

## 습식 상전환법에 의한 비대칭 polysulfone 막의 제조

장우영, 이우태\*

전남대학교 화학공학과, 전남대학교 응용화학공학부

(wtlee@chonnam.ac.kr\*)

### Preparation of asymmetric Polysulfone Membrane by a wet Phase Inversion technique

Woo Young Jang, Woo Tai Lee\*

Department of Chemical Engineering Chonnam National University,

Faculty of Applied Chemical Engineer Chonnam National University

(wtlee@chonnam.ac.kr\*)

## 서론

고분자에 의한 기체분리는 장치의 간편함, 에너지 절약, 낮은 유지비와 같은 장점 때문에 많은 연구가 진행되고 있다. 기체혼합물을 분리하는 분리막 공정은 혼합기체 중에서 막과 친화성이 좋은 특정한 기체 분자가 선택적으로 막을 투과하는 현상을 이용한다. 막에 의한 분리공정은 공기 중의 산소/질소분리, 암모니아 제조공정, 정유공정, 석유화학공정에서 수소의 회수와 농축, 천연가스에서 이산화탄소와 황화수소의 분리 및 제거 등이 있다. 막분리 기술은 상변화 없이 조작성이 가능하므로 에너지가 절약되는 분리공정이다.

기체분리막으로 사용되고 있는 막은 대개 기체의 투과플럭스를 증가시키기 위하여 비대칭 구조를 갖는다. 비대칭 막의 제조법으로 상변환기술이 사용되고 있다. 이 방법은 고분자 용액을 유리판 위에 캐스팅 한 후 용매를 증발시킨 후 응고 매체에 담근다. 이때 고분자 필름 내의 용매 치환이 일어난다. 필름내의 용매와 비용매의 치환 속도차에 의해 막의 구조가 형성된다. 이렇게 생성된 막은 상부는 치밀층 하부는 다공층을 갖는 비대칭 막이 형성된다. 막의 구조에 영향을 미치는 주요 인자는 고분자의 농도, 용매의 증발시간, 비용매의 농도등이다.

본 연구에서는 polysulfone(PSf)를 막 재료로 사용하였다. PSf 막은 고분자 용액을 유리판 위에 캐스팅하고 용매를 증발 시킨 후 응고 매체에 침적하는 습식상전환법에 의해 제조하였다. 막 제조에 사용된 용매는 N,N-dimethylacetamide(DMAc)를, 비용매로는 methylene chloride(MC), methanol, ethanol을 사용하였다. 제막 공정에서 막의 형성과 구조에 미치는 PSf 고분자의 농도, 용매의 증발 시간, 비용매의 첨가량등의 영향을 조사하였다. 또한 제조된 막의 구조는 SEM사진으로 분석하였고, 특성은 산소와 질소의 투과 실험을 통해 조사하였다.

## 실험

### 1) 막의 제조

PSf막은 PSf을 DMAc 용매에 용해 시켜 고분자 용액을 만들었다. 이 용액은 유리판 위에서 garder knife로 캐스팅 한 다음 수 분 동안 용매를 증발 시킨 후 0°C의 물 중에 침적 시킨다. 이때 상변환은 캐스팅 용액과 응고조의 용매와 비용매 사이에서 교환에 의해서 발생한다. 이 막은 유리판에서 분리된 다음 막내의 물을 치환하기 위하여 isopropyl alcohol에 4시간 동안 담그었다. 이 막을 꺼내어 실온에서 24시간 건조한

다음 진공건조기에서 완전히 건조하였다. 진공된 막의 두께는 70~80 $\mu\text{m}$ 였다.

또한, 비용매는 첨가된 PSf막의 기체투과 특성을 알아보기 위해 methylene chloride(MC), methanol, ethanol를 농도 별로 첨가하여 제조하였다.

## 2) 투과실험

본 연구의 투과실험은 각각의 막에 대하여 온도 25 $^{\circ}\text{C}$ 에서 압력차 1Kg/cm $^2$ , 2Kg/cm $^2$ , 3Kg/cm $^2$ , 4Kg/cm $^2$ 에서 수행하였다. 실험에 사용된 기체는 순도 99%의 산소(Union Gas Crop), 질소 (Shin-il Gas Corp)를 사용하였다.

## 결과 및 고찰

캐스팅 용액 중에 PSf의 농도에 따른 산소와 질소의 분리계수를 Fig.1에 나타낸 것이다. PSf의 농도가 증가할수록 투과계수는 감소하고 분리계수는 증가함을 보여준다.

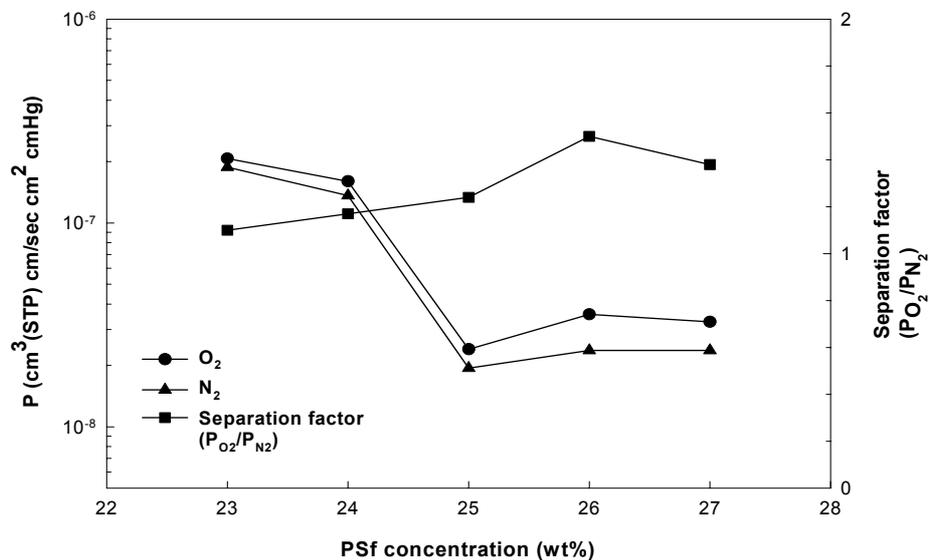


Fig. 1. Effect of concentration in the PSf membrane on gas permeability coefficient and separation factor at 25 $^{\circ}\text{C}$ , 1kg/cm $^2$ ; evaporation time=1min.

캐스팅 용액 중에 PSf의 농도가 25wt%일 때 용매의 증발시간에 따른 막의 단면 구조를 Fig. 2에 나타낸 것이다. 용매의 증발 시간이 길어질수록 상부의 치밀층 두께는 증가하고 하부의 세공구조가 finger-type으로 나타났다. 이것은 증발에 따른 막 표면에서 PSf의 농도 증가로 응고매체에 침적하였는데 용매와 비용매의 치환 속도 차에 영향을 주었기 때문이라고 생각한다.

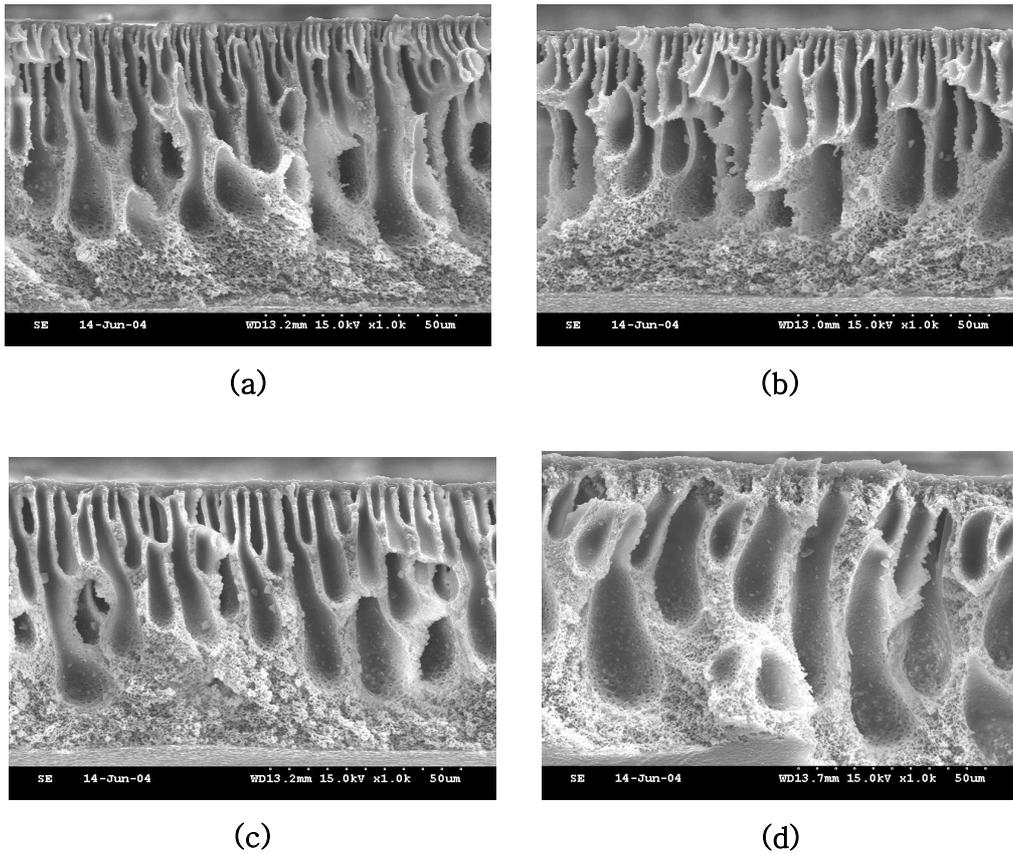


Fig. 2. Cross section of the PSf membranes prepared from casting solutions with various evaporation time : (a) 1min (b) 2min (c) 3min (d) 4min. casting conditions ; PSf/DMAc=25/75 by weight.

비용때로 메탄올과 에탄올을 첨가하였을 때의 산소와 질소의 투과 특성을 Fig. 3,4에 나타낸 것이다. 메탄올과 에탄올을 첨가한 경우 투과계수와 분리계수는 별로 개선되지 않았다.

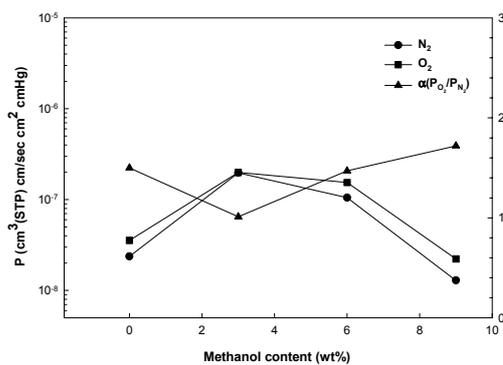


Fig. 3. Effect of MeOH content in the casting membrane on  $O_2$  and  $N_2$  permeability coefficients and separation factor at 25°C.

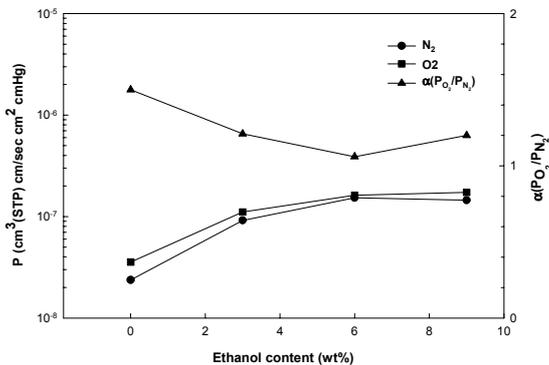


Fig. 4. Effect of EtOH content in the casting membrane on  $O_2$  and  $N_2$  permeability coefficients and separation factor at 25°C.

비용매로 MC를 첨가한 경우 산소와 질소의 투과계수와 분리계수를 Fig. 5에 나타낸 것이다. 산소와 질소의 투과계수는 크게 개선되었다. MC의 농도가 6wt%일 때 산소의 투과계수는  $1.81 \times 10^{-8} (\text{cm}^3(\text{STP}) \text{ cm/sec cm}^2 \text{ cmHg})$ 이고 분리계수는 2.89로 되었다.

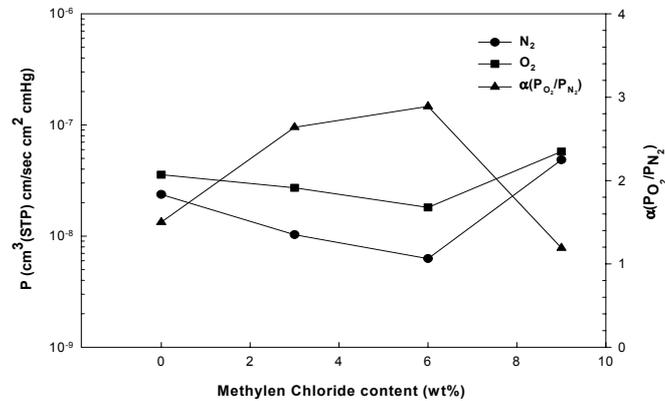


Fig. 5. Effect of MC content in the casting membrane on  $O_2$  and  $N_2$  permeability coefficients and separation factor at 25°C.

## 결론

- 1) PSf막은 캐스팅 용액 중에 PSf의 농도가 증가할수록 산소와 질소의 투과계수는 감소하였고 분리계수는 증가하였다.
- 2) 용매의 증발시간이 증가할수록 막 상부의 치밀층 두께는 증가하였고 막하부의 세공 구조는 finger-type으로 나타났다.
- 3) 비용매로 메탄올과 에탄올을 첨가한 경우 기체의 투과 특성은 별로 개선되지 않았다. 반면, MC를 첨가한 경우는 크게 개선되어 MC가 6wt%일 때 산소의 투과 계수는  $1.81 \times 10^{-8} (\text{cm}^3(\text{STP}) \text{ cm/sec cm}^2 \text{ cmHg})$ 이고 분리계수는 2.89로 되었다.

## 참고문헌

1. I. Wang, Tanaka, H. Kita, K. Okamoto, Pervaporation of aromatic/non-aromatic hydrocarbon mixtures through plasma-grafted membranes, J. Membr. Sci. 154(1999) 221
2. C.A. Smolders, A.J. Reuvers, R.M. Boom, I.M. Wienk, I.M. Wienk, Microstructure in phase inversion membrane. Part I. Formation of macrovoid, J. Membr. Sci. 73(1992) 259
3. K. Darovich, O. Kutowy, Surface tension consideration for membrane casting system, J. Appl. Polym. Sci. 35 (1988) 1769
4. X. Feng, R.Y.M. Huang, liquid separation by membrane pervaporation: a review. Ind. Eng. Chem. Res. 36 (1999) 221.
5. A. Yamasaki, R.K. Tyagi, Effect of gelation on gas separation performance for asymmetric polysulfone membrane, J. Membr. Sci. 176 (2000) 97