

일반강연 II-2

폴리이미드계 중공사막의 생성구조에 미치는 첨가제의 효과

정용재, 최성부*, 김수용*, 윤현희**, 김병식

동국대학교 화학공학과, *용인대학교 환경보건학과, **경원대학교 화학공학과

The Effect of Additive on Formation Structure of Polyetherimide Hollow Fiber Membranes

J. Y. Chung, *S. B. Choi, *S. Y. Kim, **H. H. Yoon and B. S. Kim
Dept. of Chemical Engineering, Dongguk University, *Dept. of Yong-in University, **Dept. of Chemical Engineering, Kyungwon University

1. 서론

고분자를 소재로 하는 중공사막의 제막은 일반적으로 상전환법(phase inversion method)에 의하여 제조된다. 이 방법에 의한 비대칭막의 생성은 용매가 고분자용액을 빠져나가는 속도와 응결액이 고분자쪽으로 침투되는 속도의 차이에 의해서 막의 1차구조가 형성된다. 그러므로 이 속도를 첨가제등을 사용하여 조절함으로써 막의 특성을 변화시킬 수 있다.

본 연구에서는 polyetherimide(PEI) 중공사막의 첨가제로서 dioxane 등 9 종류를 사용하여 중공사막의 생성 구조에 미치는 영향을 검토하였다.

2. 실험

PEI 중공사막은 첨가제를 달리하는 고분자용액을 제조하여 기포 및 물질을 완전히 제거한 dope solution으로 부터, 건습식법에 의한 중공사막을 제막하였다. 1차적으로 성형된 중공사막은 충분한 물 세정에 의하여 잔존용매를 제거하고 건조과정을 거쳐 중공사막을 제조하였다. 막의 구조는 액체질소를 이용하여 생성된 막의 과단면을 SEM으로 분석하였다. 제조된 중공사막의 규격은 외경 0.45 mm 내경 0.15mm이다.

3. 결과 및 고찰

본 실험에 사용된 첨가제는 알콜류, 산, 저비점화합물, 약극성유기첨가제로 분류할 수 있다. 이들 첨가제는 용매(NMP)와 비용매(물)의 상호확산 속도를 조절하는 역할을 하고 있다. 첨가제가 용매 및 고분자 분자와의 상호작용력에 의하여 3성분계의 상분리과정에서 응결경로를 달리함으로써 그 구조가 finger-like 구조 또는 sponge-like 구조를 나타내게 된다.

Dope solution에 알콜류(ethanol, n-butanol, diethylenglycol, glycerol 등)의

첨가제를 넣으면 작용기(-OH)가 용매(NMP)와 수소결합하여 분자쌍을 형성한다. 이로 인해 고분자 주위의 용매가 감소하여 micell aggregate가 형성하여 응고할 때 표피층의 gel화를 촉진시킨다. 작용기(-OH)의 증가에 따라 micell aggregate 사이가 커지는 치밀막이 형성된다. 그러나 첨가제 용량이 적을 때는 큰 효과가 없어 여전히 finger 구조가 형성된다.

또한 dope solution에 산(stearic acid 등)의 첨가제를 넣으면 산은 NMP와 수소결합을 하며, 또한 NMP와 염을 형성할 수 있다. 이로 인하여 고분자의 점도가 커진다. 이 경우에는 용매(NMP)가 물쪽으로 확산하기 쉽고, 알콜보다 더 쉽게 sponge구조가 형성한다.

첨가제로 morpholin 과 γ -BL(γ -butyrolacton)을 넣는 경우 Ks(평형분배상수)의 값이 13.64로 매우 크다. 즉 고분자와의 작용력이 크고, H₂O와의 작용력이 작아져 응고할 때 확산속도가 늦어 단순 NMP를 사용할 때 보다 sponge 구조를 형성하기 쉽다.

약극성 유기첨가제(butanol, dioxane)는 용액의 점도를 낮추는 동시에 NMP가 polyimide사슬로부터 전이하기 쉽다. 이로 인하여 NMP가 응고액(물)으로 확산하기 쉽고, 응고액이 NMP로 확산하기 어렵다. 그러므로 sponge구조를 형성하기 쉽다.

CHCl₃, CH₂Cl₂ 등 저비점화합물은 희석제의 역할을 하며 dope solution의 점도를 낮추어 막형성이 어려운점을 해결할 수 있고, 저비점화합물을 첨가한 후 dope solution의 gel값을 저하시켜 dope solution이 불안정하게 된다. 이로 인하여 응고속도가 빨라져 더 치밀한 막을 형성한다.

4. 참고문헌

1. D.Wang, K.Li and W.K. Teo, *J.membr.sci*, **138**, 193 (1998).
2. R.Rautenbach, A.Struck, T.melin, and M.F.M.Roks, *J.membr.sci*, **146**, 217 (1998).
3. J.O.Won, Y.S.Kang, H.C. Park, U.Y.Kim *J.membr.sci*, **145**, 45 (1998).