

상반전 폴리설폰 막에 무기 fluor의 함침에 있어 침지용 비용매가 미치는 영향

남 석 태 · 한 명 진[†]

경일대학교 화학공학과
(2001년 1월 30일 접수, 2001년 4월 23일 채택)

Effect of Coagulating Nonsolvent on Impregnation of Inorganic Fluor in the PSF Membranes Prepared by Phase Inversion

Suk-Tae Nam · Myeong-Jin Han[†]

Department of Chemical Engineering, Kyungil University Kyungbuk 712-701, Korea
(Received January 30, 2001, Accepted April 23, 2001)

요 약 : 상전환 공정을 이용하여 무기 fluor인 cerium activated yttrium silicate (CAYS)가 함침제로 존재하는 폴리설폰 고분자막을 제조하였다. CAYS가 포함된 제막용액을 물 또는 이소프로판올의 비용매 용조에 침지시켜 고형화시켰을 때, 막에 함침되는 CAYS는 침지용 비용매에 따라 뚜렷하게 다른 함침 특성을 나타냄으로써, 제막용액의 고형화 경로를 추적할 수 있는 역할을 하였다. 물용조에 침지되어 고형화된 막에서 무기물인 CAYS가 고분자 구조에 달라붙은 형상을 보여준 반면, 이소프로판올에 침지되어 형성된 막에서는 셀 같은 기공 부분에 모여있는 것이 확인되었다. 이러한 현상은 제막용액의 침지 과정에서 무기함침제들이 액체-액체 상분리에 형성된 고분자 희박지역으로 집중되었음을 확인시켜 주었다.

Abstract : Polysulfone membranes containing an inorganic fluor, cerium activated yttrium silicate (CAYS), were prepared via the phase inversion technique. The casting solutions with the fluor were solidified to result in a membrane by using two different nonsolvent coagulants, water and isopropanol. In the process, the fluor worked as a monitoring agent for investigating the characteristics of the phase inversion process. On the initial contact with water as nonsolvent, the induction of rapid polymer collapse results in the entrapment of the fluor in the formed membrane structure. Impregnated fluor is dispersed in the polymer structure rather than being enveloped by polymer molecules. In comparison, the fluor is localized in the cell-like structure of membrane, as the cast solution film is coagulated by immersion into a isopropanol bath.

1. 서 론

고분자를 담체로 하고 이에 약제 또는 반응제를 함침시켜 약제의 제어방출을 유도하거나, 특정 물질의 검출을 위한 측정막 또는 반응막으로 사용하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다[1,2]. 담체로서 고분자를 사용하는 요인으로는, 용액 상태에서부터 고형화를 이루

는 과정에서 다른 물질을 쉽게 함유시킬 수 있는 고분자 고유의 특성을 들 수 있다. 제어방출용 약제의 제조에 사용되는 고분자는 인체에 해롭지 않은 물질로 분해되는 생분해성 특성을 소지함으로써, 고분자 구조에 함침된 약제를 오랜 동안 지속적으로 방출하기 위한 담체로 이용될 수 있다[3]. 한편, 측정막 또는 반응막의 지지체로 사용되는 고분자는 함침되는

고분자 구조 내의 물질과 측정 대상 물질과의 상호 반응을 촉진시킬 수 있는 능력이 중요한 고분자 선택 요소로 작용하게 된다[4].

선택된 고분자를 이용하여 제조한 담체가 효율적으로 작용하기 위해서는 담체의 형상뿐만 아니라 고분자에 함침되는 약제 또는 반응제의 함침 특성 및 이의 최적화를 위한 연구가 뒷받침되어야 한다[5,6]. 바람직한 형상을 지니는 고분자 담체를 제조하기 위해서는 액체 상태의 고분자 용액을 고형화시켰을 때 일어나는 용액에서의 상분리 또는 상전이 현상을 이해하는 것이 필요하다. 즉, 소기의 성능을 지니는 우수한 고분자 담체를 제조하기 위해서는 고분자와 함침제 그리고 고분자 용액의 응고화 과정에서 작용하는 열역학적 및 동역학적 요소들을 점검하는 것이 필요하다.

이미 발표한 논문에서[7,8], 방사성핵종의 오염도를 측정하기 위한 고분자 측정막의 제조에 있어, 폴리실실폰은 효율적인 고분자 담체로 이용될 수 있음이 보고되었다. 폴리실실폰 고분자에 방사성핵종과 반응하는 무기 반응제 (Cerium activated yttrium silicate (CAYS))를 함침시킨 막을 제조하고 이를 사용하여 오염지역으로부터 방사성핵종을 수집한 후, 막에 흡착된 방사성핵종과 막 내부에 존재하는 무기반응제의 반응에서 나타나는 불꽃의 양을 측정함으로써, 오염 지역에 존재하는 방사능 오염도를 측정할 수 있다.

무기반응제가 함침되어진 고분자막을 제조하기 위한 방법 중의 하나는 소위 상전환 공정을 이용하는 것이다[9]. 상전환을 통한 고분자 분리막의 제조는 일반적으로 균일한 상태의 고분자 용액을 제작하고 이를 비용매를 포함하는 욕조에 침지시키거나 비용매의 증기 조건에 방치시켜, 제작된 필름 내부에 존재하는 용매를 외부의 비용매와 교환하여 고분자를 응고화시킴으로써 이루어진다. 한편, 폴리실실폰과 같은 무정형(amorphous) 고분자를 포함하는 용액으로부터 분리막을 제조할 경우, 액체 상태에서 고체 분리막으로의 전환은 두 가지 각기 다른 응고(coagulation) 경로를 따라 이루어질 수 있다. 하나는 균일한 용액 내의 고분자들이 용액의 상분리 현상(phase separation)을 포함하며 침지(precipitation)되는 것이며, 다른 하나는 액체 상태에서 균일하게 분포되어 있는 고분자들이 상분리 없이 용액 내의 용매증발로 이루어지는 용액의 유리화(vitrification)를 통하여 고형화하는 것이다[8]. 일정 온도에서 고형화가 진행되었을 때, 균일한 고분자 용액이 응고 과정에서 상분리 현상을 포함할 것인가의 여부는 용액 내에 주입되는 비용매의 양에 따라 좌우된다.

상전환 과정에서 막의 구조형성, 즉 균일한 용액상 태로부터 고체 고분자 구조로의 전환은 열역학 상평형도를 이용하여 설명될 수 있다[10-12]. 비용매로의 침지를 통해 고분자막을 제조할 경우, 세 구성원, 즉, 고분자, 용매 그리고 비용매의, 상호 열역학적 및 동역학적 특성에 의해 고분자용액의 응고 특성 및 이에 따른 고분자막의 형상은 뚜렷하게 다른 특성을 보여 줄 수 있다. 즉, 고분자 용액의 침지 과정에서 초기의 용액 상분리 특성이 최종 막의 형상에 결정적으로 영향을 미치게 된다. 이때, 막에 함침제로 작용하기 위해 용액에 첨가된 물질이 용매 또는 비용매와 열역학적으로 높은 용해도를 지닌다면, 제막용액으로부터 고체막으로 전환하는 고형화 과정을 해석하는데 아주 복잡한 요소로 작용할 수 있다[5,6]. 그러나, 함침제로서의 첨가제가 용매 및 비용매와 열역학적으로 호환성이 없다면 제막용액의 고형화 과정에 커다란 영향을 미치지 않는 것으로 가정할 수 있다.

본 실험실에서는 막의 제조를 위해 무기 fluor인 CAYS, 용매 (n-메틸피롤리돈, NMP)를 포함하는 균일한 폴리실실폰 고분자 용액을 만들고, 이로부터 제작된 용액 필름을 비용매인 물 또는 이소프로판올과의 확산을 통해 고체화함으로써 측정용 고분자막을 만들었다. 이렇게 형성된 고분자막의 형상을 분석하여, 막의 형상과 용액 침지 조건과의 상관 관계를 정립하고자 하였다.

2. 실험

2.1 막의 제조

삼각 플라스크에 n-메틸피롤리돈 (25 mL)과 폴리실실폰 (4.5 g)을 집어넣고 밀폐시킨 후 21°C에서 기계적 교반기를 사용하여 24시간 동안 혼합시킴으로써 균일한 폴리실실폰 제막용액이 만들어졌다. 균일한 용액이 형성된 것을 확인한 후, 2-4 μm 크기의 입자들로 구성된 10 g의 CAYS 입자 (Sylvania Co.)를 첨가시키고 자력교반기를 이용하여 2 시간 동안 분산시켜, CAYS가 균일하게 분산되도록 하였다. 준비된 용액을 applicator를 이용하여 유리판에 20 x 20 x 0.021 cm 되도록 도포하고, 도포된 용액 필름은 대기에 방치 없이 즉시 21°C의 물욕조 또는 이소프로판올 욕조에 집어넣었다. 또한, 열역학적 평형에 가까운 상태에서 용액의 액체-액체 상분리를 유도하기 위해, 제작된 용액 필름 중 하나는 75% 상대습도의 조건에 방치하여 고형화하도록 하였다. 24시간이 경과된 후에 고체화된 분리막은 증류수를 이용하여 30초 동안 세척한 뒤 증류수 욕조에 집어넣어 보관하였다.

Table 1. Cloud points data of the ternary system consisting of polysulfone/ n-methylpyrrolidone/ water (wt%)

nonsolvent(water)	polymer(polysulfone)	solvent(n-methylpyrrolidone)
6.8	6.7	86.5
6.6	9.8	83.6
6.5	12.4	81.1
6.2	14.7	79.1

Table 2. Cloud points data of the ternary system consisting of polysulfone/ n-methylpyrrolidone/ isopropanol (wt%)

nonsolvent(isopropanol)	polymer(polysulfone)	solvent(n-methylpyrrolidone)
28.7	8.2	63.1
28.5	9.5	62.0
27.8	11.5	60.7
26.1	16.1	57.8

2.2 흐림점의 측정

폴리설펜 제막용액의 상평형도는 용액의 흐림점을 측정하여 얻어졌다. 폴리설펜과 용매인 n-메틸피롤리돈 (폴리설펜 3.5 - 22 wt%)을 삼각 플라스크에 넣은 후 고무 septum으로 막고, 자력교반기를 이용하여 혼합하여, 두 물질이 균일한 용액이 되도록 하였다. 용액의 균일성을 확인한 다음, 교반과 함께 septum으로 비용매인 증류수 또는 이소프로판올을 1 mm 주사기를 사용하여 주입시키면서, 용액의 조성이 변하도록 하였다. 용액이 흐리게 변하는 순간의 무게를 측정하여 흐림점에서의 고분자, 용매, 비용매로 이루어진 계의 조성이 결정되었다.

2.3 SEM 사진

SEM (Hitachi S-800) 사진을 통해 폴리설펜 분리막의 형상을 분석하였다. 샘플들은 대기에서 24시간 건조 후에 액체질소를 사용한 침냉조건 하에서 준비되어지고, 대기에서 건조되었다. 모든 시편들은 촬영 전에 gold-palladium (6:4) 합금을 사용해 도포 되어졌다.

3. 결과 및 고찰

폴리설펜과 같이 소수성을 지니는 고분자의 경우, 균일한 용액 상태에서 물 또는 알코올 처럼 높은 용해도 상수를 지니는 비용매와 접촉하여 용매와 비용매와의 교환이 이루어진다면, 액체-액체 상분리에 의한 상전환을 이룸으로써 열역학적으로 안정화할 수

있다. 이때, 상분리를 초래하는 비용매의 양을 결정하는 것은 고분자 용액의 고형화를 통해 형성되는 고분자 분리막이나 함침막 또는 미립구 같은 고분자 담체 및 이에 충전되는 약제같은 물질의 함침 특성을 예측하는데 중요하다. Table 1 과 2 의 흐림점 측정 결과에서 보여지듯이, 비용매의 종류에 무관하게 폴리설펜 고분자 농도가 증가할 경우, 고분자 용액은 상대적으로 적은 양의 비용매를 포함하며 상분리 현상을 일으키게 된다.

또한, 비용매로서 이소프로판올을 이용하여 흐림점을 측정하였을 때, 물을 비용매로 이용하였을 때 보다 약 4배 정도의 양이 폴리설펜 제막용액의 상분리를 위해 필요하다는 것을 보여준다. 이러한 결과는 열역학적으로 이소프로판올과 폴리설펜의 호환성이 물과 폴리설펜의 관계 보다 좋다는 것을 의미하며, 열역학적 상호작용파라미터를 측정하였을 때 전자 상호간의 값이 후자의 값보다 낮다는 것을 의미한다. 이러한 열역학적 현상을 폴리설펜 용액의 고형화를 위한 상전환 공정에 적용시키면, 물을 사용했을 때 보다 이소프로판올을 비용매로 사용하였을 때, 침지 시간이 오랜 동안 필요할 것으로 예측될 수 있다[7].

한편, 침지용 비용매를 선택함에 있어, 상전환 공정에 관련된 구성원 상호간의 동역학적 요소보다는 열역학적 요소의 차이가 크도록 비용매를 선택하는 것이 고형화 경로를 추적하는데 도움이 될 것이다. 예로서, 폴리설펜과 NMP로 이루어진 제막용액을 고형화함에 있어, 물을 비용매로 사용한 경우와 비교하기 위해서는 동역학적 및 열역학적으로 물에 가까운 메타

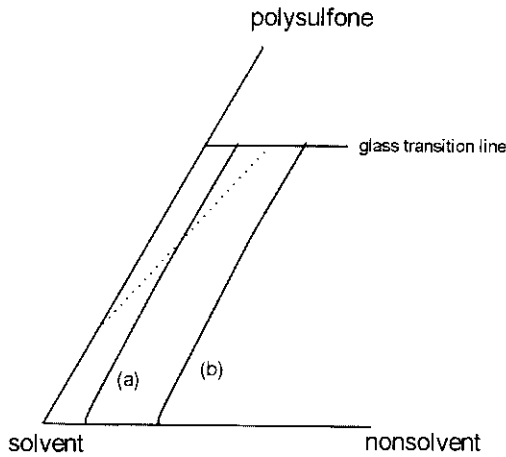
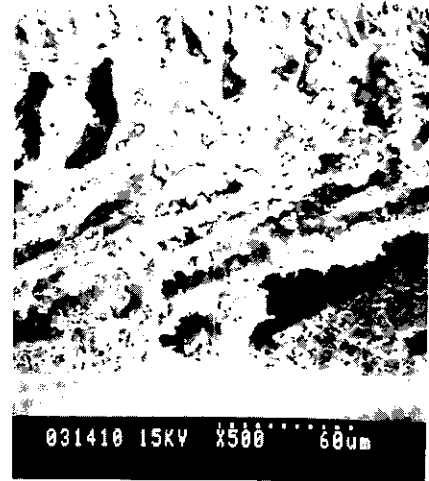


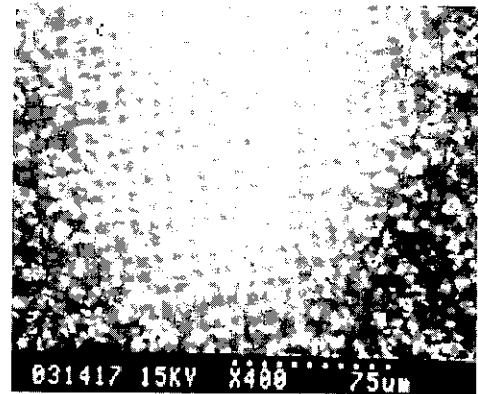
Fig. 1. Schematic diagram of a composition route(···) during the phase inversion: coagulated by immersion into a water bath (a) and an isopropanol bath (b).

높보다는 이소프로판올을 선택하는 것이 막의 형상 차이를 유도하는데 유리하다. 또한, 글리세린과 같이 NMP와 확산도에 있어, 물과 비교하여 큰 차이를 나타내는 경우, 동역학적 요인에 의한 차이가 너무 크게 작용하게 되어, 형성된 막의 형상에 열역학적인 요소가 미치는 영향을 분석하기 어렵게 된다. 또한, 아세톤과 같이 폴리설폰과 열역학적으로 가까운 비용매를 사용할 경우, 제막 용액의 고형화 자체가 어렵게 된다. 따라서, 형상 변화의 뚜렷한 차이를 유도하기 위해서는, 동역학적인 요소를 유지하면서 열역학적으로 호환성이 크게 차이가 나는 물과 이소프로판올을 선택하는 것이 바람직하다.

상반전을 통해 이루어지는 고분자막의 형성을 열역학적 상평형도를 이용하여 분석하면 Fig. 1과 같이 해석될 수 있다. 물욕조에 침지되어 제막용액의 NMP와 욕조의 물이 확산을 통해 혼합되었을 때, 필름의 표면층에서 용액의 조성 변화를 나타내는 경로가 고형화 과정에서 열역학적 상평형도에 존재하는 유리점을 통과하기에 앞서 흐림점을 통과한다고 가정할 수 있다. 한편, 비용매로서 이소프로판올을 사용한 경우, 표면층에서의 조성 변화의 경로가 직접 흐림점에 도달하기보다는 먼저 유리점에 도달함으로써 표면층의 겔화를 유도하였음을 나타낸다. 이러한 NMP에 용해된 폴리설폰의 유리화 농도를 Kelly-Buche 식을 이용하여 계산하면, 21°C에서 폴리설폰 농도가 약 75 vol%에 도달하였을 때 고분자들이 겔화할 수 있음을 보여준다[13]. CAYS가 포함된 폴리설폰 용액으로부터 제



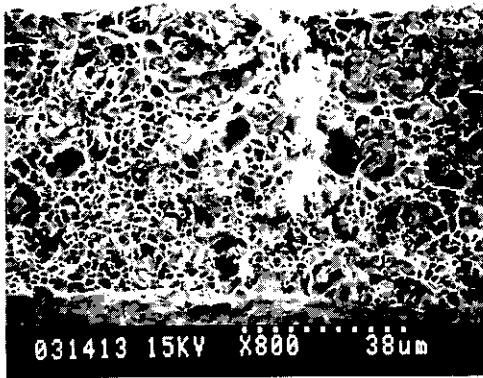
(a)



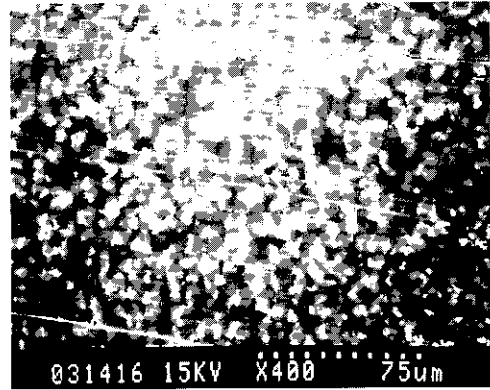
(b)

Fig. 2. Cross section (a) and top surface (b) of the CAYS-impregnated membrane prepared by immersion into a water bath.

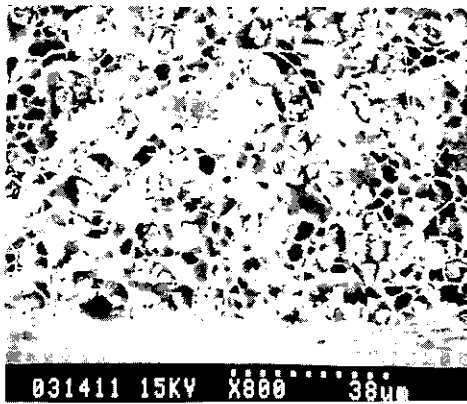
조된 고분자막의 형상을 SEM 사진을 이용하여 분석하였다. Fig. 2(a)에서 보여지는 바와 같이, 제막된 용액을 물욕조에 직접 침지시켜 생성된 분리막의 경우, 생성된 막은 전형적인 비대칭형 막의 형상을 보여주며, 급속히 고형화된 고분자막에서 주로 나타나는 손가락 형태의 커다란 기공들이 막 내부에 존재함을 보여준다. 또한, 용액에 존재하던 CAYS 입자들이 분리막 내부의 고분자 구조에 붙어있는 형상을 보여주고 있다. 표면(Fig. 2(b))의 구조는 무기 입자들이 고분자가 collapse될 때 함께 침지되어 고분자로부터 유리되지 않았음을 보여준다. 이에 비해, 이소프로판올 욕조



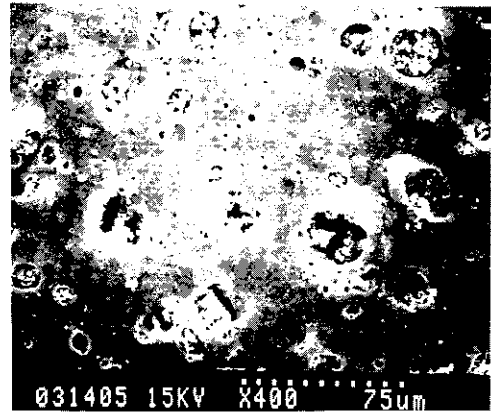
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 3. Cross section (a) and top surface (b) of the CAYS-impregnated membrane prepared by immersion into an isopropanol bath; Cross section (c) and top surface (d) of the CAYS- impregnated membrane prepared by the water vapor exposure.

에 집어넣어 생성된 분리막의 경우, 표면을 제외하고는 전형적인 셀 또는 스폰지 형태로 구성된 모습을 보여주고 있다 (Fig. 3(a)). 또한, CAYS 입자들은 표면층의 밀집된 지역을 제외하고는 고분자 구조로부터 분리되어 셀 같은 구조에 밀집되어 있음을 보여주고 있다.

이러한 CAYS 입자들의 분포 특성을 고분자 형성 과정과 연계하여 설명하면, 물 욕조에 침지되어 고형화된 경우, 용액 표면에서 급속한 고형화에 의해 고분자와 CAYS 입자들이 분리되지 않고 서로 엉키어 응고화가 진행되었음을 나타낸다. 또한, 막 내부 깊숙한 부분까지 무기물의 박힘 상태가 유지되는 것은 동역학적 요인이 제막용액의 고형화 전반에 걸쳐 크게 작용하였음을 보여준다. 이에 비해 이소프로판올에 침지되어 고형화한 경우, 비용매를 접하는 표면층을 제외

하고는 열역학적 평형에 가까운 상태에서 상분리가 진행되므로, 폴리설폰과 호환성이 없는 CAYS는 액체-액체 상분리가 일어난 고분자 회박 지역으로 밀려나 그곳에 집중되었음을 나타낸다. 즉, 표면층을 제외하고는 하부 구조의 형성이 열역학적 요소에 의해 지배되었음을 의미한다.

셀 형태의 구조는 열역학적 평형에서 응고화가 이루어질 경우 나타날 수 있으므로[9], 제막된 고분자막을 높은 습도의 대기에 방지하여 열역학적 평형에 가까운 조건에서 응고화된 막을 제조하고, 이를 이소프로판올 욕조에 침지하여 형성된 막과 비교 검토하였다. Fig. 3 (c)에서 보여지는 바와 같이, 대기에 방치되어 수증기의 흡수에 의해 형성된 막 또한 셀 같은 구조로 이루어진 막의 형상을 보여주고 있다. 이러한 셀 같은 구조는 고형화 과정에서 제막 필름에 흡수된

물분자와 용매와 혼합하여 핵형성을 이루는 고분자 희박 지역을 나타내며, 이들에 CAYS 입자들이 집중되는 것은 이소프로파놀에 집어넣어 형성된 막과 대기방치에 의해 제조된 막이 비슷한 경로를 따라 응고화 하였음을 나타낸다.

그러나, 이들 두 고분자막, 즉, 이소프로파놀에 직접 침지시킨 막과 대기에 방치되어 수증기의 흡수 확산에 의해 형성된 막의 표면을 상호 비교하면 뚜렷하게 다른 형상을 보여주고 있다. 대기 방치에 의해 흡수된 물분자를 통해 액체-액체 상분리를 포함하며 제조된 막의 경우 (Fig. 3(d)), 둥근 형태의 뚜렷한 기공이 표면에 형성되어 있으며, 많은 양의 CAYS 입자들이 표면에 노출되어 있음을 보여주고 있다. 이에 비해, 이소프로파놀에 직접 침지시켜 제조한 막의 경우, 표면에 기공이 나타나지 않으며, CAYS 입자들의 노출도 확인되지 않는다(Fig. 3(b)). 즉, 두 고분자막이 표면에서는 다른 고형화 과정을 통해 고체화하였으나, 표면층을 제외한 아래층에서는 비슷한 경로의 고형화 과정을 통해 고체화하였음을 보여주는 것이다. 이러한 구조는 수증기에 의해 응고화된 함침막은 표면에서 열역학적 평형에 가깝게 응고화가 진행되므로 고분자 희박 지역의 핵형성에 의한 액체-액체 상분리가 진행되었음이 확인시켜 준다. 이에 비해, 비용매 육조인 이소프로파놀에 침지시킨 경우, 제막용액의 표면층이 열역학적 비평형에서의 고형화가 진행됨으로써 고분자 희박지역의 핵형성이 불가능함을 확인시켜 준다.

위의 결과들은, 상전환 공정의 고형화 경로를 조절함으로써 고분자를 담체로하는 고분자막 내부에 함침제가 다양한 형태로 존재할 수 있음을 보여주었다. 한편, 무기 fluor인 CAYS는 폴리설폰 용액의 상전환 공정에 열역학적으로 무관한 단순 첨가제로 작용하여, 제막용액의 고형화 과정에 영향을 미치지 않음으로써 상전환 공정의 경로를 추적할 수 있는 보조제로서의 역할을 하였다. 즉, 함침된 CAYS들의 형상을 통해, 고형화 과정에서 비용매로 작용하는 물과 이소프로파놀이 제막용액의 상전환 특성에 미치는 영향을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

폴리설폰을 이용한 측정용 고분자막을 제조함에 있어 제막된 고분자용액의 고형화 경로 및 고형화용 비용매의 성질에 따라 형성되는 막의 형상과 이에 함침되는 무기 fluor의 함침 특성은 각기 다르게 나타난다. 물에 침지되어 형성된 고분자막은 손가락 형태의

기공을 포함하는 전형적인 비대칭형 구조를 지니고, 함침된 무기 fluor는 고분자 구조에 붙어있는 형상을 지닌다. 이에 비해, 이소프로파놀을 비용매로 하여 침지시켜 형성된 고분자막은 셀 구조를 지니며, CAYS 입자는 고분자 구조로부터 분리되어 셀 구조 내부에 집중되어 분포한다. 제막된 용액을 고습도의 환경에 방치하여 고형화시킨 경우, 형성된 막의 형상은 이소프로파놀에 침지시켜 제조한 막의 형상과 같이 셀 구조를 이루고 있으나, 표면의 형상은 완전히 구별되었으며, 이는 초기 경화 과정에서 고형화 속도와 밀접한 관계를 갖는 것으로 해석되었다.

즉, 침지를 통한 고형화에서, 제막된 용액의 표면은 비용매의 유형에 관계없이 동역학적인 요소가 강하게 작용하여 열역학적으로 예상되는 액체-액체 상분리에 의한 고형화 경로를 밟지 않았다. 한편, 이소프로파놀과 같이 상대적으로 고분자와 열역학적 호환성이 큰 비용매를 사용할 경우, 이러한 동역학적인 요소는 표면층의 겔화에만 국한되며, 표면에 형성되는 겔 구조의 바로 하부에는 고분자 희박지역의 핵형성을 통한 열역학적 요소에 의해 지배되는 고형화가 이루어짐을 확인시켜 주었다.

참 고 문 헌

1. P. van de Witte, H. Esselbrugge, P. J. Dijkstra, J. W. A. van den Berg, and J. Feijen, *J. Membrane Sci.*, **113**, 223 (1996).
2. R. Langer, *Science*, **249**, 1527 (1990).
3. S. Yolles and M.F. Sartori, in *Drug Delivery Systems*, R.L. Juliano, Ed., Oxford University Press, New York/Oxford, pp. 84-111 (1980).
4. C. G. Potter and G. T. Warner, in *Liquid Scintillating and Organic Sintillators*, H. Ross, J. E. Noakes and J. P. Spaulding, Eds., Chelsea, Michigan, Lewis Publishers, (1991).
5. M. J. Han, S. T. Nam, S. K. Lee, H. S. Choi, and Y. T. Park, *Polymer (Korea)*, **21**, 410 (1997).
6. M. J. Han, *J. Appl. Polym. Sci.*, **75**, 60 (2000).
7. M. J. Han and M. Jay, *Korea Polymer J.*, **6**(4), 341 (1998).
8. M. J. Han, P. M. Bummer, and M. Jay, *J. Membrane Sci.*, **148**, 223 (1998).
9. R. E. Kesting, "Synthetic Polymeric Membranes", McGraw Hill, New York, (1971).

10. F. W. Altera and C. A. Smolders, *Macromolecules*, **15**, 1491 (1982).
11. W. R. Burghardt, L. Yilmaz, and A. J. McHugh, *Polymer*, **28**, 2085 (1987).
12. M. Mulder, *Basic principles of membrane technology*, Kluwer Acad. Publ., Dordrecht, (1991).
13. F. N. Kelly and F. J. Buche, *J. Polym. Sci.*, **50**, 549 (1961).