

---

---

# 막소재로서의 고분자의 특성과 재료선택

---

---



이 영 무 교수

하 성 룡

(한양대학교)

# 막소재로서의 고분자의 특성과 재료선택

이영무, 하성룡

서울특별시 성동구 행당동 17

한양대학교 공과대학 응용화학공학부

Tel:02-291-9683, email:ymlee@email.hanyang.ac.kr

## 1. 서론

1700년대 후반 Nollet [1] 이 돼지방광을 통한 반투막현상에 대한 보고를 한 이래, 합성고분자 분리막의 역사는 1846년에 Fick [2] 의 cellulose nitrate 막의 발명으로부터 시작되었다. 이후 Loeb 과 Sourirajan [3] 의 intergralld asymmetric hyperfiltration membrane 개발을 시발로 하여 1960년에서 1980년의 20년 동안을 분리막기술의 황금기라 할만큼 막형성기술, 연구기자재, 막소재 및 응용기술은 비약적인 발전을 하였다.

분리막공정은 물질전달, 화학반응, 고분자과학, 무기화학 및 공정공학등의 여러 학문과의 연관성도 가지고 있어 다방면의 연구자들에게도 비상한 관심을 모으게 되었다. 그러나 막과 관련된 여러 분야 중 막에서 이루어지는 확산 및 투과현상은 많은 연구가 진행되었으나, 실제 분리공정 상에서는 현재 까지도 그다지 성공적인 결과를 나타내고 있지 못하고 있어, 다른 분리공정과 경쟁력의 우위를 확보하고 있지는 못하고 있다. 이는 획기적인 막소재의 개발이 수반되고 있지 못해서 경쟁력을 갖춘 분리성능의 확보 및 다양한 분리물에 따른 다양한 막의 적용이 불가능하기 때문이다.

80년대 이후 막성능의 한계성에 대한 여러 연구자들의 보고가 있었다. Robeson [4] 은 기체분리용 막재료의 성능을 투과도와 선택성이 상반되는 성

장을 가지고 있어 일반적인 고분자막소재의 성능이 한계를 가지고 있다는 보고를 하였다. 또한 Henis 와 Tripodi [5] 등도 혁신적인 막소재의 개발이 앞으로 예상되며 그래야만 성능향상이 가능할 것이라고 보고한 바 있다.

다른 프로세스와의 경쟁력확보를 위해서는 막소재의 혁신적인 성능향상이 수반되어야 한다. 그러므로 막소재의 물성에 대한 고찰이 필요한데, 이는 고분자재료의 고유한 성질에 따라 분리막의 성능이 좌우되기 때문이다. 막재료로서의 고분자의 성질은 매우 여러 가지가 있지만 본 고에서는 막분리성능에 크게 관련되는 고분자의 물성 및 종류에 대해 논하겠다.

## 2. 본론

### 2.1 이상적 고분자막의 요구조건

이상적인 분리막이 갖추어야 하는 성질은 다음과 같다.

- 고유량
- 고배제율 또는 고선택성
- 기계적 성질
- 제조시의 성능 재현성
- 경제적 생산 공정

이를 실현하기 위해서는 재료의 선택 및 제조방법이 매우 중요하다. 이는 사용된 고분자재료의 고유한 성질에 따라 분리막의 성능이 좌우되기 때문이다. 막재료로서의 고분자의 성질은 매우 여러 가지가 있지만 다음에서 막분리성능에 크게 관련되는 몇 가지 성질에 대해 논하겠다.

### 2.2 막성능을 좌우하는 고분자의 성질

### 2.2.1 친수성과 표면장력

분리막은 물과 친화력 또는 반발력을 나타낸다. 이때 막의 화학적 조성과 표면의 성질이 물과의 상호작용을 결정한다. 친수성이란 말 그대로 물에 대해 재료가 갖는 친화성을 의미한다. 막소재의 표면에 물이 젖거나 완전히 코팅되는 것은 이런 계면화학현상에 의한 것이다. 친수성을 가지는 물질들은 대부분 높은 계면장력 또는 물과 수소결합을 할 수 있는 물질들이다. 모든 재료표면의 고유특성을 수치로 나타낼 수 있는 값에는 표면장력과 접촉각이 있다. 재료의 표면장력은 특정한 액체에 대한 젖음성으로 나타내질 수 있다. 표면위에 액체방울과 표면이 이루는 각으로 표면장력을 그림 1 에서와 같이 측정 [6] 할 수 있다.

역삼투와 한외여과의 경우를 살펴보면 친수성은 막의 분리성능과 관련될 수 있다. 막표면에는 친수성에 의해 순수층이 형성될 수 있는데 이 순수층은 친수성이 높을수록 더욱 두꺼워진다. 이 현상은 preferential sorption-capillary flow mechanism [7] 으로 설명되고 있는데 그림 2 에 나타내었다.

### 2.2.2 유리전이온도 (Tg)

유리전이온도는 고분자의 기체투과거동, 기계적물성 및 열적안정성등 여러 가지 물성과 연관성을 갖고 있다. 여러 고분자들의 유리전이온도 [8] 를 표 1 에 나타내었다. 유리전이온도에 대한 일반적인 현상과 그의 측정에 대해서는 본 고에서는 언급하지는 않겠다.

온도에 따라 고분자는 단분자에 비해서 여러가지 복잡한 상태를 나타낼 수 있다. 예를 들면, 같은 고상에서도 유리상과 고무상의 다른상을 나타내며 서로의 성질은 매우 다르다. 이런 열적성질은 고분자마다 고유의 성질로 다르게 나타나기 때문에 막재료의 선택은 매우 중요하다. 선택된 재료들은 사

용목적에 따라 서로 다른 모폴로지를 가지게 되며, 이때 한외여과 또는 정밀 여과용 다공성막재료에 있어서 고분자의 선택은 투과성능면에서는 그리 중요하지는 않다. 이를테면 같은 공경분포를 갖는다면 같은 투과도를 갖게 된다. 그러나 화학적, 열적 안정성 및 표면의 젖음성(wettability)과 같은 면에서는 매우 커다란 영향을 준다.

반면에 치밀막을 사용하는 기체분리, 투과증발등에서는 고분자의 선택에 있어 열적성질에 대한 고려가 매우 중요하다. 여러 고분자들의 산소와 질소에 대한 기체투과도를 표 2에 나타내었다.

비정질 고분자는 온도에 따라서 유리상 고분자에서 고무상 고분자로 전이하게 된다. 그림 3에 온도변화에 따른 고분자의 부피변화 및 자유부피의 변화를 나타냈다.

막내의 물질전달 현상을 설명하는 이론 중, 자유부피 이론 [9]에 따르면, 고분자의 확산은 자유부피에 의해 이루어지며 고분자가 유리상이냐 고무상이냐에 따라 고분자의 투과도는 매우 달라진다. 유리상에서는 고분자의 이동도가 매우 제한되며 주쇄상의 결합을 회전시키기 위해서는 충분한 에너지가 필요하다. 또한 고분자내에 비평형에 의해 발생된 기공이 존재한다. 유리전이온도 이상에서 고분자는 고무상으로 상태가 변하고 사슬의 이동도가 높기 때문에 고분자 내에 비평형에 의해 발생된 기공은 존재하지 않는다.

자유부피이론은 저분자인 물질의 확산을 설명하기에 용이하다. 기본적인 가정은 분자는 이동하기에 충분한 빈공간이나 자유부피가 존재할 때 가능하다는 것이다. 이때 일정한 자유부피를 가진 고분자내에서 확산을 위한 임계공경을 넘는 "hole"을 발견할 확률은  $\exp(-B/v_f)$ 에 비례한다. 이때 B는 투과되는 단분자의 확산을 위해 필요한 부피이며  $v_f$ 는 고분자 내의 자유부피분율이다. 이때 온도에 따른 자유부피의 변화는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$v_f = v_{f,T_g} + \Delta\alpha(T - T_g) \quad (1)$$

여기서,  $\Delta\alpha$ 는  $T_g$  이상에서의 열팽창계수와  $T_g$  이하에서의 열팽창계수의 차이이다. 주어진 투과물의 이동도는 투과를 위해 충분히 큰 기공을 발견할 확률과 관련되며 이 이동도는 다음의 식에서와 같이 열역학적 확산도와 연관지어진다.

$$D_T = RTA_f \exp\left(-\frac{B}{v_f}\right) \quad (2)$$

이때  $A_f$ 는 투과물의 크기와 모양에 의존한다.

위의 식에서 보는 바와 같이 온도의 증가에 따라 확산계수는 증가하게 되고 자유부피가 작을 경우는 확산계수가 작아지게 된다. 또한  $\ln D$ 는  $(v_f)^{-1}$ 와 직선의 관계를 갖게 된다. 그러므로 같은 기체를 투과할 경우에는 고분자의 종류에 따라  $A_f$ 와  $B$ 가 결정되기 때문에 막재료의 선택이 매우 중요하다.  $(v_f)^{-1}$  대신 밀도측정으로 대신하여 요구되어 지는 고분자의 투과도에 맞는 고분자를 선택할 수 있다. [10]

### 2.2.3 용해도와 용해도 파라미터

용매에 대한 고분자의 용해도 [11]는 막제조 공정에서 뿐만 아니라 막의 실제 응용에서도 매우 중요하다. 고분자의 용해도는 용해도 파라미터에 의해 예측될 수 있으며 고분자의 용해도 파라미터와 비슷한 용제를 사용할 경우 용해는 가능하다고 볼 수 있다. 용해도 파라미터,  $\delta$ ,는 cohesive energy 밀도와 관련되는데, 이는 순수한 액체상태를 모두 기화시킬 때 필요한 몰당 기화 에너지와 같다. 이런 용해도 파라미터는 group contribution 방법 [12]으로 계산이 가능하다.

$$\delta = \Sigma F_i / V, \quad (3)$$

이때  $\delta$ 는 용해도 파라미터,  $F_i$ 는 molar attraction 상수,  $V_i$ 는 몰부피이다. 이를 이용해 용해도에 대한 index가 없는 고분자들의 용해도를 예측할 수 있다. 몇가지 group의  $F_i$ 값을 표 3에 나타내었다.

막재료로 사용되는 주요 고분자의 용해도 파라미터 값을 표 4에 나타냈다. 정밀여과, 한외여과 또는 복합막의 지지체막을 제조하기 위해서는 주로 상전환법이 사용된다. 상전환 막을 제조하기 위해서는 고분자, 용매 및 비용매의 삼성분이 결정되어야 하는데, 이때 막재료로 사용될 고분자가 결정되면 그에 따른 용매와 비용매가 결정될 수 있다. 전형적으로 상전환 법에 의해 제조되는 막재료에 주로 사용되는 용매를 다음의 표 5에 나타내었다.

#### 2.2.4 고분자사슬의 크기

고분자 사슬의 크기를 나타내는 방법 [13]에는 펼친거리, 사슬간 말단거리 ( $\langle \bar{r}^2 \rangle^{1/2}$ ) 및 관성반경등의 몇 가지 방법이 있는데, 고분자의 크기는 막의 제조 및 용질로서의 투과시에 주로 관성반경으로 고려해 준다. 이때 관성반경과 사슬간 말단거리의 관계는 다음과 같이 표시할 수 있다.

$$\langle \bar{r}^2 \rangle^{1/2} = \langle 6\bar{s}^2 \rangle^{1/2}$$

예를 들어, 반복단위의 길이가  $2A$ 이고 반복단위수가 1000이라면,

펼친거리:  $2000A$

사슬간 말단거리:  $200A$

관성반경:  $82A$ 가 된다.

이런 관성반경은 복합막 제조시에 박막을 형성시킬 때 고려해야 할 사항이다. 지지체위에 박막을 코팅과정을 거쳐 형성시킬 경우, 코팅물질로 사용되는 고분자의 관성반경은 지지체의 공정보다는 커야한다. 고분자의 관성반경

이 지지체의 공경보다 작을 경우는 코팅물질이 건조과정에서 공경내로 침투하거나 하부로 흐르게 된다. 다음의 그림 4 과 그림 5 에 각각 코팅물질로서 폴리카보네이트의 분자량에 따른 관성반경과 박막형성에 의한 복합막 제조시의 모식도를 나타내었다.

#### 2.2.5 열적, 화학적 안정성 [14]

무기 막소재에 비해 고분자 막소재는 열적, 화학적 안정성이 일반적으로 떨어진다. 그래서 무기막 소재들은 많은 막 연구자들로부터 관심을 받고 있다. 그러나 분리가 이루어 지는 대부분의 조건은 그다지 높지 않은 온도이기 때문에 고분자 막소재를 사용하여도 별문제는 없다. 일반적으로 이루어지는 공정온도는 200°C 이만이다. 또한 고분자는 400°C 경우에 따라서는 600°C 까지 적용 가능하다.

열적, 화학적 성질의 저하는 크게 두 가지로 구분될 수 있다.

- 1) 가역적 성질저하: 물질의 연화나 결정화도의 저하
- 2) 비가역적 성질저하: 결합의 열화 또는 파괴

첫 번째의 경우는 무정형고분자에 있어 유리전이온도이상에서 발생하는 현상이며 두 번째의 경우는 고분자의 주쇄 또는 결합의 절단에 의해 일어나는 현상이다. 이런 문제를 해결하기 위해서는 첫째로는 유리전이온도와 용융온도를 상승시키면 문제를 해결할 수 있다. 또한, 구조의 대칭성을 증가시키면 결정성을 상승시킬수 있어 열적, 화학적 안정성을 높일 수 있다. 또한 회전이 용이한 -C-C- 결합 대신 헤테로고리화합물을 중간구조로 가지게 하는 것도 좋은 방법이다. 또한 공명안정성을 가질수 있으면 더욱 권장할 만하다. 위의 조건에 맞으며 높은 열적, 화학적 안정성을 갖는 고분자로는 polybenzimidazole, polyoxadiazole 과 polyimide 등이 있는데, 다음 그림 6 에 구



조를 나타내었다.

그러나 한가지 더 고려해야 할 것은 높은 열적, 화학적 안정성을 가지는 고분자는 가공성이 떨어진다는 것을 주목해야 할 것이다. 이는 고분자가 내열성이나 내화학성을 가진다 하여도 용해시킬수 있는 용제가 존재해야만 한다는 것이다. 일반적으로 내화학성을 나타내는 고분자들을 그림 7에 나타내었다.

## 2.3 현재 막재료로 사용중인 고분자재료

### 2.3.1 폴리아미드계 고분자

폴리아미드 [15, 16] 는 1 차 또는 2 차 아민과 산이 반응하여 얻어지며 고분자의 물성은 강한 수소결합이 가능한  $-CONH-$  의 아미드결합에 의해 지배된다. 수소결합의 형성은 주쇄간의 회합 (association) 을 증대시키며 입체적으로 가능한 곳에선 결정을 형성한다. 이로 인해 높은 유리전이온도를 갖게 되며 용해도는 낮게 된다. 폴리아미드는 방향족 폴리아미드 와 지방족 폴리아미드의 두 가지로 나눌 수 있다.

막재료로 사용되는 폴리아미드는 지방족인 nylon 4/6, 6, 6/6, 6/10, 11, 12 등이 쓰이며 방향족 폴리아미드로는 poly(piperazinephthalate)와 완전방향족인 aramid 등이 쓰인다.

지방족 nylon 의 경우는 메틸기와 아미드 결합이 규칙적인 구조를 가지고 있어 강한 수소 결합을 할 수 있고 이런 성질 때문에 내열성을 증가되며 용해도를 감소시킨다. 그러나 유리전이온도가 nylon-6 의 경우  $50^{\circ}\text{C}$  정도이고, 용융온도가  $215^{\circ}\text{C}$  로 완전 방향족인 Nomex 의 내열성 (유리전이온도: $273^{\circ}\text{C}$ , 용융온도: $380^{\circ}\text{C}$ )보다는 매우 떨어지게 된다. 그러나 정밀여과용 막재료로서는

aramid 의 경우보다 nylon 6, nylon 6,6 등이 더욱 관심을 받고 있다.

방향족 아미드의 경우는 미세다공성막위에 계면중합을 하여 투과선택성을 가지게 하는 역삼투막의 분리층재료로서 사용되고 있다. 이 방법은 Cadotte 에 의해 개발된 이래 여러 연구자들에 의해 발전되어 현재는 역삼투막 제조 방법의 주류를 이루게 되었다. 이런 형태의 막을 몇가지 예를 들면,

- 1) NS-100 : polyurea (그림 8.1) [16]
- 2) NS-101 (=PA300) : 방향족 아미드 (그림 8.2)
- 3) FT-30 : 전방향족 폴리아미드 (그림 8.3)

### 2.3.2 셀룰로오스계 고분자

셀룰로오스 [17] 는 목재로부터 얻어지는 천연계 고분자로서 일반적으로 분자량은 500,000 에서 1,500,000 정도이다. 셀룰로오스는 글루코스 단위로 이루어져 있으며 하나의 글루코스 단위내에는 세개의 -OH 기가 있어 화학반응(에스테르화)을 시켜 개질을 수행할 수 있다. 이렇게 해서 cellulose acetate, cellulose nitrate 또는 ethers (ethyl cellulose)등의 유도체를 얻을 수 있다. 셀룰로오스는 봉구조이고 결정성을 가지고 있으며 친수성이지만 물에 용해되지는 않는다. 이는 사슬간의 히드록실기의 수소결합과 결정성때문이다.

셀룰로오스는 투석막의 재료로 많이 사용되고 있다. 또한 cellulose acetate, cellulose nitrate 등은 정밀여과 및 한외여과 막으로 사용되며, cellulose triacetate 는 해수의 담수화 공정에서 사용되는 역삼투막의 재료로 좋은 성능을 보이고 있다.

### 2.3.3 폴리아미드계 고분자

폴리아미드 [18] 는 매우 우수한 내열성과 내화화성을 가지고 있어 막소재

로서 주목받고 있는 재료이다. 또한 기체 투과 [19] 에 적합한 조건인 강직한 주쇄와 구조의 대칭성에 의한 높은 packing 밀도, 좁은 자유부피 분포 등을 가지고 있어 고분자 분자체와 같은 역할을 할 수가 있다. 또한 극성이 높은 관능기를 많이 가지고 있기 때문에 수소결합을 할 수가 있어 극성 기체 또는 증기의 분리에 높은 가능성을 가지고 있다. 또한 역삼투막 [20], 정밀여과 [21], 한외여과막, 투과증발막 [22] 의 재료로서의 응용범위도 점차 넓여 가고 있다.

### 2.3.4 폴리아크릴로니트릴계 고분자

폴리아크릴로니트릴과 가공성과 최종사용시의 유연성을 증가시키기 위해 다른 단량체를 수 %정도 공중합시킨 아크릴로니트릴 공중합체는 용매를 사용한 캐스트방법을 이용하여 중공사형 또는 관형 한외여과막이 제조되어 왔다. 폴리아크릴로니트릴막은 가수분해와 산화에 대한 저항성이 큰 장점을 가지고 있다. 분자구조내에 -CN 기를 가지고 있기 때문에 용해도에 대한 Hildebrand 파라미터는 매우 높은  $\delta=12.3$  의 값을 가진다. 폴리아크릴로니트릴의 전형적인 용매들은 앞의 표 5에서 본 바와 같이 Dimethylformamide, Dimethylacetamide, N-methylpyrrolidone, Ethylene carbonate 와  $\gamma$ -Butyrolactone 등이 있다. 또한 폴리아크릴로니트릴막은 이온기를 가지고 있는 단량체와 많이 공중합한다. 이온성기와 공중합된 폴리아크릴로니트릴막은 주로 혈액투석용막, 한외여과 및 정밀여과용막으로 사용되고 있다. 또한 복합막의 지지체막, 투과증발막 [23] 으로도 용도가 개발되고 있다.

### 2.3.5 폴리술폰계 고분자

폴리술폰 [24] 은 현재 가장 널리 사용되고 사용되고 있는 재료중의 하나

이다. 유리전이온도는 195 °C 를 나타내며 비정질 유리상 고분자이다. 열적 및 화학적 안정성이 높으며, 높은 강도를 가지고 있으며, 높은 유연성, 넓은 사용 pH 범위를 특징으로 한다. Lewis base 이며 hexafluoroisopropanol, chloroform( $\delta=9.3$ )과 methylene chloride( $\delta=9.7$ ) 같은 산성용매에 잘 용해가 되고, 극성이 높은 용매에도 잘 용해된다. 예를 들면, dimethylformamide (DMF), dimethylacetamide (DMAc), dimethylsulfoxide(DMSO) 등이다.

### 2.3.6 폴리프로필렌 및 폴리에틸렌계 고분자

폴리프로필렌막 및 폴리에틸렌막은 thermally induced phase separation (TIPS) [25] 방법의 개발에 따라 다공성막으로 제조되어 응용범위를 넓혀가고 있다. 다공성 폴리프로필렌막은 열적·화학적 안정성이 우수하며 TIPS 공정이 가능하다는 것을 특징으로 하고 있다. 다공성 폴리프로필렌막을 제조하기 위한 TIPS 공정을 다음의 그림 9에 나타내었다.

현재 다공성 폴리프로필렌막은 호주 Memtec사에서 정밀여과용 증공사막으로 개발되어 있고 그외에, 혈액여과용 투석막, 2차전지의 separator로서 사용되고 있다.

폴리에틸렌계막은 현재 수처리용, 전해질 separator로 각광을 받고 있다. 일본의 Mitsubishi rayon은 증공사막, Kubota 등은 평막으로 개발하여 시판되고 있다.

### 2.3.7 폴리염화비닐계 고분자 (PVC)

비닐계 고분자중에 PVC 및 PVC의 공중합체는 매우 흥미로운 막재료이다. PVC는 염소원자의 존재 때문에 주쇄상의 C-C 결합의 회전성이 매우 제한된다. C-Cl의 dipole로 인하여, 폴리에틸렌의 cohesive force가  $\delta=8.0$ 에 비해 증가

된  $\delta=9.5$  가 된다. 또한 PVC 는 Lewis 산이며, 염기성용매에 잘 용해된다. 특히 tetrahydrofuran ( $\delta=9.5$ )과 cyclohexanone( $\delta=9.9$ ) 에 잘 용해된다. PVC 는 비닐 아세테이트, 프로필렌등과 공중합시켜 충격강도를 증가시킨 형태로 많이 사용되며 내화학성이 강하고, 저 cost 의 재료이기 때문에 composite 막의 지지체로서[26] 사용되고 있으며 이온선택전극용 막[27]으로는 가장 많이 사용되고 있는 재료이다.

#### 2.4. 국내에서 생산되고 있는 분리막의 재료

국내에서는 1970 년대 대학에서 막분리의 기초연구가 진행되었고 80 년대에는 여러 연구소에서 국책과제로 연구가 수행되었다. 또한 산업계에서는 1988 년에는 SKI 에서 폴리술폰 중공사막을 개발하기 시작하여 1990 년에 상업화한 이래 코오롱, 동양나이론, 삼양사, 대림산업등이 한외여과 또는 정밀여과용 폴리술폰 중공사막을 개발하였고, 1994 년부터 새한산업(구 제일합섬)이 폴리아미드 역삼투막을 생산하기 시작하였다. 그러나 이들 막재료는 모두 수입된 막재료들은 모두 수입된 고분자를 사용하고 있는 것이 특징이다.

### 3. 결론

이상에서 살펴 본 바와 같이 여러가지 다양한 고분자 재료들이 막재료로 선택되어 지난 40 여년간 사용되고 있다. 막재료로서 개발되기 보다는 기존의 고분자재료들의 성능을 살펴 막재료로 사용하였던 것이다. 국내에서도 막제조업체가 막을 생산한지 10 년이 되었다. 그러나 전술한 바와 같이 대부분의 막소재들이 폴리술폰에 국한되어 있어 다양한 용도개발이 되지 못하고 있다. 폴리술폰 만이 경쟁적으로 막재료로 사용될 이유에 대해 이해 못하는 사람

들이 많다. Ottawa 대학의 Sourirajan 교수는 “어느 고분자라도 얼마든지 막소재로서 사용될 수 있다”고 말했다. 국내의 고분자산업 발전이 지대하게 이루어진 이제 국내에서 생산되는 고분자를 이용한 막개발이 비록 때는 늦었지만 이루어지길 바란다. 예를 들면 국내에서 폴리올레핀 생산이 세계 4 위이지만 아직 국산올레핀막에 대한 연구가 미비한 정도이라는 것이 이를 대변해 준다. 이제 국내 분리막 산업은 국내시장만을 보는 눈에서 탈피하여 우수한 국산소재를 사용하여 고도로 특화된 전문적인 기술개발로 세계시장개척에 눈을 돌릴 수 있는 연구인력들이 힘을 합쳐 나아갈 때라고 생각한다.

## 참고문헌

1. J. A. Nollet, *J. Memb. Sci.* 100 (1995) 1
2. A. Fick, *Pogg. Ann, Phys.*, 94 (1855) 59
3. S. Loeb and S. Sourirajan, *Adv. Chem. Ser.*, 38, (1963) 117
4. L. M. Robeson, W. F. Burgoyne, M. Langsam, A. C. Savoca and C. F. Tien, *Polymer*, 35, 23, (1994) 4970
5. J. M. S. Henis, M. K. Tripodi, *J. Memb. Sci.* 8 (1981) 233
6. N. Watanabe, A. Watanabe, Y. Tamai, 表面 および 界面, 共立出版, 122 (1988)
7. T. Matsuura, *Synthetic Membranes and Membrane Separation Processes*, CRC Press, USA, 221, 1994
8. M. Mulder, *Basic Principles of Membrane Technology 2nd Ed.*, Kluwer Academic Pub., the Netherlands, 36 (1996).
9. W. R. Veith, *Diffusion In and Through Polymers*, Carl Hanser Verlag, Germany, 25, 1991
10. K. Okamoto, K. Tanaka, *Kobunshi* 42 (1993) 682
11. A. F. M. Barton, *Handbook of Polymer-Liquid Interaction Parameter and Solubility Parameter*, CRC Press, 1990
12. D. W. Van Klevelen, *Properties of polymer 3<sup>rd</sup> Ed.*, Elsevier, the Netherlands, 1990
13. U. W. Gedde, *Polymer Physics*, Chapman & Hall, UK, 21, 1995
14. M. Mulder, *Basic Principles of Membrane Technology 2nd Ed.*, Kluwer Academic Pub., the Netherlands, 42 (1996).
15. R. E. Kesting, I. California, *Synthetic Polymeric Membrane 2<sup>nd</sup> Ed.* John Wiley &

- Sons, USA 153, 1985
16. R. J. Peterson, *J. Memb. Sci.* 83 (1993) 81
  17. R. E. Kesting, I. California, *Synthetic Polymeric Membrane 2<sup>nd</sup> Ed.* John Wiley & Sons, USA 132, 1985
  18. H. Ohya, V. V. Kudryavtsev, S. I. Semenova, *Polyimide Membranes; Applications, Fabrications, and Properties*, Gordon and Breach Publishers, the Netherlands, 1,1996
  19. 이영무, 오부근, *고분자과학과 기술* 5, 2 (1994) 93
  20. H. Ohya, V. V. Kudryavtsev, S. I. Semenova, *Polyimide Membranes; Applications, Fabrications, and Properties*, Gordon and Breach Publishers, the Netherlands, 163,1996
  21. M. C. Porter, *Handbook of Industrial Membrane Technology*, Noyes Pub., USA, 138 (1990).
  22. Y.D. Moon, B.K. Oh and Y.M. Lee, *Polymer Bulletin*, 29, 431 (1992).
  23. Y.M. Lee and B.K. Oh, *J. of Memb. Sci.*, 98, 183 (1995).
  24. R. E. Kesting, I. California, *Synthetic Polymeric Membrane 2<sup>nd</sup> Ed.* John Wiley & Sons, USA ,140, 1985
  25. D.R. Lloyd *Materials Science of Synthetic Membranes*, ACS Symposium Series No. 269, American Chemical Society, Washington, D.C. (1985)
  26. B. Baum, R. White, and W. Holley, Jr. "Porous tubulets for desalination barrier" *Reverse Osmosis Membrane Research*, H. Lonsdale and H. Podall, Eds., Plenum Press, New York, 1972.
  27. V. Fliedler and J. Ruzicka, *Anal. Chim. Acta*, 67, 179 (1993)



표 1 여러가지 고분자 막재료의 유리전이 온도

Polymer	Glass transition temperature
Poly(dimethyl siloxane)	-127
Poly(ethylene)	-125
Poly(isoprene)	-73
Poly(vinylidene fluoride)	-40
Poly(propylene)	-13
Poly(methyl acrylate)	10
Poly(vinyl acetate)	29
Ethylcellulose	43
Cellulose nitrate	53
Poly(ethyl methacrylate)	65
Poly(vinyl chloride)	81
Poly(vinyl alcohol)	85
Poly(acrylonitrile)	97
Poly(styrene)	100
Poly(methyl methacrylate)	105
Poly(carbonate)	150
Poly(vinyl trimethylsilane)	170
Poly(sulfone)	185
Poly(trimethyl silylpropyne)	>200
Poly(etherimide)	217
Poly(ether sulfone)	230
Poly(imide) 6FDA-IPDA	310

표 2 여러고분자의 산소와 질소에 대한 기체투과도

Polymer	$P_{O_2}$ (Barrer)	$P_{N_2}$ (Barrer)	$\alpha_{ideal}$ ( $P_{O_2}/P_{N_2}$ )
Polytrimethylsilylpropyne	10040.0	6745.0	1.5
Polydimethylsiloxane	600.0	280.0	2.2
Poly-(t-butyl acetylene)	200.0	118.0	1.7
Polymethylpentene	37.2	8.9	4.2
Polyvinyltrimethylsilane	36.0	8.0	4.5
Polyisoprene	23.7	8.7	2.7
Poly(phenylene oxide)	16.8	3.8	4.4
Ethyl cellulose	11.2	3.3	3.4
Polystyrene	7.5	2.5	2.9
Polyethylene	6.6	2.1	3.2
Polypropylene	1.6	0.30	5.4
Polycarbonate	1.4	0.30	4.7
Butyl rubber	1.3	0.30	4.3
Polytriazole	1.1	0.13	8.4
Cellulose acetate	0.7	0.25	3.0
Poly(vinylidene fluoride)	0.24	0.055	4.4
Polyamide (nylon 6)	0.093	0.025	2.8
Poly(vinyl alcohol)	0.0019	0.00057	3.2
Polyimide (Kapton)	0.001	0.00012	8.0

1 Barrer =  $10^{-10} \text{ cm}^3(\text{STP})\cdot\text{cm}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cmHg}^{-1} = 27.4 \text{ m}^3(\text{STP})\cdot\text{m}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$

표 3 Group contribution 계산에 쓰이는 Molar Attraction Constant, F\*

Group	Molar Attraction Constant, F* (MPa) <sup>1/2</sup> cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup>
-CH <sub>3</sub>	438
-CH <sub>2</sub> -	270
>CH-	57
>C<	-190
-CH(CH <sub>3</sub> )-	495
-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -	686
-CH=CH-	454
>C=CH-	266
Phenyl	1,504
-O-	143
-CO-	563
-COO-	634
-CN-	839
-S-	460
-F-	250
-Cl	552
-Br	696
-CF <sub>3</sub>	561
-Si-	-77

표 4 막제조에 쓰이는 전형적인 용매와 고분자의 용해도 파라미터,  $\delta$

Solubility parameter, $\delta$	
Solvents	
n-Hexane	14.9
Carbon tetrachloride	17.8
Toluene	18.2
Benzene	18.6
Chloroform	19.0
Tetrahydrofuran	19.4
Chlorobenzene	19.6
Acetone	20.1
Methylene chloride	20.3
1,4-Dioxane	20.5
N-Methyl-2-pyrrolidone	22.9
Dimethylformamide	24.8
Methanol	29.7
Water	47.9
Polymers	
Polysulfone	20.3
Poly(vinyl chloride)	21.5
Polystyrene	22.5
Poly(methyl methacrylate)	22.7
Polyacrylonitrile	25.3

표 5 전형적인 막재료에 대한 용매

고분자	Polysulfone	Polyvinylidene flouride	Polyacrylonitrile
용매	Dimethylformamide	Dimethylformamide	Dimethylformamide
	Dimethylacetamide	Dimethylacetamide	Dimethylacetamide
	N-methylpyrrolidone	N-methylpyrrolidone	N-methylpyrrolidone
	Tetrahydrofuran		Ethylene carbonate
	Methylene chloride		$\gamma$ -Butyrolactone
	Chroloform		
	1,1,2-Trichloroethane		

표 6 상업화되어 있는 고분자 막재료

재료	약자	응용	화학구조
Cellulose acetate	CA	MF, UF, RO	
Polyacrylonitrile	PAN	UF	
Polyacrylonitrile/ Polyvinylchloride copoly.	PAN/ PVC	MF, UF	
Polyamide (aromatic)	PA(ar)	MF, UF, RO	
Polybenzimidazole	PBI	RO	
Polybenzimidazolone	PBIL	RO	
Polycarbonate (track-etched)	PC	MF	
Polyester (aromatic) (track-etched)	APE	MF	
Polyimide	PI	UF, RO	
Polyetherimide	PEI	MF, UF	
Polypropylene	PP	MF	
Polytetrafluoroethylene	PTFE	MF	

Polyethersulfone	PES	UF	
Polysulfone	PSU	UF, MF	
Sulfonated polysulfone		UF, RO	
Polyvinylchloride	PVC	MF	
Polyvinylidene fluoride	PVDF	UF	
Poly(dimethyl siloxane)	PDMS	GS, PV	
Poly(vinyltrimethylsilylpropyne)	PTMSP	GS	
Poly(vinyltrimethylsilane)	PVTMS	GS	

$$\gamma_L \cos \theta = \gamma_S - \gamma_{SL}$$

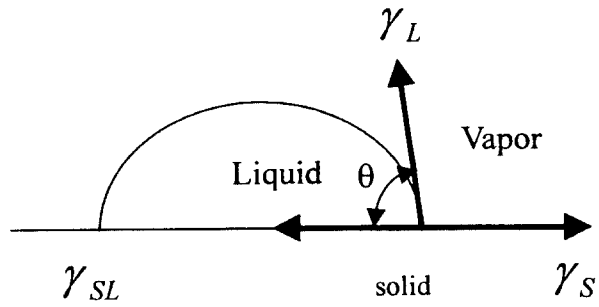


그림 1. 재료표면의 표면장력측정

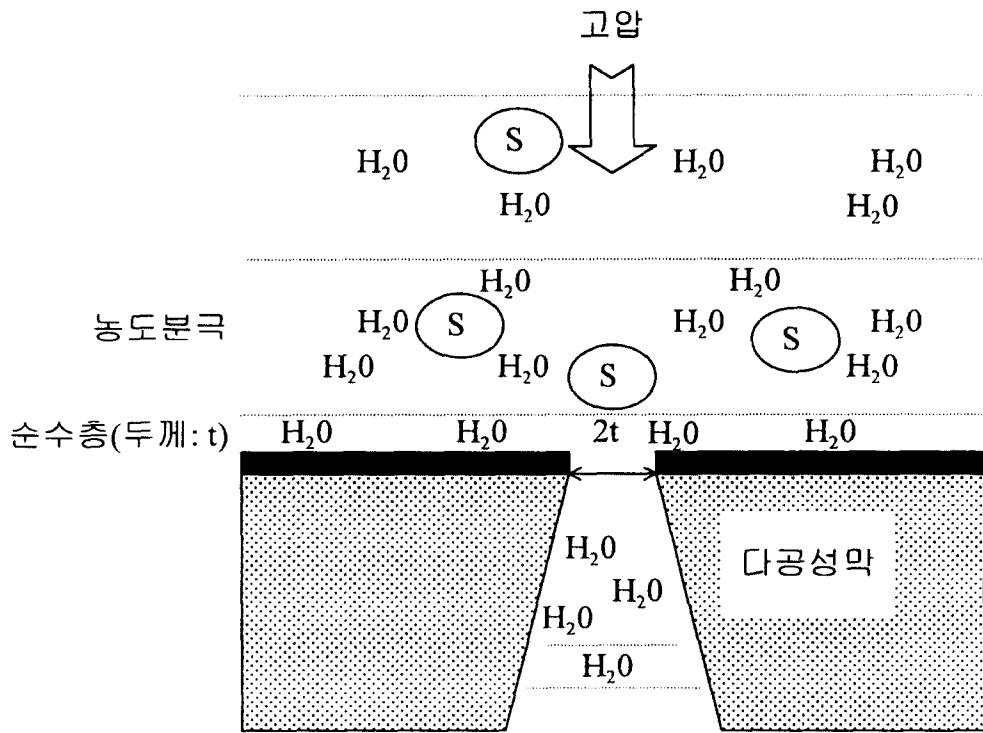


그림 2. 역삼투에서의 preferential sorption-capillary flow mechanism



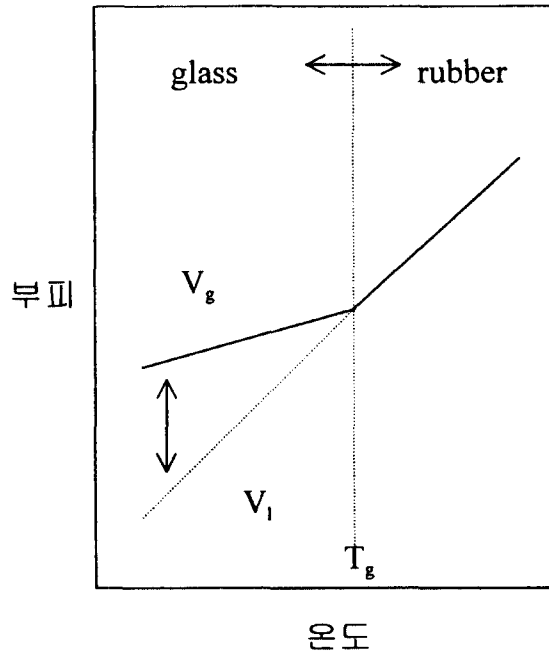


그림 3. 온도변화에 따른 고분자의 부피변화 및 자유부피의 변화

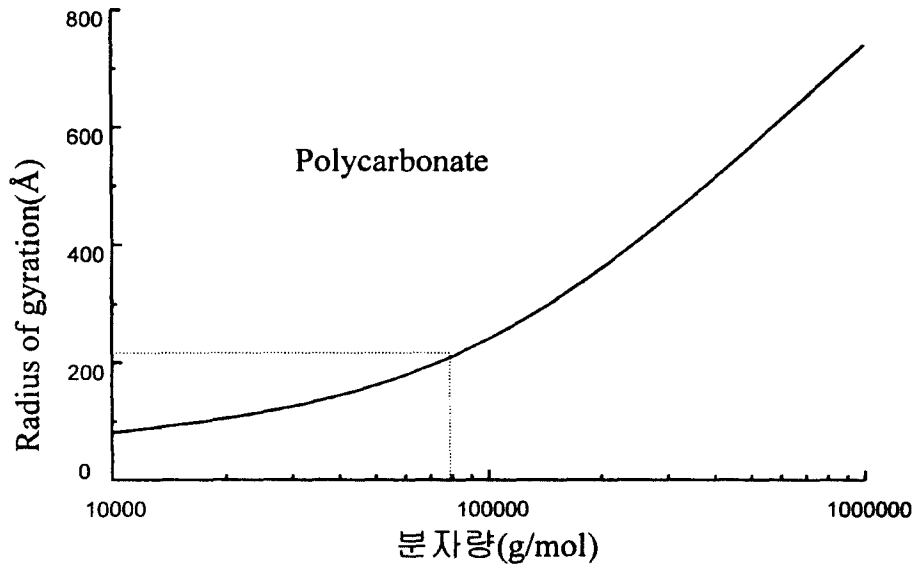
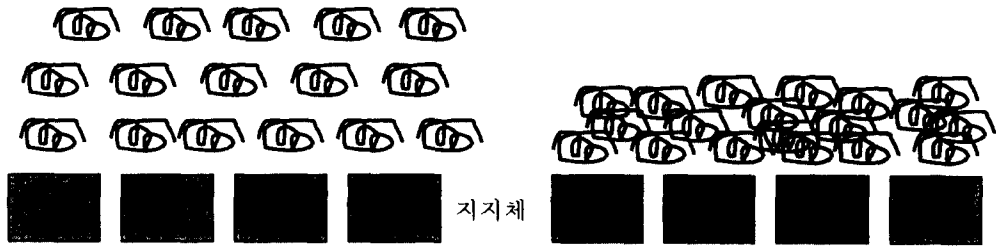


그림 4. 코팅물질로서 폴리카보네이트의 분자량에 따른 관성반경

이상조건: 코팅 물질의 관성반경 > 지지체 막의 공경



a) 캐스팅 직후

a) 건조 후

그림 5. 박막형성에 의한 복합막 제조시의 모식도

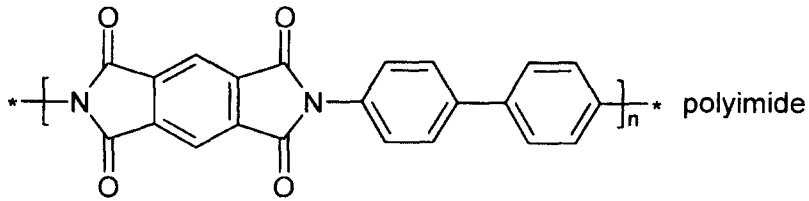
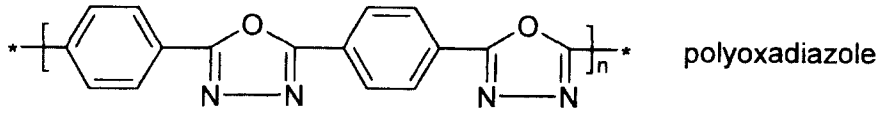
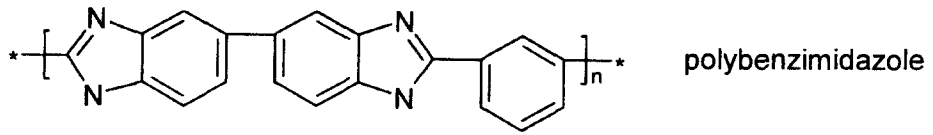
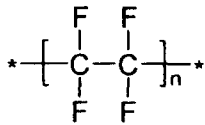


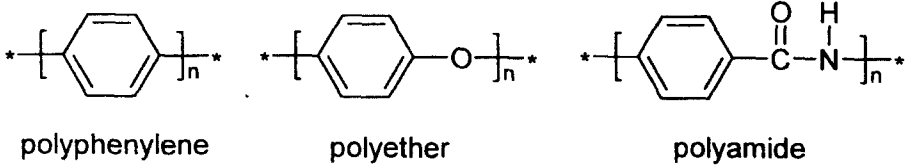
그림 6. 화학적 안정성을 갖는 고분자인 polybenzimidazole, polyoxadiazole 과 polyimide

### Fluoro polymers



polytetrafluoroethylene

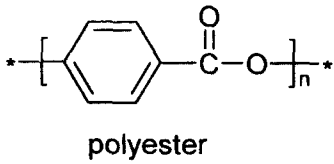
### Aromatic polymers



polyphenylene

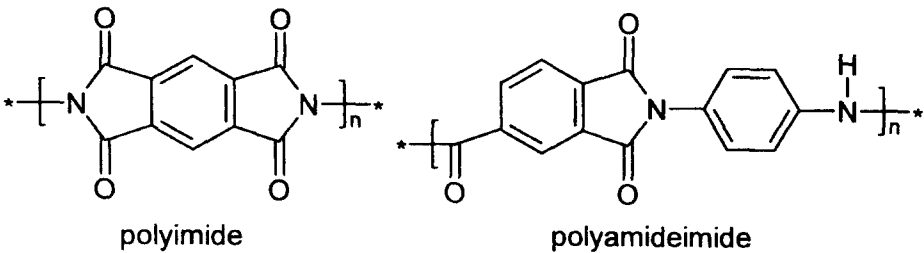
polyether

polyamide



polyester

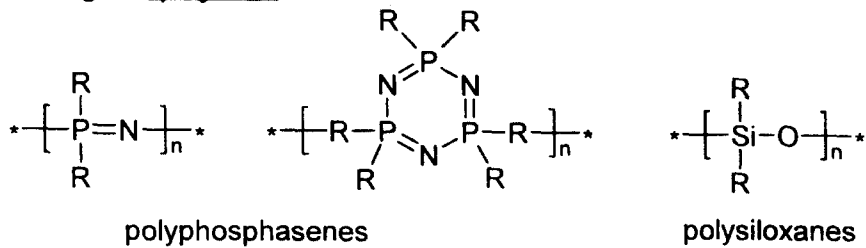
### Heterocyclic polymers



polyimide

polyamideimide

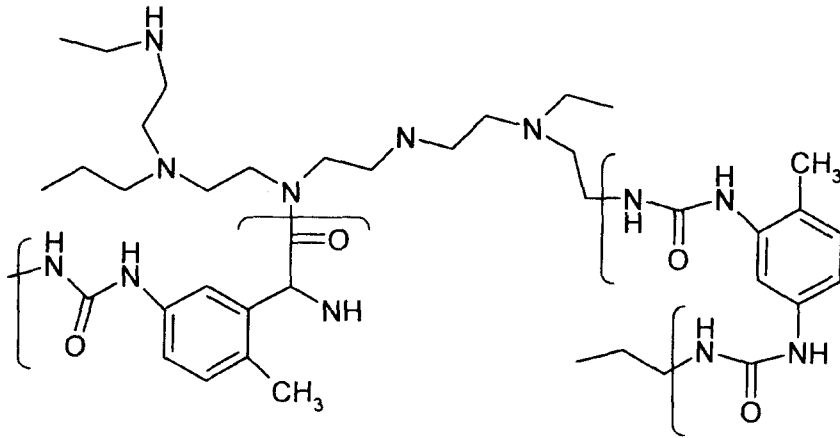
### Inorganic polymers



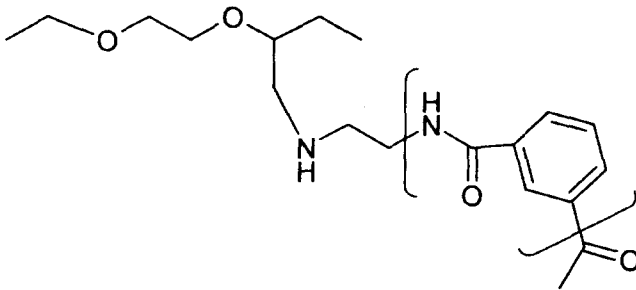
polyphosphazenes

polysiloxanes

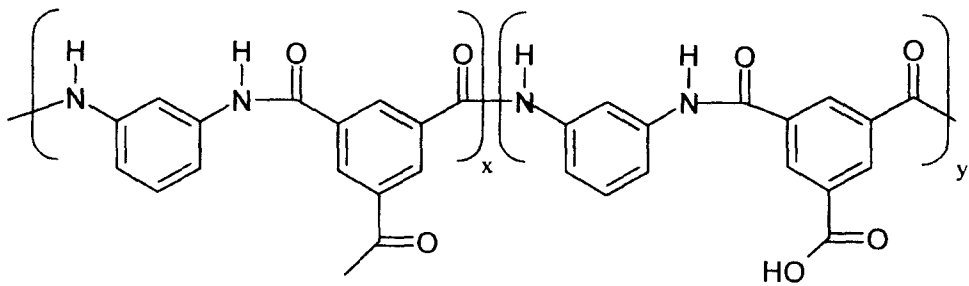
그림 7. 일반적으로 내화화성을 나타내는 고분자



1. NS-100 : polyurea



2. PA 300 : 방향족 아미드



3. FT-30 : 전방향족 폴리아미드

그림 8. 대표적인 역삼투용 폴리아미드계 분리막

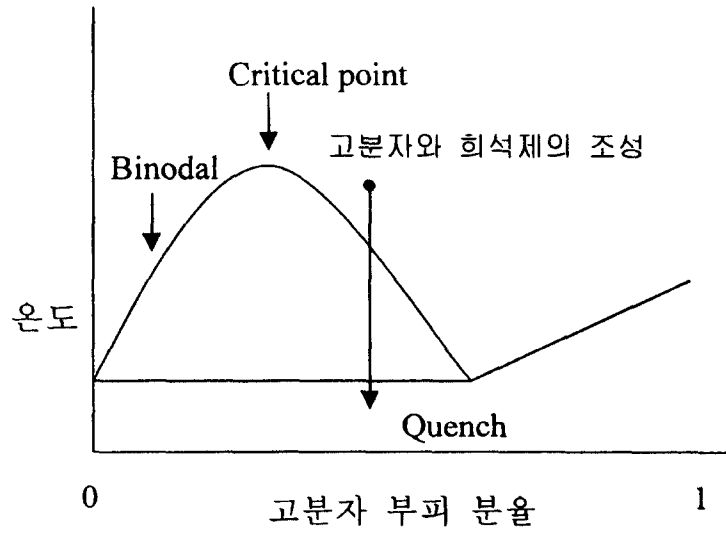


그림 9 다공성 폴리프로필렌막을 제조하기 위한 TIPS 의 원리