

개질 비대칭 폴리에테르이미드막을 통한 물-이소프로판올 혼합물의 투과증발 분리: NaOH용액의 농도와 개질반응 시간에 따른 물폴로지 변화

김 상 균 · 제갈종건 · 이 규 호[†]

한국화학연구소 분리소재연구센터
(1998년 11월 30일 접수, 1999년 4월 28일 채택)

Pervaporation Separation of Water-isopropanol Mixtures through Modified Asymmetric Polyetherimide Membranes: the Effect of NaOH Concentration and Modification Reaction Times on the Morphology of the Modified Membranes

Sang-Gyun Kim, Jonggeon Jegal, and Kew-Ho Lee[†]

Membranes and Separation Research Center, Korea Research Institute of Chemical Technology, Taejon 305-606, Korea

(Received November 30, 1998; accepted April 28, 1999)

요 약: 상분리 방법으로 비대칭 폴리에테르이미드막을 제조하였고, 수산화나트륨 수용액으로 막의 표면층을 개질 했을 때의 물폴로지 변화를 반응시간과 반응용액 농도에 대하여 살펴보았다. 표면층의 물폴로지는 개질 용액의 농도가 증가함에 따라 치밀한 구조에서疏松 입자상의 형태로 변화되었고, 개질 시간이 증가될수록 치밀 영역이 증가되었다. 그러나 반응농도가 아주 높거나 장시간 개질을 하면 비대칭 폴리에테르이미드막의 표면에서 치밀 구조층이 없어지는 결과를 나타냈다. 결과적으로, 표면의 물폴로지는 개질 용액의 농도와 시간에 따라 크게 좌우됨을 알 수 있었다. 이러한 결과는 폴리에테르이미드가 수산화나트륨에 의해서 폴리아믹산으로 가수분해되면서 나타나는 현상으로 추측되었다.

Abstract: Asymmetric polyetherimide membranes were prepared by phase inversion method, and the effects of NaOH concentration and reaction time on the morphology change of the polyetherimide membranes were studied. The morphology of skin layers varied from dense structure to sphere structure with increasing concentration of modification solution. The thickness of dense layer increased with increasing reaction time. However, when either the concentration of modifying solution was very high or the reaction time was very long, the dense layers of the asymmetric membrane were disappeared. From these results, it was found that the surface morphology of the asymmetric polyetherimide membranes depended strongly on the modification conditions such as concentration of modification solution and reaction time. These results might be explained by the hydrolysis reaction of polyetherimide into polyamic acid by the NaOH solution

Key words: Phase inversion method, Polyetherimide membrane, Surface modification, Asymmetric membrane

1. 서 론

투과증발은 열적으로 민감한 혼합물, 공비 혼합물, 근비 혼합물 등과 같이 기존의 증류법이나 다른 막 분리 기술로 분리하기 어려운 혼합물들을 효과적으로 분리하는 막분리 기술이다[1,2]. 그러나 이와 같은 장점에도 불구하고 막분리 공정으로써 응용은 상당히 제한적이다. 여기에는 세 가지의 주된 이유가 있다. 첫 번째 에너지 소비면에서 다른 막 공정(한외 여과, 정밀 여과)들과 비교할 때 상분리가 수반되도록 증발열이 제공되어야 하는 부분, 두 번째는 투과 속도 또는 선택도가 충분치 못한 부분, 세 번째는 공정 설계에 있어 막을 통한 온도 강하 및 하부에서의 낮은 압력과 관련된 설계가 어렵다는 데에 있다[3].

특히, 대부분의 고분자 막의 경우, 선택도와 투과도는 상반된 결과를 나타낸다. 즉, 선택도가 높은 막의 경우엔 투과도가 작고, 투과도가 큰 막의 경우엔 선택도가 작은 결과를 나타낸다. 실제로 이와 같은 단점으로 인해 선택 투과성을 갖는 새로운 고분자 막이

개발되더라도 화학공정에 적용하기에는 어려움이 있다. 따라서, 투과도와 선택도를 동시에 개선하기 위해 비대칭 형태의 막 제조에 대한 연구들이 수행되었다. 이 방법은 선택성은 높으나 투과도가 작은 고분자 물질들의 투과도 개선 방법이라고 말할 수 있다. 그 중 동종으로 이뤄진 비대칭 막의 경우 이중의 복합막 형태보다 용이하게 활성층 두께를 조절할 수 있다는 장점때문에 이에 대한 연구들이 많이 이루어지고 있다[5-8].

동종으로 이루어진 비대칭 막은 용매 침지에 의한 상분리 방법으로 제조된다[9-11]. 그러나 일반적인 용매 침지에 의해 제작된 비대칭 막은 표면층에 미세 기공들이 존재하기 때문에 정밀여과 및 한외여과막의 제조 등에 주로 이용된다. 따라서, 일반적인 방법으로 막을 제조하게 되면 효과적인 투과증발 막을 만들 수가 없게 된다. 왜냐하면, 근비나 공비 혼합물, 또는 이성질체 혼합물 등을 분리하기 위해서 특정 성분과 작용하는 비다공성 치밀막이 필요하기 때문이고, 표면층에 미세기공이 존재하게 되면 특정 성분에 대한 선택성이 낮아져 혼합물에 대한 분리 효과는 영향을 받게 된다. 그러므로, 비대칭 형태의 막을 제조할 때는 가능한 표면층이 치밀한 구조가 되도록 제조해야 한다. 결국, 비대칭 구조를 갖는 투과증발 막에 대한 선행 과제로서 표면에 기공이 없거나 아주 작게

[†] 주 저자 (e-mail: khlee@pado.kRICT.re.kr)

해서 막과 특정 성분과의 상호작용에 의해서 주로 분리가 되도록 설계해야 한다.

일반적으로 비대칭 막의 물폴로지는 다음과 같은 제조 변수에 의해서 결정된다. 첫 번째는 고분자/용매/비용매로 이루어진 삼성 분계에서 고분자에 대한 용매와 비용매의 선정을 고려해 볼 수 있다. 이것은 고분자 용액이 비용매에 의해서 고형화가 될 때 과정이 빠르게 진행되면 한외여과막이나 정밀여과막과 같이 다공층위에 미세 기공이 존재하는 표면층이 만들어지고, 반대로 고분자 용액 속으로 비용매가 용매와 치환되는 속도가 느리다면 막의 표면층은 치밀한 구조를 갖게 된다. 두 번째는 고분자 용액의 농도로서 농도가 높아질수록 고분자 용액과 비용매의 경계 부근에서의 치환 속도가 감소하기 때문에 막의 표면층의 구조는 치밀해진다. 세 번째는 용고 용액의 조성고 고분자 용액의 조성 등으로서 치환되어지는 환경이 특정 성분의 함량에 따라 막의 형태 변화가 보다 치밀해지기도 하고 미세 다공해지기도 한다. 특히, 고분자 용액 중에 휘발 성분이 있으면 표면층의 용매가 빠른 속도로 휘발하면서 고형화가 일어나기 때문에 치밀한 표면층이 만들어진다[12].

위에서 언급한 변수처럼 막의 표면층 치밀 구조화는 용매와 비용매를 조정하면 충분히 가능하나 많은 막 제조 시간이 소요되는 단점을 안고 있다. 따라서 빠른 시간의 제막 조건과 치밀한 구조를 갖는 비대칭 막을 제조할 수 있는 변수를 찾는다면 이와 같은 문제들을 해결될 수 있으리라 생각된다. 본 연구에서는 미세 기공이 존재하는 비대칭 막의 표면을 치밀하게 변화되도록 개질하는 방법을 선택하여 치밀한 표면층 제조에 대한 연구를 하고자 하였다. 그리고 용액 침지법에 의한 상전어로 비대칭 막을 쉽게 만들 수 있는 소재로 이미드 고리를 갖고 있는 폴리에테르이미드를 선정하였다. 폴리에테르이미드는 물에 대해 투과 선택성이 좋은 재료이고, 또한 기계적, 열적, 화학적으로 좋은 물성을 가지고 있는 막 소재로서 고선택성에도 불구하고 투과량이 작은 단점을 갖고 있다 [13-15]. 투과량이 적은 원인은 치밀 폴리에테르이미드막이 물에 대한 용해도가 매우 작아 막을 통한 확산속도가 상당히 작게 작용했기 때문이다. 따라서 고투과성과 고선택성을 갖는 막을 제조하기 위하여 비대칭 폴리에테르이미드막을 제조한 후 표면을 화학적으로 개질하여 친수성과 표면층의 기공을 조절, 분리특성을 향상시키고자 하였다. 개질용액으로는 이미드 고리를 쉽게 개환 할 수 있는 수산화나트륨 수용액을 선정하였으며, 본 연구에서는 비대칭 폴리에테르이미드막을 수산화나트륨 수용액으로 개질시 킬 때의 반응 시간 및 반응용액의 농도가 비대칭막의 물폴로지 변화에 미치는 영향을 살펴보고 이를 표면 개질의 기초자료로 삼고자 하였다.

2. 실험

2.1. 실험 재료

본 연구에 사용한 폴리에테르이미드(polyetherimide)는 G.E. (General Electric, Canada)사의 상품명 Ultem 1000을 사용하였고, 사용 용매로는 NMP(N-methyl-2-pyrrolidone)로 Junsei사 제품을 시약급 그대로 사용하였다. 그리고 표면층의 개질에 사용한 수산화나트륨은 S.P.C.U.(Samchun Pure Chemical Industries LTD.) 사 GR급 시약을 사용했고, 비용매는 Milli-Q, RG system(Millipore LTD)로 3차 정류된 순수를 사용하였다.

2.2. 막 제조

25 wt % 폴리에테르이미드/NMP 용액을 Gardner casting knife를 이용하여 유리판 위에 주조한 후, 순수에 침지하여 막을 제조하고, 막 내부에 존재하는 용매를 모두 제거하기 위하여 60 °C에서 12시간 이상 열-수 처리하였으며, 이후 상온에서 건조하여 비대칭

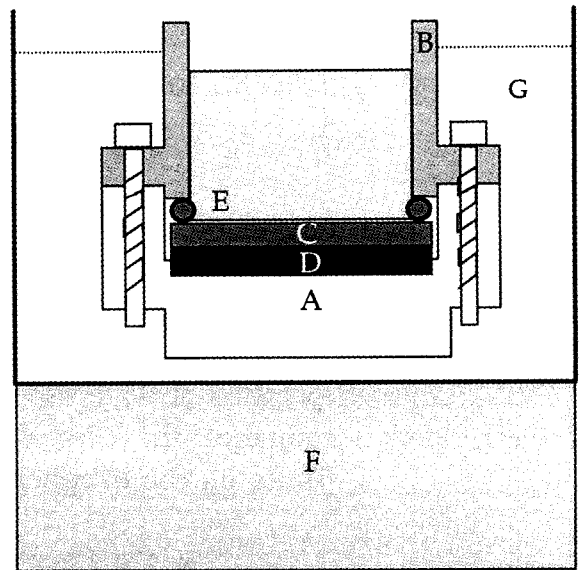


Figure 1. Schematic diagram of the one-side treatment apparatus; (A) lower compartment, (B) upper compartment cell, (C) membrane, (D) PE sheet, (E) o-ring, (F) temperature control box, (G) water.

폴리에테르이미드막을 제조하였다. 또한, 비대칭 막의 활성 표면층에 형태 및 구조 변화를 주기 위해 Figure 1에 나타낸 것과 같이 막의 한쪽 면만을 개질할 수 있는 반응기에 막을 장착하고 준비된 반응용액을 일정시간 동안 반응시켜 비대칭 폴리에테르이미드막의 표면을 개질하였다. 이때 사용된 반응용액은 NaOH 수용액이며, 농도는 0.5, 1, 2, 4 mole이었다. 또한 개질 반응시간은 5분부터 최대 240분까지였으며, 반응후 표면에 잔존하는 수산화나트륨 수용액을 제거하기 위해 순수에 충분히 세척한 후, 상온에서 건조하였다. 이상의 설명을 Figure 2에 도식화하여 표현하였다.

2.3. 제조된 막의 특성조사

제조된 비대칭 막의 구조 및 표면층 구조 변화에 따른 비대칭 폴리에테르이미드막의 물폴로지 확인을 위하여 scanning electron microscopy(SEM) (model JSM-80A, JEOL)을 사용하였다. 또한, 화학적 구조 변화를 살펴보기 위하여 ATR-FTIR(Digilab FTS-80, Bio-Rad) 분석기를 사용하여 개질된 표면을 분석하였으며, 이때 사용한 시료막 두께는 134 μm 였다.

3. 결과 및 고찰

먼저, 본 연구에서 제조된 폴리에테르이미드막이 비대칭 형태임을 확인하기 위해 전자현미경을 이용하여 막의 절단면과 표면, 그리고 밀면을 측정하였고, 이를 Figure 3에 나타내었다. 이 그림의 비다공성인 표면 사진과 다공성인 밀면 사진을 통해 비대칭 형태의 구조임을 확인할 수 있고, 전반적인 비대칭 막의 구조가 finger-like 모양으로 되어 있음을 관찰하였다.

제조된 비대칭 폴리에테르이미드막의 표면층을 0.5 mole 수산화나트륨 수용액으로 일정 시간동안 반응시킨 후 전자현미경으로 절단면을 확인하여 개질에 따른 물폴로지 변화를 살펴보고, 이들의 결과를 Figure 4에 나타내었다. 개질에 의해 표면층의 물폴로지가 상당히 치밀해진 것을 발견할 수 있으며, 이러한 결과는 수산화나트륨 수용액에 의해 폴리에테르이미드막의 이미드기가 가수분해되

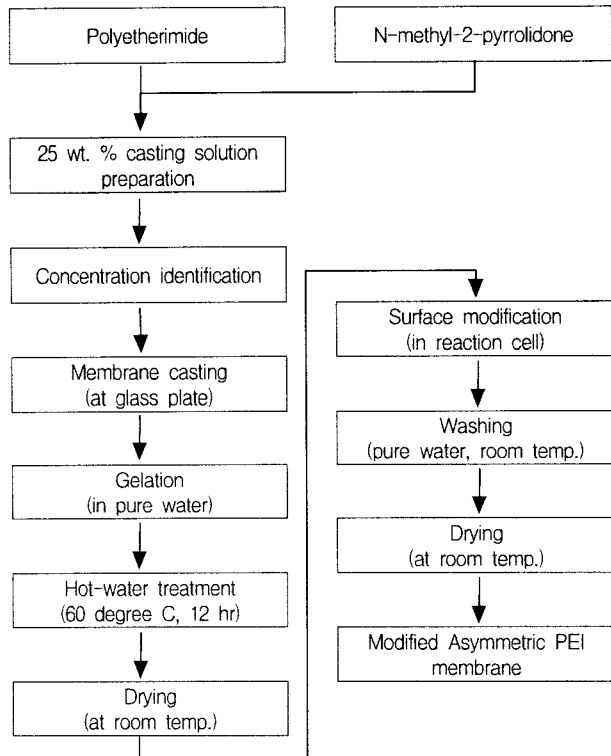


Figure 2. Schematic representation of the preparation diagram of asymmetric PEI membrane & modified asymmetric PEI membrane.

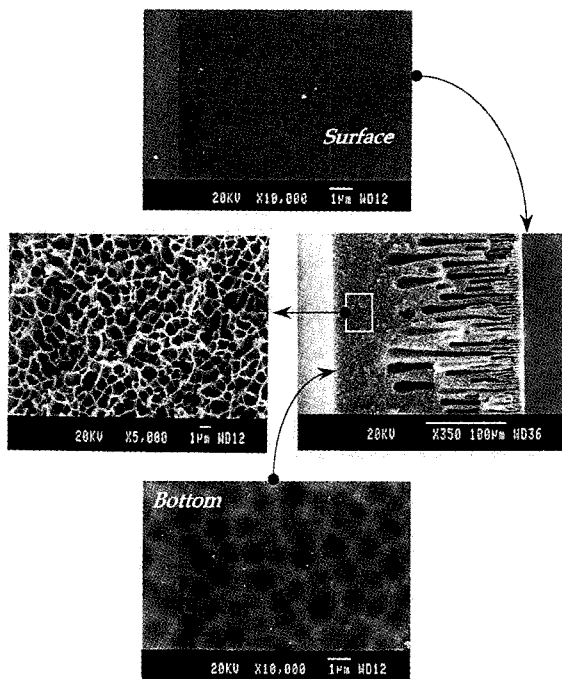


Figure 3. SEM photographs of the prepared PEI membranes.

어 보다 유연한 폴리아미산 구조로 변하여 나타나는 물리-화학적 변화로 여겨진다. 즉, 폴리에테르이미드가 수산화나트륨 수용액과 접촉함으로써 이미드 그룹이 쉽게 가수분해되어 카르복실산 또는 카르복실산 염으로 이루어진 폴리아미산 고분자가 된다. 결국, 이

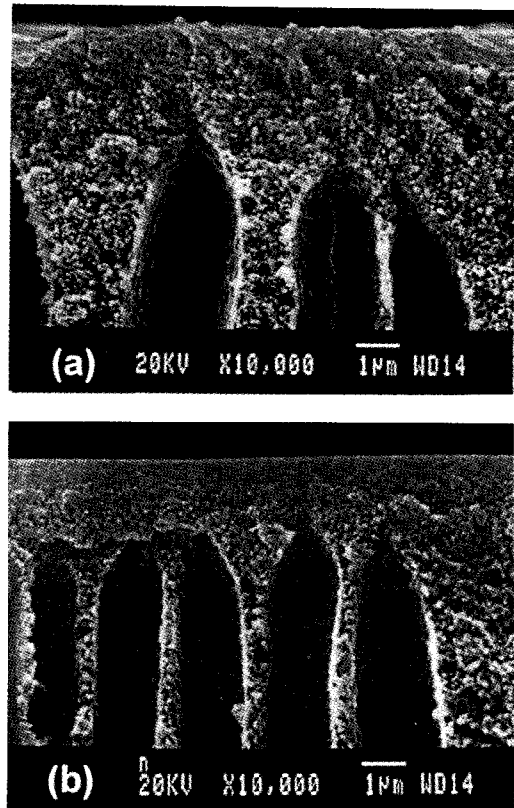


Figure 4. SEM photographs of skin layer of asymmetric PEI membranes: (a) before and (b) after modification with 0.5 mole NaOH solution.

미드기가 아미산과 아미드기로 이루어진 두개의 관능기로 변하면서 고분자 사슬이 보다 유연하게 되어 표면층에 산재해 있는 미세 다공한 공간들을 감소시켰기 때문에 나타난 형태학적인 변화로 생각된다.

보다 구체적으로 설명하면, 폴리에테르이미드막은 rigid한 구조로 이루어져 있다. 이러한 구조는 양쪽으로 고정된 이미드기 고리에 의한 특성으로 자유롭게 움직일 수 있는 자유도가 상당히 작은 구조를 갖고 있다. 결국, 이러한 구조적 특성 때문에 용해도가 나쁜 결과를 나타낸다. 반면에 rigid한 고분자 사슬을 유연한 사슬로 바꾸게 되면 분자들의 유동성은 향상된다. 따라서 이미드 그룹이 수산화나트륨 수용액에 의해 개환 반응이 되면서 유연한 아미드 구조의 고분자로 변화되고, 측쇄에 카르복실산이나 카르복실산 염의 관능기들이 만들어지게 된다. 결국, 유연한 고분자 사슬과 측쇄에 의해서 비대칭막의 표면층에 존재하는 공간들이 감소하게 되고, 막의 전반적인 형태가 치밀해져 가는 것으로 보이게 된다. 이에 대한 폴리에테르이미드와 수산화나트륨 수용액의 반응을 Figure 5에 나타내었고, 반응에 대한 것은 이미 발표된 논문에서 언급한 바 있다 [16].

따라서, 이러한 결과들이 가수분해 반응에 의한 현상인지를 확인키 위해, 반응시간과 반응용액의 농도에 대하여 화학구조 및 물폴로지 변화 등을 각각 살펴보았다. 먼저, 0.5 mole 농도에서 반응시간을 10분, 30분, 60분, 그리고 90분과 240분으로 증가시켜 이때의 화학적 변화 및 물폴로지 변화를 비교하여 Figure 6과 Figure 7에 나타냈다. 전반적으로, 반응시간이 길어질수록 표면층 물폴로지는 점차 치밀해지고, 60분 이상부터는 finger형태의 macrovoid 부근까지 치밀한 형태로 크게 영향을 주었다. 그리고, Figure 7의 적외선

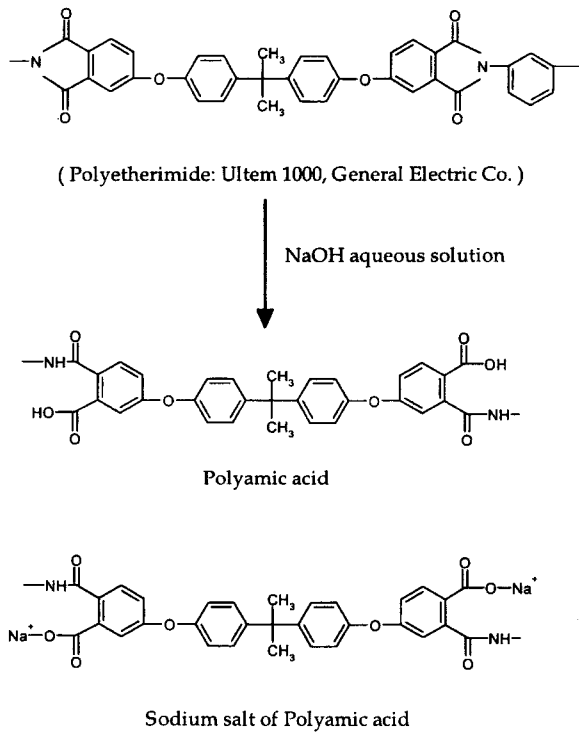


Figure 5. Schematic representation for reaction between PEI and NaOH.

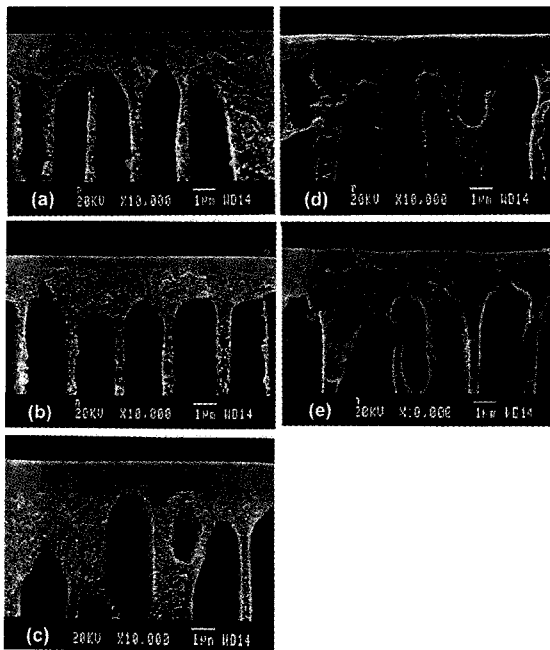


Figure 6. SEM photographs of skin layers of asymmetric PEI membranes modified with 0.5 M NaOH; (a) 10 min, (b) 30 min, (c) 60 min, (d) 90 min, (e) 240 min.

흡수 스펙트럼에서도, 1777 cm^{-1} 및 1723 cm^{-1} 부근에서 이미드 그룹의 특성 피크들이 반응시간에 따라 점차 사라지는 반면, 1648 cm^{-1} 에서 secondary 아미드 I 밴드의 C=O 스트레칭 피크와 1557

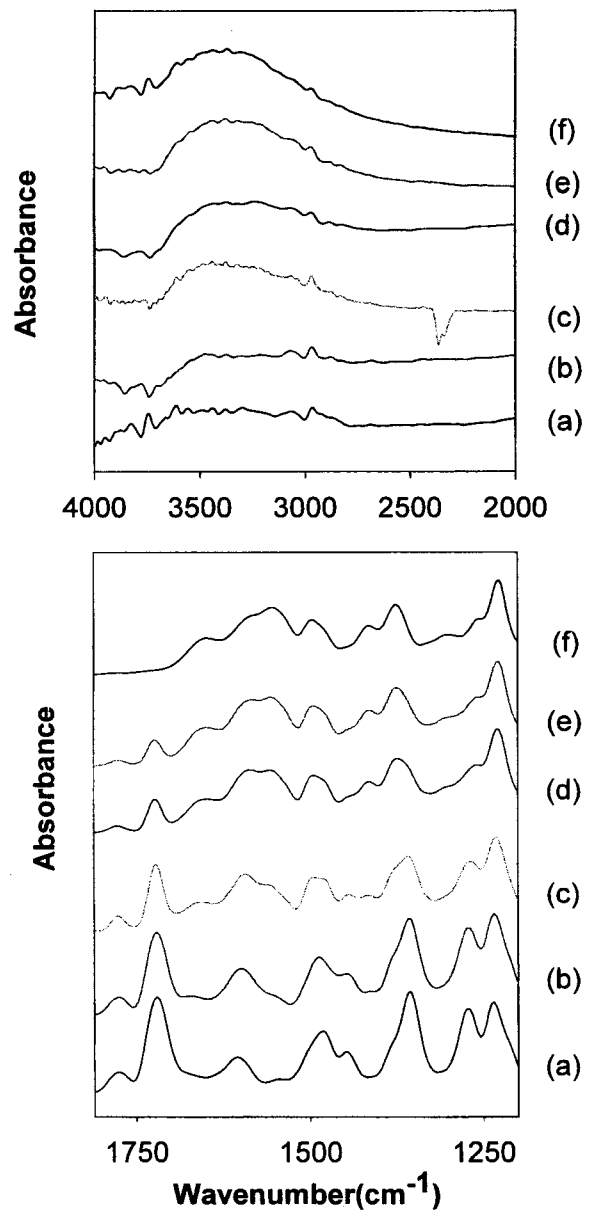


Figure 7. FTIR-ATR spectra of the asymmetric polyetherimide membranes modified for 0.5 mole with different reaction time; (a) unmodified, (b) 10 min, (c) 30 min, (d) 60 min, (e) 90 min, (f) 240 min.

cm^{-1} 에서 NH 피크(아미드 II 밴드), 그리고 1310 cm^{-1} 부근에서 C-N 스트레칭 피크 및 3400 cm^{-1} 부근의 NH 스트레칭 피크들이 반응시간이 길어질수록 점차 위로 블록해졌다. 또한, 1370 cm^{-1} 및 1413 cm^{-1} 부근의 카르복실산 염의 $-\text{COO}^-$ symmetric 스트레칭 피크와 카르복실산의 in-plane OH 밴딩 피크 등도 3550~3200 cm^{-1} 영역의 secondary 아미드의 NH 스트레칭 피크와 겹쳐 반응시간에 따라 점차 증가되는 것으로부터 이미드의 가수분해는 시간의 함수에 따라 아미드 구조로 바뀐다는 것을 쉽게 알 수 있었다. 결과적으로, 비대칭 폴리테트라이미드막의 표면층 물질로지 변화는 이미드의 가수분해 반응에 의한 현상으로, 반응시간의 증가에 따라 치밀해지는 효과를 나타내는 것으로 생각된다.

또한, 반응용액 농도가 표면층의 물질로지 변화에 미치는 영향을

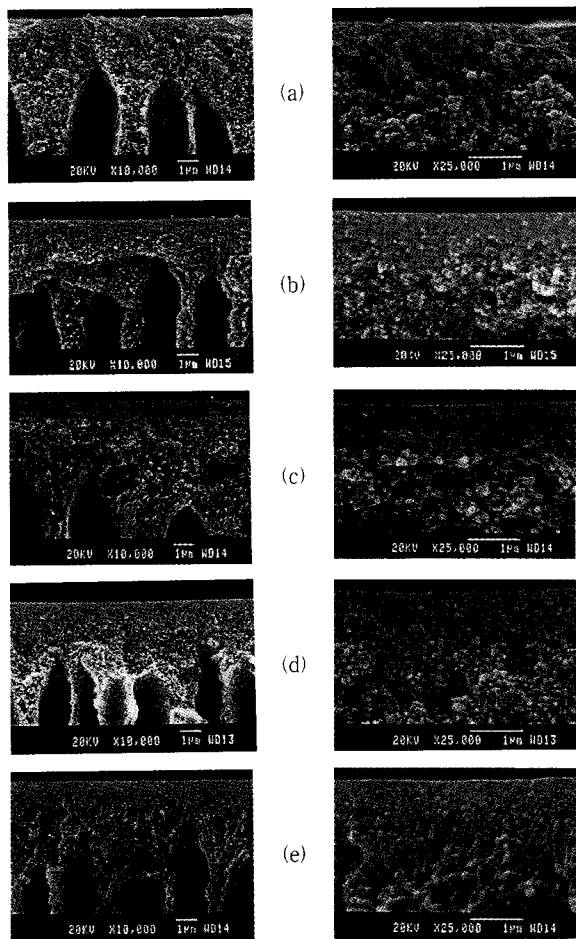


Figure 8. SEM photographs of skin layers of asymmetric PEI membranes modified for 5 min with different NaOH concentrations; left figures($\times 10000$ scale), right figures($\times 25000$ scale), (a) nonmodified, (b) 0.5 mole, (c) 1 mole, (d) 2 mole, (e) 4 mole.

살펴보기 위해 반응시간 5분에 대해 수산화나트륨 수용액의 농도를 0.5~4 mole로 달리하였고, 이때의 물폴로지 및 화학적 변화 등을 Figure 8과 9에 나타내었다. 실험결과, 물폴로지의 경우, 1 mole 농도까지는 치밀층이 $1\ \mu\text{m}$ 정도로 점차 치밀해졌고, 2 mole 부터는 구형 입자 물폴로지를 나타내어 4 mole에서는 형성된 입자의 크기가 약간 더 커지고, 입자의 수는 다소 감소된 변화가 관찰되었다. 그리고, 가수분해 정도 역시, $1777\ \text{cm}^{-1}$, $1723\ \text{cm}^{-1}$ 영역의 이מיד 밴딩 피크와 $1648\ \text{cm}^{-1}$, $1557\ \text{cm}^{-1}$ 부근의 secondary 아미드 피크 및 $1413\ \text{cm}^{-1}$ 부근의 -OH 피크 등의 증감으로부터 농도가 높을수록 수산화나트륨 수용액에 의한 가수분해 반응은 보다 빨리 진행되는 것으로 생각된다. 따라서, 반응용액 농도의 경우는, 가수분해 현상이 일정 농도까지는 치밀 효과로 나타나지만, 그 이상에서는 입자형태로서 물폴로지 변화에 영향을 주는 것으로 생각된다. 이상의 결과로서, 이מיד의 가수분해에 의한 물폴로지 변화는 반응시간과 반응용액의 농도에 의해 크게 영향을 받는 것으로 보인다. 따라서, 반응용액 농도와 반응시간에 대한 관계를 좀 더 자세히 살펴보기 아래와 같이 반응용액 농도에 대해 시간의 함수로써 그 관계성을 Figure 10부터 Figure 13까지 살펴보았다.

Figure 10에서는 반응시간을 10분으로 증가시킨 비대칭막의 물폴로지 및 화학적 구조변화를 반응용액 농도에 따라 살펴보았다. 전반적으로, 반응용액 농도가 커짐에 따라 최대 $1\ \mu\text{m}$ 이상까지 치

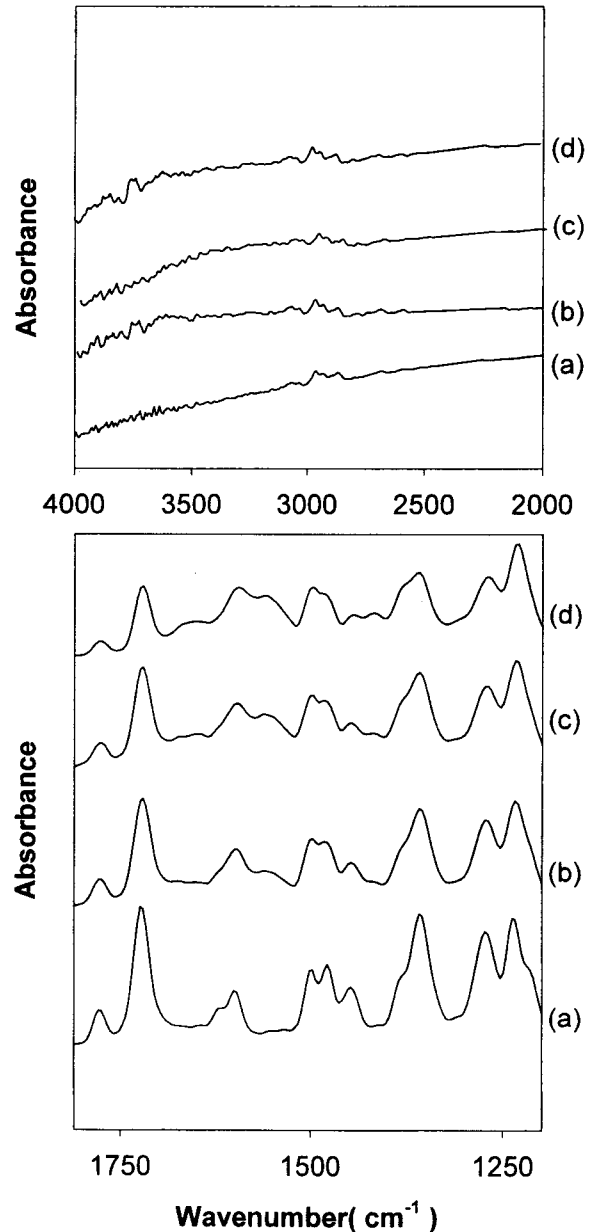


Figure 9. FTIR-ATR spectra of the asymmetric PEI membranes modified for 5 min with different NaOH concentrations: (a) unmodified, (b) 1 mole, (c) 2 mole, (d) 4 mole.

밀해진 형태변화를 보여주고 있다. Figure 11에서 가수분해 반응 역시, 반응시간에 따라 더 많이 진행된 것을 보여주며, 반응속도 면에서 0.5 mole보다 빠르게 작용한 다는 것을 Figure 7과 비교함으로써 알 수 있다. 그러나 Figure 8과 10의 물폴로지 변화를 비교할 경우, 반응용액 농도가 1 mole과 2 mole로 바뀐 경우 물폴로지는 서로 다른 형태를 나타냈다. 즉, 반응용액 농도 1 mole의 경우, 5분에서 10분으로 반응시간이 증가되면 치밀한 물폴로지가 오히려 감소하였고, 2 mole에서는 반응시간 증가에 따라 입자 모양의 물폴로지가 치밀해지는 형태 변화를 나타냈다. 따라서, 일단, 반응용액의 농도와 시간은 서로 밀접한 관계를 갖는 것으로 생각된다. 그리고, Figure 13에서 2 mole에서 반응시간에 따른 적외선 흡수 스펙트럼 결과 역시, 1 mole에서 반응시간에 따른 Figure 11의 적외선 흡수 스펙트럼 결과와 유사한 경향을 나타냈으나, Figure 11보

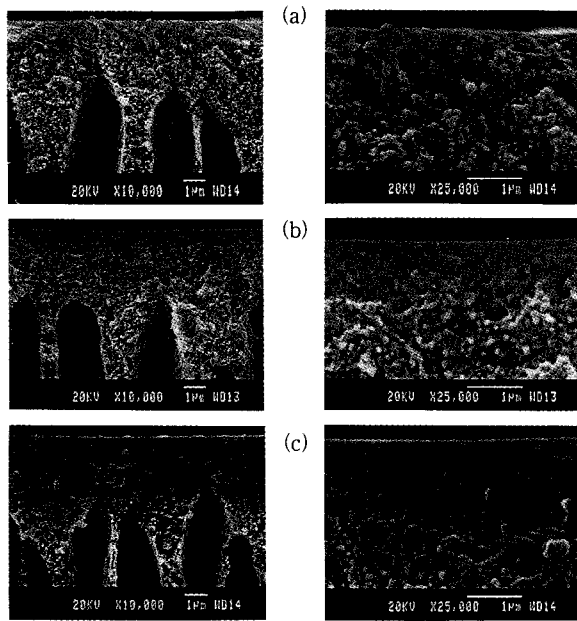


Figure 10. SEM photographs of skin layers of asymmetric PEI membranes modified for 10 min with different NaOH concentration; left figures($\times 10000$ scale), right figures($\times 25000$ scale), (a) non-modified, (b) 1 mole, (c) 2 mole.

다 가수분해 반응이 상당히 많이 진행된 것을 확인 할 수 있었다. 특히, 2 mole의 반응용액으로 20분 처리했을 경우에는 이미드 그룹이 대부분 반응에 참여하여 아미산 구조로 변화였다.

반응시간을 20분으로 하여 반응용액의 농도에 따른 물폴로지 변화를 Figure 12를 통해 살펴볼 때, 1 mole에서는 치밀 영역이 $0.5 \mu\text{m}$ 이하로 감소하였고, 치밀 영역이하 표면층 물폴로지는 입자형태로 바뀌었으며, finger부근에까지 입자들이 분포된 형태변화를 나타냈다. 또한, 2 mole의 경우에는, 반응시간이 10분(Figure 10)일 때보다 치밀층이 거의 $1/2$ 로 줄어들었고, 전반적으로 입자 형태로 변화되었으며, 표면 $1 \mu\text{m}$ 두께까지는 매우 미세한 입자로 이루어진 형태변화를 나타냈다. 이상의 결과로부터, 1 mole 이상의 경우 반응시간이 길어지면 표면에서의 이미드 그룹의 가수분해에 따른 치밀 구조가 점차 입자 형태의 물폴로지로 변하는 것을 알 수 있고, 반응용액 농도가 높으면 이러한 물폴로지 변화정도는 보다 빠르게 나타내는 것으로 여겨진다. 그리고 2 mole의 경우처럼 반응시간에 따라 치밀 형태와 등근 입자 형태가 서로 교차하면서 발생하는 것은 다음과 같은 이유 때문으로 생각된다.

폴리에테리이미드의 이미드 그룹이 수산화나트륨 수용액에 의해 개환되면서 폴리아미산 고분자가 되고, 반응시간과 반응용액 농도가 증가될수록 이미드 그룹의 가수분해 정도는 커진다. 즉, 0.5 mole의 경우, 2시간 이상 반응시키면 표면의 이미드 그룹이 모두 가수분해되었고, 1 mole의 경우는 0.5 mole보다 좀 더 빨랐으며, 2 mole에서는 20분 정도만으로도 이미드 그룹들이 모두 가수분해되었다. 그러나, 폴리아미산에서 아미드 그룹이 수산화나트륨 수용액과 계속 접촉되면 아미드의 $>C=O$ 그룹이 수산화나트륨 수용액에 의해 주사슬의 아미드 사슬이 절단되는 부반응이 나타날 수 있다. 이러한 부반응은 가수분해 시간이 길어지거나, 반응용액의 농도가 높은 경우에 주로 발생하는 것으로 여겨진다. 그러므로, 0.5 mole과 같이 낮은 농도에서는 부반응의 영향이 작아 가수분해 시간 증가에도 점차 치밀 정도가 증가하는 결과를 나타내고, 1, 2 mole로 수산화나트륨 수용액의 농도가 커지면, 일정시간 이후부터는 부반

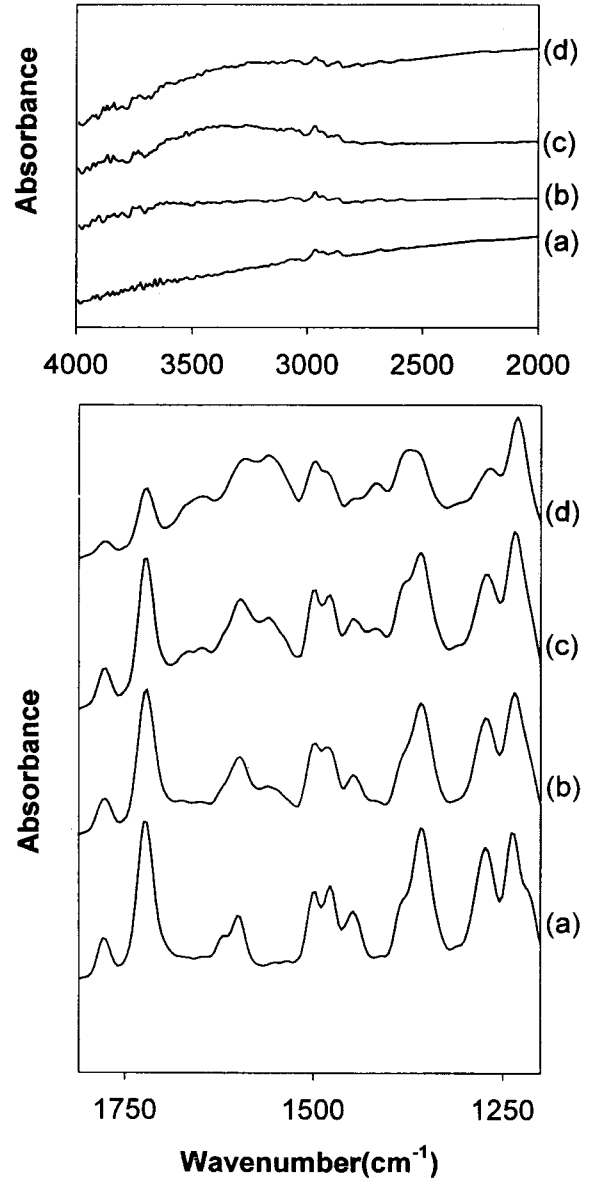


Figure 11. FTIR-ATR spectra of the asymmetric PEI membranes modified for 1 mole with different reaction time; (a) unmodified, (b) 5 min, (c) 10 min, (d) 20 min.

응의 영향에 의해 입자형태의 물폴로지로 변한다. 부반응에 따른 입자 생성 원인에 대해서는 아직 규명되지 않았으나 아미드기의 분해에 의해 아미산 구조의 고분자 사슬들이 내부적으로 수축-재배열되는 과정에서 분산되어 있는 사슬들이 뭉치고, 뭉친 물폴로지가 성장하는 형태로 나타난 것으로 생각된다. 또한, 2 mole과 같이 반응용액의 농도가 높은 경우에는 입자 형태와 치밀 형태가 가수분해반응과 부반응에 따라 물폴로지가 교차되는 것으로 생각된다.

따라서, Figure 8 (d)의 구형입자 구조는 가수분해가 빠르게 나타난 후 부반응 때문에 입자 물폴로지를 나타낸 것이고, Figure 10 (c)의 치밀한 구조는 이미드기가 다시 가수분해되어 아미산 구조로 구조변화를 겪은 결과이며, 1 mole에서보다 치밀층이 증가된 것은 가수분해 반응이 1 mole에 비해 더 많이 진행되었기 때문이다. 그리고, Figure 12의 (c)에서 다시 입자들이 생성된 것은 아미산의 아미드 구조와 수산화나트륨 수용액간의 부반응에 의해 다시

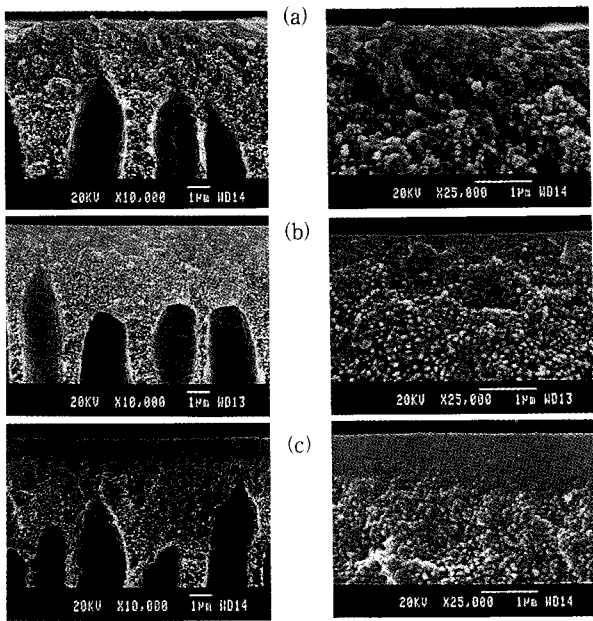


Figure 12. SEM photographs of skin layers of asymmetric PEI membranes modified for 20 min with different NaOH concentration; left figures($\times 10000$ scale), right figures($\times 25000$ scale), (a) unmodified, (b) 1 mole, (c) 2 mole.

입자가 생성되었기 때문으로 고려된다. 따라서, 가수분해 시간이 증가되고, 개질용액 농도가 높을수록 치밀 정도는 증가하지만, 반응시간 및 개질용액 농도가 어느 이상 커지면 부반응에 의해 입자 형태가 우선적으로 나타나고, 이에 따라, 표면층에서의 치밀도는 다소 감소하거나 사라지는 결과를 나타내는 것으로 생각된다

4. 결 론

상분리 방법 중 용액-침지에 의해 비대칭 폴리테트라미드막을 제조하였고, 제조된 막의 비대칭 구조를 확인하였다. 또한, 표면층을 수산화나트륨 수용액으로 개질시켰을 때의 표면층 물폴로지 변화를 반응시간과 반응 농도의 함수로 살펴보았다. 실험결과, 표면층의 물폴로지 변화는 수산화나트륨 수용액의 농도와 반응 시간에 따라 크게 달라졌다. 전반적으로 반응 시간이 증가될수록 표면층의 치밀 영역이 증가하였고, 반응용액의 농도가 높아질수록 치밀화 되는 속도가 빠르게 진행되었고, 더 조밀한 물폴로지를 나타냈다. 그러나 반응 시간이 장시간 지속되거나 수산화나트륨 수용액의 농도가 아주 증가하면 표면층의 물폴로지는 치밀 형태에서 구형 입자 형태로 변화하였다. 따라서 개질에 따른 치밀화 효과는 낮은 농도에서는 시간에 따라 점진적으로 증가하고, 높은 농도에서는 짧은 반응시간에서만 나타나는 것으로 보인다. 그리고 이러한 물폴로지의 변화는 폴리테트라미드막이 수산화나트륨에 의해 폴리아미산고분자로 바뀌면서 나타나는 결과로 관찰되었다.

참 고 문헌

1. D. R. Seok, S. G. Kang, and S. T. Huang, *J. Membr. Sci.*, **33**, 71(1987).
2. H. L. Fleming and C. S. Slater, in W. S. W. Ho and K. K. Sirkar (Eds.), "Membrane Handbook," Van Nostrand Reinhold

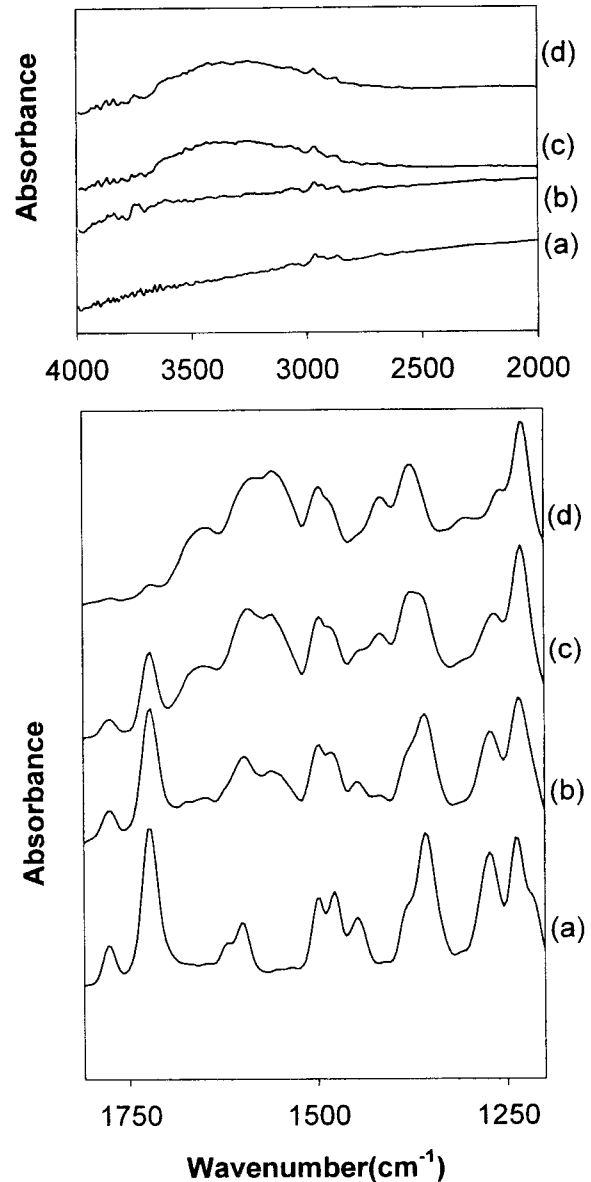


Figure 13. FTIR-ATR spectra of the asymmetric PEI membranes modified for 2 mole with different reaction time; (a) unmodified, (b) 5 min, (c) 10 min, (d) 20 min.

Yew York, 105(1992).

3. J. Néel, in "Pervaporation Membrane Separation Processes," R. Y. M. Huang ed., Elsevier, Amsterdam, 1(1991).
4. M. H. V. Mulder, J. Oude Hendrikman, J. G. Wijmans, and C. A. Smolders, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 2805(1985).
5. R. Y. Huang and X. Feng, *J. Memb. Sci.*, **84**, 15(1993).
6. H. Yanagishita, C. Maejima, D. Kitamoto and T. Nakane, *J. Memb. Sci.*, **86**, 231(1994).
7. S. Loeb and S. Sourirajan, Report No. 60-60, University of California, Los Angeles, July(1960).
8. R. E. Kesting, "Synthetic polymeric membranes", 2nd ed., chapter 2, John Wiley & Sons (1985).
9. D. R. Lloyd, "Materials Science of synthetic membranes," ACM Series 269, chapter 7 and 8, Washington D. C., (1985).

10. S. Leob and S. Sourirajan, *Advan. Chem. Ser.*, **35**, 117(1962).
11. R. L. Riley, G. R. Hightower, and C. R. Lyons, in "Reverse osmosis membranes research", H. K. Lonsdale and H. E. Podall eds., Plenum Press, New York (1972).
12. M. Mulder, "Basic principles of membrane technology", 2nd ed., chapter 4, Kluwer Academic Publishers (1996).
13. X. Feng, S. Sourirajan, H. Tezel, T. Matsuura, and B. A. Farnand, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 533(1993).
14. I. W. Serfaty, in "Polyimides: Synthesis, Characterization, and Application," Vol. 1, K. L. Mittal ed., Plenum Press, 149, New York(1991).
15. R. Y. M. Huang and X. Feng, *J. Appl. Polym. Sci.*, **57**, 613(1995).
16. S. G. Kim, J. G. Jegal and K. H. Lee, *J. Korean Ind. & Eng. Chem.*, **8**, 945(1997).