

(Polymer/18-Crown-6)복합박막 제조용액의 수면전개 특성

남 석 태 · 최 호 상 · 최 성 부* · 김 병 식**†

경북산업대학교 공과대학 화학공학과, *용인대학교 자연과학대학 환경보건학과,

**동국대학교 공과대학 화학공학과

(1996년 10월 22일 접수, 1996년 12월 18일 채택)

The Spreading Characteristics of the (Polymer/18-Crown-6) Composite Solution for Water Cast-Membranes

Suk-Tae Nam, Ho-Sang Choi, Sung-Boo Choi*, and Byoung-Sik Kim**†

Dept. of Chemical Engineering, Kyungpook Sanup University

*Dept. of Environmental Health, Yongin University

**Dept. of Chemical Engineering, Dongguk University

(Received October 22, 1996, Accepted December 18, 1996)

요 약 : 금속이온 분리를 위한 운반체 지지형 (고분자/운반체) 복합막을 수면전개법에 의하여 제조하였다. 이들 막의 형상은 전개용액의 물성에 의하여 영향을 받는다. (고분자/18-crown-6) 복합용액의 표면장력은 18-crown-6의 농도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내며, 고분자에 따른 용액의 표면장력은 PVC>PS>CA 순서로 감소하였다. 점도는 18-crown-6의 농도가 증가함에 따라 PVC계와 PS계 용액은 큰 변화가 없으나 CA계 용액은 감소하는 경향을 나타내었다. 18-crown-6 환형고리분자는 고분자쇄 사이에서 전기적인 완충역할을 하여 고분자쇄간의 분자간력을 약화시켜줌으로써 복합용액의 전개성을 증가시켰다. 복합박막의 표면형상은 단일박막보다 균일하였으며, 18-crown-6가 증가함에 따라 전후면은 모두 균일한 구조를 나타내었다.

Abstract: The (polymer/carrier) composite membranes for separating the metallic ion have been prepared by the water cast-method. The morphology of these membranes was affected by the physical properties of the spreading solution. The surface tension of the (polymer/18-crown-6) composite solution was decreased with increasing the concentration of 18-crown-6 compound and the surface tension of polymer solution decreased the following order PVC>PS>CA. The viscosity of CA solution decreased with increasing the contents of the 18-crown-6 compound, but PVC and PS solutions showed no significance changes according as the concentration of 18-crown-6 compound. In the composite solutions, the spreading ability was improved by the cyclic 18-crown-6 molecules which acted as an electric buffer and diminished the intermolecular force between the polymer chains. The (polymer/18-crown-6) composite membrane was more uniform than that of the mono polymer membrane on the coagulation state of polymer, and the top and bottom sides of membrane showed also the more smooth structure according as the concentration increment of 18-crown-6 molecule.

1. 서 론

막을 이용한 금속이온의 분리공정은 다양한 막 재료의 발전과 더불어 역삼투막, 이온교환막, 액막 등의 방법에 의하여 발전되어 오고 있다. 그 중 액막은 역삼투막이나 이온교환막과 비교하면 이온의 선택성과 투과성이 우수함에도 불구하고 막의 안정성이 결여되어 있는 단점을 지니고 있다[1]. 이에 운반체를 함유한 액막을 분리공정중 열적, 물리적, 화학적인 손상을 방지하기 위하여 고분자막에 운반체를 고정화시키는 연구들이 수행되어 오고 있다[2-4]. 본 연구에서는 운반체인 18-crown-6를 고정화시킨 분리막을 제조하기 위하여, 18-crown-6를 첨가한 고분자용액을 청정 수면위에 전개시켜 용매가 증발한 후 고체막이 생성되는 수면전개법을 이용하였다. 제조된 막은 운반체가 고분자쇄 사이에 미세하게 분산되어 있는 구조를 취하고 있다[5, 6]. 운반체로 사용된 18-crown-6는 donor원자로서 산소원자를 가진 macrocyclic polyether화합물로서, 알칼리 금속이나 아민, 아미노산염을 guest로 인식하여 분리하고자 하는 물질과 자신의 입체구조 및 전자친화성에 의해 분리대상물을 선택적으로 포집하여 화합물을 형성하는 host물질이다[7-10].

본 연구에서는 운반체를 고정화시킨 (polymer/18-crown-6)복합막 제조에 있어서 3종의 고분자 cellulose acetate(CA), polyvinylchloride(PVC) 및 polystyrene(PS)를 이용하여 18-crown-6 농도 변화에 따른 전개용액의 물성 및 수면전개성을 평가하고, 또한 박막의 생성거동과 박막의 구조를 검토하였다.

2. 이 론

2. 1. 수면전개원리

수면전개 박막의 제조원리는 수면위에 떨어뜨린 기름방울이 물과의 표면장력 차이에 의해 퍼져나가 수면위에 얇은 유막이 형성되는 현상을 응용한 것으로, 미량의 고분자용액을 청정한 수면위에 떨어뜨리면 유막처럼 수면위에 전개됨과 동시에 겔화가 일어나 물에 불용성인 고체 박막을 형성한다. 수면전개시 박막의 형태는 고분자용액의 농도가 매우 낮으면 분산된 단분자 내지 수 분자층의 고립된 섬의 형태인 Langmuir-Blodgett막이 생성되고, 고분자용액의 농도가 매우 높으면 고분자용액은 전개되지 않고 lens형태로

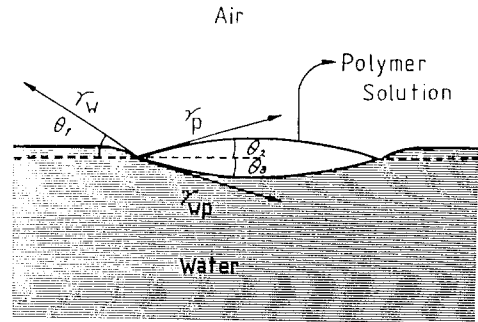


Fig. 1. Spreading model of polymer solution.

존재하게 된다. 따라서 본 연구에서 검토되는 수면전개 박막은 수면위에 전개된 막이 균일한 연속 응집체를 이룰 때의 막으로 정의한다.

수면에서의 고분자용액의 전개능력을 보다 정량적으로 표현하기 위해서는 물의 표면장력(γ_w) 및 고분자용액의 표면장력(γ_p), 그리고 물과 고분자용액간의 계면장력(γ_{wp})과의 상관관계로 나타낼 수 있다[12, 13]. Fig. 1에 수면전개시 작용되는 힘의 성분을 나타냈다. 1-3은 각각 수면을 기준으로 한 표면장력과 계면장력간의 사이 각을 의미하고, 수면에서의 장력의 수평성분 수치를 취해보면, 아래 식(1)과 같으며

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

고분자용액이 전개되어 박막을 형성하는 조건은 식(2)와 같이 나타낼 수 있으며

$$\gamma_w \cos \theta_1 > \gamma_p \cos \theta_2 + \gamma_{wp} \cos \theta_3 \quad (2)$$

이러한 경우에는 전개된 박막의 두께가 장지름이나 단지름에 비하여 무시해도 좋을만큼 작으므로 접촉각 θ_{1-3} 는 0에 접근한다고 하여도 무방하다.

3. 실 험

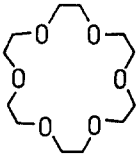
수면전개법에 의한 (polymer/18-crown-6)복합막의 생성거동과 표면형상을 평가하기 위하여, 고분자는 CA(Sigma Co.), PVC(Aldrich Co.) 및 PS(Aldrich Co.)를 선정하고, 용매는 tetrahydrofuran(THF, Aldrich Co.)를 사용했다. 운반체로는 18-crown-6(Sigma Co.)를 사용했으며, 이들 재료의 물성을 아래 표에 나타냈다.

고분자 복합용액은 농도가 2-15wt%인 고분자용액

Table 1. Properties of polymers

Polymer	CA	PVC	PS
density(g/cm ³)	1.34	1.41	1.05
Tm(°C)	240.0	197.0	237.5
n _d	1.475	1.406	1.592
M. W	30000	60000	280000

Table 2. Properties of 18-Crown-6

	Tm	39-40°C
	M.W	245.3g
	Diameter of hole	4 Å

에 운반체인 18-crown-6를 고분자량에 대하여 0.5-5wt% 첨가시켜 제조하였다. 제조된 복합용액을 278K로 유지된 증류수 수면위에 소량 전개시켜 수면위에 고체박막을 생성시킨다. 수면전개 박막을 다공성 지지막에 적층 시킨 후, 상온에서 24hr 건조시킨 다음 진공데시케이터속에서 24hr 동안 건조 용매 및 수분을 완전히 건조시켜 복합박막을 제조하였다.

한편 고분자용액 및 복합용액의 표면장력은 Lauda tension meter(M.W Lauda Co.)를 이용하여 293K에서 측정하였으며, 점도는 cone and plate type(RFS II, Rheometrics Co.)점도계로 293K에서 측정하였다. 또한 수면전개법으로 제조한 복합박막의 표면형상은 전자현미경(TEM, Zeiss Co.)으로 관찰하였다.

4. 결과 및 고찰

4. 1. 복합용액의 수면전개 거동

수면전개법에 의하여 제작되는 고분자막은 물과 고분자용액의 표면장력 차이를 이용하여 제조된다[5, 11]. 수면에서의 고분자 용액의 전개성은 물과 고분자용액간의 표면장력 차이를 구동력으로 하며, 전개 저항인 점도에 의하여 지배된다. 이들 인자는 고분자와 용매의 종류 및 농도에 크게 영향을 받는다[14].

Fig. 2에 3종의 고분자에 대하여 고분자농도 변화에 따른 단일 고분자용액의 표면장력과 18-crown-6을 5wt% 첨가한 복합 고분자용액의 표면장력 변화

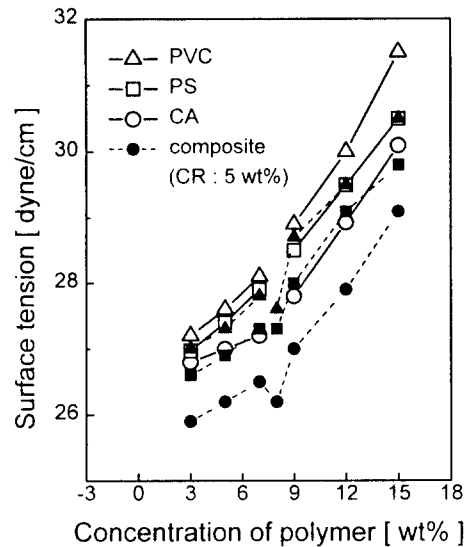


Fig. 2. Effect of polymer concentration on surface tension of composite solution.

를 각각 나타내었다. 고분자의 농도 증가에 따른 단일용액 및 복합용액의 표면장력은 용매와 용질의 혼합법칙에 따라 증가하고 있으며, 18-crown-6을 함유한 복합용액의 표면장력은 단일용액의 표면장력 보다 낮은 값을 나타내고 있다. 이러한 현상은 18-crown-6가 고분자쇄 사이로 분산되어 인접된 고분자 주쇄간에 입체 및 전기적 방해효과를 일으켜 고분자 주쇄간의 분자간력을 저하시키는 완충작용을 하기 때문이다. 3종의 고분자 종류에 대한 용액의 표면장력은 PVC > PS > CA순으로 낮아지고 있다. 고분자의 표면장력은 고분자를 구성하는 각원소 및 관능기의 응집기여도에 따라 달라진다. 고분자 종류에 따른 표면장력변화 경향은 Fedors[15]가 제시한 응집에너지 밀도 변화와 일치하고 있다. 또한, 고분자의 농도가 8wt%인 부분에서 복합용액의 거동이 변화하고 있음을 보여주고 있으며, 내삽법에 의해 산출한 복합용액의 표면장력값들 보다도 다소 작은 값을 나타내고 있다. 이와같은 현상은 고분자와 18-crown-6가 혼합되었을 때 이들의 물성차이에 기인한 상호작용 때문이라 사료된다. Fig. 2의 결과로부터 고분자 농도가 증가함에 따라 단일용액 및 복합용액의 전개성은 저하되고, 단일용액보다는 복합용액의 전개성이 우수할 것이라 예측할 수 있다.

Fig. 3에 18-crown-6의 농도변화에 따른 복합용

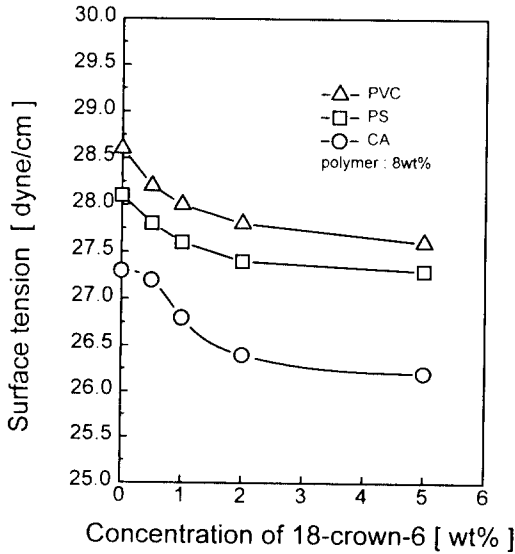


Fig. 3. Effect of 18-crown-6 concentration on surface tension of composite solution.

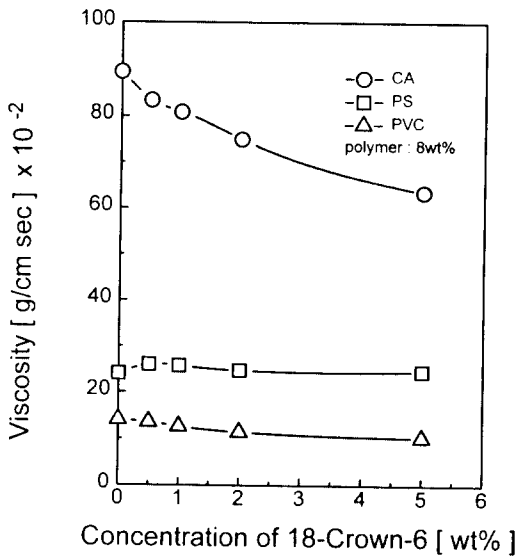


Fig. 4. Effect of 18-crown-6 concentration on viscosity of composite solution.

액의 표면장력 변화를 나타내었다. 복합용액의 표면장력은 18-crown-6농도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내고 있다. 이와같은 현상은 18-crown-6의 농도 증가로 인한 분자간력의 완화효과가 증대되기 때문이다. 또한 CA의 표면장력 감소율이 PVC나 PS보다 더 큰 경향을 나타냈다. 이는 CA가 PVC나

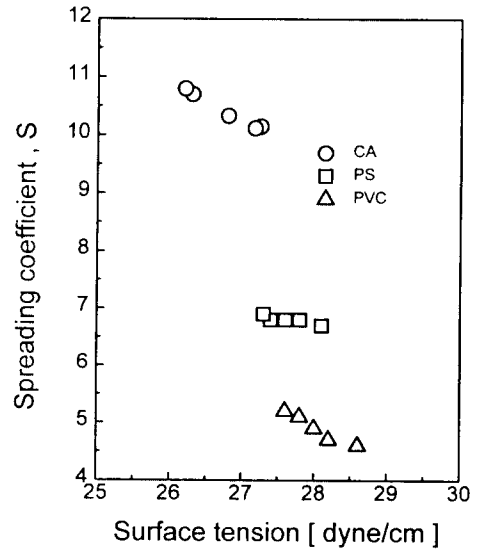


Fig. 5. Correlation of spreading coefficient with surface tension in the composite solutions.

PS보다 친수성이 더 큰 고분자이기 때문에 계면활성제의 특성을 나타내는 18-crown-6가 첨가됨으로써 CA/crown계의 분자간력 저하효과가 PVC/crown계나 PS/crown계 보다 더 크기 때문이다.

한편, (polymer/18-crown-6)복합용액의 전개저항으로 작용하는 점도를 평가하여 18-crown-6의 농도 변화에 따른 복합용액의 점도 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 복합용액의 점도는 18-crown-6의 농도가 증가함에 따라 PVC계 및 PS계는 거의 변화하지 않으나, CA계는 18-crown-6의 농도증가에 따라 급격히 감소하는 경향을 보이고 있다. 이와같은 현상은 CA가 PVC나 PS에 비하여 극성이 크기 때문에 18-crown-6가 첨가되면 분자간력에 있어서 PVC나 PS보다 더 큰 영향을 받기 때문이라 판단된다.

고분자용액이 전개될 수 있는 능력, 즉 전개계수 (Spreading coefficient), S로 나타내면 다음 식(3)과 같이 표현할 수 있으며, 또한 S는 접촉각법에 있어서 계면과피에 관한 접착일 W_a (Adhesive work)와 응집일 W_c (Cohesive work)와의 차이에 대응하므로 다음과 같이 나타낼 수도 있다[16, 17].

$$S = \gamma_w \cos \theta_1 - \gamma_p \cos \theta_2 - \gamma_{wp} \cos \theta_3 \quad (3)$$

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

수면위에 놓인 고분자용액의 전개성은 W_a 와 W_c 의

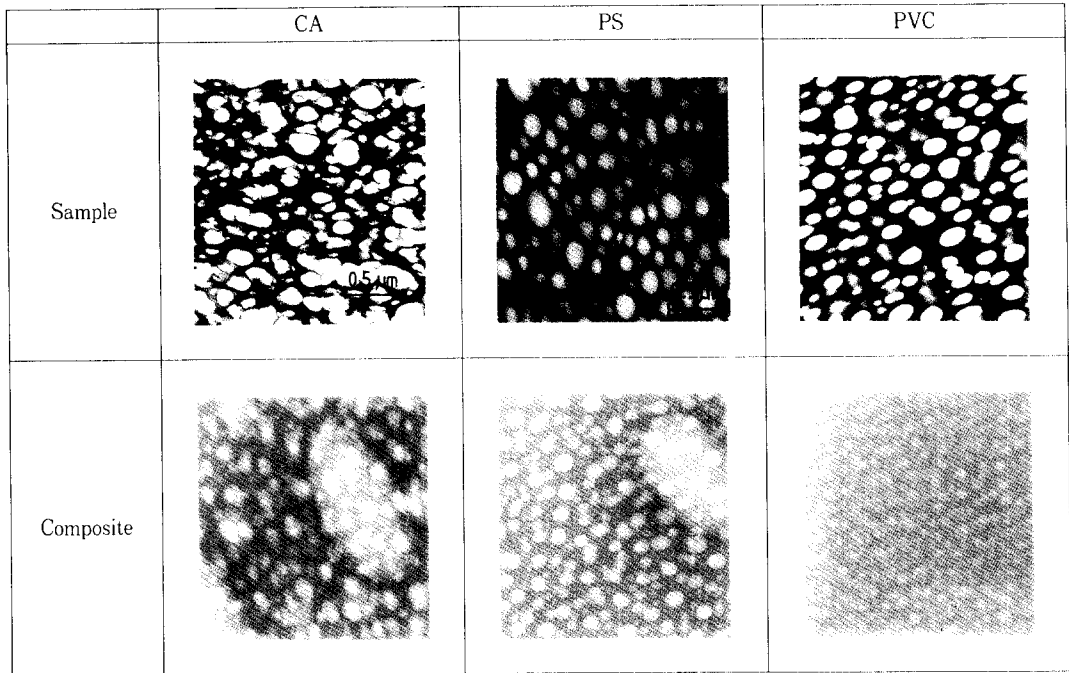


Fig. 6. TEM photographs of the simple membrane and the (Polymer/18-crown-6) composite membrane.
(polymer : 5wt%, 18-crown-6 : 3wt%)

상대적 크기에 의하여 결정되며, 고분자용액 자신의 응집력이 강하면($S < 0$) 고분자용액은 전개되지 않고 볼록렌즈 형태를 이루고, 고분자용액과 물과의 접촉력이 강하면($S > 0$) 고분자용액은 물과의 접촉면을 크게하여 박막을 생성한다. Fig. 5에 복합용액의 표면장력과 전개계수간의 상관관계를 나타내었다. 복합용액의 전개계수는 복합용액의 표면장력이 증가할수록 감소하는 경향을 나타내고 있다. 이것은 식(3)에서와 같이 물의 표면장력이 일정할 때 물과 고분자용액의 계면장력이나 고분자용액의 표면장력이 증가할수록 전개계수가 감소하는 경향과 일치하고 있다. Fig. 4 나타낸 바와같이 3종의 고분자에 대한 전개계수는 4-11의 범위에 있어 복합용액은 수면에서 전개가 가능하였고 상대적인 수면전개성은 CA가 가장 우수하였다.

4.2. 수면전개 박막의 구조

수면 위에 생성된 (Polymer/18-crown-6)복합박막의 표면형상을 관측하기 위하여 carbon을 증착한 다공성 지지체위에 박막을 적층시켜 TEM을 이용하

여 박막의 표면을 촬영하였다. (Polymer/18-crown-6)복합박막의 표면형상을 Fig. 6-8에 각각 나타내었다. TEM 사진에 나타난 박막의 표면형상은 회고 검은 부분이 서로 섞여 있는 형태를 보여주고 있으며, 이는 박막의 고분자 응집상태가 서로 다름을 의미한다. 박막의 표면형상중 검은 부분은 고분자의 응집밀도가 높은 영역으로서 박막의 구조가 치밀한 상태를 의미하고, 흰 부분은 응집밀도가 낮고 박막의 구조가 상대적으로 소밀한 상태를 의미한다. 이와같은 막형상은 박막의 두께방향으로 두께가 다른 요철형태의 막표면을 형성하고 있음을 나타낸다. 이러한 구조형상을 나타내는 이유는 전개용액과 전개기질인 물과의 표면장력의 차이와 공기면측과 수면측에서의 용매의 확산속도차에 기인되는 것으로 판단된다. 따라서 전개성이 우수한 고분자용액 일수록 흰 부분의 크기가 균일하고 분율이 증가된 두께가 얇고 표면이 보다 평활한 박막이 제조될 것이다. Fig. 6에는 고분자농도가 5wt%인 단일박막과 18-crown-6을 3wt% 첨가한 복합박막의 공기측 구조형상을 나타내었다. 이들 박막의 고분자 응집구조는 PVC가 CA 및 PS보다 치

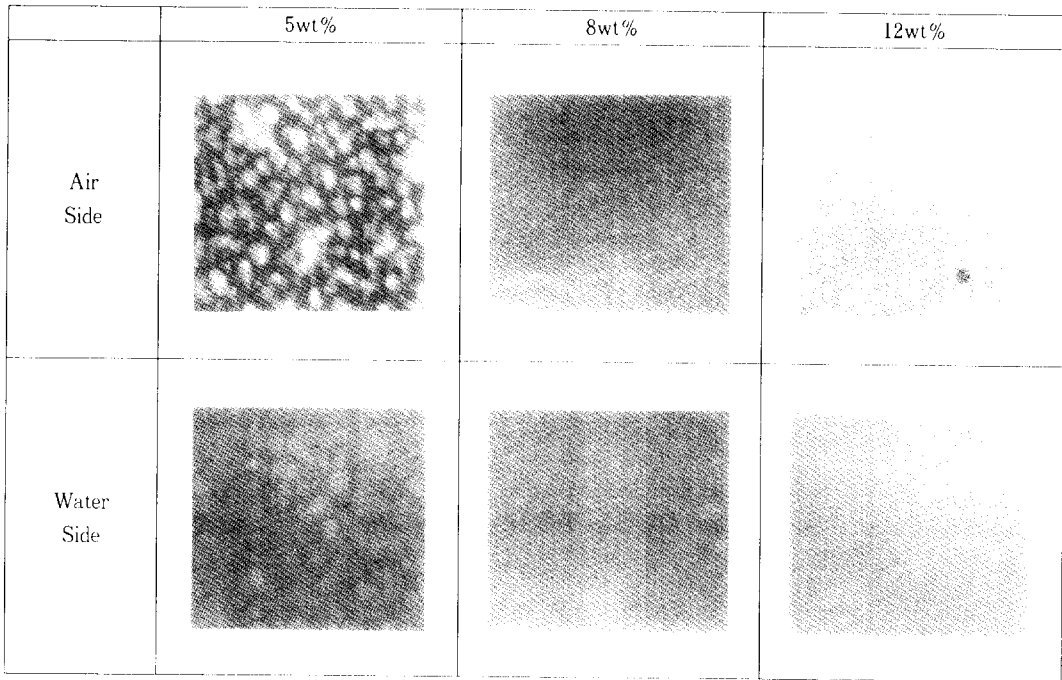


Fig. 7. TEM photographs of the (CA/18-crown-6) composite membrane with the variation of polymer concentration. (18-crown-6 : 3wt%)

밀하고, CA가 가장 느슨한 형상을 나타내고 있다. 이와같은 현상은 Fig. 5에서 나타난 바와 같이 PVC 용액의 전개계수가 가장 낮으므로 수면에서 고분자용액의 전개속도가 느려 그 응집구조가 치밀함을 알 수 있다. 반면에 단일박막과 복합박막의 표면형상을 비교하면 복합박막의 표면형상이 단일박막 보다 균일함을 보이고 있다. 이는 Fig. 2에서와 같이 복합용액의 표면장력이 단일용액의 표면장력보다 낮아 전개계수가 증가하기 때문에 고분자용액의 전개면적은 증가하여 박막의 두께는 감소하고 표면의 요철은 감소됨으로써 단일박막보다 막표면이 보다 평활한 박막이 생성된다. 제막시 전개조에 생성된 박막의 전개면적을 비교하여 보면 18-crown-6가 첨가된 복합박막의 면적이 단일박막 보다 더 넓은 것이 관측되었으며, 이는 막두께의 감소를 의미한다. 박막의 두께가 감소하고 표면적이 증가됨으로써 막두께 방향으로 농도구배가 적고, 용매의 확산속도가 증가하여 복합박막의 표면이 단일박막보다 균일하고 고분자의 단위면적당의 고분자의 응집밀도는 균일할 것으로 사료된다. 또한 복합박막의 흰 부분은 크기가 거의 균일하게 나타나

고 있으므로 운반체인 18-crown-6가 고분체 사이에 안정화 되게 분산되어 있을 것으로 사료된다. Fig. 7에는 (CA/18-crown-6)복합박막에 있어서 고분자농도 증가함에 따라 공기면 및 수면측의 응집구조가 모두 점차 치밀해져 가고 있음을 나타내며, 또한 형성된 박막의 공기면 측과 수면측의 고분자 응집상태가 약간 차이를 보여주고 있다. 고분자 농도가 증가함에 따라 막구조가 치밀해져 가는 현상은 고분자용액의 농도가 증가함에 따라 고분자용액의 단위부피당의 고분자수가 증가하기 때문이다. 이는 Fig. 2의 결과에서와 같이 고분자용액의 농도가 증가함에 따라 고분자용액의 표면장력이 증가됨으로 고분자의 응집력이 강해져 수면전개시 전개능력이 저하되는 현상과 결부된다. 한편 막두께 방향으로의 전후표면의 고분자 응집상태는 단일 박막에서와 같이 큰 차이는 없지만 공기면측의 고분자 응집상태가 수면측보다 다소 치밀한 형상을 보여주고 있다. 이와 같은 결과는 고분자 전개용액이 수면에서 전개될 때 공기면측으로의 용매의 확산속도가 수면측으로의 용매의 확산속도보다 빠르기 때문에 공기면측의 고분자의 농도가 수면측의 고

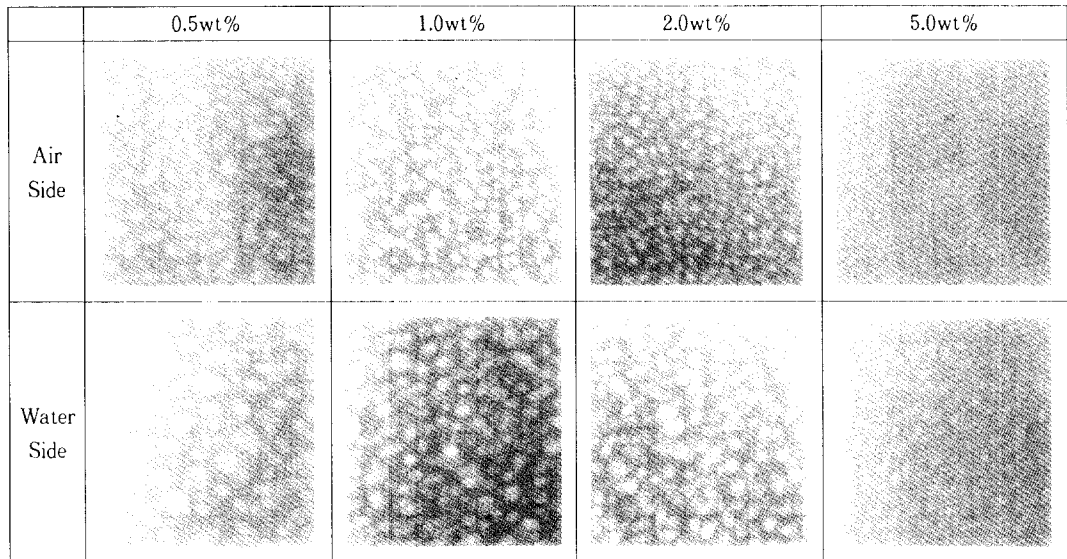


Fig. 8. TEM photographs of the PVC/18-crown-6 composite membrane(8wt%) with the variation of 18-crown-6 concentration. (polymer : 8wt%)

분자의 농도보다도 높아지므로 막의 응집형상은 공기면측이 수면측보다도 치밀해진다. 수면전개 박막의 표면과 이면의 고분자 응집형상을 비교하였을 경우, 복합박막의 두 표면형상이 단일박막보다 차이가 적은 현상은 18-crown-6가 첨가되어 표면장력은 감소하고 전개계수(S)는 증가됨으로써 박막의 평활성이 증가되며, 또한 막표면적이 증가되어 표면으로의 용매 확산이 더욱 증가되기 때문이라 사료된다.

18-crown-6의 농도변화에 따른 복합박막의 막구조형상을 Fig. 8에 나타내었다. 18-crown-6의 농도가 증가할수록 고분자의 응집형상은 균일하여지고 있으며, 이는 박막의 표면구조가 보다 균일하여져 전, 후표면의 요철이 감소함을 의미한다. 즉 전체적인 박막의 구조는 표면요철이 감소한 평활화가 이루어짐을 의미한다.

5. 결 론

수면전개법으로 제조한 (polymer/18-crown-6)복합박막에 있어서 복합용액의 전개거동과 구조적 특성을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. (polymer/18-crown-6)복합용액의 표면장력은 부분전하를 띤 18-crown-6 환형고리분자가 고분자

쇄 사이에서 전기적인 완충역할을 하여 분자쇄간의 분자간력을 완화시켜줌으로써 18-crown-6의 농도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내며, 그 크기는 PS>PVC>CA 순 이었다.

2. 18-crown-6의 농도가 증가함에 따라 PVC 및 PS복합용액의 점도는 큰 변화가 없으나 CA복합용액의 점도는 감소하는 경향을 보이고 있다.

3. 수면전개 박막의 구조는 고분자의 농도가 증가함에 따라 치밀하였으며, 공기면측이 수면측보다 다소 치밀한 구조를 나타내었다. 한편 복합박막의 구조는 18-crown-6가 증가함에 따라 전후면 모두 표면형상이 점차 균일해졌다.

참고문헌

1. E. L. Cussler and D. F. Evans, *Sep. Purif. Meth.*, **3**, 399 (1974).
2. U. S. Dept. of Energy, "Membrane Separation Systems- A Research Needs Assessment Final Report", April (1990).
3. T. Maurura, M. E. Bednas, and S. Sourirajan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 567, (1974).
4. C. Yeo and A. Eisenberg, *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**,

- 875 (1977)
5. T. Kajiyama et al., *J. Membr. Sci.*, **11**, 39 (1982).
 6. T. Kajiyama, S. Wasiju and Y. Ohmori, *J. Membr., Sci.*, **24**, 73 (1985)
 7. E. P. Kyba et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 2564 (1977)
 8. P. D. Beer, "Chemical Sensor", Champar and Hall, N. Y. (1988)
 9. 佐佐木 茂貴, "Host-Guest 화학による 研究哲學の例證" *化學と工業* **42**, 132 (1989).
 10. 정광보 et al., *Polymer(korea)*, **12**, 63 (1988).
 11. W. J. Ward III, W. R. Browall and R. M. Salemme, *J. Membr. Sci.*, **1**, 99 (1976).
 12. A. W. Adamson, "Physical Chemistry of Surface", John Wiley & Sons (1982).
 13. P. C. Hiemenz "Principles of Colloid and Surface Chemistry", Dekker, N. Y. (1986).
 14. 남석태, 최성부, 최호상, 김병식, *Membrane Journal(Korea)*, **1**, 55 (1991).
 15. R. F. Fedors, *Polym. Eng. Sci.*, **14**, 147(1974).
 16. I. Skeist and J. Miron, "Handbook of Adhesive", 3rd. Ed., VNR, N. Y. (1977)
 17. 丁木人也, "接着の はなし", 日刊工業新聞社, 東京(1984)