

제조 조건에 따른 Polysulfone 중공사막의 구조 및 투과 특성에 관한 연구

김 정 훈 · 김 창 희* · 이 규 호

한국화학연구소 · *동양나이론(주)중앙연구소

(1989년 7월 28일 접수)

The Structures and Permeation Properties of Polysulfone Hollow Fiber Membranes Prepared by Various Spinning Conditions

Jeong-Hoon Kim, Chang-Hee Kim,* and Kew-Ho Lee

Korea Research Institute of Chemical Technology P.O.Box 9, Daedeog Dan; i, 305-606, Korea

*Tong Yang Nylon Co., LTD Central Research Lab. Anyang 430-080, Korea

(Received July 28, 1989)

요 약 : 건습식 방사법에 의한 polysulfone 중공사막의 제조에 있어 주요 변수인 방사 원액의 조성, 방사 높이, 방사 온도 및 응고액 등을 변화시켜 이에 따른 중공사막의 구조 및 투과 특성을 조사하였다. 사용된 방사 용액은 polysulfone (Udel P-3500), N,N-dimethyl acetamide, polyethyleneglycol (분자량: 600)으로 구성되어 있으며, 투과액은 분자량이 1000에서 35000사이의 polyethyleneglycol을 2000ppm 수용액으로 만들어 사용하였다. 방사 조건에 따라 단일지상 구조에서 이중지상구조의 중공사막을 제조할 수 있었다. 제조된 중공사막은 분획 분자량이 12000에서 35000 범위의 값을 얻었으며, 투수성은 3기압에서 $1-83 \times 10^{-3} \text{cm}^3 / \text{min cm}^2$ 의 범위에 있었다.

Abstract : The structures and permeation properties of the polysulfone hollow fiber membranes prepared by dry-wet spinning method were investigated. Spinning solution was composed of polysulfone (Udel P-3500), N, N-dimethylacetamide and polyethylene glycol (molecular weight: 600). The aqueous polyethylene glycol solution with the molecular weight of from 1000 to 35000 was used for the permeation test. The effects of the composition of spinning solution, spinning height, spinning temperature and coagulants on the structures and permeation properties of hollow fibers were studied as main factors. Hollow fibers with a single or double finger structures have the MWCO ranged from 12000 to 35000 by changing the preparation conditions. At 3 atm, water fluxes of these membranes were at the range of $1-83 \times 10^{-3} \text{cm}^3 / \text{min cm}^2$.

서 론

중공사란 원래 섬유 공업에서 섬유의 bulk성을 높여 중량을 가볍게 하고 보온 효과를 갖게하는 기술인데 1950년대 중반 막분리 분야에 처음 도입한 이래 급속도로 발전, 역삼투막이나 한외여과막의 실용화를 시발로 신장투석기, 수소, 헬륨, 질소 등의 회수 정제용 중공사 등이 시판되고 있다.¹ 중공사의 제조 방법은 크게 용융방사, 건식방사, 습식방사, 건습식방사² 등이 있는데 막재질의 특성이나 사용 막분리 분야에 따라 적절히 선택된다.

한외여과용 중공사는 선택 분리능을 가진 활성스킨층과 이를 지지하는 다공성 하부 구조가 결합된 비대칭 구조를 가지고 있다. 이러한 비대칭 구조의 막은 주로 비용매 침지에 의한 상전이 공정에 의해 만들어지며, 상전이 공정에 대해서 많은 연구가^{3~8} 이루어지고 있다. 막의 형성 과정은 고전적 삼성분계에 기반을 둔 열역학(thermodynamics)과 응고 과정의 각 성분의 화학적 potential에 따른 용매와 비용매의 교환 속도에 따른 율속(kinetics)이 동시에 작용하여 막의 pore size나 porosity 그리고 막의 전체 구조를 결정한다고 하는데는 이견이 없으나, 실제 막구조 형성 과정에 존재하는 변수들이 많아 정량적인 연구는 이루어지지 못하고 있으며, Strathmann,⁵ Smolders,⁷ Kesting⁸ 등 많은 연구자들에 의해 정성적으로 연구되고 있으나, 접근 방법에 따라 결과에 대한 해석이 조금씩 다르므로 아직 확실한 mechanism이 제시되고 있지 않으며, 또한 평막에 관한 실험으로 국한되어 있다.

중공사는 상전이 공정의 제막 변수들이 노즐을 통해 변형 제한을 받으며, 응고액이 내외부에 접하기 때문에 막의 전체적인 구조는 평막과는 다르며, 이에 따라 한외여과 특성 역시 영향을 받을 것이라 생각된다. 또한 중공사는 평막과는 달리 자체 지지를 하기 때문에 한외여과특성 못지 않게 막의 dimension이나, 기계적 강도가 중요하기 때문에 제조 조건에 따른 막의 구조와 dimension 그

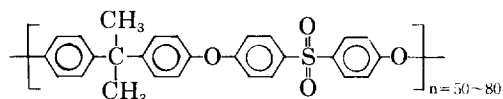
리고 한외여과특성을 고찰하는 것은 중요한 의의가 있다고 보겠다. 더구나 이러한 한외여과용 중공사에 관한 문헌이 대부분 특허^{9~11}로 되어 있어 그 제조 원리나 노하우는 가려져 있으며, 수 편의 논문들은^{12~15} 수많은 방사조건들 중 일부분만을 밝혀두고 있다. 따라서 본 연구에서는 내약품성, 내열성, 기계적 강도가 아주 우수하여 최근 한외여과막 재료로 주목을 받고 있는 polysulfone 과 용매로는 DMAc(N, N-dimethylacetamide)를, 첨가제로는 PEG(polyethylene glycol)을 사용하여 방사 원액을 만들고 건습식 방사에 따른 여러가지 제조 조건을 달리하면서 이것들이 중공사막의 구조와 한외여과 특성에 미치는 영향을 상전이 공정과 연관시켜 검토하여 보았다.

실 험

시 약

방향족 polysulfone은 Union Carbide사 제품 Udel P-3500을 사용 하였으며, G.P.C로 측정한 수평균 분자량은 35000이었다. 그 구조식은 다음과 같다.

Udel型(UCC P-1700, P-3500)



용매로는 polysulfone 및 첨가제인 PEG와 혼화성이 좋은 Aldrich사 제품의 특급시약 DMAc를 사용하였다. 첨가제로는 PEG(분자량 600)를 사용하였고, 막의 분획성을 측정하기 위해 사용한 PEG는 GANSEN사제품으로 분자량 1000에서 35000까지를 사용하였다.

제조 과정

중공사의 제조 과정을 Fig. 1에 도식화 하였다. DMAc에 PEG를 넣고 충분히 교반한 후 polysulfone 을 넣고 용해시켰다. 그 후 기포를 제거하기 위해 하루 이상 방치한 후 방사 원액으로 사용하였다. 제조된 방사 원액을 방사 장치를 통해 중공

사를 제조하였고 제조된 중공사는 12시간 동안 20℃ 물에 침지시킨 후 100℃ 물에서 12시간 동안 열처리 하고 iso-propanol에 12시간동안 재침지하여 잔여 DMAc를 제거한 후 건조하여 module을 만들었다. 이때 방사는 상대습도 50~60%, 방사 온도는 10℃, 20℃에서 방사 높이는 특별한 언급이 없는 한 40cm에서 실시하였고, 내 외부 응고제는 물 또는 물과 DMAc의 혼합 용액을 사용하였다. 방사에 쓰인 노즐은 외경이 1.0mm, 내경이 0.5mm 였고 형태는 tube in orifice¹⁶였다.

성능 평가

한외여과 특성을 검토하기 위한 module은 Swagelok reducing union을 이용하여 길이 30cm, 가닥수 6의 중공사 소형 module을 만들었다. Polysulfone은 그 자체가 소수성이므로 건조한 막을 투과시킬 때는 alcohol이나 glycerine 등의 wetting

agent¹⁷를 사용해야 원래의 투수성이 측정된다. 본 실험에서는 ethanol로 중공사 module을 wetting 시킨 후 3기압에서 한외여과 특성을 검토하였다. 투과액은 분자량 1000에서 35000까지의 PEG를 2000ppm 수용액으로 희석하여 사용하였으며, 원액 및 막을 통해 나온 투과액의 농도 분석은 Waters사 Differential Refractometer R401를 사용하여 측정하였다.

막의 구조 및 물성 분석

제조된 중공사막은 Scanning Electron Microscope를 통해 구조를 관찰하였으며, 중공사의 기계적인 성질은 인장강도 측정기(Instron사 model 4201)을 써서 측정하였다.

결과 및 고찰

방사 높이에 따른 영향

방사 높이에 따른 막 구조의 변화와 한외여과 특성을 알아보기 위하여 방사 용액의 조성을 PS /

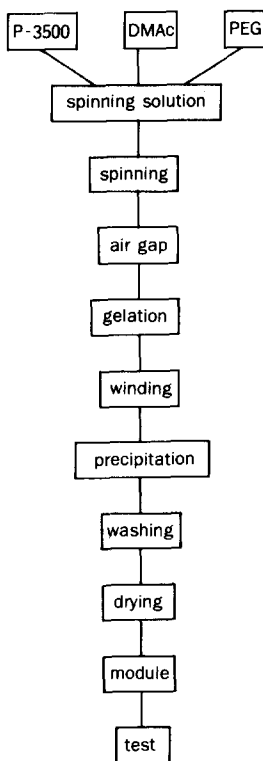


Fig. 1. Preparation process for polysulfone hollow fiber membraness.

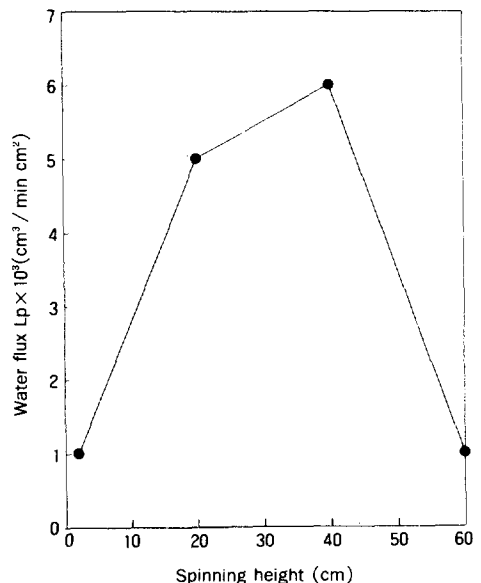


Fig. 2. Effect of spinning Height on water flux: PS / PEG / DMAc=15 / 15 / 70, Dope=Core=3.0g / min, Spinning Temp.=10℃.

PEG / DMAc=15 / 15 / 70, 방사 용액(Dope)과 내부 응고제(Core)의 양은 각각 3 g / min의 조건에서 방사 높이를 변화시키면서 제조하였다. Table 1과 Fig. 2에 방사 높이에 따른 막의 구조와 투수성을, 그리고 Fig. 3에 제조된 중공사막의 SEM사진을 예시하였다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 방사 높이가 2cm에서 60cm로 증가할 때 단면 구조는 치밀한 skin층을 내외부에 갖는 이중지상구조(double finger structure)에서 내부에만 치밀한 skin층을 갖는 단일지상구조(single finger structure)로 바뀌어 가는 것을 볼 수 있었다. 이것은 높이 2cm의 경우 응고액이 거의 동시에 방사 용액의 내외면에 접하기 때문에 생긴 결과이며, 또한 40cm나 60cm의 경우는 연신에 의해 막두께가 얇아지고 내부 응고액에 의해 일어난 상분리가 외부까지 확산 발달하는 시간을 충분히 줄수 있는 높이이기 때문에 단일지상구조를 가지며, 따라서 외부에 다공성 pore을 많이 갖는 것을 볼 수 있다.

Table 1에서 보는 바와 같이 높아지면 중공사막의 내경, 외경, 두께가 작아지며 투수성이 40cm에서 최대값을 보이고 있는 것을 알 수 있었다. 이러한 결과는 다른 논문¹⁵에서도 보여지고 있는데 동일 방사 조건에서 2cm 및 20cm에서 만들어진 내외부 양쪽에 skin층을 갖는 막보다 내부에만 치밀한 skin

층의 구조를 갖는 40cm에서 제조된 막이 투수성이 높다는 것은 일견 당연하다고 설명할 수 있을지 모르나, 높이 60cm에서 제조된 즉, 40cm와 동일한 단일지상구조를 갖는 막이 이중지상구조를 갖는 20cm에서 제조된 막보다 투수성이 떨어지는 것은 설명되지 않는다. 또한 외관상 동일한 단일지상구조를 가지는데 40cm와 60cm에서 제조된 막의 투수성의 차이 그리고 40cm에서 최대의 투수성을 갖는 이유 등은 이해할 수 없었다.

이러한 높이에 따른 투수성의 변화를 상전이 이론 및 본 실험 결과를 바탕으로 다음과 같이 고찰하여 보았다. 각 높이 변화에 따라 만들어진 단일지상구조나 이중지상구조의 경우 내외부에 존재하는 치밀한 skin 층의 투수성을 동일하다고 가정하면 내부에만 치밀한 skin층을 갖는 40cm, 60cm에서 제조된 막이 내외부 양쪽에 치밀한 skin층을 가지는 2cm나 20cm에서 제조된 막보다 투수성에 있어 높은 값을 보일 것이다. 그러나 외부 표면의 경우 높이가 높아질수록 공기와 접촉하는 시간이 길어지므로 공기 중에 존재하는 습기와 접촉하여 상분리를 일으키며,^{3, 18} 상분리 경로상 접촉 시간이 길어지면 외부 표면의 pore는 커지며, 따라서 투수성은 높아질 것이다. 물론 20cm와 같은 외부에 치밀한 skin층이 존재하는 경우에만 해당하며,

Table 1. Effect of Spinning Height on Water Flux and Fiber Structure

Spinning Height (cm)	Fiber Dimension			Dope / Core	Water Flux $L_p \times 10^3$ (cm ³ / min. cm ²)	Cross- Section	Outer Surface
	d _o (μm)	d _i (μm)	d _t (μm)				
2	941	718	111	0.72 (0.32)*	1	Double finger	Dense
20	847	659	94	0.65 (0.48)*	5	Double finger	Dense
40	766	578	94	0.76	6	Single finger	0.1-0.5μ pore
60	600	425	88	0.99	1	Single finger	0.3-0.8μ pore

Spinning Condition: PS / PEG / DMAc=15 / 15 / 70: Dope=Core=3.0g / min: DopeTemp.=Bath Temp.
=Core Temp.=10℃(이후 Spinning Temp. 라고 약칭): Applied Pressure=3atm

* The values derived from eq(3), where the boundary layer developed between immer and outer finger structures was used as OD

40cm나 60cm의 경우는 지상구조가 외부까지 확산되어 외부에 치밀한 skin층 자체를 형성하지 않고 큰 기공을 만들기 때문에 습도에 따른 투수성의 영향은 거의 없을 것¹⁴이다. 따라서 20cm와 2cm의 경우에 있어 외부표면은 20cm의 경우가 습도의 영향으로 보다 큰 pore를 가지며, 2cm의 경우는 습도에 의한 상분리 과정 없이 직접 강력한 응고력을 가진 water bath로 들어가기 때문에 아주 치밀한 외부 skin층을 형성한다는 것을 알 수 있다. 마지막으로 내부 표면의 막형성 과정에 있어서는 먼저 내부 응고제의 양을 생각할 수 있다.

건식법 방사법에 의한 중공사의 제조에 있어 중공사의 내 외경(ID, OD)은 방사 원액량(Dope), 내부 응고제의 양(Core) 및 권취속도(T/U speed)에 의해 결정되며, 다음과 같은 식으로 표현¹⁹된다.

$$OD = \left[\frac{4}{\pi \times (T/U \text{ speed})} \times (Dope + Core) \right]^{1/2} \quad (1)$$

$$ID = \left[\frac{4}{\pi \times (T/U \text{ speed})} \times Core \right]^{1/2} \quad (2)$$

여기에서 권취 속도는 막의 내경과 외경의 제곱과 역비례 관계가 있다. 방사 높이가 높을수록 낙하 속도가 중력 가속도에 의해 빨라지며, 낙하 속도를 권취 속도라고 본다면 막의 내경, 외경, 두께는 모두 높이에 따라 줄어든다.

Table 1에서 보는 바와 같이 실지 형성된 중공사는 방사 높이가 높아질수록 내경, 외경, 두께 등이 모두 줄어들었다. 즉, 단위 시간 당 방사 원액과 내부 응고제의 양이 같더라도 높이의 변화에 따라 방사 원액과 내부 응고제의 비율이 달라지는 것을 의미하며, 방사 원액과 내부 응고제의 비율의 변화는 내부 skin층을 응고시키는 능력이 변화한다는 것을 말한다.

이러한 사실을 좀 더 엄밀히 고찰하기 위해 다음과 같이 생각해 보았다. 식(1)과 (2)에서 권취속도가 같다고 보면 식(3)을 유도할 수 있다.

$$Dope' / Core' = \left[\frac{OD}{ID} \right]^2 - 1 \quad (3)$$

즉 만들어진 중공사의 SEM 사진을 통해 구한 막의 내경과 외경에서 방사 용액과 내부 응고제의 비율을 의미하는 Dope' / Core'를 구할 수 있으며, Dope' / Core'의 값은 내부 skin층을 응고시키는 능력을 나타내는 척도가 된다고 보겠다. 단, 식(3)에 이중지상구조의 경우를 적용하려면 외경의 값을 내부 표면에서 발달한 지상구조가 외부 표면에서 발달한 지상구조와 만난 경계로 보는 것이 보다 정확하리라고 본다. 왜냐하면 외부 표면에서 발달한 지상구조는 내부 응고제와 전혀 상관이 없기 때문이다.

Table 1에서 Dope' / Core'의 값은 높이가 높아질수록 커지고 있는데 이것은 높이가 높아질수록 내부 응고력이 약화되고 있는 것을 의미하여, 따라서 보다 성긴 구조의 내부 skin층이 형성된다는 것을 말해준다. 그러므로 외부 표면에 치밀한 skin층을 갖지 않으며 커다란 기공만이 존재하여 외부 표면이 막의 투수성에 거의 영향을 주지 못하는 40cm나 60cm에서 제조된 막의 경우 40cm보다 60cm의 경우에서 보다 높은 투수성이 나타나야 하나 Table 1에서 보는바와 같이 정반대로 나타났다. 이것은 내부 skin층의 형성에 있어 다른 인자가 존재한다는 것을 의미한다. 즉, 방사 원액에 대한 내부 응고제의 비율이 증가하면 응고 능력은 커지지만, 이에 비례하여 내부 수압 역시 상승하게 되어 내부수압의 상승은 중공사의 내경을 확대시키는 다시 말하면 내부 skin 층의 pore를 확대시키는 역할을 한다. 중공사의 내부 표면의 응고 과정에서 완전히 응고되지 않는 내부 skin층의 미세한 pore를 확대시키기 때문이다. 이것은 높이가 낮을수록 내부 압력이 높아지며, 막의 내경이 커지는 사실과 Table 2의 내부 응고제의 양을 증가시켰을 때 투수성이 증가하고 동일 용질 분자량에서 배제율이 떨어지는 실험 결과와 잘 일치한다고 볼 수 있다. 이와 관련하여 2cm의 경우가 20cm의 경우보다 투수성이 크게 떨어지는 이유는 추론하여 내부 skin층은 2cm의 경우가 20cm의 경우보다 큰 pore를 가질 수 있으나, 2cm의 경우에는 20cm의

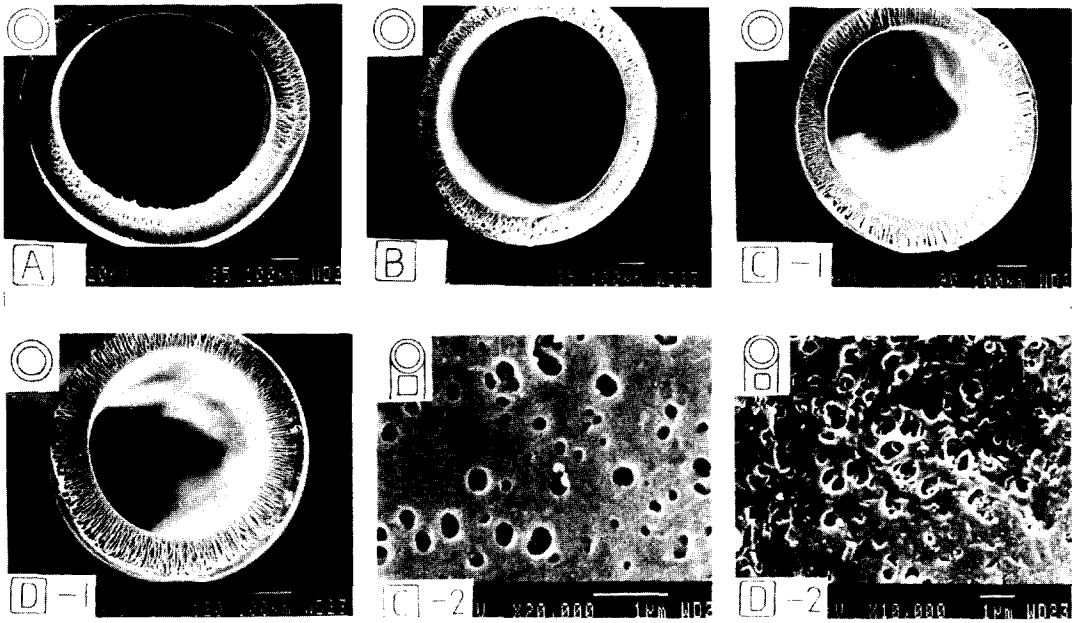


Fig. 3. SEM of PS / PEG / DMAc=15 / 15 / 70 memberane: Dope=Core=3.0g / min; Spinning Temp.=10°C; Spinning Height, A=2cm, B=20cm C=40cm D=60cm.

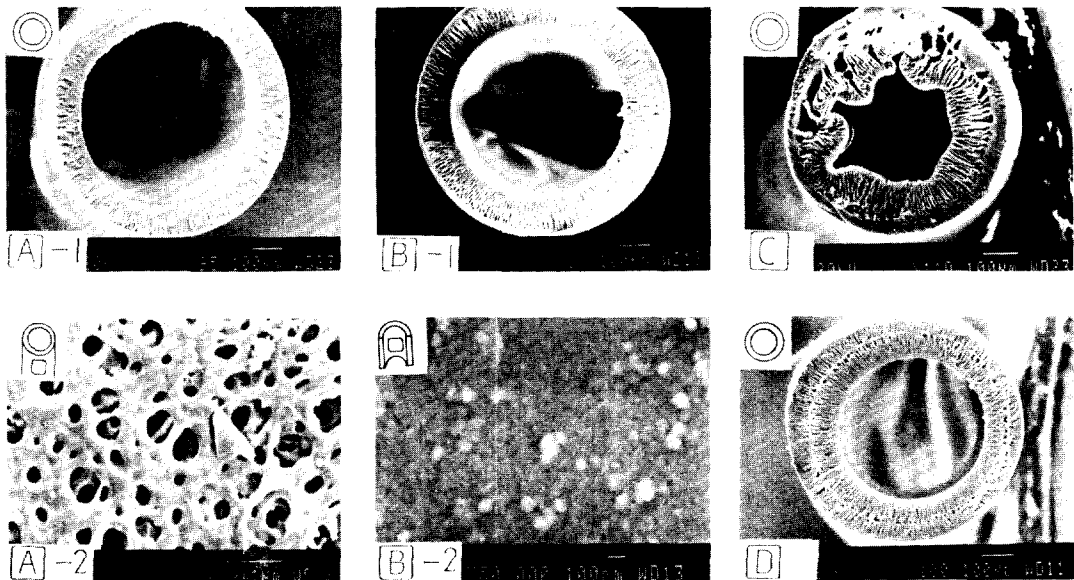


Fig. 4. SEM of PS / PEG / DMAc=15 / 15 / 70 membrane: Spinning Temp.=10°C; A, Dope=3.0 g / min; Core=5.0g / min; B, Dope=3.0 g / min; Core=2.0g / min; C, Outer Coagulant=50 % DMAc; D, Inner Coagulant =50 % DMAc.

경우와 같이 외부 습도에 의한 상분리 과정을 거의 거치지 못하고 강력한 응고제인 물이 많이 담긴 bath에 직접 닿기 때문에 아주 치밀한 구조의 외부 skin층을 갖기 때문이라고 보겠다.

이러한 사실들을 종합하여 볼 때 방사 높이가 20cm 밑으로 갈수록 치밀한 외부skin층의 영향이 투수성에 큰 제약이 되고 40cm 위로 갈수록 외부 skin층의 영향은 배제되나 내부 압력의 감소에 의한 내부 skin층이 상대적으로 치밀해지기 때문에 Fig. 2처럼 최대의 투수성을 갖는 높이가 존재한다고 보겠다.

내외부 응고제에 따른 영향

Table 2에 내 외부 응고제의 변화에 따른 중공사의 dimension과 한외여과 특성을 나타내었다. 먼저 내부응고제 양의 변화에 따른 막의 구조를 비교해 보면 Dope가 3.0 g/min에서 Core가 2.0 g/min 경우 단일지상구조에 가깝지만, 외부 skin층이 아주 두껍고 외부에 큰 기공이 거의 보이지 않았는데 Core가 3.0 g/min 및 5.0 g/min의 경우 외부 skin층이 없는 단일지상구조이며, 외부 표면에 큰 기공이 다수 존재하고 있는 이상적인 구조였다.(Fig. 3, 4) 즉, Table 2에서 보는 바와 같이 내부 응고제의 양이 많을수록 막의 내경과 외경이 증가하고, 막의 두께가 얇아지며 단일지상구조의 형성에 유리하다는 것을 알 수 있다.

또한 내부 응고제의 양이 증가할수록 투수량이 증가하였고 (Fig. 5), 용질 배제율은 동일 분자량

에서 낮은 값을 보였다(Fig. 6). 이때 분획 분자량은 Core가 3.0 g/min에서 12000, 5.0 g/min에서는 35000정도의 값을 보였다. Core가 2 g/min에서 5 g/min으로 증가하면 실질적인 Dope/Core의 값이 작아지고, 이에 따라 투수성은 줄어들어야 하나 Table 2에서 보는바와 같이 증가하고 있다. 이러한 이유는 내부 응고제의 양이 증가함에 따라 내부 수압 역시 상승하므로 중공사의 내부 skin층의 pore를 확대시키기 때문이라고 생각된다.

외부 응고제에 DMAc/water를 50/50을 쓴 경우 중공사의 단면 사진을 Fig. 4에 나타냈다. 보는 바와 같이 외부 응고제를 DMAc/water=50/50이상 쓴 경우 완전히 경화되지 않은 다공성 지상구조가 수축하여 단면 구조가 찌그러지는 현상을 나타냈다. 외부 응고제에 DMAc/water=30/70을 쓴 경우에 수축이 거의 일어나지 않았으며, 물을 쓴 경우와 비교하면 투수량이 증가한다는 것을 알 수 있었다. 이것은 외부의 skin층의 형성이 있어 물보다 DMAc/water의 경우가 약화된 응고력으로 인해 상분리가 천천히 일어나서 particle이 크게 성장하므로 보다 다공성인 skin층 구조를 이루기 때문²⁰⁾이라는 것을 알 수 있었다. 또한 치밀한 외부 skin층의 존재가 투수성에 커다란 영향을 미치고 있음을 말하여 준다고 할 수 있겠다.

내부 응고제에 DMAc/water=50/50을 쓴 경우에 중공사의 단면 구조는 Fig. 4에서 보는바와 같이 내부 응고제에 물을 쓴 경우와 비교해 보면

Table 2. Effect of Inner and Outer Coagulant on Ultrafiltration Properties and Fiber Dimension

Dope (g/min)	Core (g/min)	Inner Coagulant	Outer Coagulant	Fiber Dimension			Dope/ Core	Water Flux Lp×10 ³ cm ³ /min·cm ²	Rejection (%)			
				d _o (μm)	d _i (μm)	d _t (μm)			#1000	#6000	#12000	#35000
3.0	5.0	Water	Water	770	590	90	0.7	7	38	83.4	91.1	100
3.0	3.0	Water	Water	767	578	94	0.76	6	47	91.3	100	100
3.0	2.0	Water	Water	700	473	114	1.19	4	—	—	—	—
3.0	2.0	50% DMAc	Water	698	476	111	1.15	83	0	0	33.6	52
3.0	2.0	Water	30% DMAc	682	445	118	1.35	14	—	—	—	—
3.0	2.0	Water	50% DMAc	636	—	—	—	1	—	—	—	—

Spinning Condition: PS / PEG / DMAc=15 / 15 / 70; Dope Temp.=Bath Temp.=Core Temp.=10℃.

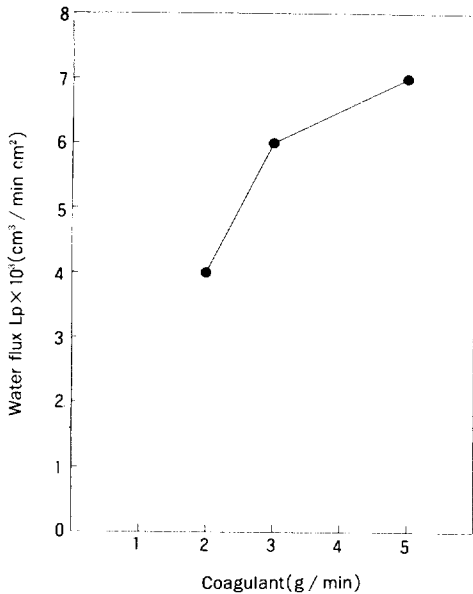


Fig. 5. Effect of inner coagulant on water flux: PS / PEG / DMAc=15 / 15 / 70, Spinning Temp.=10°C, Dope=3.0g / min.

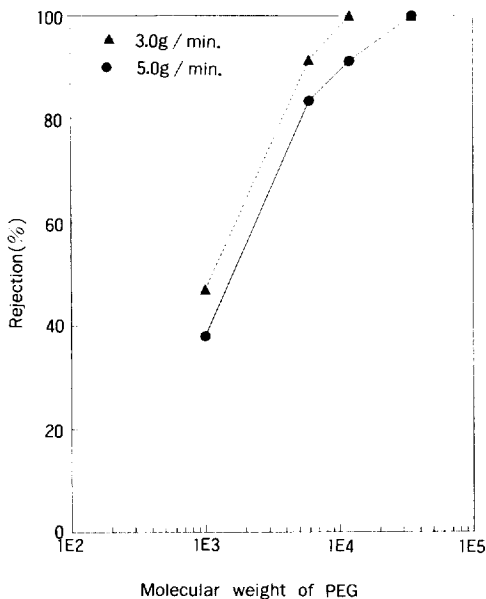


Fig. 6. Effect of inner coagulant on solute rejection: PS / PEG / DMAc=15 / 15 / 70, Spinning Temp.=10°C, Dope=3.0g / min.

양쪽 skin을 가진 양쪽 지상구조를 가지고 있으면서 Table 2에서 보는 바와 같이 투수성의 급격한 상승과¹⁵ 용질 배제율의 급격한 하락을 가져왔다. DMAc / water=50 / 50을 쓴 경우에 응고력이 약화되어 내부 skin층이 다공성 구조로 되며, 응고가 느리기 일어나므로 내부 응고제에 의한 압력을 견디지 못하고 내부 표면이 확대되어 치밀한 skin층을 형성하지 못하였기 때문이라고 생각된다.

방사 온도의 영향

일반적으로 제막시 방사 용액의 온도와 내 외부 응고제의 온도를 분리하여 실험하는 경우가 많으나, 본 실험실에서는 세가지를 동일하게 하여 실험하였다. Table 2와 Table 3에서 보는 바와 같이 방사 온도가 10°C와 20°C의 경우 투수성에서 큰 차이를 나타내고 있다. 이같은 결과는 타 논문^{3, 22}에서도 많이 보고되고 있으며, 방사 온도가 10°C보다 20°C의 경우 방사 용액은 불안정²¹하나 내 외부 응고제의 온도 증가로 응고 능력이 떨어지므로 내부 skin층의 particle이 커지게 되고 그 결과 투수성이 증가하고 있다는 것을 알 수 있었다.

방사원액 조성에 따른 영향

PEG 농도에 따른 영향: Polysulfone의 농도를 20%로 고정하고 PEG 농도를 0%에서 15%까지 변화시켰을 때 한외여과특성을 Table 3에 나타냈고, 중공사의 SEM 사진 중 일부를 Fig. 7에 나열했다. Table 3에서 보는바와 같이 PEG 농도가 높을수록 투수성이 높았으며, 동일 분자량에서 대체적으로 배제율은 낮은 값을 나타냈다.

이것은 방사 원액 중의 PEG가 상 분리 후에 기공을 형성하기 때문에 그 양이 많을수록 skin층을 다공성 구조로 만들어 주기 때문이라고 생각되며, Fig. 7에서 보는 바와 같이 PEG농도가 높을수록 skin층의 두께는 두꺼우나, 다공성 sponge 구조로 되어있는 것을 선명하게 알 수 있었고, 이것은 앞의 결과를 잘 뒷받침해 주고 있었다.

Polysulfone 20%에서 PEG 농도 0~15% 사이의 분획 분자량은 모두 35000이었다.

Polysulfone 농도의 영향: Polysulfone 농도의 영

향을 알아보기 위해서 PEG 농도를 15%로 고정하고, polysulfone 농도를 15~25%까지 변화시켜 그 결과를 Table 3에 나타냈으며, Fig. 8, 9에 한외여과특성을 도식화 하였다. 보는 바와 같이 polysul-

fone의 농도가 높을수록 배제율은 높고 투수성은 낮아진다는 것을 알 수 있었다.

이것은 일반적인 평막 실험²³에서 보여주는 것과 일치하는데 polymer 농도가 높을수록 막의 구

Table 3. Effect of the composition of spinning Solution on Water Flux and Solute Rejection

PS / PEG / DMAc	Dope (g / min)	Core (g / min)	Spinning Speed (m / min)	Water Flux Lp×10 ³ (cm ³ / min, cm ²)	Rejection(%)		
					#6000	#12000	#35000
15 / 15 / 70	3.0	2.0	13	47	13.5	40.0	73.5
18 / 15 / 67	3.0	3.0	12	18.5	53.8	66.2	81.9
20 / 15 / 65	3.0	2.5	10	16	63	79.4	100
25 / 15 / 60	3.0	2.5	9	4	—	—	—
20 / 10 / 70	3.0	2.5	10	14	65	90.8	100
20 / 0 / 80	2.0	3.0	11	8	41.8	80	100

Spinning Condition: Dope Temp.=Bath Temp.=Core Temp.=20℃; Applied Pressure=3atm.

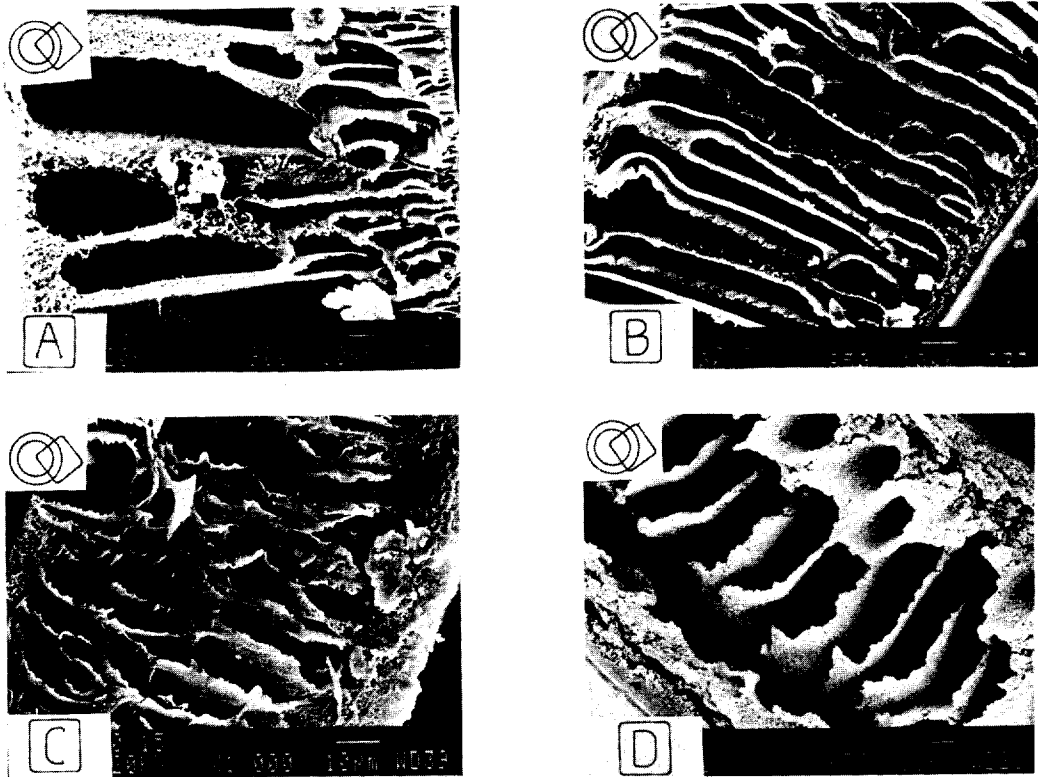


Fig. 7. SEM of polysulfone membrane: Spinning Temp. =20℃, PS / PEG / DMAc=(A)20 / 0 / 80,(B)20 / 10 / 70,(C)15 / 15 / 70,(D)15 / 30 / 55

조가 치밀해지기 때문이다.

방사 원액의 조성에 따른 인장강도의 변화

Table 4에서 보는 바와 같이 방사 조건에 따라 인장강도 차이는 어느 정도 존재하지만 대체로 polysulfone 농도가 높을수록 fiber의 강도는 큰 값

을 보이고 있다.

또한 동일 polysulfone 농도에서는 PEG의 양이 많을수록 fiber의 인장강도는 작은 값을 갖는다는 것도 알 수 있었다.

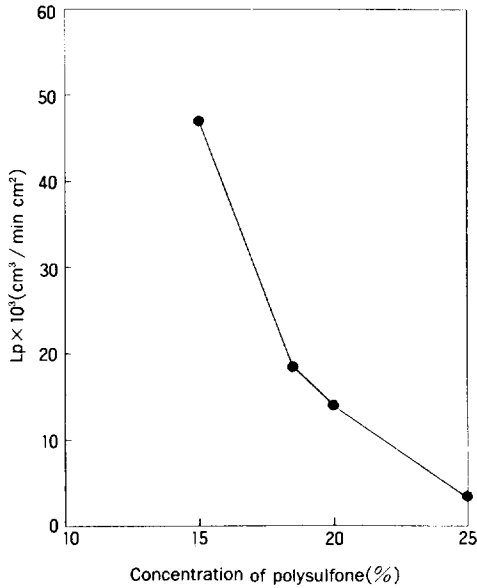


Fig. 8. Effect of concentration of polysulfone on water flux: Spinning Temp.=20°C, Concentration of PEG =15%.

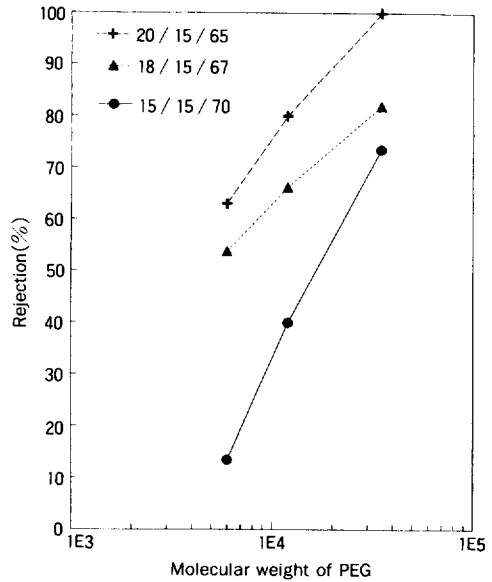


Fig. 9. Effect of concentration of polysulfone on solute rejection: Spinning Temp.=20°C, Concentration of PEG=15%.

Table 4. Effect of the composition of spinning Solution on Tensile Strength

PS / PEG / DMAc	Dope (g / min)	Core (g / min)	Denier	Load (g)	Tensile Strength g / Denier	Spinning Height(cm)
25 / 20 / 55	—	—	857	171	0.20	20
25 / 15 / 60	4.4	2.6	714	172	0.24	20
25 / 15 / 60	4.2	5.2	474	97	0.20	20
25 / 15 / 60	4.2	2.6	453	86	0.19	20
25 / 20 / 60	—	—	573	117	0.20	20
20 / 10 / 70	3.6	2.6	618	144	0.23	20
25 / 0 / 80	3.2	3.2	582	124	0.212	20
20 / 0 / 80	4.2	2.1	490	107	0.218	20
18 / 15 / 67	3.2	3.2	616	106	0.168	20
18 / 15 / 67	4.4	3.2	800	135	0.169	20
15 / 15 / 70	3.2	3.2	450	78	0.175	40
15 / 30 / 55	3.0	2.0	685	84	0.124	40
15 / 30 / 55	3.0	1.2	1246	106	0.085	40

Dope Temp.=Bath Temp.=Core Temp.=20°C

결 론

본 연구에서는 건습식법에 의해 비대칭성 중공사막을 제조한 후 투과 특성 평가를 거쳐 각종 제막 조건이 막의 구조와 투과 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 막소재로는 polysulfone을 15~25%, 용매는 DMAc, 기공 형성제로는 PEG #600을 0~30% 첨가하여 방사 용액을 만들었다.

이와같은 건습식 방법에 의한 비대칭성 중공사막 제조 실험에서 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

1. 방사 높이가 높아짐에 따라 중공사가 이중지상구조에서 단일지상구조로 바뀌며, 투수성이 최대가 되는 높이의 최적점이 존재하였다.

2. 내부 응고제의 양이 증가할수록 내부 수압의 증가에 따른 중공사의 dimension의 변화와 내부 표면층의 pore의 크기 증가에 따른 투수성의 증가가 있었고, 배제율은 감소하였다.

3. 내 외부 응고제를 물과 DMAc 혼합액을 사용하는 경우 응고력의 감소에 의해 투수성이 크게 증가하였다.

4. 방사 온도가 구조에 미치는 영향이 상당히 크며, 20℃에서 제조된 것이 10℃에서 제조된 것보다 투수성이 크게 증가하였다.

5. 투수성은 polysulfone의 농도가 높을수록 PEG의 농도가 낮을수록 감소하였고, 배제율은 증가하였다. 내 외부 응고제를 물을 사용하는 경우 3기압에서 최대 투수성은 $47 \times 10^{-3} \text{cm}^3 / \text{min cm}^2$, 분획분자량은 12000~35000의 범위의 값을 얻었다.

6. 인장강도는 polysulfone의 농도가 높고, PEG의 농도가 낮을수록 높은 값을 보였다.

참 고 문 헌

1. 藤井 能成, 丹澤 確, 化學工業, **29**, 8, 836 (1978).
2. USP 3,724,672; 3,691,068
3. Douglas, R. Lloyd, "Materials Science of Synthetic Membranes", ACS Symp. 269, pp.131

- 228 Washington, D.C., 1985.
4. P. M. Bungay, H. K. Lonsdale, and M.N. de Pinho, "Synthetic Membranes: Science, Engineering and Applications", NATO ASI Series, 1986, pp 1~56.
5. H. Strathmann, *Desalination*, **16**, 179 (1971).
6. C. A. Smolders, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **22**, 519 (1984).
7. C. A. Smolders, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 2805 (1988).
8. R. E. Kesting, "Synthetic Polymeric Membranes", 2nd Ed. Chap. 7. John Wiley & Sons, Inc., 1985.
9. JPK 49-23183; 54-10282; 57-56512.
10. JPK 57-147488; 61-101208; 61-103504.
11. USP 4,157,960; 4,214,020.
12. I. Cabasso, Elias Klein, and James K. Smith, *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 2377 (1976).
13. I. Cabasso, Elias Klain, and James K. Smith, *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 165 (1977).
14. K. H. Lee and J. H. Kim, 다공성 중공사막의 제조 및 모듈 제작에 관한 연구, 85-159, I-0204-88, 한국화학연구소, 1988.
15. T. K. Kwon, S. H. Lee, J. J. Kim, and U. Y. Kim, 화학공학, **26**, 304 (1988).
16. USP 3,397,427.
17. Anthony, R. Cooper, "Ultrafiltration Membranes And Applications", 59 Washington, D. C. 1979.
18. JP 59-228016; 59-228017.
19. JPK 9-21721; EP-0121911.
20. J. G. Wijmans, J. P. B. Baaij, and C. A. Smolders, *J. Memb. Sci.*, **14**, 23 (1983).
21. JPK 57-35906.
22. 高田 耕一, 中田 義郎, 太平 知明, 高分子 論文集, Vol. 45, No. 1, 55 (1988).
23. 小林 力夫, 伸澤 千代志, 松田 政治, 高分子 論文集, Vol. 41, No. 9, 501 (1984).