

## Polysulfone 막의 제조에 있어 제막용액에 첨가된 비용매의 영향

한 명 진

경북산업대학교 공과대학 화학공학과  
(1995년 11월 27일 접수, 1996년 6월 20일 채택)

### Effect of Nonsolvent Additive in Casting Solutions on Polysulfone Membrane Preparation

Myeong-Jin Han

Dept. of Chem. Eng., Kyungpook Sanup University Buhori, Kyungsangbuk-do 713-701, Korea  
(Received November 27, 1995, Accepted June 20, 1996)

**요 약 :** 상전환법(Phase Inversion Process)을 이용하여 polysulfone(PS) 용액으로부터 분리막이 제조되었다. PS와 n-methylpyrrolidone(NMP)로 이루어진 제막용액(casting solution)에 비용매인 propionic acid(PA)가 첨가되었을 경우, 주조된 용액 필름은 순수한 NMP만을 용매로 사용하여 주조된 것보다 비용매 육조에서의 침지가 촉진된다. 침지용 비용매를 물로부터 isopropanol로 교체하여도 이같은 특성은 변하지 않았다. 이러한 현상은 PA의 첨가에 의해 제막용액의 비용매 허용치가 크게 감소하는데 기인한다. 3wt% PS 용액으로부터 생성된 PS 분말은 가스흡착방법을 이용하여 분석되었을 때 많은 모세관 응축(capillary condensation) 영역이 존재함을 보여준다. NMP를 용매로 PS의 농도가 15wt%인 주조 용액으로부터 형성된 분리막의 가스흡착 및 투과도 특성은 다음과 같다. Isopropanol에 침지되어 형성된 막의 경우, 아주 적은 양의 질소가스가 흡착되었으며, 모세관 응축 영역은 분리막내에 거의 존재하지 않았다. 이에 비해, 물로 침지하여 제조된 분리막에서는 질소가스의 흡착량이 뚜렷하게 증가하였다. 가스 흡착량의 증가는 막에 형성된 모세관 응축 영역에 기인하며, 분리막의 투과특성은 한외여과(ultrafiltration) 영역에 일치한다. 용매에 PA가 추가되어 준비된 제막용액으로부터 형성된 분리막의 경우, 침지용액(isopropanol 또는 물)에 관계없이, 가스흡착분석을 통해 측정되었을 때 Henry's law 영역이나 Langmuir 영역의 뚜렷한 증가는 확인하기 어렵다. 이에 비해, supernodule들의 사이에 형성되는 모세관 응축 영역은 뚜렷하게 증가하였으며, 이에 비례하여 물의 투과도도 현저히 증가하였다.

**Abstract:** Polysulfone(PS) membranes were prepared from homogeneous PS solutions by the phase inversion technique. When propionic acid(PA) was added into a casting solution of n-methylpyrrolidone(NMP) and PS, precipitation rate of the solution film was accelerated. This kind of acceleration was consistent, even though a precipitating nonsolvent was changed from water to isopropanol. These phenomena were caused by decrease of nonsolvent tolerance in the casting solution due to addition of PA. PS powder was prepared by precipitation of a 3wt% solution in dimethylformamide(DMF) using ethanol as nonsolvent. Gas adsorption analysis of the powder showed that the capillary condensation sites were found in the powder structure. Membranes prepared from PS solution(15wt%) in NMP had the following characteristics of gas adsorption and water permeation. In gas adsorption analysis, the membrane precipitated using isopropanol showed low uptake of nitrogen gas and the capillary condensation sites were not found. On the contrary, a significant amount of the capillary condensation sites was found in the membrane coagulated by water, which

was related to increase of nitrogen uptake. In the membrane prepared from the solution including PA, an increase of the Henry's law sites and the Langmuir sites was not found clearly. However, the capillary condensation sites were significantly increased, and the water transport also increased.

## 1. 서 론

고분자를 원료로 하여 만들어진 막은 오래 전부터 분리공정에 사용되어 왔고, 대부분의 고분자 물질은 분리막 재질로서의 가능성을 지니고 있다[1]. 그러나, 고분자 재료를 분리공정에 적합한 구조로 제조하기 시작한 때는 오래되지 않았다. 분리막의 상업화를 위한 성공은 1960년 미국 UCLA에서 셀룰로오스 아세테이트(cellulose acetate)를 이용하여 역삼투압막을 제조함으로써 이루어졌다[2]. 당시 Sourirajan과 Loeb은 균일한 고분자용액에 존재하는 용매를 비용매와 교환함으로써 액체로부터 고체로 상을 전환시키는 상전환법(Phase Inversion Process)을 이용하여 분리막을 제조하였다[3]. 이 이후 많은 분리막 제조 방법들이 연구되고 제시되었으나, 상전환법은 지금까지도 가장 보편적이며 또한 상업화된 막의 제조방법이다.

상전환법을 사용하여 균일한 고분자 용액을 고체상태의 막으로 상전환시키는 공정은 항상 열역학적으로 비평형 상태에서 진행된다[4, 5]. 이러한 조건은 침지되는 고분자 내에서 많은 chain들의 변위(displacement)를 유도하고, 이는 자유부피(free volume)의 증가로 나타나게 된다[6]. 예를 들면, 셀룰로오스 아세테이트와 아세톤으로 구성된 용액을 주조하여 아세톤을 증발시켜 형성된 막과 주조된 용액필름을 물 속에 집어넣어 제조된 막에서 자유부피의 차이가 발견되었다[7]. 막의 분리 및 투과기능이 solution-diffusion 형태를 통해서 이루어진다면 이러한 자유부피의 변화는 아주 중요한 역할을 한다. 상전환법으로 형성된 분리막의 구조는 4가지의 서로 연결된 고분자 구조로 이루어져 있다[8]. 4가지는 각각 기본 물질로서의 고분자 자체, 여러개의 고분자들이 뭉쳐서 형성된 nodule, nodule들이 뭉쳐서 형성된 nodule 집합체(nodule aggregates), nodule 집합체들이 모여서 이루어진 supernodule 집합체 등으로 나누어질 수 있다. 이러한 구조들의 형성은 막의 제조시 적용되는 공정조건에 좌우될 것이다.

고분자 분리막을 통한 물질의 전달은 두 가지 특성에 의해 좌우될 것이다. 하나는 재료들의 고유 성질

인 막을 구성하는 고분자와 이를 투과하는 물질의 물리화학적 관계이며, 다른 하나는 막의 제조 공정조건에 의해 결정되는 투과막의 형상으로 구분될 수 있을 것이다. 분자 레벨의 미세분리가 필요한 투과 증발(Pervaporation), 가스 분리(gas separation), 역삼투압 등에 사용되는 분리막은 분리가 일어나는 막의 표면에 치밀하게 연결되어 있는 nodule들로서 구성되어야 한다[8]. 즉, nodule 집합체 상호간의 경계부분들이 nodule 내에 고분자 chain들의 변위에 의해 존재하게 되는 공간과 구분하기 쉽지 않을 정도로 서로 근접해야 한다. 이렇게 치밀한 구조의 고분자 막을 가스흡착특성으로 분석하면, Henry's law 영역과 Langmuir 영역의 둘로 구성되어 있음을 알 수 있다[9]. 전자는 주로 nodule 내에 존재할 것이며, 후자는 nodule 상호간에 집중적으로 분포된다고 할 수 있다. 두 영역 내에 기공이 존재하더라도 그들의 직경 또는 폭은 1nm를 넘지 않을 것이다[8]. 위와 같은 특성의 막을 통한 물질의 투과는 재료 상호간의 물리화학적 관계에 의해 지배될 것이며, solution-diffusion 형태의 투과 특성을 보여준다. 또한, 막을 통한 분리특성은 투과물질의 고분자에 대한 용해도 차에 의해 결정적으로 좌우된다. 이에 반해, nodule 집합체 상호간에 또는 super nodule 집합체간의 경계에 공간이 형성되어 이들 사이의 간격이 2nm를 넘게 되면, 이들을 통한 투과 특성은 큰 변화를 나타내게 된다. Solution-diffusion에 의한 투과는 기공들을 통한 convective 투과에 비해 극히 적은 역할을 하게 된다. 즉, 한외여과 또는 microseparation과 같이 투과량이 큰 공정을 위해 사용되는 분리막의 경우, 막의 고분자 구조 내에서 자유부피의 변화가 막의 투과성질에 미치는 영향은 아주 미미하게 된다. 또한, 가스 흡착을 통해 분석되었을 때 모세관 응축 영역이 나타나는 중요한 변화를 보여주게 된다[10]. 이같은 구조의 막을 통한 분리특성은 투과물질의 용해도 차에 의한 것보다는 투과물질의 분자크기에 따라 결정되게 된다.

상전환법에 의한 제조공정에서, 형성된 막의 구조를 변화시키는 중요한 방법으로서 고분자와 용매로 이루어진 제막용액 내에 비용매의 첨가를 들 수 있

다. 이러한 비용매의 첨가는 균일한 상태를 유지하면서 용액 내에 유입될 수 있는 비용매의 허용치를 감소시킨다. 이러한 특성은 균일한 용액상태로부터 비균일 상태로의 전환 및 용액 내에 있는 고분자의 빠른 침지를 촉진시킨다. 한편, 제막용액에 사용된 용매의 크기에 따라 제조된 막에 내재하는 자유부피가 영향을 받을 수 있다는 견해도 있다[11].

본 연구에서는 고분자로서 폴리설폰(PS)를 이용하여 PS 분말을 제조하고 이들의 가스흡착특성을 분석하였으며, 순수한 용매(NMP) 및 비용매를 포함하는 용매(NMP:PA)로 이루어진 용액의 상평형 특성을 각각 조사하였다. 이들 용액으로부터 주조된 PS 용액 필름을 상전환법에 의해 분리막으로 제조한 후, 그들의 형상, 가스흡착특성 및 투과성에 있어 첨가제(PA)가 미치는 영향을 분석하였다.

## 2. 실험

### 2.1. PS 분말의 제조

Polysulfone(Udel-3500, Amoco)과 dimethylformamide(DMF)를 사용하여 3wt%의 용액을 만들고, 에타놀 욕조 안에서 기계교반기를 사용하여 교반하면서 준비된 용액을 집어넣어 침지토록 하였다. 침지된 PS 분말은 증류수를 사용하여 10번 이상 세척된 후, 30°C 오븐에서 3일 동안 공기를 대류시키면서 건조되었다. 제조된 분말은 가스흡착분석시까지 데시케이터에 넣어 보관되어졌다.

### 2.2. 막의 제조

삼각 플라스크에 NMP 또는 NMP:PA(7:3)와 PS를 집어넣고 mechanical shaker를 사용하여 21°C에서 24시간(용매 NMP) 또는 48시간(용매:NMP+PA) 동안 흔들려 15wt%의 균일한 PS 용액을 만들었다. 준비된 용액을 유리판에 20×20×0.021cm 되도록 도포하고, 도포된 용액 필름은 대기에 방치없이 즉시 21°C의 물 또는 isopropanol 욕조에 집어넣어졌다. 24시간이 지난 후에 교체된 분리막은 증류수를 이용하여 30초 동안 세척된 뒤 증류수 욕조에 시험될 때까지 저장되었다.

### 2.3. 가스흡착분석

PS 분말과 분리막의 가스흡착특성은 질소가스를 흡착제로 Micromeritics Co.의 2100D Orr Surface-

Area Pore-Volume Analyzer를 사용하여 측정되었다. 기기의 압력측정범위는 0.001mmHg로부터 1000 mmHg까지 가능하며, 압력수치는 dual transducer를 이용하여 기록된다. Zero 등급의 고순도 질소가스가 흡착제로 사용되었으며, Dewar 플라스크가 샘플튜브의 온도를 77K로 유지하기 위한 액체질소를 담기 위해 사용되었다. 분말은 직접 샘플튜브에 집어넣어지고, 분리막은 증류수 욕조로부터 꺼내어진 후 3×20mm 크기의 직사각형 조각으로 잘라져서 샘플튜브에 집어넣어졌다. 샘플은 대기온도(21°C)에서 24시간 동안 진공상태에서 탈기(degas)되어졌다. 탈기가 완전하게 이루어졌는가를 점검 후 가스흡착분석이 실시되었다. 실험에 대한 자세한 내용은 발표된 문헌에 상세히 기록되어 있다[12]. 샘플의 표면적은 BET식을 이용하여 얻어졌고, 기공의 부피는 Cranston-Inkley 방법을 사용하여 계산되었다.

### 2.4. 흐림점 측정

PS 용액의 상평형도는 cloud 점을 측정하여 얻어졌다. PS와 용매(NMP 또는 NMP+PA)를 삼각 플라스크에 넣은 후 고무 septum으로 막고 자력교반기를 이용하여 혼합한다. 24시간 경과 후 균일한 용액이 생성되었는가를 확인한 다음, 비용매인 증류수 또는 isopropanol이 교반을 계속하면서 septum을 통해 주사기를 사용하여 주입되었다. 육안으로 흐리게(cloudy) 되는 순간의 무게를 측정하여 흐림점(cloud point)에서의 조성이 결정되어졌다.

### 2.5. SEM 사진

SEM(Hitachi S-800) 사진을 통해 PS 분리막의 형상이 분석되었다. 샘플들은 액체질소를 사용한 cryogenic 조건 하에서 준비되어지고, 대기에서 건조되었다. 모든 시편들은 촬영 전에 gold-palladium(6:4) 합금을 사용해 도포되어졌다.

### 2.6. 투과실험

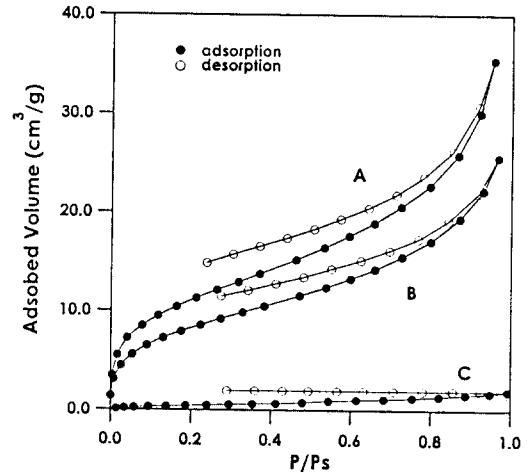
분리막의 증류수에 대한 투과특성은 스테인레스 투과셀을 사용하여 측정되었다. 모든 실험은 21°C에서 실행되었으며, 막의 유효면적은 67.7cm<sup>2</sup>이고, 투과셀의 압력이 일정하게 유지되도록 압축 질소가스가 사용되었다. 자세한 투과실험 방법은 미리 발표된 문헌에 기록되어 있다[4].

**Table 1.** Effect of Thermal Annealing on Surface Area and Pore Volume of Polysulfone Powder

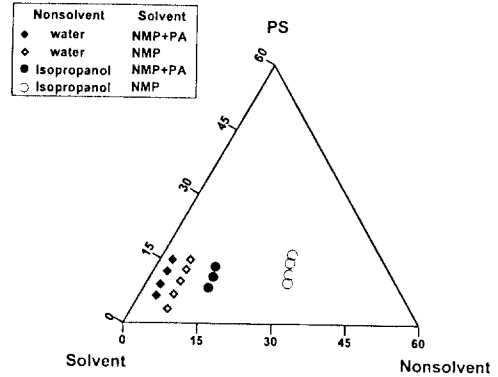
PS powder	BET surface area m <sup>2</sup> /g	Pore volume (cm <sup>3</sup> /g) × 10 <sup>3</sup>
unannealed	36.5	45
annealed (48 hrs at 165°C)	27.5	39
annealed (30 min. at 192°C)	1.8	6

**3. 결과 및 고찰**

PS 분말의 가스흡착특성은 세 단계로 이루어졌다. 제조된 분말샘플의 가스흡착특성을 측정한 후, 샘플은 165°C의 오븐에서 48시간 동안 열처리(annealing)되었다. 샘플의 가스흡착특성이 다시 측정된 후, 192°C에서 30분 동안 열처리를 실시하고 앞에서와 같이 가스흡착분석이 적용되었다. Fig. 1에서 보는 바와 같이, PS 분말에 대한 질소가스의 흡착 양은 열처리에 따라 감소함을 알 수 있다. 특히, PS의 유리전이온도(glass transition temperature : 190°C)에 가깝게 열처리되었을 때 질소가스의 흡착량은 눈에 띄게 줄어든다(Fig. 1의 C). Fig. 1에 있는 등온흡착곡선(adsorption isotherm)들은 Brunauer에 의해 분류된 6개의 등온흡착곡선 분류 중 IV 형태에 속하며, 이러한 형태의 흡착곡선의 특성은 샘플 내에 존재하는 mesopore(기공크기 : 2~5nm) 또는 macropore(기공크기 : 5nm 이상)에 가스의 탈착(desorption)시 나타나는 hysteresis(P/Ps : 0.4~0.9 영역)라 할 수 있다[13]. 이와 같은 hysteresis는 열처리 전의 샘플(Fig. 1의 A)에서 가장 크게 나타나며, 이는 많은 mesopore 또는 macropore들이 분말 내에 존재함을 보여주는 것이다. 만일, 샘플이 주로 micropore(기공크기 : 2nm 이내)로 이루어져 있다면, Brunauer 곡선의 I 형태에 속하게 될 것이며, 낮은 P/Ps 영역(P/Ps < 0.2)에서의 급격한 가스흡착량의 증가로 나타날 것이다. Table 1은 질소가스의 흡착특성으로부터 계산된 샘플의 표면적과 기공부피를 보여준다. 열처리 후에 PS 분말의 표면적과 기공부피는 열처리 전보다 크게 감소함을 알 수 있다. 165°C에서 열처리된 샘플은 처리 전에 비해 줄기는 하였으나 여전히



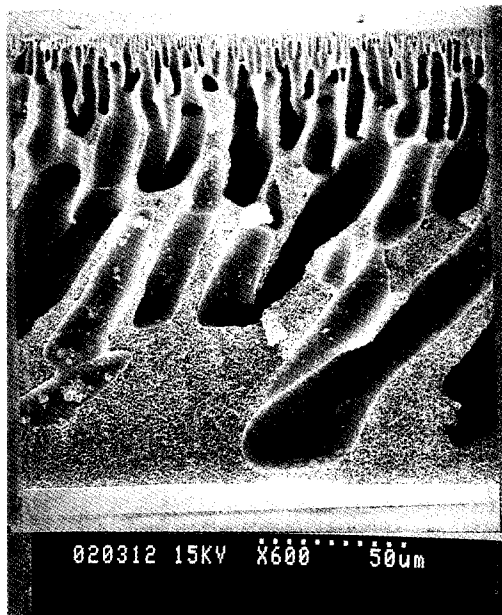
**Fig. 1.** Nitrogen adsorption isotherms at 77K for PS powder precipitated from 3wt% solution by ethanol as nonsolvent: no annealing (A), 48 hour annealing at 165°C (B), 30 minute annealing at 192°C (C).



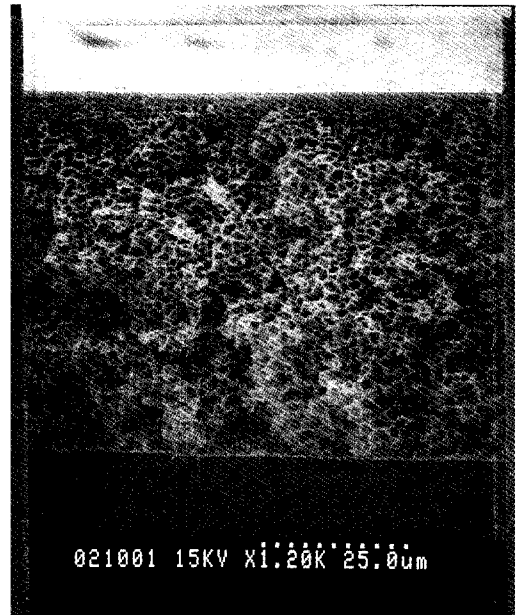
**Fig. 2.** Cloud point data for PS-solvent(solvent mixture)-nonsolvent system. As a solvent mixture, NMP:PA=70:30.

큰 표면적과 기공부피를 지니고 있다. 이에 비해, 192°C에서 열처리된 샘플은 뚜렷하게 감소된 표면적과 기공부피를 지닌다. 이같은 현상은 분말 내에 존재하는 기공들이 유리전이온도 가까이에서 행해진 열처리에 의해 collapse되었음을 나타내는 것이다. 막의 제조에 있어 열처리의 중요성은 셀룰로오스 아세테이트 분리막의 열처리에 따른 형상 변형을 통해 이미 보고된 바 있다[14].

Fig. 2는 흐림점을 이용하여 PS/용매(NMP 또는



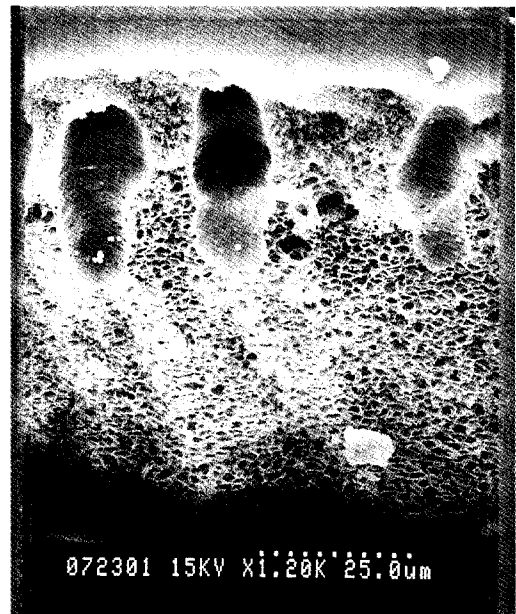
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 3. Cross sections of PS membranes prepared by immersion into a water bath (a) and an isopropanol bath (b) of a 15wt% PS-NMP solution, and into a water bath (c) and an isopropanol bath (d) of a 15wt% PS-NMP + PA (NMP:PA = 70:30) solution.

Table 2. Mutual Diffusivity of Solvents and Nonsolvents

Components in Solvents(S)	Components in Nonsolvents(N)	$D_{S-S} \times 10^6 (\text{cm}^2/\text{sec})$	$D_{S-N} \times 10^6 (\text{cm}^2/\text{sec})$	$D_M \times 10^6 (\text{cm}^2/\text{sec})$
NMP	isopropanol	9.9	5.7	7.8
NMP	water	10.4	10.1	10.3
PA	isopropanol	6.0	13.8	9.9
PA	water	10.8	14.6	12.7

a. calculated at 25°C by the Wilke-Chang equation [15].

b. association factor : 2.26 for water worked as a solvent medium and 1.1 for other cases.

c.  $D_M$  : average mutual diffusivity.

NMP+PA)/비용매(물 또는 isopropanol)로 이루어진 계의 상평형도를 보여준다. 비용매로 물이 사용되었을 때의 흐림점들은 isopropanol에 의해 나타난 점들보다 PS와 용매로 이루어진 제막용액의 조성 즉, 상평형도의 좌변에 가깝게 접근한다. 이는 PS 용액의 액체-액체 상분리 현상이 isopropanol보다 적은 양의 물에 의해 야기될 수 있음을 보여주는 것이다. 또한, PS의 용매로서 NMP와 PA가 함께 사용되었을 경우, NMP만이 용매로 사용되었을 때보다 더 적은 양의 비용매(물 또는 isopropanol)에 의해 상분리가 시작될 수 있음을 보여준다. 이러한 특성은, 상전환공정 중 제막용액으로부터 형성된 용액 상태의 필름이 비용매 욕조에 담가졌을 때, PA를 포함하는 제막용액은 PA를 포함하지 않는 용액보다 더 적은 양의 용매와 비용매의 교환으로도 고분자의 침지(precipitation)가 가능함을 나타내는 것이다.

SEM을 이용하여 상전환법에 의해 제조된 분리막들의 형상이 관찰되었다(Fig. 3). 용매로서 NMP만이 사용된 경우, 비용매로서 물을 이용하여 침지된 막(Fig. 3(a))은 표면으로부터 막의 내부 방향으로 형성된 손가락 형태의 커다란 기공을 지니고 있다. 같은 용액을 isopropanol로 침지하여 제조된 막(b)의 경우, 막의 내부에 손가락 형태의 큰 기공은 발견되지 않으며, 균일한 두께의 표면을 제외하고는 cell 같은 형상의 하부구조로 되어 있다. 이에 비해, NMP와 PA가 함께 용매로 사용되어 제조된 막들(c, d)은 침지용 비용매로서 물 또는 isopropanol에 관계없이 손가락 형태의 기공들이 막의 내부에 형성되어 있다. 특히, isopropanol을 침지용 비용매로 사용하여 제조된 막(d)의 경우, NMP만을 용매로 하여 제조된 막(b)에서 나타나지 않는 손가락 형태의 기공이 PA의 첨가에 의해 나타났음이 주목되어진다. 또한, PA가 첨가된 제막용액을 물에 의해 침지된 막(c)은 iso-

propanol을 사용하여 제조된 막(d)보다 큰 기공이 형성되어 있다.

제막용액의 침지에 미치는 kinetic 영향을 조사하기 위해, 용매와 비용매 사이의 확산속도를 Wilke-Chang 식[15]을 이용하여 예측하였다. Table 2에 나타난 바와 같이, PA와 물 사이의 평균확산속도는 PA와 isopropanol 사이의 속도보다 크며, PA와 물 사이의 확산 속도는 NMP와 물 사이의 확산속도보다 크다. 이로부터, PA가 NMP에 추가되었을 때 용매와 비용매 상호간의 평균확산속도는 증가할 가능성이 있으며, 이는 비용매 허용치가 감소하는 열역학적 특성의 변화와 더불어 제막용액의 침지속도의 가속화에 기여할 수도 있다. 한편, Kesting에 의해 제시되었던 것과 같이[8], NMP와 PA가 Lewis acid : base로서 강한 coupling을 형성한다면 이러한 확산속도의 개념은 크게 약화될 것이다.

Fig. 4는 NMP와 PA를 용매로 하여 준비된 제막용액이 물에 침지되어 제조된 막(a)과 isopropanol에 침지되어 이루어진 막(b)의 확대된 표면을 보여준다. 물에 침지되어 제조된 막의 표면은 isopropanol로 침지되어 이루어진 막의 표면에 비해 상대적으로 불균일한 구조를 나타낸다. 이는, 침지용 물에 의해 빠르게 침지되어진 막은 isopropanol에 의해 지연되어 침지된 막보다 표면에 큰 간격 또는 구멍들을 지니게 되어 나타난 것으로 보인다. 만일, 일반적인 중공사막(Hollow fiber membrane) 제막용액에서와 같이 고분자 농도가 높다면, 침지에 의해 형성된 nodule 사이의 간격은 더욱 가까워져 Langmuir 흡착영역에 근접하게 될 것이며, 이때 PA와 같은 비용매의 첨가에 의한 빠른 침지의 유도는 제조된 분리막을 통한 가스투과의 증가로 연결될 수 있다[8].

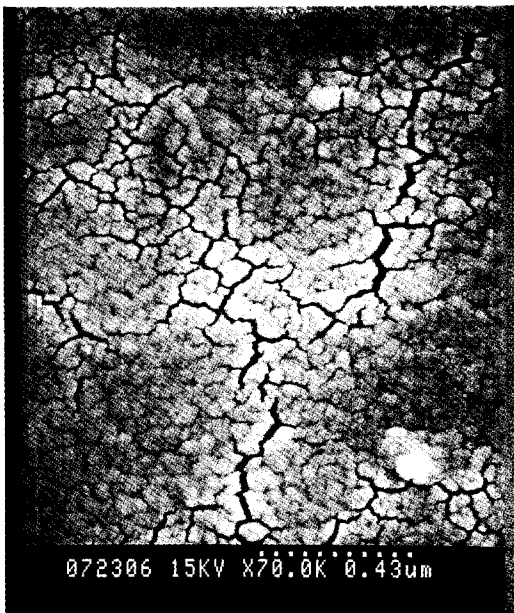
Fig. 5는 제조된 막들의 가스흡착특성을 보여준다. 용매로서 NMP와 PA로 구성된 용액을 물로 침지하

**Table 3.** Performance, BET Surface Area and Pore Volume of PS Membranes

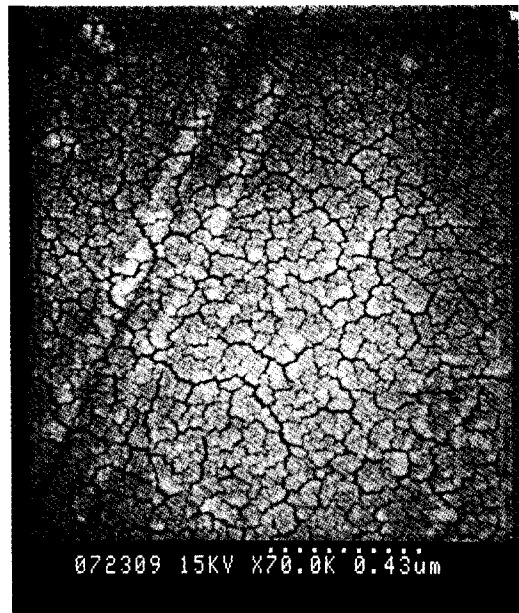
Solvents in Casting Soln.	Precipitation Nonsolvent(N)	permeate flux (cm/sec) × 10 <sup>3</sup>	surface area (m <sup>2</sup> /g)	pore volume 2<r<10nm (cm <sup>3</sup> /g) × 10 <sup>3</sup>
NMP	water	2.3	18.3	5.0
NMP-PA	water	20.0	26.0	16.0
NMP	isopropanol	0 (2.2 × 10 <sup>6</sup> cm/sec) <sup>b</sup>	4.0	0
NMP-PA	isopropanol	2.0	11.0	3.2

a. operating pressure : 2.76 × 10<sup>2</sup> KPa.

b. data by pervaporation at 30°C and 8 torr[10].



(a)



(b)

**Fig. 4.** Top surfaces of PS membranes coagulated by immersion into a water bath (a) and by immersion into an isopropanol bath (b). (Casting solution ; 15wt% PS in a solvent mixture of NMP:PA=70:30).

여 제조된 막(A)은 가장 큰 가스흡착특성을 지니며, 순수한 NMP만을 용매로 사용한 용액을 isopropanol로 침지하여 제조된 막(D)이 가장 적은 질소가스흡착량을 보여준다. 등온흡착곡선 A, B, C는 모세관 응축 영역을 대표하는 뚜렷하게 형성된 hysteresis를 지니고 있다. 이에 비해, NMP를 용매로 한 제막용액을 isopropanol로 침지하여 제조된 막의 흡착곡선(D)은 유리전이온도 가까이에서 열처리된 분말과 비슷한 흡착곡선(Fig. 1의 C)을 보여준다. 즉, 모세관

응축 영역을 나타내는 hysteresis가 존재하지 않으며, 아주 낮은 가스흡착량을 나타낸다. 이러한 막의 구조는 Fig. 3(b)에서 보여지듯이, 치밀한 표면지역과 cell 같은 하부구조로 이루어져 있다. 미리 발표된 문헌[4]에서, 가스흡착분석시 cell 같은 형태로 이루어진 고분자 구조는 아주 적은 표면적을 지니며 기공부피에도 크게 기여하지 않는데 비해, nodule 형태로 형성된 구조는 표면적 및 기공부피에 크게 기여하는 것으로 나타났다. Cell 같은 형태는 침지 현상이 지

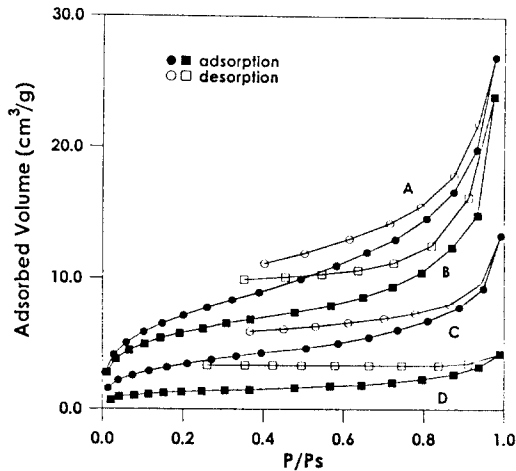


Fig. 5. Nitrogen adsorption isotherms at 77K for the membranes prepared by precipitation of : a 15wt% PS-NMP+PA solution by water (A), a 15wt% PS-NMP solution by water (B), and the 15wt% PS-NMP+PA solution by isopropanol (C), and the 15wt% PS-NMP solution by isopropanol (D).

연되었을 때 나타나며, nodule 형태의 구조는 빠른 침지 현상이 나타날 때 형성된다[4]. Table 3에서 보여지는 바와 같이, 침지용 비용매로서 물을 사용하여 제조된 막들은 isopropanol로 침지하여 제조된 막들보다 표면적과 기공부피 모두 뚜렷하게 증가하였음을 보여준다. 이같은 특성은 용매로서 순수 NMP를 사용하거나 또는 NMP에 PA를 첨가하거나에 관계없이 같은 현상을 나타낸다. 또한, isopropanol로 침지시켜 제조된 막의 경우, 제막용액의 용매에 PA를 첨가하였을 때 표면적과 기공부피에 있어 뚜렷한 증가를 나타낸다. 이러한 현상은 PA의 첨가에 의해 구조 팽름이 빨리 침지하게 되며, 이때 형성된 nodule들이 표면적 및 기공부피의 증가에 기여하게 됨을 나타내는 것이다.

Table 3은 제조된 분리막의 투과특성도 보여준다. 같은 조성의 제막용액을 물로 침지하여 제조된 막과 isopropanol로 침지하여 만들어진 막을 비교하였을 때, 물로 침지되어 형성된 막들이 뚜렷하게 많은 물의 투과도를 보여준다. 한편, 용매로 NMP만을 사용한 제막용액과 NMP와 PA를 함께 사용한 용액을 각각 isopropanol로 침지하였을 때, 전자로부터 제조

된 경우 막을 통한 물의 투과도는 투과증발(Pervaporation)을 통해서만 얻을 수 있었으나, 후자로부터 형성된 막은 높은 투과도를 지니며 한외여과(Ultra-filtration)의 특성을 지닌다. 위의 투과특성으로부터 다음의 이론이 유추될 수 있다. 15%의 PS 제막용액으로부터 빠른 침지에 의해 고체상태로 변환된 막은 느린 침지에 의해 변환된 막보다 많은 양의 물투과 특성을 지니게 된다. 빠른 침지는 용액상태에서 extended된 고분자가 nodule 상태로 collapse하게 되는 시간의 단축을 유도하며, 빨리 collapsed된 nodule 사이의 간격이 벌어지게 된다. 이렇게 형성된 서로 떨어진 nodule의 증가는 막의 내부에 표면적 및 기공부피의 증가와 일치하게 되며, PS 분말의 경우와 마찬가지로, Henry's law 영역과 Langmuir 영역으로 대변될 수 있는 micropore의 형성보다는 모세관 응축 영역의 뚜렷한 증가를 유도한다.

#### 4. 결 론

폴리설폰 상전환막의 제조시, 제막용액에 비용매(PA)를 첨가하여 제조된 막은 PA의 첨가없이 제조된 막보다 높은 물투과도, 표면적 및 기공부피를 지니게 된다. 또한, 침지용 비용매로서 물과 isopropanol을 각각 사용하였을 때, 제막용액 내에 PA의 첨가에 관계없이 물을 침지용 비용매로 사용한 경우가 isopropanol을 사용하여 침지시켰을 때보다 높은 물투과도, 표면적 및 기공부피를 보여준다. 이같은 현상들은 열역학적으로 균일한 용액을 구성할 수 있는 제막용액 내의 비용매 허용치의 감소에 기인한다. 이러한 감소는 제막용액이 침지용 비용매에 담가졌을 때 용액상태에 extended된 고분자의 침지를 촉진하게 된다. 물욕조에서 빠르게 침지되어 형성된 분리막의 표면에는 nodule 형태의 구조가 나타나며, 이들 사이에 형성된 모세관 응축 영역들이 가스흡착분석에 의해 확인되었다. 이와 같은 모세관 응축 지역의 형성은 PS 분말에서도 확인되었으며, 모세관 응축 지역은 열처리에 의해 감소되어졌다.

#### 참고문헌

1. D. R. Lloyd, "Materials Science of Synthetic Membranes", ACS Symp. Ser. No. 269, American Chemical Society, Washington, DC(1985).



2. S. Sourirajan, "Reverse Osmosis", Academic Press, New York(1970).
3. R. E. Kesting, "Synthetic Polymeric Membranes", McGraw Hill, New York(1971).
4. M. J. Han and D. Bhattacharyya, *J. Membrane Sci.*, **98**, 191(1995).
5. P. H. Lindenmeyer, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **17**, 1965(1979).
6. R. E. Kesting, A. K. Fritzsche, M. K. Murphy, C. A. Cruse, A. C. Handermann, R. F. Malon, and M.D. Moore, *J. Appl. Polym. Sci.*, **40**, 1557 (1990).
7. G. Arneri, G. C. Richardson, and J. A. Sauer, *Thermochim. Acta*, **38**, 139(1980).
8. R. E. Kesting, *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, 2739 (1990).
9. R. M. Barrer, J. A. Barrie, and J. Slater, *J. Polym. Sci.*, **27**, 177(1958).
10. M. J. Han and D. Bhattacharyya, *Chem. Eng. Comm.*, **128**, 197(1994).
11. R. E. Kesting, *J. Polym. Sci., Part C : Polym. Letters*, **27**, 187(1989).
12. M. J. Han and D. Bhattacharyya, *J. Membrane Sci.*, **62**, 325(1991).
13. K. S. W. Sing and S. J. Gregg, "Adsorption, Surface Area and Porosity", 2nd edn., Academic Press, New York, NY(1982).
14. M. J. Han and D. Bhattacharyya, *Desalination*, **101**, 195(1995).
15. C. R. Wilke and P. Chang, *AIChE J.*, **1**, 264 (1955).