

용매와 용매 첨가제가 고분자 막 구조에 미치는 영향 연구

원 종 옥* · 박 철 민 · 강 용 수 · 박 현 채 · 김 은 영

한국과학기술연구원 고분자 연구부
(1997년 10월 22일 접수, 1997년 12월 3일 채택)

The Effect of Solvent and Solvent-Additives of Polymeric Dope Solutions on Membrane Morphology

Jongok Won* , Cheolmin Park, Yong Soo Kang, Hyun Chae Park, and Un Young Kim

Division of Polymer Science and Engineering, Korea Institute of Science and Technology, P.O. Box 131, Cheongryang, Seoul 130-650, Korea

(Received October 22, 1997, Accepted December 3, 1997)

요 약 : 기체 투과도 및 기계적 강도가 높은 고분자 비대칭막을 상분리법으로 제조하기 위해 막 제조 메커니즘을 규명하는 연구를 수행하였다. 기본적인 연구가 많이 이루어진 폴리스티렌, 이에 비해 용매와의 관계가 덜 알려져 있는 폴리이미드이미드인 Torlon과 3,3',4,4'-Benzophenontetracarboxylic dianhydride와 1,4-Phenylene diamine로 이루어진 폴리이미드를 여러 용매에 녹여 얻어진 캐스팅 용액으로부터 비대칭막을 제조하였다. 용매와 비용매와의 혼합열과 막 구조의 관계로부터, 막의 구조를 결정하는 데에는 용매와 비용매의 혼합열이 크게 영향을 미칠 수 있었다. 이 결과로부터 폴리스ulfone 막의 구조를 용매 첨가제를 사용하여 조절하였다. 캐스팅 고분자 용액이 비용매를 만날 때 용매와 비용매와의 혼합열이 두 물질의 교환속도에 영향을 미쳐 결국에는 막의 구조에 영향을 미치는 데에 대한 이론적인 고찰도 아울러 수행하였다.

Abstract : Membrane formation mechanism by the phase inversion has been investigated in order to control the membrane morphology. It was found that finger-like structures were obtained when the heat of mixing between the solvent and non-solvent is exothermic, while sponge-like structures were obtained when they are endothermic in polystyrenes as well as in polyimides (Torlon and polyimide made from 3,3',4,4'-benzophenontetracarboxylic dianhydride and 1,4-phenylene diamine) membranes. This concept was applied to control the morphology of polysulfone membranes simply by adding a solvent additive by adjusting the heat of mixing. A crude, but simple, relationship between the heat of mixing and the exchange rate of the solvent with non-solvent has been also developed.

1. 서 론

상분리법은 Loeb과 Sourirajan에 의해 역삼투압 막의 제조에 사용된 이래 지금까지 비대칭 분리막의 제조에 널리 사용되고 있다. 이 제조법은 고분자와 용매로 조성된 고분자 용액을 비용매인 침전액 (gelation medium

or coagulant)에 담그어 상분리를 일으켜서 막을 제조하는 방법이다. 고분자와 용매, 고분자와 비용매, 또는 용매와 비용매와의 열역학적인 성질뿐 아니라, 상분리가 일어날 때의 동역학적인 요소의 복잡함 때문에 원하는 구조의 비대칭 막을 제조하는데 어려움이 있다. 따라서 고분자 용액의 조성이나 침전액의 조성

의 조성을 바꾸든지 아니면 증발(evaporation)이나 annealing 같은 여분의 과정을 도입하여 막의 구조를 조절하고 있으나, 이 방법이 도입 된지 30여년이 지났음에도 원하는 특성과 구조를 얻기 위해서는 지금까지도 경험적으로 얻어지고 있는 실정이다. 따라서 비대칭막의 구조가 그 막의 투과성과 기계적 강도를 결정하는데 중요한 역할을 하므로, 최적의 막 구조를 얻기 위해서는 막 형성 메커니즘을 규명하고 이를 조절하는 것이 필요하다.

상분리에 의해서 막이 형성될 때 막의 구조는 상분리가 일어나면서 필름 형태의 고분자 용액의 부분 농도에 따라 결정되는 것으로 알려져 있다. 고분자 용액의 부분 농도는 초기 용액의 농도 및 시간에 따라 상분리가 일어나면서 고분자 용액 내의 용매와 비용매와의 교환 속도 비 (flux ratio)에 따라 그 값이 변한다[1]. 그런데 용매와 비용매와의 교환 속도 비는 여러 인자들에 의해 영향을 받으므로, 이 인자들이 어떻게 용매와 비용매의 움직임에 영향을 미치는가를 고찰하는 것이 중요하다.

기체 분리막으로 많이 사용되고 있는 폴리술폰이나 폴리이미드는 그들의 기본 성질 뿐 아니라, 고분자와 용매, 비용매와의 관계에 대한 연구가 많이 이루어 지지 않아, 막의 구조를 조절하는데 어려움이 있다. 특히 폴리이미드는 dense막의 경우 기체 투과 분리 계수가 크고 기계적, 물리, 화학적 특성이 좋아 분리막으로의 응용에 대한 연구가 활발히 진행되고 있는 물질이나[2-5], 실제적으로 응용되기에는 아직도 만족할 만한 기체 투과도가 나오지 않고 있어 비대칭막을 제조하여 막의 기계적 강도 뿐만 아니라 기체 투과도를 높이는 연구가 필요하다.

따라서 본 연구에서는 막 구조에 영향을 미치는 인자에 대한 연구를 기본 성질이 잘 알려져 있는 폴리스티렌을 사용해 규명하였고, 이를 폴리이미드와 폴리술폰에 적용하였다. 특히 용매와 비용매와의 혼합열을 기준으로 용매 첨가제를 선택하여 분리막 구조에 미치는 영향을 연구하고 조절하였다.

2. 실험

2.1. 시 료

분자량이 1.48×10^6 이고 polydispersity가 1.05인 폴리스티렌 (PS)은 대립사에서, 분자량이 35,000인 폴리술폰 (PSf, P3500)은 Amoco사에서 구입하였고, 용해성 폴리이미드는 Amoco사의 폴리이미드이미드인 Torlon과 Aldrich사의 3,3',4,4'-benzophenontetracarboxylic dian-

hydride와 1,4-phenylene diamine로 이루어진 폴리이미드 (PI)를 구입하여 후처리 없이 그대로 사용하였다. Torlon과 PI의 유리 전이 온도는 열분석 결과로부터 각각 282 및 323°C이었다.

2.2. 분리막의 제조

본 연구에 사용한 분리막은 상분리법을 이용해 제조하였다. 폴리스티렌의 경우, 용매로는 toluene, tetrahydrofuran (THF), ethylacetate (EA), 그리고 N-methyl-2-pyrrolidone (NMP)를 사용해 10 g/ml 농도의 캐스팅 용액을 제조하였고, 비용매로는 용매에 따라 물과 에탄올을 사용하였다. 폴리이미드는 NMP, γ -butyrolactone (γ -BL), N,N-dimethyl acetamide (DMAc), dimethylformamide (DMF)를 용매로 사용하였고 고분자의 농도는 15 wt%로 고정하였다. 캐스팅 고분자 용액의 필름 형태의 초기 두께는 200 μ m로 하였다. 캐스팅 용액에 미치는 용매 첨가제의 효과를 보기 위하여 NMP에 녹인 폴리술폰 용액에 EA, acetone, 메탄올 (MeOH) 그리고 프로판올 (PrOH)을 첨가하여 막을 제조하였다. 사용한 캐스팅 고분자의 농도는 25 wt%였고, 용매 첨가제의 양은 각 혼합 용매에 대한 폴리술폰의 비용매 tolerance의 차이에 의해 EA와 acetone의 경우는 30 wt% 이고, 알코올의 경우는 19 wt% 이었다. 폴리스티렌과 폴리술폰의 초기 필름 형태의 캐스팅 용액의 두께는 300 μ m로 하였다.

모든 캐스팅 고분자 용액은 실온에서 24시간 동안 stirring하여 준비하였고, 상분리로 제조된 막은 24시간 동안 침전액에 담그어 용매를 제거하고, 실온에서 건조한 후 막의 특성을 평가하였다.

2.3. 분리막 특성 평가

제조된 분리막의 산소 질소 투과도는 home-made bubble flow meter를 사용하여 측정하였고, 사용한 압력은 각 막에 따라 70~100 psi로 하였다.

분리막의 구조는 주사전자현미경 (SEM, Hitachi, S510)으로 관찰하였고 열분석은 DSC (DuPont 910)를 사용하였으며, 분석 조건은 20°C/min으로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 혼합열이 막구조에 미치는 영향 연구

3.1.1. 폴리스티렌막

캐스팅 고분자 용액 제조에 사용한 용매와 비용매와의 혼합열이 막 구조에 미치는 영향을 알아보기 위

하여 기본 연구가 많이 되어 있는 폴리스티렌으로 막을 제조하였다.

사용한 용매와 캐스팅 폴리스티렌 용액의 농도 (10 g/ml)에서 예상되는 용액내의 고분자 사슬들의 만들어내는 평균 공간 간격, correlation length, ξ 을 표 1에 나타내었다[6-8].

Toluene, THF, NMP는 모두 폴리스티렌에 있어서 좋은 (good) 용매이고, EA는 theta용매이며 표 1에서

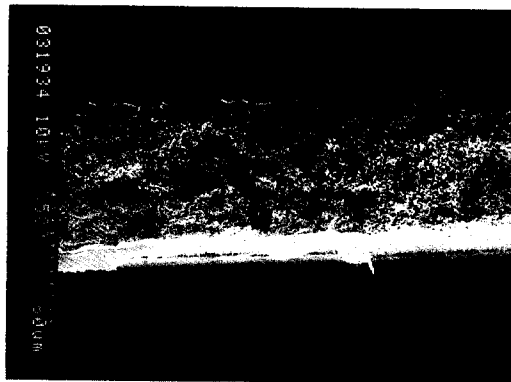
Table 1. Characteristics of the Solvents and the Polystyrene Solutions

solvent	solvent viscosity (cP)	solvent character	ξ (Å)
THF	0.55	good	12.92
Toluene	0.59	good	15.54
NMP	1.67	good	-
EA	0.46	theta	~69.43

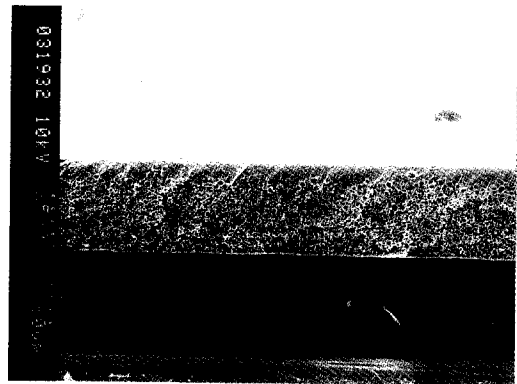
ξ : correlation length

볼 수 있듯이 correlation length는 theta용매일 때가 good 용매일 때 보다 크음을 알 수 있다. 따라서 용액의 구조가 형성된 막의 구조에 영향을 미친다면 correlation length의 크기가 막 표피층 (skin)의 구조에 영향을 미칠 것으로 기대된다.

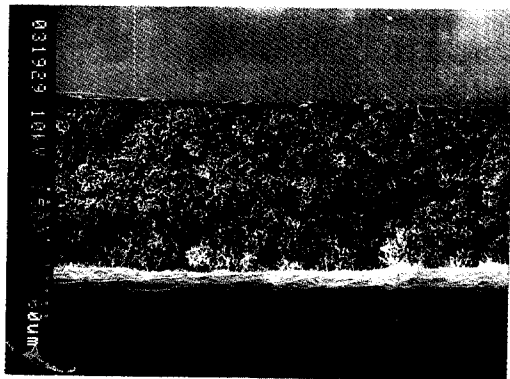
위의 용매로 제조한 폴리스티렌의 캐스팅 용액으로부터 에탄올 침전조에서 제조된 비대칭 막의 구조 단면을 그림 1에 나타내었다. NMP가 용매인 경우 막 내부에 finger구조의 macrovoid가 있고, 그 외는 모두 sponge구조를 하고 있다. 그리고 sponge구조를 하고 있는 막들도 막의 두께뿐 아니라 표피층의 두께가 서로 다름을 알 수 있다. 즉 toluene이 용매인 캐스팅 용액으로부터 얻어진 막의 두께는 THF나 EA가 용매로 사용되어 만들어진 막들에 비해 얇은 반면, 막의 표피층은 두꺼움을 알 수 있다. 물과 섞이는 용매로 제조된 캐스팅 용액을 물의 침전조에서 제조한 막들도 같은 경향을 보였다. 이상의 결과를 표 2에 간단히 정리하였다. 캐스팅 용액의 correlation length가



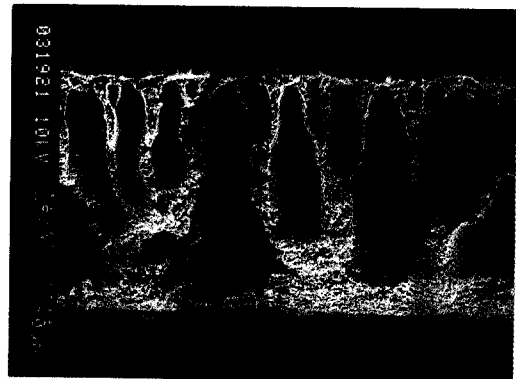
PS/EA



PS/Toluene



PS/THF



PS/NMP

Fig. 1. Cross-section of polystyrene membranes obtained from the dope solution of different solvents in ethanol coagulant.

막 표면층의 구조에 미친 영향에 대해서는 제조된 막의 표피층이 두꺼운 dense막 형태이므로 측정할 수 없었다.

Strathmann 등[9]은 막 제조 시 캐스팅 용액의 용매와 침전액과 혼합열이 낮을 때 sponge 구조를 이루는 것을 발표하였고, Termonia[10]는 Monte Carlo 확산 모델을 통해서 용매와 침전액과의 혼합열이 없을 때와 두 용매가 잘 섞이지 않을 때에 따라 막 구조가 변함을 보였다.

본 연구에 사용한 용매들과 에탄올과의 조성에 따른 혼합열[11]을 그림 2에 나타내었다. 그림 2에서 볼 수 있듯이 NMP는 전 조성에서 비용매인 에탄올과 혼합열이 발열로 두 물질의 친화도가 크나, 그 외의 용매의 경우에는 에탄올과의 친화도가 낮은 흡열 혼합열을 나타내고 있다. 따라서 NMP는 비용매인 에탄올과의 높은 친화도 때문에 고분자 용액내의 용매와 비용매는 서로 교환 속도가 빠르고 따라서 비용매인 에탄올이 고분자 용액으로 빠른 속도로 확산되어 들어와 finger 구조를 이루게 되는 반면, 용매와 비용매와의 친화도가 낮은 다른 용매들은 상대적으로 확산 속도가 느리므로 고분자 용액/비용매 계면에서 고분

자 용액의 상분리가 천천히 일어나게 되고 따라서 sponge 구조를 갖는 것으로 생각된다.

상분리를 이용해 막이 형성될 때 필름 형태의 고분자 용액이 침전조에 들어가는 순간 고분자 용액과 비용매와의 접촉면에서는 비용매의 fraction이 낮을 것으로 생각된다. 이 때 각 용매들과 비용매와의 흡열 혼합열의 크기는 아래의 순서대로 감소함을 그림 2에서 알 수 있다.

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{mix}}(\text{Toluene-EtOH}) &> \Delta H_{\text{mix}}(\text{EA-EtOH}) > \\ \Delta H_{\text{mix}}(\text{THF-EtOH}) &> 0 \\ \Delta H_{\text{mix}}(\text{NMP-EtOH}) &< 0 \quad \text{at } x_{\text{EtOH}} \approx 0.1 \end{aligned}$$

이 값들과 그림 1의 막 단면에서부터 얻어지는 막 표피층의 두께는 위의 혼합열에 따라 친화도가 낮은 toluene이 EA나 THF를 용매로 사용한 경우보다 더 두꺼움을 알 수 있다. 여러 용매를 사용해 제조한 폴리스티렌 막의 표피층 두께와 용매와 비용매와의 혼합열과의 관계를 그림 3에 나타내었다. 용매와 비용매의 혼합열이 흡열이고 그 크기가 클수록, 막 표피층 두께가 두꺼워짐을 알 수 있다. 이상으로 막의 전체적인 구조뿐 만 아니라, 막 표피층도 용매와 비용매의 혼합 친화도가 영향을 미침을 알 수 있다. 사용한 용매와 비용매와의 혼합열의 차이로 캐스팅 고분자 용액 내의 용매와 비용매와의 교환 속도가 차이가 나고 궁극적으로 형성되는 막의 구조에 영향을 미치는 것에 대한 이론적인 고찰은 다음 절에 논하겠다.

Table 2. Characteristics of the Polystyrene Membranes

Coagulant	Phase separation	Cross-sectional morphology	Solvent	
			ethanol	water
THF	fast	sponge	fast	sponge
Toluene	very slow	sponge	-	-
NMP	fast	finger	fast	finger
EA	fast	sponge	-	-

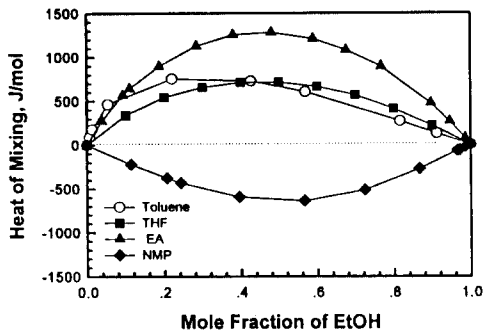


Fig. 2. Heat of mixing of various solvents and ethanol.

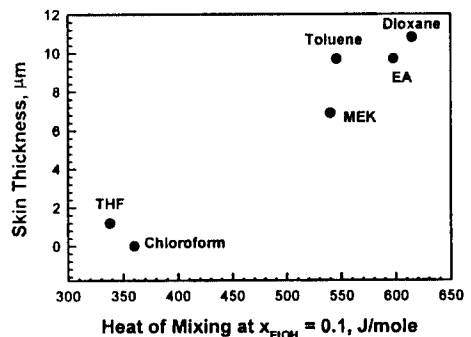


Fig. 3. Relationship between the skin thickness of membranes obtained from different dope solutions and heat of mixing of solvent-coagulant.

3.1.2. 폴리이미드 막

Torlon의 용매로는 NMP와 DMAc를, PI는 NMP,

DMAc, DMF 그리고 γ -BL를 사용하였다. 각 용매와 비용매로 사용된 물과의 혼합열을 물의 조성에 따라 그림 4에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 물과 NMP, DMac, DMF는 모두 혼합열이 발열이고, 오직 γ -BL만이 물의 전 조성에서 흡열임을 알 수 있다. 이 용매들로 제조된 캐스팅 용액으로부터 제조된 막의 단면을 그림 5에 나타내었다.

그림에서 볼 수 있듯이 NMP나, DMac, DMF를 사용한 경우 고분자가 Torlon이나 PI와 관계없이 모두 finger구조를 하고 있고, 오직 γ -BL에 녹여 제조한 캐스팅 고분자 용액으로부터 제조된 막만이 sponge구조를 하고 있다. 각 막들의 기체 투과도를 측정하여 그 값들과 산소/질소 선택도를 표 3에 나타내었다. 관찰된 막 단면들과 기체 투과도의 값으로부터 막 구조와 투과도에 미치는 표피층의 역할 구분이 어려워 상관관계를 찾을 수 없었다. 한편으로, PI/DMac, PI/DMF로부터 얻어진 막의 기체 선택도 값으로부터, 막의 표면에 기공이 적은 표피층이 형성되어 있는 것처럼 보이나, 단면의 배율이 낮고 또한 측정된 투과도의 값이 너무 낮아 실험 오차의 가능성을 배제할 수 없어 표피층의 형성에 대해서는 좀더 연구가 필요할 것으로 보인다.

이상의 결과로 혼합열을 기준으로 용매와 비용매를 선택하면, 막의 구조를 조절할 수 있을 것으로 기대된다. 그러나, 일반적으로 분리막 제조에 사용되는 고분자는 종류에 따라서 사용 가능한 용매가 제한되어 있다. 이를 극복하기 위해서 용매 첨가제를 사용하여 캐스팅 용액의 특성을 조절하는 방법이 흔히 사용되어왔다. 즉 캐스팅 용액을 제조할 때 혼합열을 기준으로 하여 용매 첨가제를 선택해 넣어줌으로 막의 구조를 변화시킬 수 있다. 다음 절에서는 용매 첨가제를

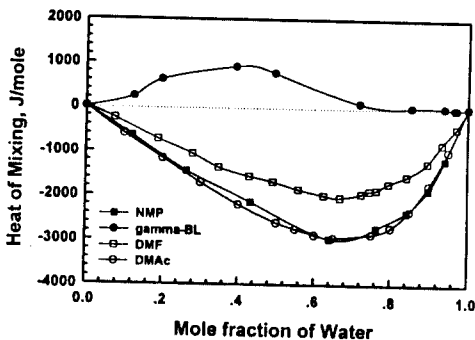


Fig. 4. Heat of mixing between various solvents and water.

Table 3. Gas Permeance and Selectivity of Membranes

polymer	Torlon		PI			
	NMP	DMAc	NMP	DMAc	DMF	γ -BL
Q(O ₂)	161	2.0	7.4	0.7	3.8	10.7
Q(N ₂)	172	1.9	6.6	0.35	2.0	9.7
Q(O ₂)/Q(N ₂)	0.94	1.05	1.1	2.0	1.9	1.1

$Q = \text{permeance} (\times 10^6 \text{ cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2 \text{ cmHg sec})$

선정하여 기체 분리막 재료로 많이 사용되고 있는 폴리술폰 막의 구조를 변화시켜 보았다.

3.1.3. 용매 첨가제의 효과

캐스팅 고분자 용액내의 용매와 비용매와의 친화도가 막제조시 일어나는 상분리 속도에 영향을 미치는 앞의 연구 결과로부터 이미 알려진 혼합열을 기준으로하여 용매 첨가제를 선택하여 폴리술폰막의 구조를 조절하였다. 주 용매는 NMP를 사용하였고, 용매 첨가제로는 EA, acetone, 메탄올 프로판올을 선택하였다.

EA와 acetone은 서로 비슷한 물리적 성질을 가질 뿐 아니라 [표면장력 (23.75mN/m: 23.4 mN/m), 점도(0.426mPa s: 0.306mPa s), BP(77.11°C : 56°C)] 비슷한 혼합열[각각699, 250 J/mole at $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.1$]을 갖고 있으므로 같은 조성으로 캐스팅 용액을 만들어 막을 제조하였다. 또한 메탄올 [$\Delta H_{\text{mix}}(\text{메탄올-물}) = -217 \text{ J/mole at } X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.1$] 과 프로판올 [$\Delta H_{\text{mix}}(\text{프로판올-물}) = 70 \text{ J/mole at } X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.1$] 을 용매 첨가제로 선택하였다. 사용한 폴리술폰은 25 wt%로 고정하였고 주 용매로는 NMP를, EA나 acetone의 양은 30 wt%, 그리고 메탄올과 프로판올은 19 wt%를 넣어 혼합용매를 만들어 막을 제조하였다. 여기서 선택한 용매:용매 첨가제의 비는 이 농도에서 고분자 용액의 비용매에 대한 tolerance값에 거의 가까운 값이다. 제조한 막의 단면을 그림 6에 나타내었다.

그림에서 보이듯이 같은 양의 EA나 acetone을 넣어 제조된 캐스팅 용액에서부터 얻어진 막(6a, 6b)은 서로 비슷한 구조를 하고 있음을 알 수 있다. 여기서 EA를 용매 첨가제로 넣어서 제조된 막의 경우는 산소/질소 투과도의 비로 정의되는 선택도를 보임으로 막에 기공이 없는 표피층이 형성되어 있음을 확인할 수 있었다.

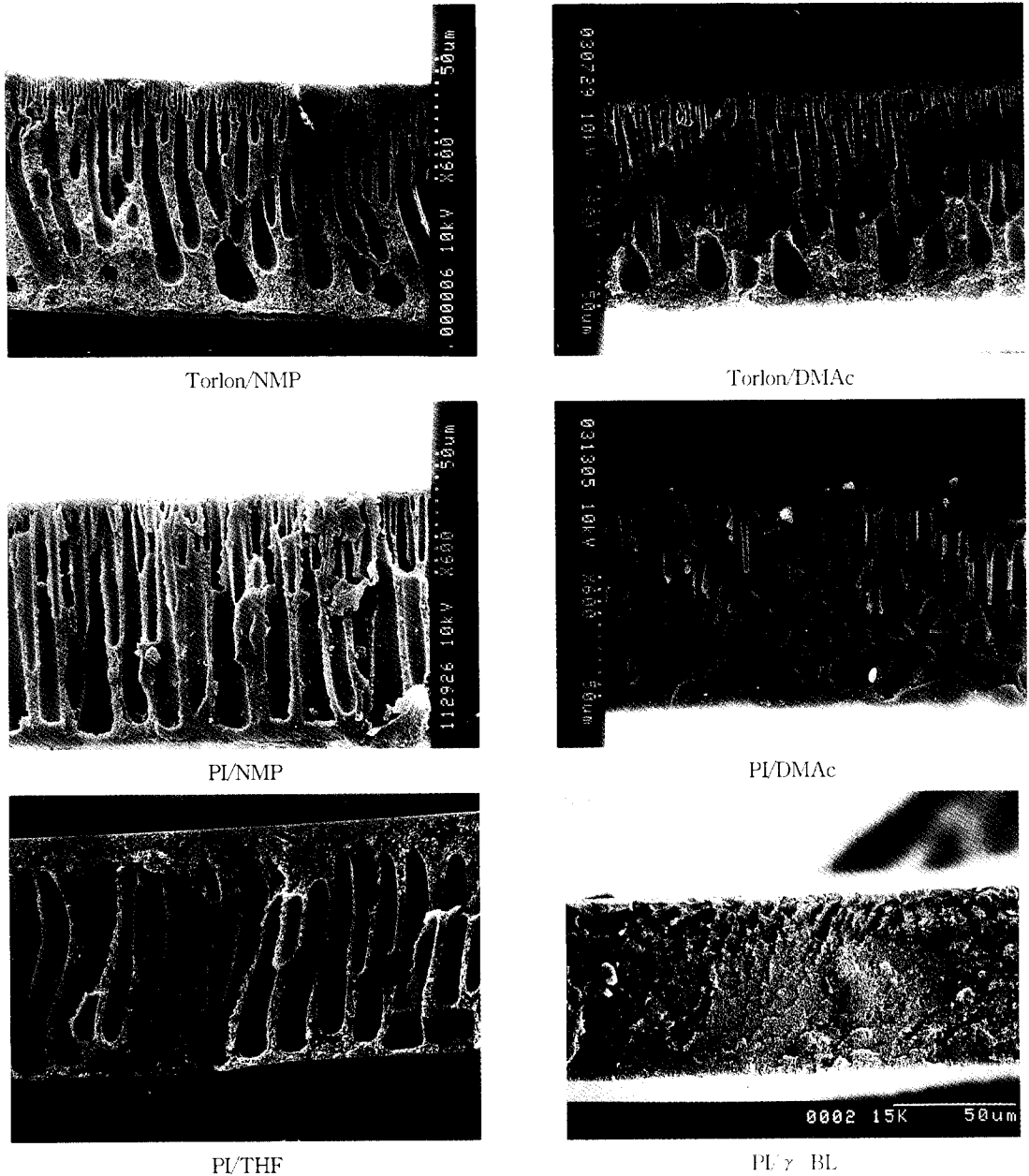


Fig. 5. Cross-sections of Torlon and PI membranes obtained from different dope solutions.

주 용매인 NMP와 비교해 물과의 친화도가 낮은 메탄올을 넣어준 경우 현저하게 macrovoid가 감소하였다(6c). 그리고 메탄올보다도 물과의 친화도가 더 낮은 프로판올을 용매 첨가제로 사용해서 막을 제조한 경우(6d), macrovoid는 찾을 수 없었고, 막의 구조는 sponge 구조를 하고 있음을 알 수 있다. 기체 투

과도의 실험으로부터 위의 막들의 투과도는 용매 첨가제가 없는 NMP만으로 사용했을 때 얻어진 막의 투과도 보다도 열 배정도 떨어졌다. 막의 표면에 얇은 표피층이 형성 되었다면, 산소/질소의 투과도의 차이가 있을 것이다. 앞의 EA를 넣어주었을 때에는 달리 산소/질소의 투과도의 비로 나타나는 선택도가 나타

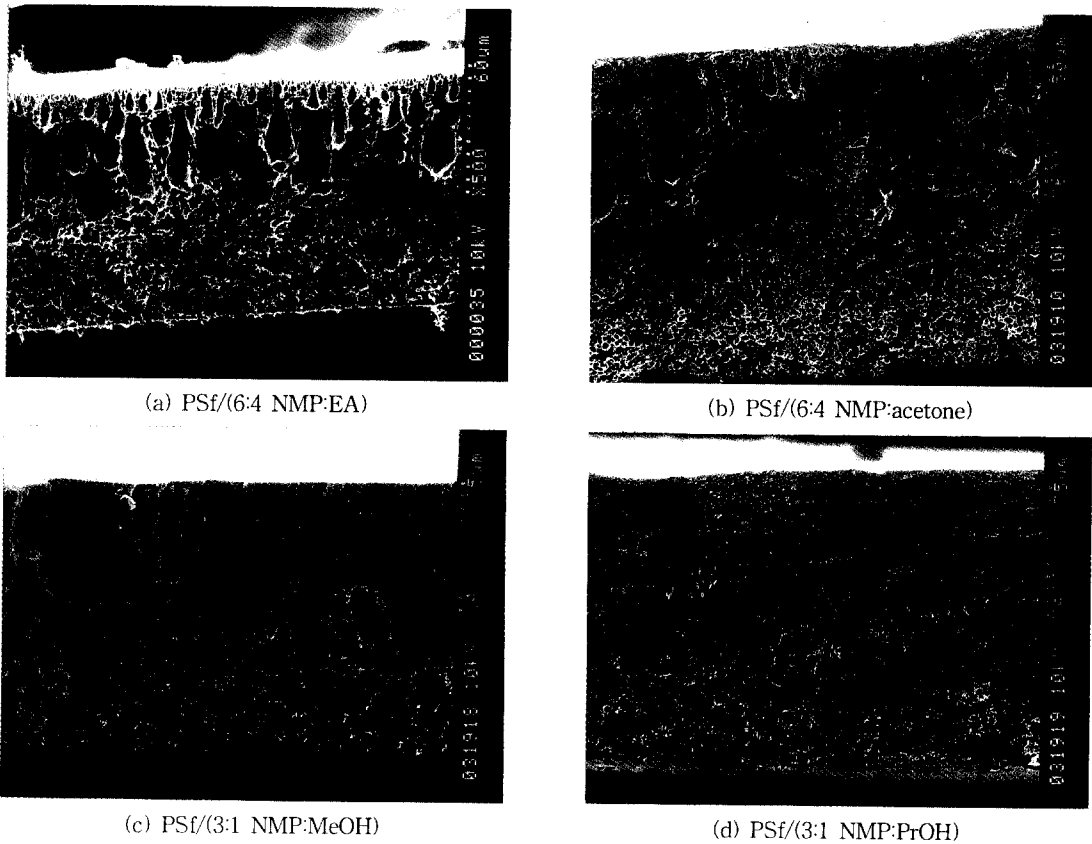


Fig. 6. Cross-sections of polysulfone membranes by using the solvent additives on the dope solutions.

나지 않았다. 그러므로 알코올 용매 첨가제를 넣어 제조한 막에 기공이 없는 표피층이 생성되지 않았음을 알 수 있었다.

이상으로 상분리를 이용한 비대칭막의 구조를 결정하는 중요 인자로는 알려진 대로 고분자와 용매간의 친화도에 의한 인자보다는 용매 또는 용매 첨가제와 비용매와의 친화도가 막의 구조를 결정하는 인자임을 확인하였다.

표피층 형성에 대하여는 앞의 EA의 경우와 알코올을 넣어준 경우가 다를 수 있다. 따라서 막의 전체적인 구조에는 용매 또는 용매 첨가제와 비용매와의 혼합열이 크게 영향을 미치나, 막의 표면은 이외에도 영향을 미치는 다른 인자가 있을 것으로 기대된다.

3.2. 혼합열과 용매-비용매와의 확산에 대한 이론적 고찰

앞 절에서는 용매/비용매의 혼합열이 분리막의 구조를 결정하는 중요 변수임을 폴리스티렌, 폴리이미드

그리고 폴리술폰 막의 실험으로 확인하였다. 용매/비용매의 혼합열은 다시 용매 혹은 비용매의 확산속도에 영향을 주는 것으로 알려져 있는데 이 절에서는 보다 정량적으로 용매/비용매의 혼합열과 확산속도와의 상관관계에 대해서 알아보려고 한다.

어떤 매질에서의 비용매의 확산속도는 다음과 같이 정의된다.

$$D \equiv D_T \frac{\partial \ln a_1}{\partial \ln x_1} \quad (1)$$

여기서 D_T , a_1 그리고 x_1 은 각각 열역학적 확산계수, 비용매의 활동도 그리고 몰분율이다. 고분자 용액에서의 비용매의 활동도를 나타내는 Flory-Huggins 식을 저분자 용매/비용매의 2성분계에 적용하면 식 (1)은 다음의 식 (2)와 같다.

$$\frac{D}{D_T} = 1 - \left(1 - \frac{v_1}{v_2}\right)\phi_1 - 2\chi_{12}\phi_1\phi_2 \quad (2)$$

χ_{12} 는 용매와 비용매간의 상호작용을 나타내는 Flory-

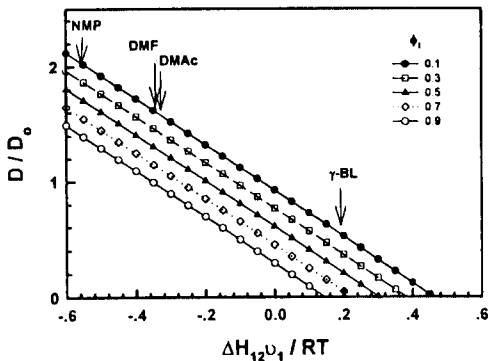


Fig. 7. Diffusion rate of solvents according to the heat of mixing.

Huggins계수이고, v_1 와 ϕ_1 는 각각 성분 i 의 몰부피 그리고 부피분율이다. 그런데 $x_{12}\phi_1\phi_2 = \Delta H_{12} \frac{v_1}{RT}$ 이므로 식(2)는 다시

$$\frac{D}{D_T} = 1 - \left(1 - \frac{v_1}{v_2}\right)\phi_1 - 2\Delta H_{12} \frac{v_1}{RT} \quad (3)$$

로 나타낼 수 있으며, ΔH_{12} 은 용매/비용매의 혼합열이다. 식(3)에 의하면 주어진 온도에서 용매의 확산속도는 용매와 용질의 혼합열 ΔH_{12} , 용매의 부피 분율, ϕ_1 , 그리고 용매 및 용질의 몰 부피, v_1 및 v_2 에 따라 결정된다.

이 이론을 고분자 용액으로 비용매가 침투해오는 경우에 적용하기 위해 고분자 용액은 단지 점도가 높은 균질 용액이라 가정하였다. 이 경우 주어진 농도와 온도에서 비용매의 확산속도의 비는 단지 ΔH_{12} 에 따라 결정된다. 다음 그림 7에 ΔH_{12} 에 따른 확산속도의 변화를 나타냈다. 전술한 바와 같이 비용매의 확산속도는 용매와 용질의 혼합열에 따라 결정되며, ΔH_{12} 가 음일 때 즉 발열인 경우 확산속도가 크고, 반대로 흡열일 경우 확산속도가 작다는 것을 이론적으로 확인하였다.

4. 결 론

상분리법을 이용해 기체 투과도 및 기계적 강도가 높은 비대칭 막 제조를 위해 메카니즘을 규명하는 연구를 폴리스티렌, 폴리스ulfon 그리고 폴리이미드와 여

러 용매 및 용매첨가제, 비용매를 사용하여 수행하였다. 사용한 고분자에 상관없이 사용한 용매와 비용매와의 혼합열이 발열일 때는 finger 구조를, 혼합열이 흡열일 때는 sponge구조의 비대칭 막을 얻었다. 용매와 비용매와의 혼합열에 따라 확산속도가 변하고 따라서 막의 구조가 변함을 실험적, 이론적으로 밝혔고, 이를 이용하여 용매 첨가제를 혼합열에 따라 선택, 막의 구조를 조절하였다.

감사의 글

본 연구는 포항종합제철의 연구지원으로 수행된 것으로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. 강용수, 김종언, 이희우, 정범석, 박현채, 원종옥, 김은영, Kor. Polym. J., 5, 166 (1997).
2. K. Matsumoto P. Xu, and T. Nishikimi, J. Membrane Sci., 81, 15 (1993).
3. K. Matsumoto and P. Xu, J. Membrane Sci., 81, 23 (1993).
4. T. H. Kim, W. J. Koros, G. R. Husk and K. C. O'brien, J. Membrane Sci., 37, 45 (1988).
5. H. Hachisuka, T. Ohara and K. Ikeda, J. Membrane Sci., 116, 265 (1996).
6. W. Brown and K. Mortensen, Macromolecules, 21, 420 (1988).
7. C. H. Wang and X. Q. Zhang, Macromolecules, 28, 2288 (1995).
8. E. Geissler, S. Mallam, and A.-M. Hecht, A. R. Rennie, F. Horkay, Macromolecules, 23, 5270 (1990).
9. H. Strathmann, K. Koch, P. Amar and R. W. Baker, Desalination, 16, 179 (1975).
10. Y. Termonia, Fundamentals of Polymer Coagulation, J. Polym. Sci. Part B: Polym Phys., 33, 279 (1995).
11. J. J. Christensen, R. L. Rowley, R. M. Izatt, in "Handbook of heats of mixing", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1988.