

다공성 고분자 분리막

김효진 · 강용수 · 김재진

서 론

현재 사용되고 있는 거의 대부분의 분리막은 대칭성 혹은 비대칭성 다공막으로 되어 있는데 이들은 상반전법(phase inversion process)에 의하여 만들어진다. 상반전법은 균일한 단일상의 고분자용액으로부터 용매의 제거, 비용매의 첨가 혹은 온도 변화 등을 통하여 상분리시킨 후 고화시켜 분리막을 제조하는 과정을 일컫는다. 따라서 상반전과정을 잘 이해하고 또 이를 조절함으로써 분리막의 대칭성 혹은 기공도 및 이의 분포 등을 조절할 수 있기 때문에 다공성 분리막 제조과정에서 매우 중요한 구실을 한다.

분리막을 제조하기 위한 상반전법으로는 다음의 세가지 방법이 있다: 1. 건습식법(dry-wet process) 혹은 습식법(wet process), 2. 열식법(thermal process) 및 3. 고분자를 이용하는 방법 등이 있다. 현재 사용되고 있는 대부분의 분리막은 건습

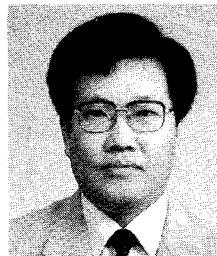
식으로 제조되며, 최근에는 열식법에 의한 분리막의 제조에도 큰 관심을 갖고 있다. 따라서 본 총설에서는 건습식 및 열식 상반전법에 의한 다공성 분리막 제조에 관한 상분리 이론과 제조 특성에 관해 약술하고자 한다.

상분리 이론

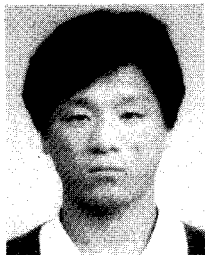
고분자용액의 상분리 현상은 Strathmann^{2,3} 및



강 용 수
1976 서울대 공업화학과 (공학사)
1978 한국과학원 화학과 (이학석사)
1986 미국 Tufts대학 화학공학과 (공학박사)
1986~한국과학기술연구원
현재 분리막연구실 선임연구원



김 재 진
1973 서울대 화학공학과 (공학사)
1977 서울대 화학공학과 (공학석사)
1981 서울대 화학공학과 (공학박사)
1982~캐나다 Waterloo대학
1985 화학공학과(Post Doc.)
1985~한국과학기술연구원
현재 분리막연구실 실장



김 효 진
1986 서울대 섬유공학과 (공학사)
1988 서울대 섬유공학과 (공학석사)
1988~한국과학기술연구원
현재 분리막연구실 연구원

Polymeric Microporous Membranes

한국과학기술연구원 분리막연구실(Hyo Jin Kim, Yong Soo Kang, and Jae-Jin Kim, Membrane Laboratory, KIST, P.O.Box 131 Cheongryang, Seoul 130-650, Korea)

Smolders^{4,5} 등에 의하여 많이 연구되었으며 크게 다음의 두가지 나누어 설명하고 있다: 1. 액-액상분리(liquid-liquid phase separation) 그리고 2. 결정화 및 겔화(crystallization and gelation).

액-액상분리

균일한 단일상의 고분자용액이 열역학적으로 불안정해지면 두개의 상으로 분리되므로써 혼합자유에너지(ΔG_m)를 낮추어 용액이 안정화된다.^{4,5} 이 과정을 액-액상분리라 이르며, 고분자용액을 열역학적으로 불안정되게 하기 위해서는 비용매를 첨가하거나 온도를 낮추므로써 가능하다. 여기서 비용매를 첨가하여 용매/비용매의 교환이 일어나는 경우를 건습식법 혹은 습식법, 그리고 온도를 낮추면서 상분리를 유도하는 경우를 열식법이라 일컫는다.

이성분계에서는 어떤 고분자용액 (고분자+용매) 이 온도 T_a 에서 균일한 용액을 만들 경우 조성에 따른 ΔG_m 의 변화는 Fig. 1-a와 같다. 여기서 ϕ 는 용액중의 고분자의 부피분율이다. 그런데 T_a 보다 낮은 T_b 에서 곡선의 일부분이 Fig. 1-b와 같이 위로 볼록하게 되는데 이는 엔탈피항이 증가하기 때문이다.⁵ 그런데 Fig. 1-b에서 화학퍼텐셜($\Delta\mu = \partial\Delta G_m / \partial\phi$)이 같은 두점 (같은 기울기를 갖는 한 직선)이 생기기 때문에 단일상의 고분자 용액이 두개의 상으로 분리되므로써 ΔG_m 을 낮추어 안정화한다. 이때 화학퍼텐셜이 같은 두 점의 각 성분을 ϕ' 과 ϕ'' 으로 나타냈으며, $\phi < \phi'$ 혹은 $\phi > \phi''$ 영역에서는 고분자용액이 단일상을 갖게 되나 조성 $\phi' < \phi < \phi''$ 사이에서는 다음의 두방법에 의하여 상분리 된다.

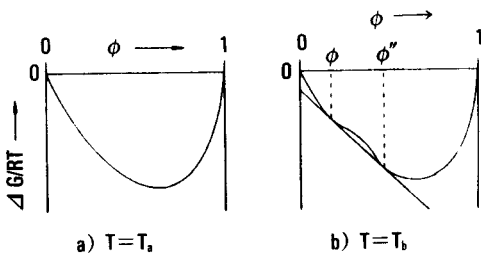


Fig. 1. ΔG_m vs composition curves for a binary system, $T_a > T_b$. ϕ : polymer volume fraction.

두가지 상분리법의 기준이 되는 점이 Fig. 2의 변곡점($\partial^2 \Delta G_m / \partial \phi^2 = 0$)이며, 이때의 두조성을 ϕ^1 과 ϕ^2 라 한다. 그런데 조성이 $\phi^1 < \phi < \phi^2$ 인 영역에서는 $\partial^2 \Delta G_m / \partial \phi^2 < 0$ 이며 용액이 열역학적으로 불안정하여 자발적으로 두개의 상으로 분리되는 데 이 현상을 spinodal decomposition이라 부른다. 반면에 $\phi' < \phi < \phi^1$ 혹은 $\phi^2 < \phi < \phi''$ 에서는 $\partial^2 \Delta G_m / \partial \phi^2 > 0$ (준안정영역)이므로 자발적으로 상분리가 일어나지 않는다. 그러나 지역적인 고분자농도의 변동이 생겨 안정한 핵이 생성되면 상분리가 일어나기 시작하는데 이를 nucleation and growth라 이른다. 분리막은 위의 두 형성기구에 따라 대부분 만들어지나, 현재까지도 어느 쪽이 주 역할을 하는지는 아직 분명하게 밝혀지지 않았다. 즉 nucleation and growth가 매우 빠르게 일어나기 때문에 분리막의 구조는 거의 이에 의하여 결정된다는 연구 결과가 보고된 반면에,^{4,5} spinodal decomposition⁶ 혹은 위의 두 형성기구 모두 분리막 형성에 중요한 구실을 한다는 보고도 있다.⁷ 만일 고분자 농도 $\phi > \phi_c$ (임계고분자농도: $\partial^3 \Delta G_m / \partial \phi^3 = 0$)에서는 고분자가 매트릭스를 만들고, 용매/비용매가 기공을 만들기 때문에 분리막을 제조할 수 있으나, $\phi < \phi_c$ 에서는 고분자가 침전하여 조그만 입자를 생성하므로 분리막을 제조할 수 없다.

결정화 및 겔화

결정성 고분자를 다공성 분리막 소재로 사용할 경우 액-액상분리 뿐만 아니라 결정화도 동시에 일어

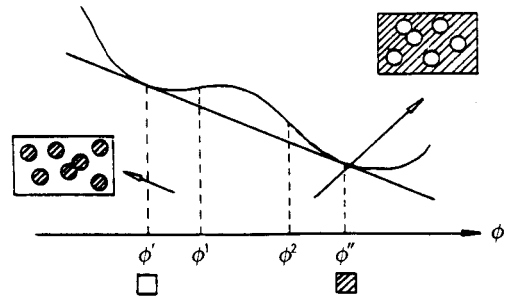


Fig. 2. Part of ΔG_m vs ϕ graph of figure 1b: (○ and □) composition ϕ' , (◐ and ◑) composition ϕ'' .

난다. 일반적인 경우 결정화 과정이 액-액상분리 보다 훨씬 느리기 때문에 이러한 현상이 관찰되지는 않는다. 그러나 고분자용액의 과포화 정도를 증가시켜 많은 양의 핵을 형성하게 함으로써 결정화 속도를 증가시키면 결정화 또한 분리막 구조에 중요한 영향을 미친다.^{2,5} 만일 고분자 용액의 농도를 높여서 핵의 수를 증가시킨 반면 그 성장속도를 제한하면 결정이 생성되지 못하고 대신 작게 배열된 영역이 형성되므로써 물리적 가교 역할을 하여 열역학적으로 가역적인 겔을 형성하게 된다.⁴ 비대칭막의 제조 과정에 있어서는 고분자 용액의 표면은 비용매와의 직접 접촉하여 과포화도가 증가하면서 겔형성이 쉽게 일어나고 이 겔이 치밀한 구조의 skin을 이룬다. 그리고 skin이 비용매와 용매 사이의 교환을 지연시키는 층이되어 skin 아래쪽은 과포화도가 상대적으로 낮은 상태에서 액-액상분리가 되어 기공이 큰 하부 구조를 만들기 때문에 다공성 비대칭의 구조가 형성된다.² 그런데 결정성 고분자가 아닌 비결정 고분자에서도 위와 같은 겔화 현상이 발견되는 데, 이는 액-액상분리된 상태에서 고분자쇄의 움직임이 동결되기 때문이라고 알려져있다.⁸ 삼성분계에서의 현상도 근본적으로 이성분계의 것과 마찬가지로이므로 여기서 생략한다.

건습식 및 습식법에 의한 분리막 제조법

건습식법 혹은 습식법은 전술한바와 같이 분리막 제조에 가장 많이 응용되는 방법인데, 제조과정에서 고분자용액이 짧은 시간 동안 공기에 노출된 후 비용매 침전조에 들어갈 경우를 건습식법 그리고 공기에 노출없이 직접 침전조에 들어가는 경우를 습식법이라 이른다. Fig. 3는 고분자/용매/비용매의 삼성분계의 대표적인 상도인데, 실선은 binodal선이라 불리우며, binodal선의 왼쪽은 균일한 단일상의 고분자 용액상이며, 오른쪽은 두개의 상으로 분리된 상태이다.⁹ 분리막 제조 과정에서는 어떤 고분자 용액 A에 비용매가 가해져 용매/비용매 교환이 일어날 경우 삼성분계의 조성변화는 Fig. 3의 곡선 A-B를

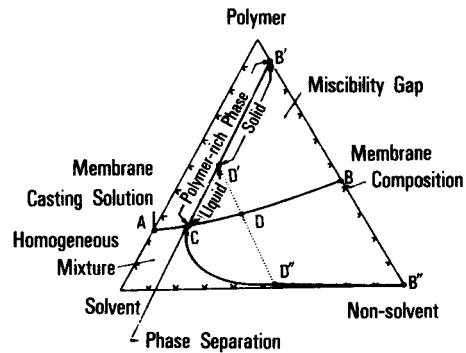


Fig. 3. Schematic diagram showing the formation of a microporous membrane by addition of a non-solvent to a homogeneous polymer solution.

따른다. 이 과정에서 조성 A가 조성 C (binodal)에 이르면 고분자용액은 두개의 상 (polymer-rich phase 및 polymer-poor phase)으로 나뉘어 지고, 조성 D에 이르면 두상의 조성이 점점 달라지면서 거의 고체에 가까운 polymer-rich phase (D')와 희박 용액에 가까운 polymer-poor phase (D'')로 확연히 구분이 된다. 계속하여 용매와 비용매의 교환이 이루어져 조성 B에 이르면 막의 매트릭스의 조성은 polymer-rich phase로 이루어진 B'가 되고 기공의 조성은 polymer-poor phase에 의한 B''가 되어 전체적인 평균 기공도는 조성 B로 표시된다.

건습식 혹은 습식법에서는 다공성 비대칭 구조를 갖는 막을 만들 수 있는데, 비대칭막의 형성은 고분자 용액의 침전 속도에 의해 설명되며 이는 과포화 용액의 결정화 과정과 유사하다.² 비용매를 고분자 용액에 가할 때 고분자 용액의 표면 즉 비용매와 직접 접촉하는 부분은 용매와 비용매의 교환이 급속도로 이루어져 과포화도가 매우 높아지며 핵의 크기는 작지만 핵의 수가 많아져 그 성장속도 또한 매우 빨라져서 분리막의 skin을 이룬다. 침전면이 표면에서 고분자용액 내부로 이동함에 따라 혼합계내의 용매의 함량이 높아지고 비용매는 이미 형성된 skin을 통해 확산되어 들어와야 하기 때문에 용매와 비용매의 교환 속도가 떨어지면서 과포화도는 현저히 떨어지게 된다. 따라서 핵의 크기는 커지지만 그 수가

적기 때문에 성장속도는 매우 낮아져서 상대적으로 성긴 구조를 갖는다. 따라서 평균적인 기공의 크기는 막의 단면에서 볼 때 위에서 아래로 갈수록 커지게 되기 때문에 비대칭 구조를 갖는 막이 형성된다.

비대칭 막에는 Fig. 4에 나타난 바와 같이 sponge형과 finger형 구조가 있다. Sponge형막의 형성 기구는 열역학적 및 속도론적인 설명이 가능하지만 finger형막의 형성은 그보다는 좀 더 복잡하여 위의 두가지 만으로는 설명이 불가능하다. Strathmann³ 등은 이를 syneresis, shrinkage, stress relaxation 현상 등에 의해 설명하고 있다. 즉 skin의 생성기구는 sponge형 분리막의 것과 동일하나 syneresis 또는 shrinkage stress가 동시에 수반된다. 그러나 이미 형성된 skin의 creep relaxation으로는 이를 극복할 수

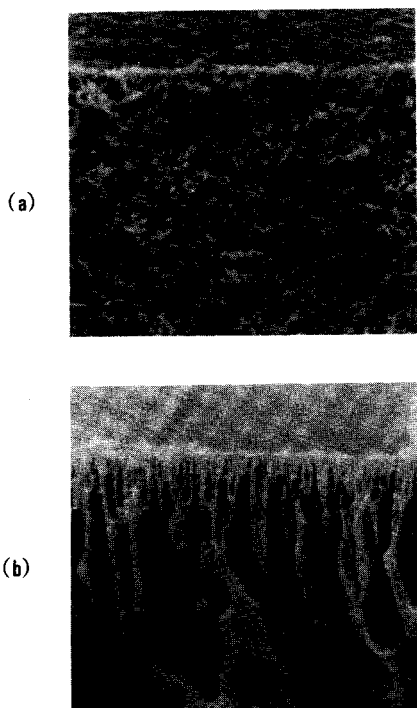


Fig. 4. SEM micrographs of membrane cross-sections prepared from polyamide solutions of different precipitation procedure : (a) 10% polyamide in DMAc by water vapor, (b) 10% polyamide in DMAc in a water bath.

없어 균일한 막의 표면이 파열되는 부분이 생길 가능성이 있다. 만일 이 파열된 지점으로 침전 응고제가 투입하면 finger가 형성되고 고분자 농도가 낮은 skin의 아래쪽으로 계속하여 침전응고제가 흘러들어 finger가 성장함과 동시에 finger의 벽면에 또다른 skin을 형성하게 된다.

침전 속도에 따른 막의 구조 변화

고분자 용액 및 상반전법의 열역학적인 특성은 분리막의 총괄적인 즉 skin과 하부구조의 평균 기공도에 관한 정보는 얻을 수 있지만, 분리막의 특성을 좌우하는 기공의 크기 및 이의 분포 등에 관한 정보는 얻을 수 없다.⁹ 반면에 상반전과정의 속도 특히 고분자용액의 침전속도는 최종분리막의 비대칭성, 기공의 크기와 분포 등을 결정하기 때문에 매우 중요하다.⁹⁻¹¹ 따라서 고분자용액의 침전속도에 따른 분리막 구조의 변화 등에 관한 연구가 많이 진행되었다. 침전 속도를 변화시키는 방법으로는 고분자용액의 농도변화, 용액중의 용매 혹은 첨가제의 종류와 양의 변화 등이 있으며, 이 이외에도 비용매의 종류에 따라서도 침전속도가 변한다. 고분자용액중의 고분자 농도를 증가시키면 침전속도가 늦어지고 sponge형의 구조가 생성된다.^{9, 12, 13} 고분자용액에 유기물을 첨가시키면서 침전속도를 조절할 수 있는데, 침전속도가 느리면 skin은 두꺼우나 결합이 없는 막을 들 수 있는 반면, 침전속도가 빠르면 skin층이 매우 얇아 한외여과 혹은 정밀여과막으로 적합하였다.¹¹ 그리고 침전조에 유기물^{14, 15} 혹은 무기물¹⁶⁻¹⁹을 첨가하므로써 다공성막 형성기구를 이해하고, 우수한 분리막을 제조하려는 연구도 있었다. 침전조의 조성에서 용매 함량이 증가할 수록 침전속도가 느려지고 그에 따른 구조도 finger형에서 sponge형으로 변화해가는 것을 확인하였으며,^{2, 9} 일반적으로 침전 속도가 낮은 경우 sponge형 그리고 큰 경우 finger형의 분리막이 생성된다고 알려져 있다. 그런데 최근에 고분자용액에 비용매를 첨가하여 침전속도를 변화시킨 결과 침전속도가 빠를수록 오히려 sponge형의 분

리막이 되며 막의 skin이 얇아져 기체 분리용 지지막으로 매우 우수하였다는 보고가 있었다.²⁰ 아울러 Kesting 등은 사용된 고분자용액의 용매의 크기가 커면 skin에서의 기공도가 증가한다는 사실을 발견하고 (Fig. 5 참조),²¹ 큰 용매 효과와 빠른 침전 효과를 동시에 얻기 위하여 acid : base complex를 용매로 사용하여 매우 우수한 기체분리용 고분자막을 제조하였다.^{21~25} 그리고 침전속도의 영향을 정량화하기 위하여 비용매의 침투속도를 측정할 결과, 고분자용액의 농도와 침전조의 조성이 일정할 때 첨가제의 종류에 관계없이 침전속도가 일정하면 같은 구조의 분리막을 얻을 수 있다는 보고도 있었다.²⁶

열식법에 의한 분리막 제조

열식법은 TIPS(thermally induced phase separation)라고도 하며 미세다공성막을 얻기위한 가장 간단한 방법으로 먼저 고분자를 고온에서 잠용매에 녹인 다음 온도를 내려 상분리를 유도한 후 사용된 잠용매를 다른 용매로 추출하므로써 다공성분리막을 만든다.⁹ 열식법으로는 구형의 기공을 갖는 대칭성 분리막을 쉽게 제조할 수 있으나,^{27,28} 온도구배를 주므로써 비대칭성 분리막의 제조도 가능하다.^{29~31} 그리고 건습식법에서는 용매 및 비용매의 선택 때문에 고분자 소재의 선택에 제한을 받지만, 열식법에서는 거의 제한이 없어 대부분의 고분자소재를 분리막화 할 수 있을 뿐만 아니라 다양한 구조를 갖는

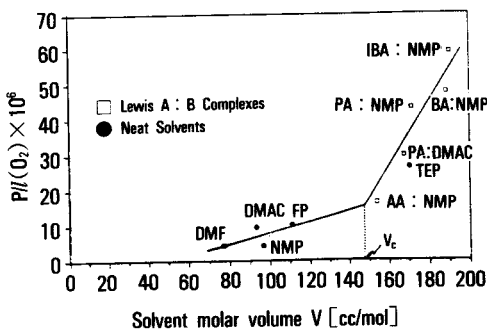


Fig. 5. The relationship between solvent size and oxygen permeability of polysulfone hollow fibers.

그리고 비교적 두꺼운 막도 쉽게 만들 수 있다.²⁸ Fig. 6은 열식법에 의한 상반전 과정을 모식한 이성분계 상도인데 특정온도에서는 고분자용액이 전체 조성에 대해서 균일용액을 형성하지만 낮은 온도에서는 두개의 상으로 분리된다. 점 P, S는 각각 순수 고분자와 용매를 나타내고 P-S선상의 점들은 혼합물의 조성을 나타낸다. 온도 T_1 에서 조성 X_p 인 균일용액(A)을 B점에 해당하는 온도 T_2 까지 내리면 이 균일용액은 조성 B'와 B''로 상분리를 일으킨다. 성분 B'는 polymer-rich phase이고 B''는 solvent-rich or polymer-poor phase이다. B'-B와 B''-B는 각각 혼합계에서 두상의 농도비를 나타내며 최종 분리막의 전체적인 기공도를 결정한다.

이러한 방법으로 제작한 막의 구조는 고분자 용액의 냉각속도에 크게 좌우되는 데, Fig. 7에 냉각속도의 영향을 비교하였다.²⁷ 냉각속도가 낮은 경우 Fig. 7-a과 같은 구조의 막이 형성되는데 전체적으로 0.02~10 μm 크기의 상호 연결된 기공으로 이루어져 있다. 냉각속도가 높은 경우 Fig. 7-b과 같이 미세한 기공으로 이루어진 lacy structure를 얻을 수가 있는데 기공들의 표면적이 90 m^2/g 이나 된다.²⁷ 그리고 기공의 크기는 용매의 부피와 좋은 상관관계를 갖고 있다고 알려져 있다.²⁷ 냉각 속도가 낮은 경우

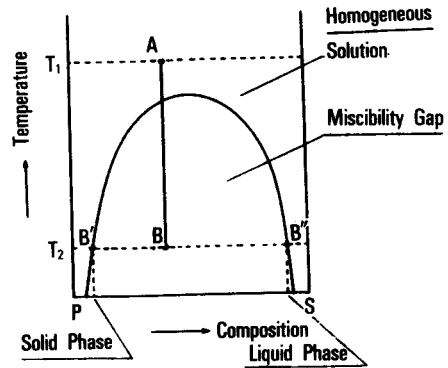


Fig. 6. Schematic diagram showing the formation of a microporous membrane by thermal gelation of a polymer solution exhibiting a miscibility gap at certain conditions of temperature and composition.

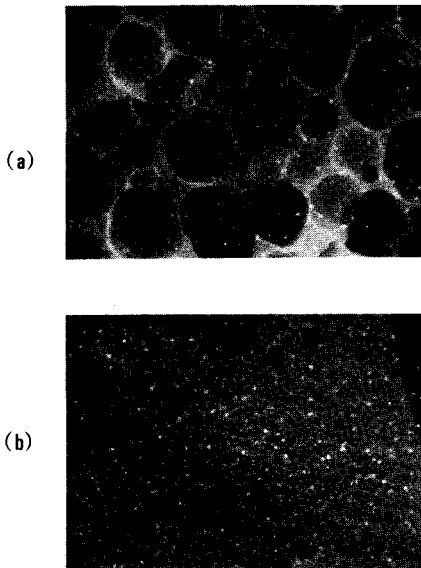


Fig. 7. SEM micrographs of membrane cross-sections from polypropylene formed at (a) low cooling rate (open cell) and (b) high cooling rate (lacy structure).

nucleation and growth에 의해 대부분의 상분리가 일어나며, 냉각 속도가 높으면 핵이 생성되고 또 성장할 시간적인 여유가 없기 때문에 바로 spinodal decomposition에 의해 상분리가 일어나 Fig. 7-b과 같은 lacy structure가 생기게 된다.^{27,29}

결 론

다공성 분리막 제조과정을 설명하는 상분리이론에 관해 약술하고, 분리막의 구조에 영향을 미치는 제조과정의 여러변수의 영향에 대해 간단히 서술하였다. 그러나 제조과정에서 여러 변수들이 동시에 작용하기 때문에 체계적인 연구가 어려워 각 변수에 대한 영향을 단순화하기 매우 어렵다. 그러나 필요한 구조를 갖는 분리막을 제조하기 위해서는 먼저 액-액상분리, 결정화 및 겔화에 대한 체계적이고 근본적인 연구가 진행되어야 할 것이다.

참 고 문 헌

1. R. E. Kesting, in "Synthetic Polymeric Membranes", 2nd Ed., McGraw-Hill, N. Y., 1985.
2. H. Strathmann, P. Scheible, and R. W. Baker, *J. Appl. Polym. Sci.*, **15**, 811 (1971).
3. H. Strathmann, K. Kock, P. Amar, and R. W. Baker, *Desalination*, **16**, 179 (1975).
4. L. Broens, F. W. Altena, C. A. Smolders, and D. M. Koenhen, *Desalination* **32**, 33 (1980).
5. J. G. Wijmans and C. A. Smolders, in "Synthetic Membranes : Science, Engineering and Applications", P. M. Bungay, H. K. Lonsdale and M. N. dePinho, Ed., D. Reidel Publishing Co., Dordrecht, 1986.
6. C. Cohen, G. B. Tanny, and S. Prager, *J. Polym. Sci. Poly. Phys.*, **17**, 477 (1979).
7. L. Yilmaz and A. J. McHugh, *J. Appl. Polym. Sci.*, **31**, 997 (1986).
8. J. Arnauts and H. Berghmans, *Polym. Commun.*, **28**, 66 (1987).
9. H. Strathmann, in "Materials Science of Synthetic Membranes", D. R. Lloyd Ed., American Chemical Society, 1985.
10. A. J. Reuvers, J. W. A. van den Berg, and C. A. Smolders, *J. Memb. Sci.*, **34**, 45 (1987).
11. A. J. Reuvers and C. A. Smolders, *J. Memb. Sci.*, **34**, 67 (1987).
12. I. Cabasso, E. Klein, and J. K. Smith, *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 2377 (1976).
13. I. Cabasso, E. Klein, and J. K. Smith, *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 165 (1977).
14. 최우·성준현·이장우, *폴리머*, **13**, 471 (1989).
15. J. G. Wijmans, J. P. B. Baaij, and C. A. Smolders, *J. Memb. Sci.*, **14**, 263 (1983).
16. 성준현·박태경·이장우, *폴리머*, **14**, 50 (1990).
17. 이순홍·권택민·김재진·김은영, *폴리머*, **11**, 316 (1987).

18. M. A. Frommer, R. Matz, and U. Rosenthal, *I & EC Prod. Res. Dev.*, **10**, 193 (1971).
19. T. A. Tweddle, O. Kutowy, W. L. Thayer, and S. Sourirajan, *I & EC Prod. Res. Dev.*, **22**, 320 (1983).
20. 강용수 · 김효진 · 김은영 · 조원호, *폴리머*, **12**, 279 (1988).
21. R. E. Kesting, *J. Polym. Sci. Polym. Lett.*, **27**, 187 (1989).
22. A. K. Fritzsche, C. A. Cruse, M. K. Murphy, and R. E. Kesting, *J. Memb. Sci.*, **54**, 29 (1990).
23. R. E. Kesting, *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, 2739 (1990).
24. A. K. Fritzsche, C. A. Cruse, R. E. Kesting, and M. K. Murphy, *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, 713 (1990).
25. A. K. Fritzsche, R. E. Kesting, and M. K. Murphy, *J. Memb. Sci.*, **46**, 135 (1990).
26. Y. S. Kang, H. J. Kim, and U. Y. Kim, *J. Memb. Sci.*, (submitted).
27. W. C. Hiatt, G. H. Vitzthum, K. B. Wagener, K. Gerlach, and C. Josefiak, in "Materials Science of Synthetic Membranes", D. R. Lloyd Ed., American Chemical Society, 1985.
28. D. R. Lloyd, K. E. Kinzer, and H. S. Tseng, *J. Memb. Sci.*, **52**, 239 (1990).
29. F. T. Tsai and J. M. Torkelson, *Macromolecules*, **23**, 775 (1990).
30. G. T. Caneba and D. S. Soong, *Macromolecules*, **18**, 2538 (1985).
31. G. T. Caneba and D. S. Soong, *Macromolecules*, **18**, 2545 (1985).