

## 용매교환법을 이용한 Polysulfone막 제조시 첨가제의 효과

이상조, 한명남, 차민환  
서울시립대학교

Effect of additives in Preparation of Polysulfone Membrane via Immersion  
Precipitation Method

Sang-Jo Lee, Myung-Nam Han, Min-whan Cha  
Department of Chemical Engineering, University of Seoul

### 1. 서론

산업의 발달에 따라 환경오염문제는 갈수록 심각해지고 있다. 특히 수질오염은 오염원이 다양하고 계속 새로운 오염물질이 생성됨으로 인해 기존의 수처리 방법으로는 한계에 부딪히고 있다. 기존의 수처리 방법으로는 화학적 처리, 생물학적 처리, 오존산화법 및 자외선과 오존을 함께 사용하는 방법등이 있다. 기존의 화학적 처리의 경우 오염물질을 제거하기 위하여 폐수에 유독한 산화제 등 다른 물질을 넣어주어야 하는 첨가공정 때문에 폐수중에 용존성분이나 슬러지의 양이 증가되고, 2차 처리가 필요하다.<sup>(3)</sup> 이런 문제점들로 인해 기존의 수처리 방법을 대체할 수 있는 새로운 기술이 필요하다. 따라서, 위의 문제점들 때문에 대두되고 있는 방법이 처리효율도 높고 경제적 타당성이 우수한 광촉매 반응을 이용한 수처리이다. 광촉매 반응은 자외선과 같은 광조사하에 산소와 광촉매를 사용하여 유기물과 유독물질을 처리하는 반응이며, 이러한 광촉매 반응은 온도의 영향을 거의 받지 않으며 내성 유기물과 살균공정에서 생성된 유해 유기물의 분해도 가능하다. 또한 상온 및 상압에서 처리가 가능하고, 낮은 농도에서도 분해속도가 감소하지 않으므로 미량 유해물질의 제거에 적합하다. 특히 2차 오염물질의 생성이 없다는 것이 가장 큰 장점이다. 이러한 장점에도 불구하고 광촉매 그 자체를 가지고는 실제 공정에 이용할 수 없기 때문에 실제 공정에 상용화 하기 위해서는 광촉매의 고정에 필요한 담체를 개발하는 일이 중요하다.

근래에 와서 담체의 재료로 중요하게 떠오르는 것은 고분자를 이용한 membrane제조이다. 그 재료들 중에서 한외 여과막이나 역삼투막의 제막시 다공성의 지지체로 사용되었던 Polysulfone은 기존의 막 재료보다 내열성과 내약품성이 좋아 투과속도를 증가시킬수 있으며, 특수환경에서 사용할 수 있는 재료이다. 또한 광촉매 담지를 위한 담체의 조건중 제막의 pore의 크기는 제막시 중요한 요소이다. 이 pore의 크기에 영향을 주는 요소로서는 고분자물질의 선정, 용매/비용매계의 선정, 첨가제의 선정, 고분자 용액의 조성, 응고조내의 비용매의 조성, 응고조의 온도에 따른 용매와 비용매간의 교환속도와 확산계수, 용매의 증발과 관계되는 온도와 습도등이며, Pore의 빈도수에 영향을 주는 요소로서 MC, PVP, PEG등과 같은 기공형성제의 사용이다. 위의 여러 요소들을 적절히 변화시키면 큰 다공도를 갖는 막으로부터 매우 치밀한 구조를 갖는 막에 이르기까지 다양한 막의 제조가 가능하다.

본 연구에서는 Water-NMP-Polysulfone계에서 용매교환법에 의한 Polysulfone막 제막시 응고조의 온도와 첨가제를 변화시켜 분리막을 제조하여 기공의 형태와 분리막의 성능변화를 알아보았다.

## 2. 이론

광촉매 담지막으로써의 평판형 분리막 제막시 일반적으로 이용하는 기술중의 하나가 상변환을 이용하여 다공성을 부여하는 용매교환법(immersion precipitation method)이다.<sup>(2)</sup> 이 방법은 고분자 용액내의 용매와 비용매의 교환에 의한 고분자의 침전을 이용하는 것이다. 평판형 분리막의 제막과정은 고분자 소재를 적정용매에 상온부근에서 용해시켜 만든 고분자용액(Polymer+ Solvent)을 film형, tube형, hollow fiber형 등의 적당한 형태로 성형한 후 이를 비용매(Water)가 담겨져 있는 응고조(coagulation bath)에 함침시키면 비용매 응고조에서는 확산에 의한 상호교환이 이루어지며 고분자 용액의 조성이 변하게 되고 결국 용해도의 한계를 나타내는 binodal 혹은 spinodal curve를 넘어서 고분자의 침전이 일어나면서 용매와 비용매가 차지하고 있던 부분이 기공으로 형성된다. 용매 교환법에서 상분리 공정에 따른 분리막의 구조는 열역학적(상거동) 측면과 동력학적(물질전달) 측면을 동시에 고려하여야 한다.<sup>(1)</sup> 위의 기공형성 과정을 열역학적으로 설명하면 Fig.1과 같은 3성분계의 상분리도에서 고분자와 용매로 구성된 용액을 비용매에 담가서 용매와 비용매의 교환이 일어나도록 하면 경로A를 따라서 조성이 변하게 되며, 열역학적으로 stable region에서 unstable 혹은 metastable region으로 들어가면서 고분자의 침전이 일어나게 된다. 한편 고분자 용액 중의 용매를 증발시키면 경로 B를 따라가면서 고분자의 농도가 증가하여 skin layer를 형성하게 된다. 이 용매 교환법에서 막의 구조에 가장 큰 영향을 미치는 인자는 고분자의 침전속도 혹은 용매와 비용매의 교환속도이다. 대개 침전속도가 빠르면 거대기공의 fingerlike 구조가, 침전속도가 느리면 미세기공의 sponge 구조가 얻어진다. 침전 속도를 조절하기 위해 가장 우선적으로 고려해야 할 인자는 고분자, 용매, 비용매의 상용성이다. 이들간의 상용성이 상분리도에서 binodal 혹은 spinodal curve의 위치를 결정하게 되고, 고분자용액의 상분리도가 binodal 혹은 spinodal curve에 가까우면 쉽게 침전이 일어나고, 멀면 더디게 일어난다. 또한 고분자용액에 첨가제의 이용은 고분자, 용매, 비용매의 상용성 측면에서 상분리도에 영향을 주며, 침전속도에도 영향을 주어 막의 pore 구조 형성에 영향을 준다.

## 3. 실험

### 3.1 재료

본 연구에서 분리막을 제조하기 위하여 고분자는 Polysulfone(PSU, BASF co, Ultrason S3010)을 사용하였고, 용매는 N-Methylpyrrolidone (NMP, Duksan co)를 사용하였으며, 비용매로 초순수를 사용하였다. 첨가제의 효과를 알아보기 위하여 Polyvinylpyrrolidone (PVP, Junsei co, K-15) MW=10,000와 Polyethylene Glycol(PEG, Duksan co) MW=10,000를 사용하였다.

### 3.2 막의 제조

분리막을 제조하기 위하여 PSU와 첨가제 PVP와 PEG를 알맞은 조성으로 용매인 NMP에 녹여 dope solution을 만든후 이 용액의 미세기포를 완전히 제거한 다음, 용매 교환법을 이용하여 제조하였다. 고분자, 용매, 각각의 첨가제를 여러 가지 조성으로 dope solution을 제조하여 제막시 가장 균일한 분리막을 제조할 수 있는 조성을 알아본 결과 Fig.2에서 보듯이 PSU : PVP : NMP = 12.5 ; 12.5 : 75 (wt%), 응고조의 온도는 30℃일 때, 제막시 분리막에서 가장 큰 maximum pore size를 나타내었다. 또한 응고조에 온도에 대한 영향을 알아보기 위해서 위의 조성에 맞추어 반응기에 고분자, 용매, 첨가제를 넣고 밀폐시킨 상태에서 일정온도로 교반기를 이용 6시간에 걸쳐 반응기내를 혼합시킨 후 유리판 위에 casting knife로 casting한 후 즉시 비용매인 초순수에 함침시켜 젤화시킨 다

음 24시간 동안 증류수에 그대로 담가두어 분리막 내부에 남아 있는 용매가 충분히 추출 되도록 하였다. 분리막 제조시 casting의 두께는 100 $\mu$ m, 상대습도는 60%, 온도는 상온이었고, 분리막의 제조시 첨가제의 종류에 따른 pore size의 영향을 알아보기 위하여 서로 다른 첨가제(PVP, PEG)를 넣은 dope solution을 응고조의 온도를 30, 40, 50, 60, 70, 80 $^{\circ}$ C로 변화시켜 분리막을 제조하였다. 제조된 막은 응달에서 상온건조시켰다.

### 3.3 분리막의 구조 및 성능분석

분리막의 최대 기공의 크기를 알아보기 위하여 PMI사의 bubble point test 장치를 이용하였고, 분리막의 성능을 측정하기 위하여 amicon을 사용하여 주어진 조업 압력을 일정하게 유지하면서 분리막의 압밀 효과가 충분히 이루어진 후에 10분동안 투과되는 Water flux를 측정하였다.

## 4. 결과 및 고찰

광촉매를 담지하기 위한 분리막을 제조하기 위해서는 제조한 평판막 위에 coating의 방법의 이용과 광촉매 particle이 분리막의 pore에 담지되기 위해서는 적어도 pore size가 5 $\mu$ m정도의 크기가 되어야만 한다. 따라서 기존 한외여과막의 pore size 보다는 커야한다.<sup>(1)</sup> 본 연구에서 광촉매의 지지체로써의 polysulfone과 첨가제로서 PVP와 PEG를 재료로 한 상변환을 이용한 용매교환법에 의해 평판막을 제조하고 그 구조와 성능을 측정한 결과 Fig. 3에 나타난 것과 같이 응고조의 온도 및 첨가제의 종류에 따라 pore size의 크기가 달라짐을 알 수 있었다. 먼저, 응고조의 온도에 따른 pore size의 영향은 응고조의 온도가 높을수록 응고조 안에서의 용매와 비용매 간의 확산속도의 차이가 커져서 막의 최대 기공 크기가 커짐을 알 수 있었다. 또한 첨가제에 따른 pore size의 영향은 PEG계에서 제조된 평판막보다 PVP계에서 크게 나타났다. 또한 투과수 test 결과 역시 PEG계 보다 PVP계에서 투과수의 양이 많이 나타났다.

본 실험의 결과 광촉매 담지를 위한 Polysulfone막의 제조를 위해서는 pore size를 크게 해야 함으로 응고조의 온도를 높게 유지하고, PEG계 보다는 PVP계를 이용하여 막을 제조하는 것이 유리함을 알 수 있었다.

### 참고문헌

1. M. Mulder, "Basic Principles of Membrane Technology", Kluwer Academic Publishier, Dordrecht, 1991
2. 한국막학회 편저 "막분리 기초" 자유아카데미, 서울, 1996
3. 정경수; 이호인, "광촉매반응과 그 응용" 한국화학공학과, Vol. 41, No. 12, 1997



Fig. 1. The Phase Separation Paths of a ternary system (A: Immersion in nonsolvent, B:Evaporation of solvent)

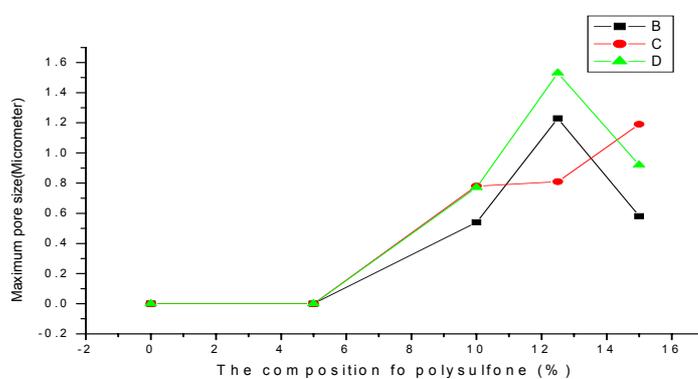


Fig 2. The effect of the composition of polysulfone on maximum pore size. [( B : PSU+NMP, C : PSU+NMP+ PEG, D : PSU+NMP+ PVP)]

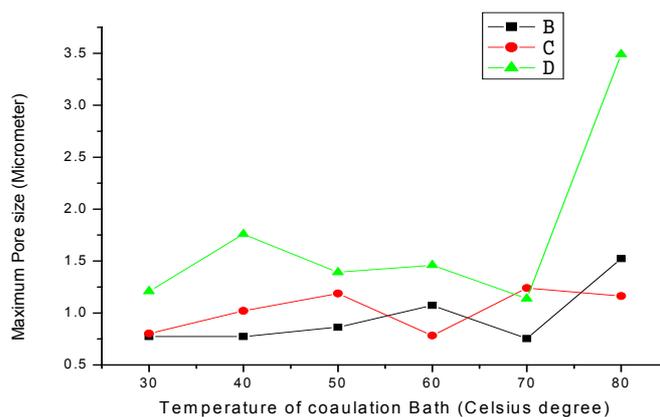


Fig. 3. The effect of Temperature of coagulation bath and Additives on maximum pore size. [ B : PSU(12.5%)+ NMP(87.5%), C : PSU(12.5%)+ NMP(75%)+ PEG(12.5%), D : PSU(12.5%)+ NMP(75%)+ PVP(12.5%) ]