초청강연 II

Polysulfone 제막공정중 Morphology의 형성에 관한 연구

김 성 철, 김 제 영, [a]백 기 전, [b]이 환 광
한국과학기술원 화학공학과
[a]대림산업 대덕연구소
[b]충남산업대학교 공업화학과

1. 서 론

Liquid-liquid phase separation에는 nucleation and growth와 spinodal decomposition의 2가지 경로가 있다. 상온에서 고농도의 고분자 용액과 저량의 비용매의 조성의 근처에서 용해도 갭으로 들어가게 되면 비용매에 아주 미량의 고분자가 있는 조성을 갖는 핵이 고분자 용액 내에서 형성되고 이러한 핵은 여러 개가 액적의 형태로 주위의 고분자 용액의 gelation에 의해서 성장이 멈출 때까지 커지게 된다. 여기서 어떤 고분자 상이 nucleation되는지가 매우 중요하게 된다. 실제 우리가 상전이 막을 제조할 경우는 대부분 10wt% 이상의 고분자 농도이므로 polymer-poor 상이 nucleation이 된다. Spinodal decomposition의 경우는 용해도 갭을 빠르게 통과해서 nucleation이 일어나지 않고 spinodal line을 지나는 경우이다. 이러한 경우의 용액은 매우 불안정해서 약간의 농도 변화에도 자발적인 상분리가 일어나서 polymer-poor 상과 polymer-rich 상이 서로 얽혀져 있는 network구조를 형성하게 된다.

2. 실 험

본 실험에서 사용된 고분자는 폴리술폰 (Udel P-3500)이며, 용매로는 NMP와 THF를 사용하였다. Flory-huggins 이론으로부터 유도된 식들과 computer simulation을 통해서 여러 조건에 따른 binodal line, spinodal line, critical 조성 등을 구하고 이를 실험치와 비교해서 interaction parameter들을 추정하였다. 10, 15, 20, 25, 30 wt%의 Polysulfone 용액을 제조한 후 유리판 위에 casting 하고, 조성이 각기 다른 침전조에 침전시켜 막을 얻고 상온에서 건조시킨 후 일부를

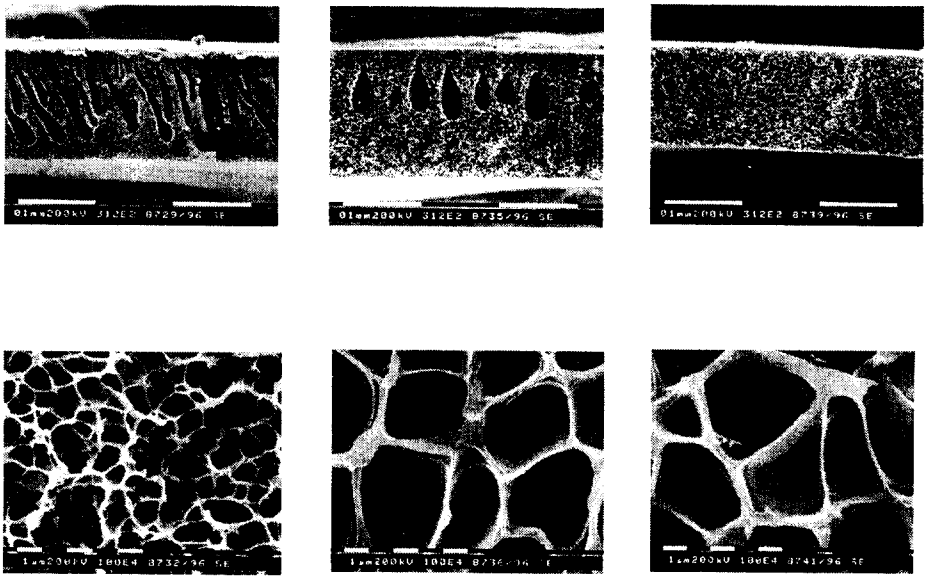
액체 질소에 급랭시켜 파단면과 표면을 SEM을 이용하여 관찰하였고 일부는 Instron을 이용하여 기계적 물성을 관찰하였다.

3. 결 론

Interaction parameter 와 고분자의 분자량의 변화에 따른 상도 및 tie line, critical 조성 등의 변화를 살펴보았다. Interaction parameter의 변화에 따른 critical 조성중 고분자의 농도는 별로 큰 변화를 보이지 않았다. 그에 비해서 상도(binodal line, spinodal line)는 큰 변화를 보였다. 이와는 대조적으로 분자량의 변화에 따른 상도의 변화는 별로 보이지 않으나 critical 조성중의 고분자 농도는 분자량이 1,000에서 33,500으로 변함에 따라 무려 15%에서 3%까지 감소하였다. 제막된 막의 단면을 SEM으로 살펴본 결과 폴리술폰의 농도가 증가할수록 거대기공의 성장이 억제되었으며 미세 기공의 크기도 감소하는 경향을 보였다. 침전조에 용매인 NMP를 첨가시킬수록 거대기공의 성장이 억제되는 반면에 미세 기공의 크기는 증가하는 경향을 보였다. (Fig. 1 참조) 즉 거대기공의 존재는 기계적 물성의 약화를 가져오고, 그에 따른 미세 기공의 크기 감소는 그와는 상충되는 효과를 보여준다. 그렇기 때문에 tensile strength의 경우는 60wt%의 용매가 들어간 침전조에서 최대값을 보이나, elongation의 경우는 거대기공의 존재가 워낙 큰 감소 요인이기 때문에 용매가 80wt% 들어간 침전조에서 최대값을 보인다. 막제조시 나타나는 거대기공과 이때 일어나는 상분리 미케니즘에 대해서는 여러 의견들이 분분하나 아직 확실하게 정립된 이론은 존재하지 않고 있다. 하지만 우리 그룹에서는 거대기공은 스피노달에 의한 1차 상분리, 거대기공 주위의 작은 기공들은 핵생성-성장에 의한 2차 상분리라 가정하고 제막시 일어나는 여러 몰폴로지들을 설명하려 한다. 그 한 예로써 Figure 2를 예로써 들어보면, 이것은 초기 용액에서 폴리술폰의 농도를 25wt%로 고정시키고 침전조의 조성을 변화시키면서 제막된 막의 단면을 살펴본 것이다. 상분리 추진력이 deep quench (침전조에서 물의 양이 증가되는 방향) 로 갈수록 거대기공이 증가되는 것을 볼 수 있으며 이것은 스피노달에 의한 상분리에 의한 것이라 짐작된다. 그리고 주변의 작은 기공들은 상분리 추진력이 점차 shallow quench (침전조에서 용매의 양이 증가되는 방향) 로 가게되어 핵생성-성장 미케니즘에 기인해서 발생하게 된다. 한편 침전조에 80wt%의 용매가 있는 경우는 처음부터 shallow quench가 되어서 핵생성-성장 미케니즘에 의한 1차 상분리만 일어나게 되리라 생각되어진다.

4. 참고문헌

1. L. Zeman and G. Tkacik, J. Membrane Sci., **36**, 119 (1988)
2. M.H.V. Mulder and C.A. Smolders, J. Membrane Sci., **17**, 289 (1984)
3. L. Broens, F. W. Altena and C. A. Smolder, Desalination, **32**, 33 (1980)
4. B. T. Swinyard and J. A. Barrie, British Polym. J., **20**, 317 (1988)
5. L. Yilmaz and A. J. Mchugh, J. Appl. Sci., **31**, 997 (1986)
6. F. W. Altena and C. A. Smolder, Macromolecules, **15**, 1491 (1982)
7. R. M. Boom and C. A. Smolder, Macromolecules, **27**, 2034 (1994)



a) NMP : Water = 0 : 100 b) NMP : Water = 40 : 60 c) NMP : Water = 80 : 20

Fig. 1. SEM photographs of 30 wt% polysulfone membrane under different bath composition.
(cross section, x 300 (upper) x 10,000(lower))

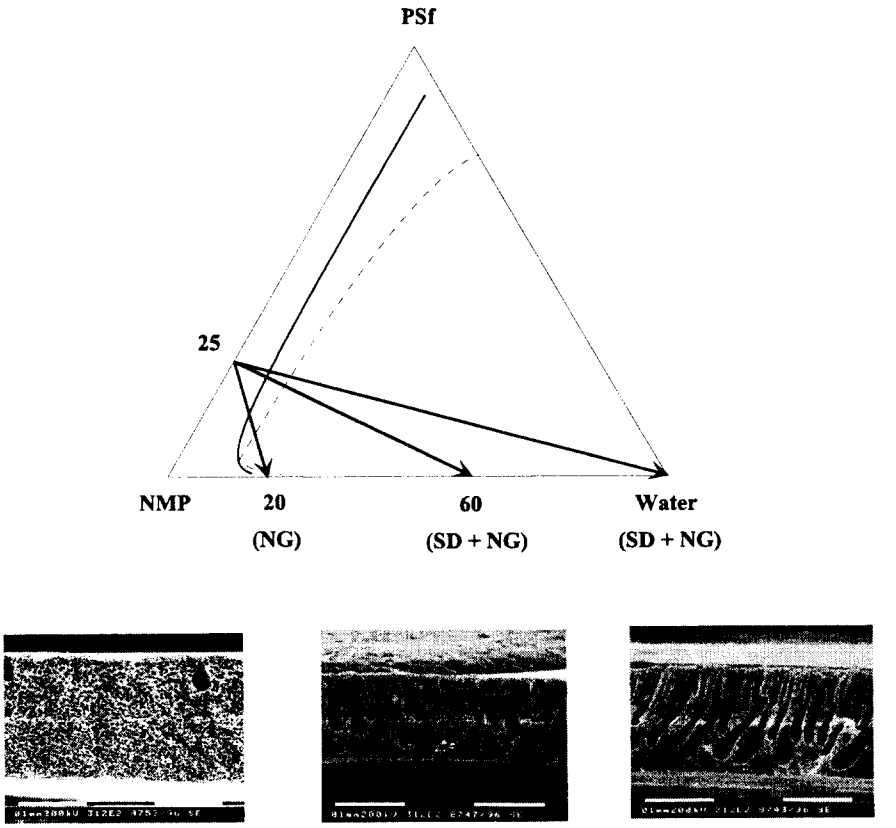


Fig. 2. Triangular phase diagram of PSf/NMP/Water system and morphologies with different bath compositions (cross section, x 300)