

일반강연 I-5

무기염의 첨가가 비대칭 고분자 분리막의 구조에 미치는 영향

이혁재^{*}, 이후성^{*}, 원종욱, 박현채, 강용수, 김은영
^{*}서강대학교 화학과
한국과학기술연구원 고분자물리팀

Effect of inorganic salts on the structure of asymmetric polymeric membranes

Hyuck Jai Lee, Hoosung Lee,
Jongok Won^{*}, Hyun Chae Park^{*}, Yong Soo Kang^{*}, Un Young Kim^{*}
Dept. of Chemistry, Sogang University
^{*} Polymer Physics Lab, 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. 이러한 macrovoid는 막의 응용에 있어 많은 제한점을 야기하므로 macrovoid를 억제하기 위해 현재까지 많은 연구가 진행되어 왔다. 본 연구에서는 고분자 용액에 존재하는 무기염이 최종 생성되는 분리막의 구조에 어떤 영향을 미치는지 고분자 용액 물성의 관점에서 고찰하였다.

2. 실험 및 고찰

고분자로는 PMDA (pyromellitic dianhydride)와 ODA (oxygen dianiline)으로부터 합성된 DuPont사의 polyamic acid를 사용하였다. 용매는 NMP였으며 주어진 고분자 용액에 LiCl, MgCl₂, CaCl₂등의 무기염을 첨가제로 가하여 막 제조용 용액을 제조하였다. 고분자 비대칭막은 16 wt%의 농도를 갖는 용액으로부터 제조하였다. 얻어진 막의 구조는 전자주

사 현미경으로 관찰하였다. 무기염의 첨가에 따른 용액의 물성 변화를 점성도 및 동적 광산란법으로 관찰하였다. 동적 광산란에 사용된 기기는 파장이 488 nm인 Ar⁺-ion LASER를 장착한 Brookhaven사의 BI-9000AT 모델이었으며, 고분자 및 가해진 무기염의 농도와 산란각에 대해 실험을 하였다. 동적 광산란으로부터 얻은 상관함수는 지수함수의 합으로 fitting하여 각 상관함수에 대한 감쇄상수를 구하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

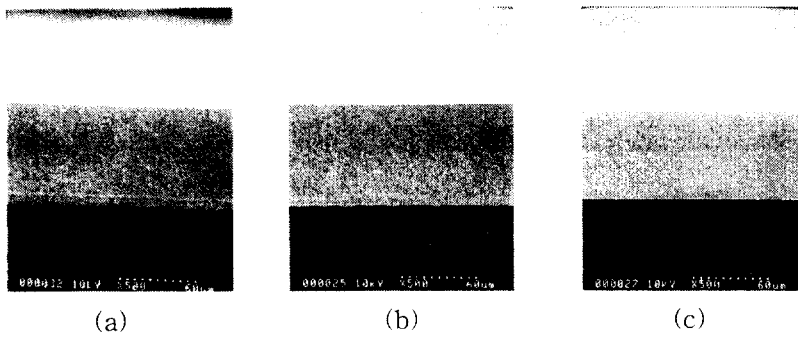
생성된 분리막의 구조는 가해진 무기염의 양이 증가함에 따라 macrovoid가 감소하는 경향을 보였다. 특히 무기염의 농도가 약 5 wt%일 경우 완전히 sponge 구조를 가지는 막을 얻을 수 있었으며, 비누방울 유속 계로 측정된 기체의 투과도는 사용한 무기염에 따라 $10^0 \sim 10^2$ GPU의 값을 보였다.

Polyamic acid의 묽은 용액 내의 무기염 함량에 따라 용액의 상대점성도가 증가하였으며 순수한 용매에 무기염만을 가한 용액의 점성도 역시 무기염의 함량에 대하여 증가하였다. 무기염/용매로 이루어진 용액의 점성도에 대한 고분자/무기염/용매로 이루어진 용액의 상대점성도가 무기염의 농도에 무관하게 한 곡선상에 위치하는 사실이 관찰되었으며, 이 결과로부터 무기염의 첨가에 따른 고분자 용액의 점성도 증가는 매질의 점성도 증가에 의한 것임을 알 수 있다.

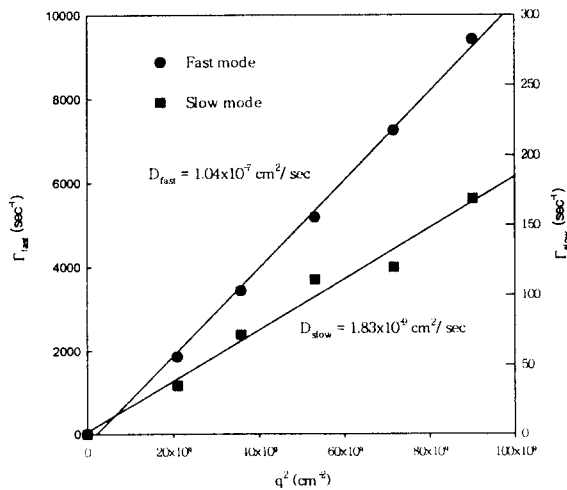
Polyamic acid의 묽은 용액에 대한 동적 광산란 실험 결과로부터 무기염의 첨가가 용매를 빈용매로 만든다는 사실을 알 수 있었다. 무기염이 가해진 용액의 상관함수에서는 slow mode가 관찰되었으며, 이것은 무기염의 첨가로 인한 용매의 빈용매화가 고분자 용액내에 aggregation을 생성시켰기 때문이다. 상관함수의 fast와 slow mode를 지수함수의 합으로 fitting하여 얻은 각 mode의 산란벡터 의존성으로부터 두 mode 모두 고분자 용액내에 존재하는 산란종의 diffusional motion에 의한 것임을 알 수 있었다. 특히 slow mode의 경우는 무기염 첨가의 결과로 인한 aggregation에 기인한다. 고분자의 농도가 막 제조용액의 농도만큼 진행되면 이러한 aggregation이 physical crosslink로 작용하여 고분자 용액을 약한 젤 상태로 만들게 되며 이러한 경우에는 macrovoid의 생성이 억제된다.

4. 참고문헌

1. Marcel Mulder, Basic Principles of Membrane Technology, 2nd ed., Kluwer Academic Publishers (1996).
2. E.E. Hamurcu, L. Akcelrud, B.M. Baysal and F.E. Karaz, *Polymer*, **39**, 3657-3663 (1988).
3. E.B. Jorgensen, S. Hvidt, W. Brown and K. Schillen, *Macromolecules*, **30**, 2355-2364(1997).



[그림 1] (a) LiCl, (b) MgCl₂ 그리고 (c) CaCl₂를 가하여 제조한 비대칭 고분자 분리막의 구조



[그림 2] 8 wt%의 LiCl를 포함하는 2.0 wt% polyamic acid 용액의 Γ'_{fast} 및 Γ'_{slow} 의 산란벡터 의존성.