min 를 기준으로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 표면층의 형성과 막구조의 결정

건식 방사법에 의한 중공사 응고와 막구조의 결정 과정은 다음과 같이 생각해 볼 수 있다[8]. Fig.4는 방사된 중공사막이 응고되는 과정을 나타낸 것인데 (a)는 중공사가 방사되어 내부응고제와 접촉하는 순간을 나타내며 이때는 내부응고제의 강약에 따라 중공사막의 내벽면쪽에 표면층이 형성된다. 이 과정을 거친 중공사는 air gap을 통과하게 되는 데 이때 내부응고제는 (b)그림의 화살표가 표시하는 것같이 막내부로 계속 침투해 간다. Air gap을 통과한 중공사는 외부 응고제와 접촉하게 되는 데 (c)에서 보는 바와 같이 이때는 막외부에서도 응고가 시작된다. 이 과정을 종합해 보면 외부응고제와 접촉하기 전 내부응고제가 어느 정도 막내부로 침투하여 중공사를 어느 정도 응고시키느냐에 따라 표면층의 형성과 막구조를 조절할 수 있다는 것을 알 수 있다.

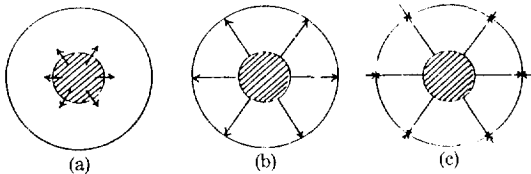


Fig. 5. Schematic procedure of a inner skinned hollow fiber membrane.

- (a) Emerging time from the spinnerette
(b) Air gap passing time
(c) Submerging time in a external coagulant

3-2. 표면층의 위치조정

3-2-1. 내부표면층 중공사막(inner skinned hollow fiber membrane)

제막용액을 상분리 응고시킬 수 있는 내부응고제가 방사원액과 접촉하면 Fig.5(a)에서와 같이 내벽면에 표면층이 생긴다. 이 중공사가 air gap을 통과할 때 (b)에서 보는 바와 같이 내부응고제가 방사된 중공사의 외벽까지 침투하여 막을 응고시키면 중공사가 외부응고제와 접촉하여도 외벽면에는 표면층이 형성되지 않게 되어 내부표면층만을 가진 중공사막이 형성되며 이때 외부응고제는 세척작용만을 하게 된다.

응고능력이 강한 물을 내부응고제로 쓰면 Fig.6-8에서 보는 바와 같이 표면층이 막내 벽면에 형성되고 내

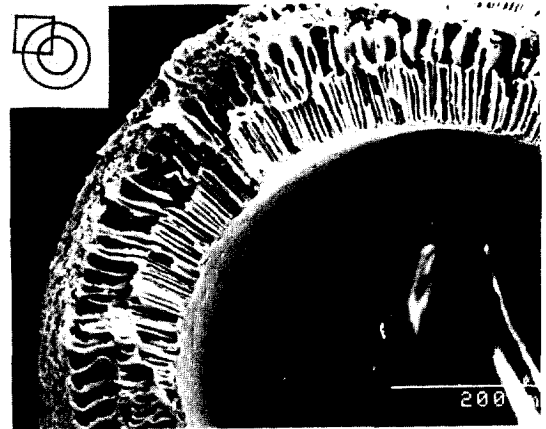


Fig. 6. HF membrane spun with water as bore coagulant.

PS/DMA/PVP = 18/67/15

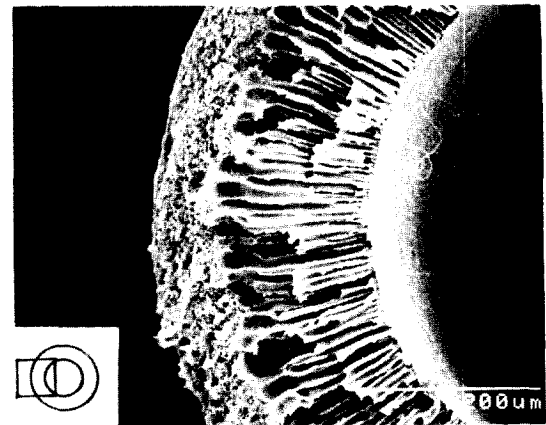


Fig. 7. HF membrane spun with water as bore coagulant.

PS/DMA/MC = 18/67/15

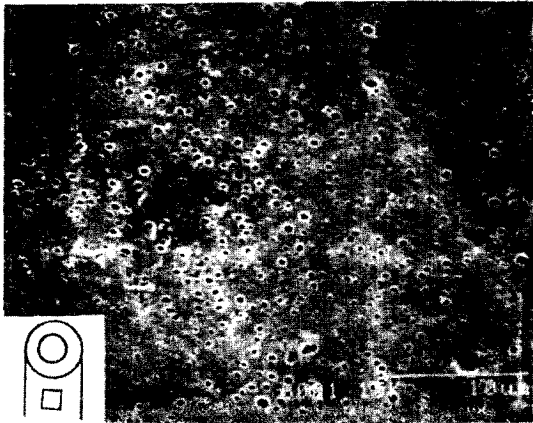


Fig. 8. External wall surface of HF membrane shown in Fig. 6.

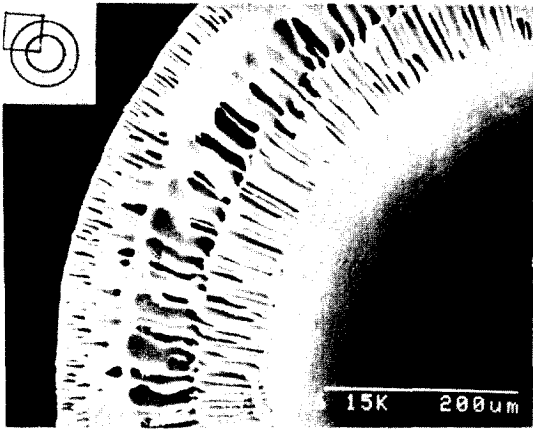


Fig. 9. HF membrane spun with the air gap 10cm.
PS/DMA/PVP = 18/67/15, Bore coagulant : water

부응고제인 물이 막내부로 침투함에 따라 막내부에서 외부로 finger print 가 발달하게 되었음을 알 수 있다.

3-2-2. 내·외부 표면층 중공사막(double skinned hollow fiber membrane)

중공사막의 내벽과 외벽 양쪽에 표면층을 가진 중공사막은 방사된 중공사막의 외벽면이 내부응고제에 의한 응고가 일어나기 전에 외부응고제와 접촉하여 외벽면에도 표면층이 생성되게 된 형태이다. 본 실험에서는 이런 이중표면층 막의 제조를 위해 air gap을 단축하거나, 내부응고제의 응고능력을 저하시키거나, 제막용액의 농도를 조절해 보았다.

내부응고제로 물을 쓰고 air gap을 10 cm 정도로 짧게 하여 air gap 통과시간을 단축시켰을 경우 Fig.9에

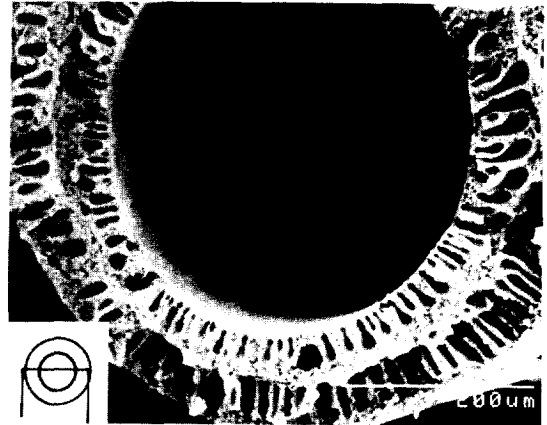


Fig. 10. HF membrane spun with glycerine as bore coagulant.
PS/DMA/MC = 18/67/15



Fig. 11. HF membrane spun with 98wt% IPA + 2wt% water as bore coagulant.
PS/DMA/PVP = 18/67/15

서 보는 바와 같이 외벽면에도 표면층이 형성되었다. Fig.10-12에서 처럼 내부응고제를 글리세린이나 98 wt% 이소프로판올+2 wt% 물 등으로 하여 응고능력을 약화시켰을 때도 이중표면층의 막이 생성되었고, Fig. 13에서와 같이 제막용액의 농도와 점도가 높아 내부응고제의 확산성이 저하될 때는 응고력이 강한 물을 내부응고제로 썼지만 이중표면층을 가진 중공사막이 제조되었다.

3-2-3. 외부표면층 중공사막(outer skinned hollow fiber membrane)

외부표면층의 중공사막을 제조하기 위해서는 응고능력이 거의 없거나 아주 약한 것들을 내부응고제로 사용하여 방사하면 되는 데 공기, 이소프로판올, 용매 등을

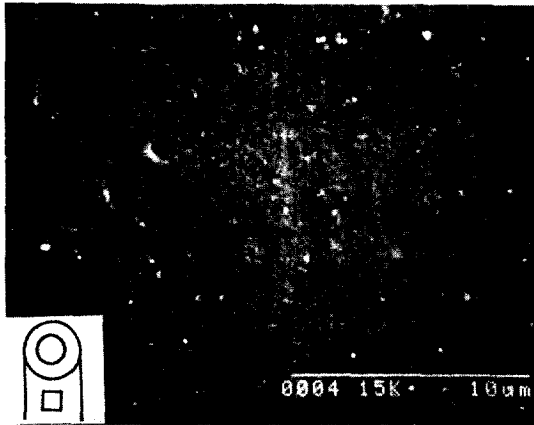


Fig. 12. External wall surface of HF membrane shown in Fig. 11.

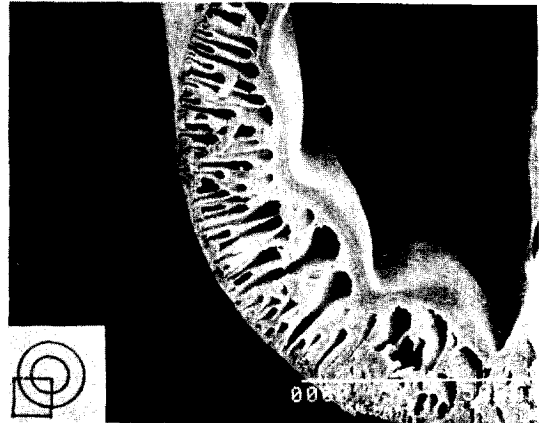


Fig. 15. HF membrane spun with air as bore coagulant.

PS/DMA/PVP = 18/67/15, Air gap : 1cm



Fig. 13. 35wt% polysulfone HF membrane.
PS/DMA = 35/65, Bore coagulant : water

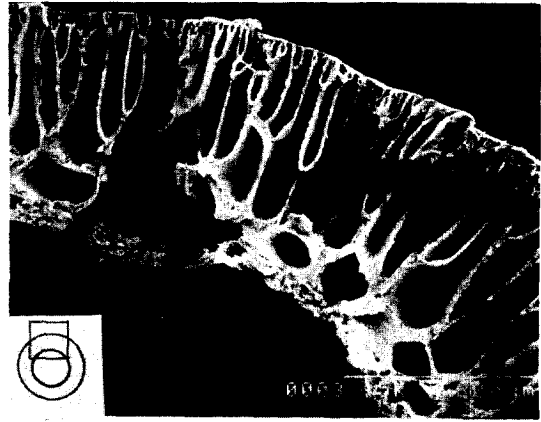


Fig. 16. HF membrane spun with isopropanol as bore coagulant.

PS/NMP = 28/72, Air gap : 10cm

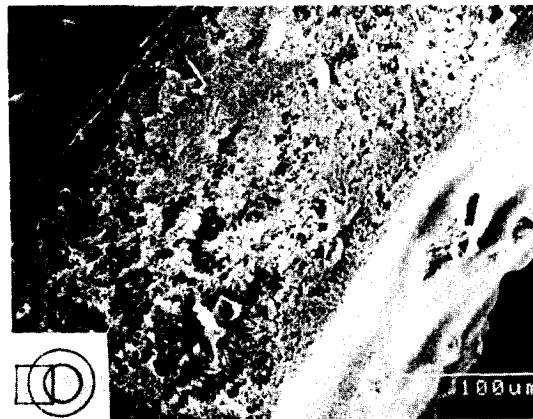


Fig. 14 HF membrane spun with air as bore coagulant.

PS/DMA/PVP = 30/50/20, Air gap : 1cm

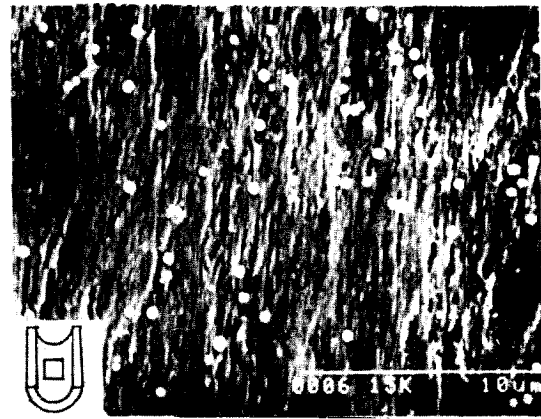


Fig. 17. Internal wall surface of HF membrane shown in Fig. 16.

이용하여 막을 제조해 보았다.

Fig. 14, 15는 공기를 내부응고제로 썼을 때인 데 막의 내벽면에 큰 기공들이 무수히 존재하는 외부표면층 중공사막이 형성되었음을 알 수 있다. 그러나 공기는 액체 내부응고제와는 달리 응고되지 않은 중공사의 원형 유지가 힘들고 방사시 bubbling이 일어나기 쉬우므로 제막용액의 점도를 상당히 높여야 하는 데 적정 점도를 유지하기 위해 고분자 농도를 30wt% 이상으로 할 경우 제조된 중공사막은 한외여과성이 거의 없는 것으로 나타났다. Fig. 16, 17은 이소프로판올을 내부응고제로 썼을 때인 데 외부표면층 중공사막이 형성되었음을

보여준다. Fig. 18, 19는 내부응고제로 95wt% DMA + 5wt% 물을 내부응고제로 썼을 때인 데 중공사막의 내벽면을 용매로 녹여낸 것과 같은 형태를 가지고 있는 외부표면층 중공사막임을 보여준다.

3-3. 성능 평가 [9-11]

여러가지 형태로 제조된 중공사막의 한외여과 특성을 Table 1에 나타내었는데 내부표면층 중공사막 및 내·외부 이중표면층 중공사막은 중공사막의 내부(tube side)로 투과원액을 주입하였고 외부표면층 중공사막은 중공사막의 외부(shell side)로 투과원액을 가해 주었

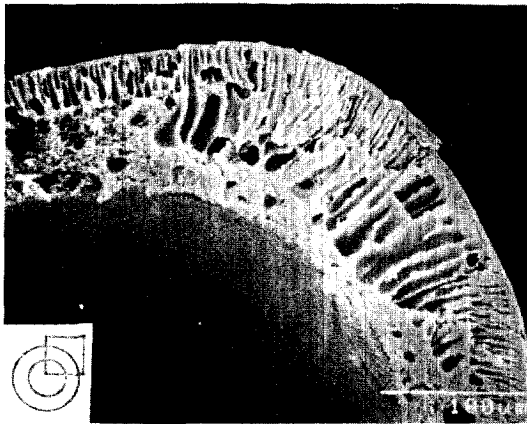


Fig. 18. HF membrane spun with 95wt% DMA + 5wt% water as bore coagulant.
PS/DMA/PVP = 18/67/15

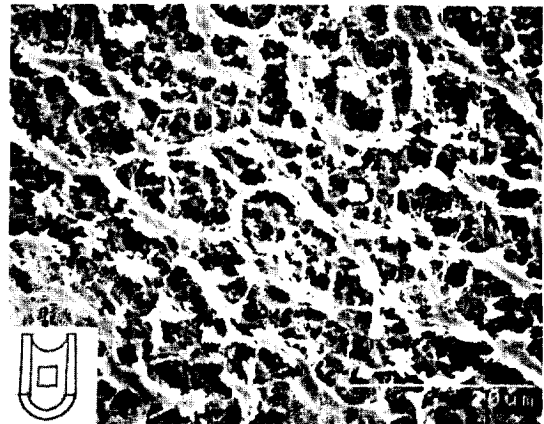


Fig. 19. Internal wall surface of HF membrane shown in Fig. 18.

Table 1. Ultrafiltration characteristics of several hollow fiber membrane a)

Additive	Bore coagulant	Pure water flux ^{b)}	2,000 ppm aqueous solution		
			Solute M.W.	UF flux ^{b)}	Rejection (%)
MC	water	3.1	PEG 3,400	2.6	20
			PEG 20,000	2.1	29
			PVP 40,000	1.7	89
			PVP 320,000	—	100
			—	—	—
PVP	glycerine	wetting	—	—	—
	98%IPA + 2%water	wetting	—	—	—
	water	5.5	PEG 3,400		
			PEG 20,000		
	glycerine	12	PEG 3,400	9.9	5
			PEG 20,000	4.0	55
	98%IPA + 2%water	1.1	—	—	—
	95%DMA + 5%water	29 ^{c)}	PEG 3,400	18	1
			PEG 20,000	5.3	95

a): PS/DMA/PVP (or MC) = 18/67/15 (wt%)

b): $\times 10^{-3} \text{cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{min}$

c): Shell side is feed position

다.

내부응고제로 이소프로판올 수용액 또는 글리세린을 사용하고 MC를 첨가제로 썼을 경우의 중공사막은 한 외여과 속도가 아주 작았으나, PVP 첨가제의 경우 글리세린을 내부응고제로 하여 만든 막은 큰 투과성을 가지고 있어 이중표면층의 중공사막으로 이용 가능성이 발견되었고 이소프로판올 수용액을 내부응고제로 한 막은 pinhole 같은 막의 결함 부분을 통한 투과성이 약간 있을 뿐이었다.

PVP를 첨가제로 쓰고 95 wt% DMA+5 wt% 물을 내부응고제로 제조된 외부표면층의 중공사막은 몰투과속도가 $29 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{atm} \cdot \text{min}$ 로 큰 투과속도를 가지고 있기에 외부표면층 한외여과막 및 복합막의 지지체로서 이용할 수 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

내부응고제를 비롯한 방사조건 변화에 따른 중공사막 구조의 조절 실험결과를 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 물과 같이 강력한 내부응고제는 내부표면층의 중공사막을 형성하나, air gap 통과시간이 짧아지면 이중표면층 중공사막이 형성된다.
2. 글리세린이나 98 wt% 이소프로판올+2 wt% 물과 같이 응고력이 약한 내부응고제는 이중표면층 중공사막을 형성한다.
3. 공기, 이소프로판올, 98 wt% DMA+2 wt% 물 등과 같이 응고력이 아주 약한 내부응고제는 외부표면층 중공사막을 형성한다.

후 기

본 연구는 과학기술처에서 시행한 1987년도 특정연구개발사업 연구결과의 일부임.

REFERENCES

1. Bungay, P.M., Lonsdale, H.K., and de Pinho, M.N. (ed.): "Synthetic Membranes: Science, Engineering and Applications", NATO ASI Series, **181**, p. 256 (1986).
2. Turbak, A.F. (ed.): "Synthetic Membranes: Volume 1", ACS Symposium Series, **153**, p. 306 (1981).
3. Lloyd, D.R. (ed.): "Material Science of Synthetic Membranes", ACS Symposium Series, **269**, p. 251 (1985).
4. Kesting, R.E.: "Synthetic Polymeric Membranes", 2nd ed. John Wiley & Sons, N.Y., p. 44 (1985).
5. Aptel, P., et al.: *J. Membrane Science*, **22**, 199 (1985).
6. Cabasso, I., et al.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 2377 (1976).
7. Drioli, E. and Nakagaki, M. (ed.): "Membranes and Membrane Processes", Plenum Press, N.Y., p. 151 (1986).
8. Cooper, A.R. (ed.): "Ultrafiltration Membrane and Application", Plenum Press, N.Y., p. 75 (1980).
9. Lee, S.H., Kwon, T.M., Kim, J.J., and Kim, U.Y.: *Polymer(Korea)*, **11**(4), 316 (1987).
10. Kwon, T.M., Lee, S.H., Kim, J.J., and Kim, U.Y.: *Hwahak Konghak*, **26**(3), 304 (1988).
11. Kim, J.J., et al.: "Preparation of Ultrafiltration Membranes (I), (II), (III)", KAIST Research Report, N1423-2478-6 (1986), N267-2853-6 (1987), 2N383-3189-6 (1988).