

일반강연 I-8

PVP 첨가가 비대칭 폴리이미드 막의 구조에 미치는 영향

유성현, 조재영, 원종옥*, 박현채*, 강용수*

서울대학교 공업화학과, 한국과학기술연구원 고분자하이브리드연구센터*

The effect of PVP on the morphology of asymmetric polyimide membrane

Seong Hyun Yoo, Jae Young Jho,

Jongok Won*, Hyun Chae Park*, Yong Soo Kang*,

Dept. of Chemical Technology, SNU, Polymer Hybrid Research Center, KIST*

1. 서론

고분자 분리막은 대부분 immersion precipitation에 의한 상분리법으로 제조한다. 이 방법으로 제조한 막은 표면으로 갈수록 치밀한 구조를 갖고, 하부층에는 많은 경우 macrovoid가 형성된다.¹ 따라서 macrovoid를 억제하기 위해 현재까지 많은 연구가 진행되어 왔다. 이러한 연구의 하나로 PVP와 같은 고분자 첨가제를 고분자 용액에 첨가하여 막을 제조하는 방법에 대한 연구가 Boom²⁻³ 등을 중심으로 이루어져 왔는데, 대부분의 경우 macrovoid가 줄어들고 막의 porosity가 증가하는 결과를 보여준다.⁴ 본 연구에서는 막의 재료로 열적, 화학적 성질이 우수한 폴리이미드 막에 대해 PVP가 첨가되었을 때의 영향을 살펴보았는데, 특히 macrovoid가 없고 높은 투과도를 얻을 수 있는 조성의 용액에 PVP를 첨가하여 막을 제조할 경우 나타나는 막의 구조 및 투과 특성의 변화를 중점적으로 관찰하였다.

2. 실험 및 고찰

다양한 분자량의 Poly(vinyl pyrrolidone) (PVP) 를 고분자 첨가제로, NMP와 *g*-butyrolactone을 용매로 사용하여 immersion precipitation 방법으로 폴리이미드 비대칭 막을 제조하였다. 제조한 막의 단면 구조는 주사전자현미경으로 관찰하였고, 기체 투과도는 bubble-flowmeter를 사용하여 관찰하였다.

그림 1은 *g*-butyrolactone을 주 용매로 한, macrovoid가 관찰되지 않는 조성의 막에 대해 PVP 첨가 효과를 관찰한 결과이다. PVP의 분자량이 10,000인 경우에는 macrovoid가 관찰되지 않았으며, 분자량 40,000 이상에서는 PVP의 함량이 적은 경우 macrovoid의 형성이 촉진되는 경향이 나타나며 이러한 경향은 PVP의

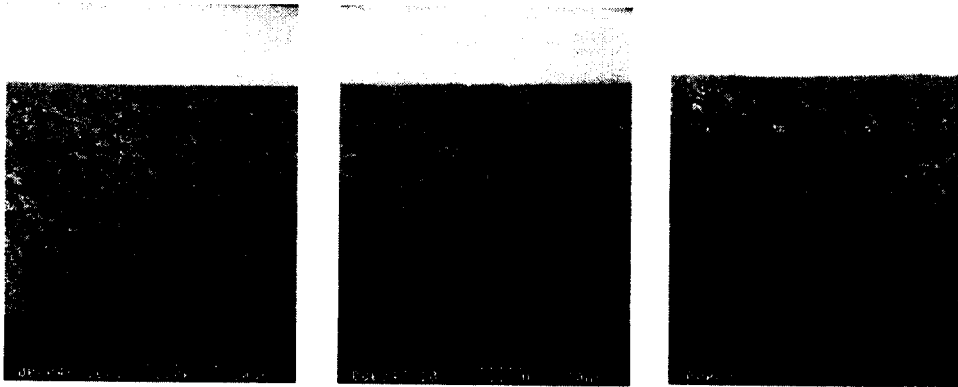
분자량이 클수록 잘 나타난다. 또한, macrovoid가 있는 경우 PVP의 첨가량이 증가하면 macrovoid가 감소하는 경향을 보여주고 있다.

이러한 현상이 나타나는 원인을 살펴보면, 물과 친화력이 큰 PVP가 첨가됨에 따라 용액이 비용매인 물과의 친화력이 증가하여 macrovoid의 형성이 촉진되는 것으로 생각되며, 분자량이 큰 경우 고분자 간의 상분리 효과가 증가하여 PVP가 많은 쪽으로 물이 침투하는 효과로 macrovoid의 촉진 경향이 증가한 것으로 생각된다. 이러한 경향이 지금까지 알려지지 않은 이유는 보통 NMP를 용매로 사용한 경우와 같이 macrovoid가 많이 생기는 조성의 용액에 macrovoid를 억제하기 위해 PVP를 첨가하기 때문에 PVP 함량이 적은 경우 이러한 경향을 관찰할 수 없었기 때문이라고 생각된다.

또, PVP 함량이 증가하면 상분리 순간에서의 물에 대한 tolerance가 증가하여 각 상에서의 조성 차가 감소하고, 용액 중 고분자 함량이 증가함에 따른 점도의 상승 때문에 macrovoid가 다시 감소하는 경향을 보인다고 생각된다.

3. 참고문헌

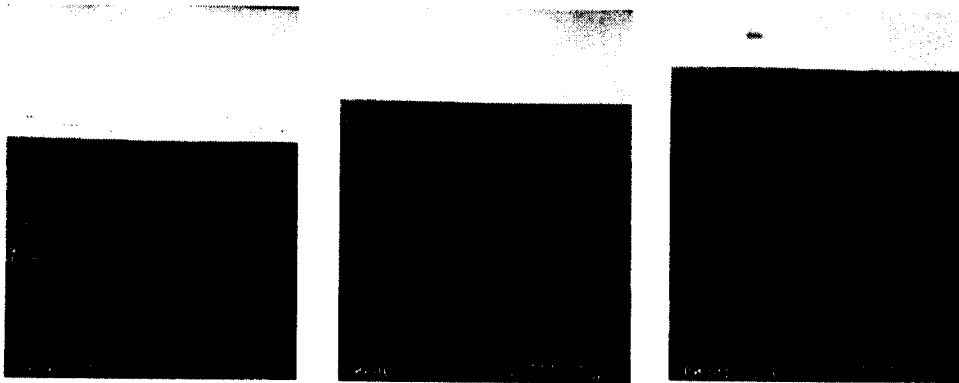
1. Marcel Mulder, "Basic Principles of Membrane Technology".
2. R. M. Boom, Ph. D. dissertation, "Membrane Formation by Immersion Precipitation: The Role of A Polymer Additive", 1992.
3. R. M. Boom, I. M. Wienk, Th. Van den Boomgaard, C. A. Smolders, *J. Memb. Sci.*, **73**, 277 (1992).
4. A. J. Reuvers, C. A. Smolders, *J. Memb. Sci.*, **34**, 67 (1987).



(a) PVP 10k, 1%

(b) PVP 40k, 1%

(c) PVP 360k, 1%



(a) PVP 10k, 5%

(b) PVP 40k, 5%

(c) PVP 360k, 5%

그림 1. PVP 첨가에 따른 막 단면 구조의 변화.