

## 고분자용액의 수면전개 특성 및 박막구조

남석태 · 최성부 · 최호상 · 김병식

동국대학교 화공과

### Characteristics of Spreading of Polymer Solution and Morphology of Ultrathin Membrane Prepared by Water-Casting Method

S. T. Nam, S. B. Choi, H. S. Choi, B. S. Kim

Dept. of Chem. Eng., Dongguk Univ.

#### 요 약

본 연구는 수면전개법으로 고분자 박막을 제조하기 위한 연구로서 PVC 및 CA의 고분자용액의 수면전개 거동과 생성된 박막의 구조특성을 검토하였다. 고분자용액의 수면전개성은 고분자용액의 용매선정에 따른 표면장력, 점도의 변화와 고분자의 농도변화에 따라 영향을 받았다. 또한 수면온도가 증가함에 따라 전개성은 저하되었다. 수면전개 박막의 구조는 고분자농도가 증가할수록 치밀하여 졌으며, 막의 응집상태는 공기면측과 수면측이 다르게 나타나 공기면측의 상태가 다소 치밀하였다. 또한 수면의 온도가 증가할수록 막의 구조는 더 치밀함을 보였다. 한편 3 wt. %의 CA용액으로부터 0.1 $\mu$ m의 두께를 갖는 박막을 얻었다.

#### Abstract

The ultrathin membranes of cellulose acetate and polyvinyl chloride were prepared by the method of water-casting. The spreading ability of polymer solutions on water decreased with increasing the surface tension and the viscosity of polymer solutions, and the temperature of water surface, respectively. The aggregation states of water-casting membranes were dense and dense with increasing the concentration of polymer solutions and the temperature of water surface. The surface structure of the air sides showed more dense than that of the water sides. In the case of the 3 wt% cellulose acetate/acetone system, the thickness of the membrane was about 0.1  $\mu$ m.

#### 1. 서 론

고분자막을 이용한 분리공정은 RO막을 이용한 해수의 담수화, 연소 및 의료용의 산소부화, 석유 화학에서의 수소분리 등 최근 여러분야에서 광범위하게 이용되고 있다. 막을 이용한 물질의 분리에서 막자체의 선택성도 중요하지만 막의 투과속도는 막공정의 실용화에 매우 중요한 인자이다. 투과속도를 증가시키기 위하여서는 막두께를 감소시키는 박막화가 가장 효율적인 방법이다.

고분자박막을 제조하는 방법으로서의 건습식제

조법, 수면전개법, 스펀유연법, 고분자용액 도포법, Langmuir-Blodgett법 등의 고분자 용액법과 플라즈마 중합법, 방사선중합법 등의 in situ중합법 등을 들 수 있는데, 이 중에서 고분자용액과 물과의 표면장력 차이에 의하여 박막을 제조하는 수면전개법은 그 제막공정이 비교적 간단하며 타 방법보다 박막생성이 용이하고 재현성이 우수한 방법으로 알려져 있다.<sup>1</sup>

수면전개법은 Benjamin Franklin이 해면의 파도가 배에서 흘러나온 기름에 의해 형성된 기름막에 의하여 잠잠해지는 현상에 착안하여 1765년 2000

m<sup>2</sup>호수에 Olive유 2ml을 떨어뜨려 약 10Å의 유막을 형성시킨 것을 시발로 하여 1891년 Fockels가 표면장력과 전개면적의 관계를 확립한 후 Rayleigh 등을 거쳐 Langmuir에 이르는 오랜 역사를 가지고 있다.<sup>2</sup> 그러나 수면전개법에 의한 고분자의 박막화 연구는 1976년 General Electric사의 Ward 등<sup>3</sup>이 역삼투막의 skin층에 대응하는 균질막을 얻기 위하여 수면전개법을 이용한 것이 최초의 보고이다. 그들은 polysiloxane/polycarbonate 공중합체를 trichloropropane/trichloroethane의 혼합용매로 제조한 전개용액을 수면에 전개시켜 두께가 0.1μm인 박막을 제조하였다. 그후 Browall 등<sup>4</sup>은 polysiloxane/polycarbonate 공중합체를 polyphenyleneoxide와 블렌딩시켜 trichloropropane에 용매시킨 전개용액으로 두께 0.05μm의 박막을 제조하였다. 渡谷誠治와 角谷賢二 등<sup>7,9</sup>은 polystyrene/toluene계, polyvinylacetate/toluene계 그리고 sulfone화된 polyester/benzene계의 전개 용액으로부터 magnetic coating film을 개발하였다. 山田建孔 등<sup>10,11</sup>은 poly-4-methyl pentene/cycloperoxide계로 0.5μm이하의 박막을 제조하였으며, 藤村保夫 등<sup>12</sup> ethylenevinylalcohol 공중합체를 dimethylacetate의 단일용매 및 H<sub>2</sub>O와 isopropylalcohol 혼합용매를 각각 사용하여 다공성박막의 전개특성을 평가하였다. 최근의 연구로는 高田耕一 등<sup>13</sup>이 polytrimethylsilylpropyne/hexane계로 0.05μm박막을 제조하여 보고한 바 있다.

본 연구에서는 기체분리용 고분자 분리막을 박막화하기 위하여 cellulose acetate(CA)와 polyvinylchloride(PVC)를 사용하여 수면전개법에 의한 박막 생성의 거동을 검토하고, 이들 고분자의 농도 및 전개용매, 제막온도 등 제막조건에 따른 수면전개 기구와 공기층과 수면층에서의 박막의 구조적 특성을 검토하여 막구조설계에도 기여하고자 하였다.

## 2. 수면전개원리

수면전개법에 의한 박막제조 원리는 수면위에 기름방울을 떨어뜨렸을 때 기름이 퍼져나가 수면위에 얇은 유막이 형성되는 것을 응용한 것으로,

미량의 고분자 용액을 청정한 수면위에 떨어뜨리면 유막처럼 수면위에 전개됨과 동시에 gel화가 일어나 물에 불용성인 박막을 형성한다. 그러나 수면전개 박막의 전개양상은 전개용액 농도에 따라 크게 달라진다. 고분자용액의 농도가 매우 희박할 때에는 연속적인 막형태를 나타내지 않고 분산된 단분자층 또는 수분자층의 isolated island 형태의 Langmuir-Blodgett막이 생성되는 반면, 고분자 용액의 농도가 매우 높으면 고분자 용액이 전개되지 않고 lens형태로 존재하게 된다.<sup>14</sup> 본 연구에서 검토되는 수면전개박막은 수면위에 전개되어 균일한 연속 응집체를 이룰때의 적정한 막으로 정의 된다.

고분자 용액의 수면전개성은 고분자, 용매, 수면온도, 전개용액농도 등에 의하여 달라지지만 가장 큰 영향을 주는 인자는 전개용액의 표면장력이다.<sup>15</sup> 그림 1에 고분자 전개용액이 수면위에 놓여 있을 때 작용되는 계면장력의 상관관계를 나타내었으며, 물 및 고분자 전개용액의 표면장력 그리고 물과 고분자 전개용액간의 계면장력 등을 각각  $\gamma_w$ ,  $\gamma_p$ ,  $\gamma_{wp}$ 로 각각 나타내었다.<sup>14, 16</sup>

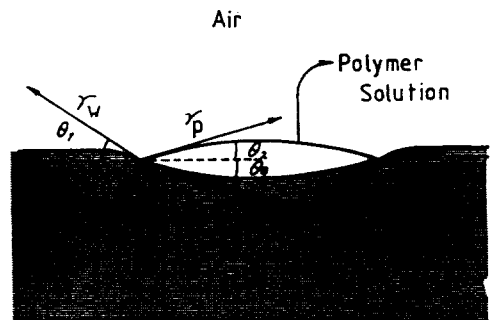


Fig. 1 Spreading model of polymer solution on water.

그림 1에서 표면장력과 계면장력들의 수평성분의 수지를 취하면 다음과 같다.

$$\gamma_w \cos \theta_1 = \gamma_p \cos \theta_2 + \gamma_{wp} \cos \theta_3 \dots \dots \dots (1)$$

고분자 전개용액이 전개되어 박막을 형성하는

표 1에 비교된 용매들중에서 solubility parameter와 표면장력이 크므로서 고분자용액의 용집력이 강하고, 물과의 표면장력 차이가 작아기 식 (3)에 의한 전개계수, S가 작아지기 때문이라 추정된다. 한편, 용매가 dioxane인 경우 CA 고분자용액은 수면위에 전개되는 현상은 dioxane의 표면장력이 pyridine값에 있어 dioxane이 pyridine이나 DMF보다 작기 때문이라 사료된다. 본 실험에서는 전개용액들에 대한 전개성을 검토한 후 비교적 전개상태가 양호한 용매를 전개용매로 선택하였는데, 그 결과 CA에 대해서는 THF, acetone, dioxane, 그리고 PVC에 대해서는 THF를 각각 선정하였다. 한편 표 3에 사용한 여러 용매에 대한 고분자의 용해성과 고분자용액의 전개성을 나타냈다.

(나) 고분자 농도변화에 따른 장력의 효과

고분자 농도변화에 따른 고분자용액의 표면장력을 그림 3에 나타내었다. 고분자 전개용액의 표면장력은 혼합법칙에 따라 고분자 자신의 표면장력보다는 낮은 값을, 용매의 표면장력보다는 높은 값을 나타내며, 고분자 농도가 증가함에 따라 고분자용액의 표면장력은 증가하게 된다.

그림 3에서도, PVC 및 CA의 농도변화에 따른 표면장력은 고분자농도가 증가할수록 증가함을 보여주고 있다. 전개용매에 따른 CA고분자용액의 표면장력은 acetone<THF<dioxane 순으로 증가하고 있다. 이것은 용매 자신의 표면장력 크기 순서에 따르는 결과와 일치하고 있다. 또한, 동일 전개용매인 THF에 대하여 PVC 및 CA고분자용액의 표면장력은 PVC계의 고분자 용액이 CA계의 고분자 용액 보다 표면장력이 큰 경향을 나타내는 것도 PVC의 표면장력이 CA의 표면장력 보다 약간 크기 때문이다. 한편 고분자 농도를 2-15 wt%로 변화시킨 고분자용액에 대한 전개성은 PVC/THF, CA/THF 및 CA/acetone계에서는 고분자농도가 12 wt% 이상 일때는 lens상이 생성되었으며, CA/dioxane계에서는 6 wt% 이상에서 lens상이 생성되었다. 그리고 저농도인 2 wt% 이하의 고분자용액은 박막이 균열되는 현상이 관측되었다.

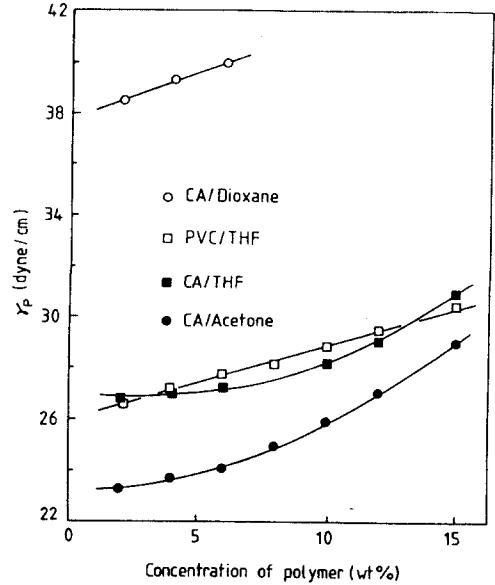


Fig. 3 Surface tension of polymer solution with changing the polymer concentration.

그림 4는 고분자농도를 2-15 wt. %로 변화시킨 전개용액을 수면에 적하시켰을 때 작용하는 고분자용액의 표면장력,  $\gamma_w$ 와 물과 고분자용액간에 작용하는 계면장력,  $\gamma_{wp}$ 의 관계를 나타내었다.

여기서  $\gamma_{wp}$ 는 Owens-Wendt식으로부터 산출한 값이다.<sup>18-20</sup> 그림에서  $S > 0$ 인 부분은 식 (2)로 표현되는 영역으로 고분자용액의 표면장력,  $\gamma_w$ 와 고분자와 물간 계면장력,  $\gamma_{wp}$ 의 합이 순수한 물의 표면장력,  $\gamma_w$ 보다도 작기 때문에 고분자용액이 수면상에서 전개가 된다.  $S = 0$ 인 실선은 순수한 물의 표면장력  $\gamma_w$  또는 고분자용액의 표면장력,  $\gamma_p$ 와 물과 전개용액간에 작용하는 계면장력,  $\gamma_{wp}$ 의 합이 72.8 dyne/cm되는 선으로 고분자용액의 전개가 완료되는 지점이다. 한편, 우측상단  $S < 0$ 인 영역은 고분자용액의 표면장력,  $\gamma_p$ 와 물과 전개용액간에 작용하는 계면장력,  $\gamma_{wp}$ 합이 순수한 물의 표면장력,  $\gamma_w$ 보다도 큰 영역으로 이 위치에서는 고분자용액이 수면상에서 전개되지 않는다. 그림

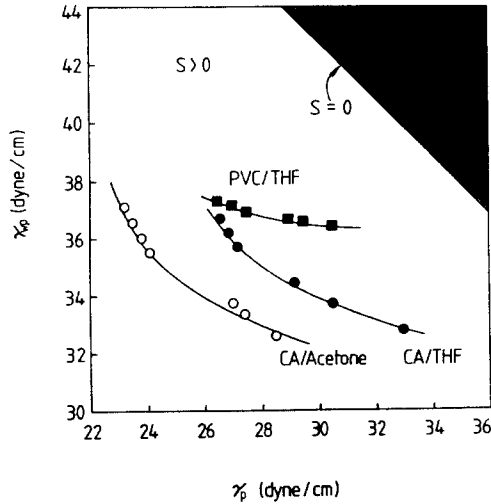


Fig. 4 Correlation between  $\gamma_{wp}$  and  $\gamma_p$ .

4에 나타난 고분자 전개용액은 모두 계면장력이 표면장력 보다 높은 값을 나타내고 있으며, 전개용액의 농도가 낮을수록 계면장력이 증가하며, 고분자용액의 농도가 높아짐에 따라 표면장력이 증가하는 경향을 나타내고 있다. 또한, 이들 고분자용액에 대한  $\gamma_p$ 와  $\gamma_{wp}$ 의 합이 60.2에서 67.6 dyne/cm 사이의 값을 나타내고 있으며, 식 (3)에 의한 전개계수, S는 12.6에서 5.2의 값을 취하고 있다. 전개계수가 0보다 큰 값을 나타내므로 고분자용액은 전개되어야 함에도 불구하고 고분자용액의 농도가 12 wt% 이상인 고농도에서 lens상이 생성되는 현상은 전개저항인 고분자용액의 점도증가에 따른 영향으로 사료된다.<sup>4,6</sup>

(다) 점도효과

고분자 용액의 점도는 고분자 용액이 수면에서 전개될 때 전개저항으로 작용하게 되며, 고점도의 고분자용액은 응집일이 커지므로 전개가 일어날 수 없게 된다. 고분자 농도변화에 따른 전개용액의 점도를 그림 5에 나타내었다. 전개용액의 점도는 고분자의 농도, 즉 고분자량이 증가함에 따라 증가하고 있다. 일정농도의 CA에 대하여 용매계를 변화시켰을 때 전개용액의 점도는 용매의 점도크기에 따라 dioxane > THF > acetone 순서로 감소하고

있다. 그림 3에서 비교한 전개용액은 CA/dioxane 계가 6 wt%에서 lens상이 생성되는 이유는 그림 5에 나타난 바와 같이 전개저항인 점도값이 동일농도의 다른 고분자 용액의 점도값 보다도 크게 나타난 결과에 기인되는 것으로 사료 할 수 있었다.

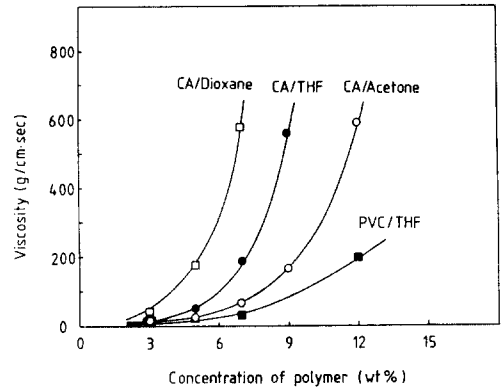


Fig. 5 Viscosity of polymer solution with changing the polymer concentration.

4-2 수면전개 박막의 구조

Transmission Electron Micrograph of CA/Acetone system.

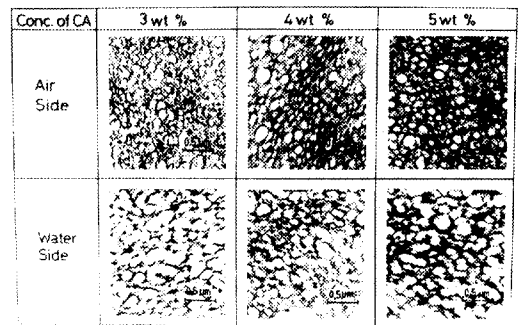


Fig. 6 Transmission electron micrographs of CA membrane.

조건은

$$\gamma_W \cos \theta_1 > \gamma_P \cos \theta_2 + \gamma_{WP} \cos \theta_3 \dots\dots\dots (2)$$

이며, 이러한 경우에는 각 계면장력들간의 이루는 사이각,  $\theta_{1,3}$ 는 0°에 접근한다고 보아도 좋다. 식 (1) 에서 우측항이 좌측항보다 작거나 같을 경우에는 lens형태로 수면에 존재하게 된다. 윗 식을 “고분자 용액이 전개 될 수 있는 능력” 즉 전개계수 (spreading coefficient), S로 나타내면 다음과 같다.

$$S = \gamma_W \cos \theta_1 - \gamma_P \cos \theta_2 - \gamma_{WP} \cos \theta_3 \dots\dots\dots (3)$$

S > 0 때는 식 (2) 에서와 같이 고분자용액이 전개되어 박막이 형성되며, 이때  $\theta_{1,3}$ 은 거의 0°에 접근하게 되지만, S < 0 때는 전개되지 않는다.

한편 S는 접착개념에 있어서 계면 파피에 관한 접착일 (adhesive work)  $W_a$ 와 응집일(cohesive work),  $W_c$ 와의 차이에 대응하므로 다음과 같이 나타낼 수도 있다<sup>17</sup>.

$$S = W_a - W_c \dots\dots\dots (4)$$

이 관계식으로부터 수면에 놓인 고분자용액의 전개성은  $W_a$ 와  $W_c$ 의 상대적 크기에 의하여 결정됨을 알 수 있다. 고분자 용액 자신의 응집력이 강하면 렌즈상이 되고, 고분자용액과 물 간의 접착력이 강하면 물과의 접촉면이 크게되어 얇은 박막이 형성된다.

### 3. 실험

재 료 : 수면전개박막의 재료는 Sigma Co. 의 cellulose acetate와 Aldrich Co. 의 polyvinylchloride를 각각 사용하였으며, 전개용매는 Aldrich사의 acetone과 tetrahydrofuran(THF) 등 여러종류의 특급 시약을 사용하였다. 표 1과 2에 이들 고분자 및 용매의 물성을 각각 나타냈다.

Table. 1 Physical Properties of polymers.

Properties	CA	PVC
Density	1.34	1.41
Tm	240	197
nd	1.475	1.406
MW	30000	60000

Table 2 Physical Properties of Solvents.

solvent	$\gamma$ (dyne/cm)	d(g/cm <sup>3</sup> )	b.p.(K)	$\eta$ (cp)
dioxane	36.9	1.03	374.1	1.20
THF	26.4	0.89	339.0	0.36
acetone	23.7	0.79	329.5	0.32
MEK	24.3	0.81	352.6	0.42
MIBK	23.6	0.80	390.0	0.54
cyclohexanone	34.5	0.95	428.6	1.80
methylenechloride	28.1	1.33	312.7	0.42
benzene	28.6	0.88	353.1	0.60
toluene	28.5	0.87	383.6	0.55
xylene	28.9	0.86	410.0	0.58
DMF	36.8	0.94	426.0	0.80
pyridine	38.0	0.98	388.0	0.88
water	72.8	1.00	373.0	0.89
hexane	18.43	0.66	342.0	0.29
cyclohexane	21.14	0.70	399.0	0.90
EthOH	22.75	0.789	338.0	1.08
MeOH	22.61	0.792	338.0	0.55
formamide	58.21	1.13	484.0	3.30
chloroform	27.14	1.50	331.0	0.54
carbontetrachloride	26.95	1.60	350.0	0.88

고분자용액의 표면장력 및 점도 : 고분자 농도변화에 따른 고분자용액의 표면장력은 고분자의 농도를 2 wt. %에서 15 wt. %까지 변화시켜 Du Nouy surface tension meter (Nakamura Co.)를 이용하여 293K에서 측정하였다. 또한, 고분자 농도변화에 따른 고분자 용액의 점도는 cylindrical sensor type (RV-20-M5, Haake Co.)점도계로 293K에서 측정하였다.

수면전개 : 고분자용액의 전개는 파라핀으로 전 처리한 그림 2와 같은 수면전개조(15×20×3cm, glass)에 293K의 증류수를 채우고 수면을 안정시키기 위하여 전개조의 양단에 테프론봉을 장착한 후, micro-syringe로 고분자 전개용액을 일정량을 취하여 전개조의 가장자리에 적하하여 고분자막을 형성시켰다.

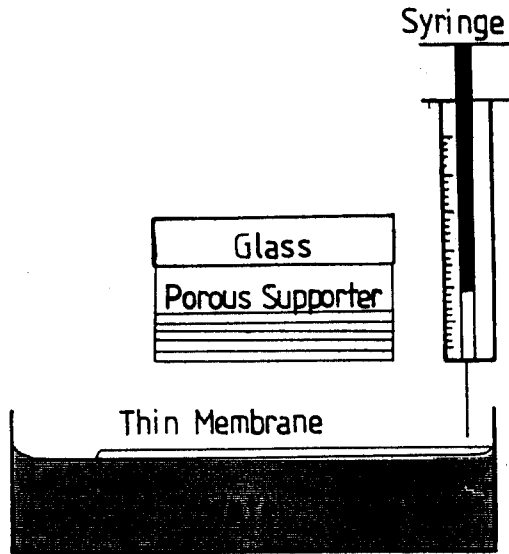


Fig. 2 Schematic diagram of spreading bath.

막구조 : 수면전개박막의 표면형상은 Transmission Electron Microscope(Zeiss)와 Scanning Electron Microscope(Amray)로 촬영하였다. 한편 수면전개적층막의 두께는 액체 질소속에서 파단한 후 파단면을 SEM으로 촬영하였다.

#### 4. 결과 및 고찰

##### 4-1. 고분자용액의 수면전개 거동

수면전개에 의한 제막법은 막을 박막화 시키는 방법으로서 그 특성은 수면에서의 고분자용액의 전개성에 의하여 결정된다. 고분자 용액의 전개성에 영향을 주는 여러인자가 있지만 주된 인자는 전개구동력인 장력과 전개저항인 고분자용액의 점도를 들 수 있다.<sup>46</sup> 이들 인자는 동일 조건하에서

고분자의 농도변화에 따라 큰 영향을 받게 되는데 이를 살펴보면 다음과 같다.

##### (가) 수면전개용 고분자용매의 선정

고분자용액의 수면전개에서 적당한 용매의 선정은 매우 중요하다. 왜냐하면 박막형성을 지배하는 여러 인자들이 이 용매에 의하여 대부분 결정되기 때문이다.

Table. 3 Solubility and Spreading of polymers with variable solvents.

condition polymer solvent	Solubility		Spreading	
	CA	PVC	CA	PVC
1 THF	O	O	O	O
2 Dioxane	O	X	O	X
3 Acetone	O	X	O	X
4 MC	X	X	X	X
5 Benzene	△	X	X	X
6 Toluene	△	X	X	X
7 Xylene	△	X	X	X
8 MEK	O	X	O	X
9 MIBK	X	X	X	X
10 Cyclohexanone	O	O	O	O
11 DMF	O	O	L	L
12 Pyridine	O	O	L	L
Key	O soluble △ swelling X insoluble		O spreading X unspreading L lens	

일반적으로 고분자용액의 용매에 대한 용해범위를 결정하는데에는 Hoern Schemeyer법<sup>18</sup>이 이용되는데 CA 및 PVC에 대한 용해범위 68 및 36로 제한된다. CA 및 PVC에 대한 양용매로는 일부의 에테르류, 케톤류와 질소화합물 등이 이에 해당된다. 용해범위 안에 속하는 용매에 의하여 제조된 고분자 용액은 대부분 수면위에서 전개되어 박막을 생성시킨다. 그러나 질소화합물인 dimethylformamide와 pyridine을 전개용매로 한 고분자용액들은 수면에서 전개되지 않고 lens상이 생성되었다. 이는

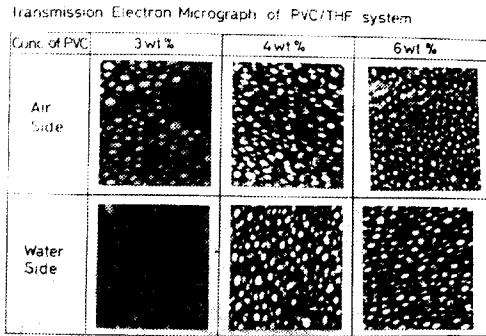


Fig. 7 Transmission electron micrographs of PVC membrane.

고분자 수면전개 막막의 형상을 관측하기 위하여 TEM으로 분석하였다. CA/acetone계와 PVC/THF계에 대하여 농도변화에 따른 전개막막의 형상을 그림 6과 7에 각각 나타내었다. TEM사진에서 수면전개막막의 형상이 검고, 희게 나타난 부분은 고분자 응집상태의 소밀정도를 나타내고 있다. CA/Acetone계 수면전개막막의 표면형상이 PVC/THF계 수면전개 막막보다도 농도에 관계 없이 보다 치밀한 응집구조를 나타내는 것은 PVC의 고분자밀도가 CA보다도 크기 때문이다. 또한 고분자 농도가 증가함에 따라 수면전개막막의 표면형상은 공기면측이나 수면측 모두 점차 치밀해져가고 있음을 나타내며, 또한 형성된 막막의 공기면측과 수면측의 응집상태가 서로다름을 보여주고 있다. 고분자 농도가 증가함에 따라 막구조가 치밀해져가는 현상은 고분자용액의 농도가 증가함에 따라 고분자용액의 단위부피당의 고분자 양이 많아지므로 고분자용액의 밀도, 즉 단위면적당의 고분자 수가 증가하기 때문으로 사료된다. 이는 그림 4의 결과에서와 같이 고분자용액의 농도가 증가함에 따라 고분자용액의 표면장력이 증가됨으로 고분자용액의 응집력이 강해지고 수면전개시 전개능력이 저하되는 현상과 결부된다. 한편 막의 전후표면에서 공기면측의 고분자응집상태가 수면측보다 치밀한 것은 고분자 전개용액이 수면에서 전개될 때

공기면측으로의 용매의 확산속도가 수면측으로의 용매의 확산속도보다 빠르기 때문에 공기면측의 gel화가 수면측보다 빨리 일어나 막의 응집형상은 공기면측이 수면측보다도 치밀해진다는 사실을 알 수 있었다.

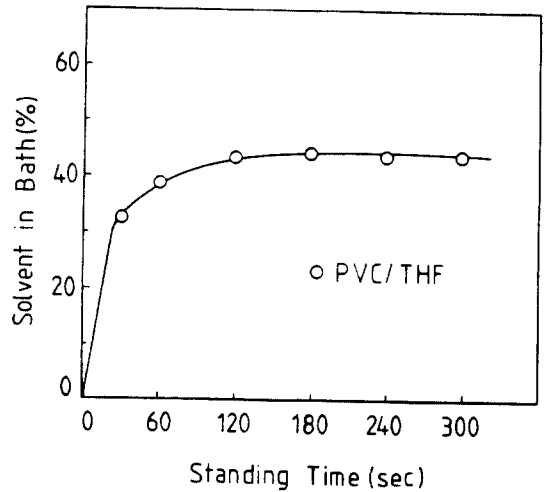


Fig. 8 Concentrations of solvents in water with the variation of standing time.

그림 8은 고분자용액을 수면에 적하시킨 후 전개지속시간에 따른 고분자용액의 용매농도를 기준으로한 전개기질, 물에서 용매의 양을 나타냈다. 전개지속 시간에 따라 물속으로 용해된 용매의 양이 공기중으로 확산되어진 용매의 양보다도 더 적은 것은 공기면측으로의 용매의 확산속도가 더 빠름을 의미한다. 용매가 공기면으로 보다 빨리 확산하므로 공기면측의 고분자의 농도가 수면측의 고분자의 농도보다도 높아지므로 막의 응집형상은 공기면측이 수면측보다도 치밀해진다. 이러한 막구조를 형성하는 원인은 용매증발법에 의한 비대칭막의 제막시에도 나타나는 형상으로서, 공기면측의 용매 확산이 수면측보다도 빨라 gel화가 먼저 일어나 공기면측이 수면측보다도 치밀한 skin층을 생성하는 현상과 같다.<sup>21</sup>

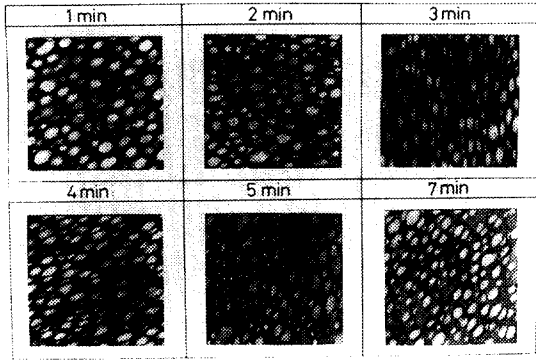


Fig. 9 Effect of standing time on membrane structure of 3 wt% PVC.

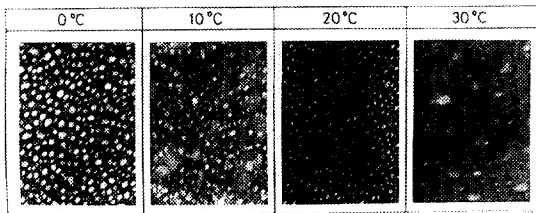


Fig. 10 Effect of temperature on membrane structure of 5 wt% PVC.

그림 9는 전개용액을 273 K 수면에 적하시킨 순간을 0° 분으로 하였을 때, 3 wt%의 PVC/THF 고분자용액의 전개지속시간 변화에 따른 수면층의 막구조를 TEM으로 관측한 결과이다. 수면전개박막은 전개용액을 적하시킨 순간 전개와 gel화가 동시에 일어나는 것이 관측되었다. 그림 9에서 막 형상이 변화가 없는 것은 전개지속시간 변화에 따라 박막구조는 변화하지 않음을 의미한다. 이는 그림 8에서 나타난 바와 같이 전개기질중의 용매의 농도가 전개지속시간 2분 이후에는 거의 변화하지 않는 결과와 일치한다.

그림 10은 수면온도를 변화시켰을 때 5 wt%

PVC/THF 전개박막의 수면층구조를 나타내고 있다. 수면온도가 증가할수록 막 표면의 응집상태는 점차 치밀해지고 있다. 수면온도의 상승은 물의 표면장력을 감소시킴으로서 상대적으로 고분자용액의 표면장력을 증가시키는 역할을 하여 고분자용액의 전개속도를 저하시키고 또한 용매의 확산속도를 증가시킴에 따라 막 형상은 보다 치밀한 구조를 나타내는 것으로 해석된다. 제막시에 막의 전체 면적이 온도의 증가에 따라 상당히 감소되는 현상이 관측되는데 PVC/THF 5 wt% 고분자용액을 약 5 μl수면에 적하시켰을 때, 0°C때 전개면적은 20cm<sup>2</sup>였으며, 10°C때 약 180cm<sup>2</sup>, 20°C때 약 150cm<sup>2</sup>, 30°C때 약 100cm<sup>2</sup> 40°C때 약 0.5mm 직경의 lens가 생성되었다. 이같은 결과는 수면온도가 상승함에 따라 막의 구조가 치밀해 지고 박막의 두께도 동시에 증가함을 의미한다.

수면전개박막의 두께변화는 고분자용액의 농도가 커짐에 따라 증가하였는데 이는 고분자의 농도증가에 따라 고분자 용액의 표면장력이 증가하고, 더불어 S값이 감소하므로 두께는 증가하는 것으로 사료되는데 Newton<sup>14</sup>도 이를 확인하고 있다. 또한 앞서 설명한 바와같이 수면온도의 증가에 따라서도 막두께는 커짐을 알 수 있었는데 같은 이유인 장력효과에 기인하는 것으로 설명할 수 있다.

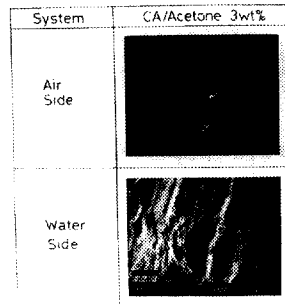


Fig. 11 Scanning electron micrographs of 3 wt% CA/acetone membrane.

그림 11은 3 wt. %의 CA/acetone의 전개박막에 대한 SEM사진이다. 수면층은 요철부분이 명확하게 나타나고 있지만 공기면층은 평평한 면을 이루고



있음을 알 수 있다. 이러한 현상은 공기면측으로의 용매 확산속도가 수면측으로의 용매의 확산속도보다 빠른 것에 기인 하는 것으로 생각되며, 비대칭막의 sponge상 지지층이 생성되는 현상과 같이 수면측은 물과 용매간의 치환작용에 의하여 다소 굴곡이 생성된 것으로 추정된다.

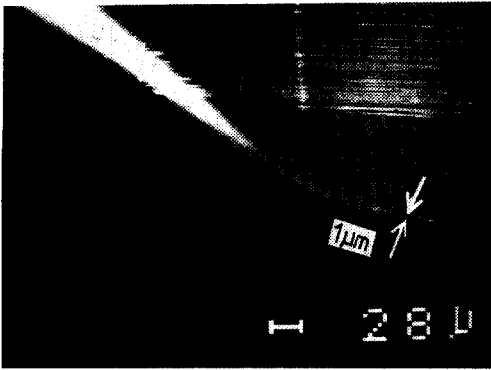


Fig. 12 Scanning electron micrograph of 3 wt% CA/acetone membrane laminated 10 times.

그림 12은 3 wt. % CA/acetone 전개 박막을 10 적층시킨 막의 단면 SEM사진이다. SEM사진으로부터 산출된 수면전개박막의 1장당의 두께는 약 0.1  $\mu\text{m}$ 임을 알 수 있다.

## 5. 결 론

수면전개법으로 cellulose acetate와 polyvinylchloride 박막을 제조하기 위하여 고분자용액의 수면전개거동과 그 구조적특성을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 고분자용액의 수면전개조건과 현상을 용매의 종류, 고분자용액의 장력과 점도, 농도변화에 따라 검토하였다. 그 결과 수면에서의 전개성은 고분자용액의 표면장력, 점도 및 수면온도가 증가 할수록 저하하는 경향을 나타냈으며 CA 및 PVC 및 PVC의 전개 농도범위는 3~10 wt.

%이었으며 최적농도는 CA는 7 wt. % PVC는 5 wt. %이었다.

- 2) 수면전개박막의 구조는 공기면측과 수면측의 계면이 다른 구조를 나타내었으며, 공기면측이 수면측보다 다소 치밀한 구조를 나타내었다. 한편 막의 응집상태는 고분자농도와 수면온도가 증가함에 따라 전후면 모두 치밀해져감을 나타내었다.
- 3) 3 wt. %의 CA/actone계의 수면전개박막의 두께는 약 0.1  $\mu\text{m}$ 이었다.

## 감 사

본 연구는 한국과학재단 지원하에 수행된 연구입니다.

당국에 감사드립니다.

## NOMENCLATURE

- S : spread coefficient (dyne/cm)  
 $W_a$  : adhesive work (erg/cm<sup>2</sup>)  
 $W_c$  : cohesive work (erg/cm<sup>2</sup>)

## Greek Letters

- $\gamma$  : surface tension (dyne/cm)  
 $\theta$  : degree of contact angle ( $^\circ$ )  
 $\eta$  : viscosity (g/cmsec)

## Subscripts

- P : surface of polymer solution  
w : surface of water  
wp : interface between polymer solution and water

## REFERENCE

1. 仲川 勤, 化學と工業, 35, 842(1982).
2. J. T. Davis, and E. K. Rideal, "Interfacial Phenomena", Academic Press, N. Y. (1963).
3. W. J. Ward, W. R. Browall, and R. M. Salemme, J. Membrane Sci., 1, 99(1976), USP 38749

- 86.
4. W.R.Browall, and W.J.Ward, USP 536650.
  5. idem, 특개공 50-41958
  6. ibid, 51-89564
  7. 渡谷誠治 et al., 高分子論文集, 35, 565(1978).
  8. 角谷賢二 et al., 高分子論文集, 37, 49(1980).
  9. 角谷賢二 et al., 高分子論文集, 38, 139(1981).
  10. 山田建孔, 特開公 59-62305.
  11. ibid, 54-71605
  12. 藤村保夫 et al., 高分子論文集, 41, 77(1984).
  13. 高田耕一 et al., 高分子論文集, 46, 1(1989).
  14. A.W.Adamson, "Physical Chemistry of Surface", John Wiley&Sons(1982).
  15. H.Kikuchi, et al., Preprints of IUPAC Int. Symposium, Seoul, p.201(1989).
  16. P.C.Hiemenz, "Principles of Colloid and Surface Chemistry", Dekker, N.Y.(1986).
  17. 井本立也, "接着のはなし", 日刊工業新聞社(1984).
  18. D.W.Van Krevelen, "Properties of Polymers", 2nd., Elsevier(1982).
  19. F.M.Fowkes, J.Phys.Chem., 67, 2538(1963).
  20. D.K.Owens, J.Appl.polym.Sci., 13, 1741(1969)
  21. 김관일, 최 우, 이장우, Polymer(Korea), 12, 497(1988).