

## 6FDA-*p*-TeMPD 폴리이미드 비대칭막 제조에서 용매와 비용매가 막구조에 미치는 영향

박 노 춘\* · 김 건 중 · 남 세 종

순천제일대학 산업안전과\*, 인하대학교 화학공학과  
(1998년 7월 18일 접수, 1998년 10월 14일 채택)

### The Effects of Solvent and Nonsolvent on Asymmetric Membrane Structure of 6FDA-*p*-TeMPD Polyimide

Nochun Park\*, Gunjung Kim and Sejong Nam

\*Department of Industrial Safety Management, Suncheon First College,  
Department of Chemical Engineering, Inha University  
(Received July 18, 1998, Accepted October 14, 1998)

**요 약** : 폴리이미드 (6FDA-*p*-TeMPD) 비대칭막을 습식 상분리법으로 제조하는데 있어서 그 구조에 미치는 용매 (DMAc, NMP, 1,4-dioxane)와 비용매 (H<sub>2</sub>O, Methanol, n-hexane)의 영향을 고찰하였다. 고분자/용매/비용매의 3성분계 용해도 곡선, 응결값, 광투과도를 측정하고, 이들 3성분의 상호 용해도 계수의 차를 구하여 상분리와 상분리 속도를 예측함으로써 생성된 비대칭막의 구조를 해석하였다. 용해도 곡선이 용매-고분자 축에 가깝고, 응결값이 작으며, 광투과도가 즉시 감소하고, 용해도 계수차가  $\Delta\delta_{S-NS} > \Delta\delta_{P-NS} > \Delta\delta_{P-S}$  순이면 생성막은 고분자 결정의 불연속 결집속에 finger-like pore가 형성되었다. 용해도 곡선이 용매-고분자 축에서 멀고, 응결값이 크며, 상분리 시간이 길고, 용해도 계수차  $\Delta\delta_{i-j}$  가  $\Delta\delta_{P-NS} > (\Delta\delta_{S-NS} \leq \Delta\delta_{P-S})$  일 때, 생성되는 막은 미소 고분자 결정구가 치밀하게 응집된 표피가 있으며, 고분자 연속상 스폰지층에 macropore가 발달되었다. 용해도 곡선이 용매-고분자 축으로부터 멀리 떨어지고, 응결값이 대단히 크며, 상분리 시간이 길고, 용해도 계수차  $\Delta\delta_{i-j}$  가  $\Delta\delta_{S-NS} > (\Delta\delta_{P-NS} \leq) \Delta\delta_{P-S}$  인 경우는 고분자 미소 결정의 두터운 응집층과 다음에 성근 결정응집층이 나타났다.

**Abstract** : The effects of solvents (DMAc, NMP, 1,4-dioxane) and nonsolvents (H<sub>2</sub>O, Methanol, n-hexane) on the morphology of 6FDA-*p*-TeMPD polyimide membrane, prepared by the wet phase inversion method, were studied. In the polymer/solvent/nonsolvent ternary system, the binodal curve, the coagulation value and the relative light transmission were measured, and the solubility parameter difference was calculated. The onset state and rate of liquid-liquid demixing were predicted and the morphology of membrane was analyzed. It is found that the finger-like pores are formed within discontinuous polymer nodules when the binodal curve is close to the polymer-solvent (P-S) axis, the coagulation value is small, the reduction of light transmission is easy to occur and the order of solubility parameter difference ( $\Delta\delta_{i-j}$ ) is  $\Delta\delta_{S-NS} > \Delta\delta_{P-NS} > \Delta\delta_{P-S}$ . The dense skin with small nodules and the sponge type sublayer with macrovoid are formed in the case that the binodal curve is distant from the P-S axis, the onset time of liquid-liquid demixing is long and the order of  $\Delta\delta_{i-j}$  is  $\Delta\delta_{P-NS} > (\Delta\delta_{S-NS} \leq \Delta\delta_{P-S})$ . The thick layer of fine nodule coagulation and loosely grown sublayer of nodules appear when the binodal curve is distant from the P-S axis, the onset time of liquid-liquid demixing is very long and the order of  $\Delta\delta_{i-j}$  is  $\Delta\delta_{S-NS} > (\Delta\delta_{P-NS} \leq \Delta\delta_{P-S})$ .

## 1. 서 론

막분리법에 의한 기체분리의 실효성을 높이기 위해서는 더욱 우수한 성능의 분리막의 개발을 필요로 하고 있다. 기체분리막의 성능은 분리기체에 대한 높은 투과유속과 선택성에 의해 좌우되며, 적당한 기계적 강도와 열적, 화학적 안정성이 있어야 한다. 투과유속은 분리 기능성 고분자막 재료의 고유 투과계수와 제막하였을 때 막기능층의 두께에 관계된다. 따라서 기체에 대한 높은 투과계수와 선택성을 갖는 고분자막을 개발하기 위해서 재료에 대한 연구도 많이 이루어지고 있다[1-2]. 한편, 막의 실용화를 위하여 막의 분리기능층의 저항을 최소화시키는 연구는 Loeb and Sourirajan[3]의 획기적인 비대칭막 개발에 관한 연구를 시작으로 최근까지도 수행되고 있다[4-7]. 기체 투과 저항을 최소화하기 위하여는 다공막 위에 분리기능성 고분자를 박막으로 입히는 복합막법도 있으나, 막을 제조할 때 표면에 얇은 박막을 형성시키고 이 박막층 하부에는 다공성 지지층을 형성시키는 상분리 비대칭막 제조법을 주로 사용하고 있다. 상분리 비대칭막의 제조는 고분자 용액 제조-관위에 막주조-[용매부분증발]-비용매에 담가서 용매와 비용매를 교환시켜서 상분리하는 공정으로 진행되며, 표면에 얇은 기능층 표피와 밑에 다공성 지지층을 형성시키는 것이다[8-9]. 이 때 생성되는 막은 막의 상하층 면에서 비용매에 노출되는 조건이 상이하기 때문에 표면에는 치밀한 표피층이, 그 밑에는 다공층이 형성되어 비대칭막이 된다. 비대칭막에서 치밀한 표피층만이 기체분리 기능을 나타내고, 다공층은 단순히 표피를 지지하는 역할을 하기 때문에 연구의 초점은 표피의 분리기능층을 가능한 얇게 하여 저항을 줄이고, 지지층은 다공성을 발달시키는 것이었다. 지금까지 연구된 바에 의하면, 치밀한 표피층은 200Å 내외의 고분자 결정(nodule)들이 집결되어 있는 것으로 SEM에 의하여 확인되었으며[10-13], 기체투과에 있어서 기체의 수축은 결정속에서 Henry 흡수가 일어나고 결정들 사이에서 Langmuir 흡착이 일어나는 것으로 추정되고 있다[14]. 막의 대부분(약 99%)을 차지하는 다공층은 결정의 집합체가 엉성하게 모여서 형성된 세공핵(cell)의 집합체 혹은 세공핵이 서로 열려서 통할 수 있게 된 sponge 형과 긴 관형으로 세공이 형성된 finger-like pore로 되어 있다. 여기서 기체투과 유속을 결정하는 막 구조 특히 표피층의 두께, 다공층의 세공크기와 분포는 막의 제조방법에 의하여 결정되나, 그 구조와 기체투과 특성을 실험없이 정량적으로 추정하기는 아직 불가능하며 정성적으로만 추정이 가능하다[5, 9]. 상분리 비

대칭막의 형성기구와 그 구조는 고분자-용매-비용매의 평형 관계만으로 설명될 수 없으며, 막이 형성될 때 계를 이루고 있는 성분들의 확산계수, 용액의 점도와 표면장력 그리고 각 성분의 이동 추진력으로 작용하는 농도구배뿐 아니라 화학포텐셜 구배에 의하여 결정된다. 특히, 이들 인자들은 막형성이 진행되는 동안 계속 변하므로 과도현상은 비평형상태에 있으며, 각 성분의 화학포텐셜, 확산계수와 이들의 조성, 온도, 점도 등의 상호의존성은 경시적으로 결정할 수 없다[9]. 그렇더라도 막의 형성기구를 이해하는 것은 막제조에 있어서 대단히 중요하기 때문에 많은 학자들은 막구조의 생성을 주로 고분자용액의 상평형도에서의 농도경로와 각 성분의 진화도 및 이동속도로 설명하고 있다[4, 15-27].

Fig. 1의 고분자(P)-용매(S)-비용매(NS)계의 상평형도에서 조성A의 고분자용액으로 막을 주조하여 비용매(NS)에 담갔을 때, 용액조성이 '1'의 농도경로(composition path)를 따라 영역 III에 도달하면 고분자는 고형화(gel type)되고 건조되면 고분자의 망상구조형태의 필름이 된다[6, 27-29]. 경로 '2'를 따라 IV인 준안정영역(metastable region)에 들어가면 고분자 희박상(비용매상)의 핵이 생성되고, 상분리영역(demixing gap) II에 들어가면 이 고분자 희박상이 고분자 농후연속상 속에서 성장하여 상분리가 일어난다. 이 경로로 형성된 막은 스폰지형 또는 macropore가 있는 스폰지형이 된다. '3'의 경로(critical point 밑에 있는)로 가면 고분자 농후상의 핵이 생성되어 성장하고, 주변의 연속상은 고분자 희박상이 된다. 이 경로로 형성된 막은 고분자 결정 응집체의 집합 형태로 되고 finger-like pore가 형성되기도 한다[30-32]. 농도경로는 고분자 용액을 주조하여 비용매에 담갔을 때 주조막으로부터 용매가 빠져나가는 속도  $v_{P,S}$ 와 주조막속으로 비용매가 침투하는 속도  $v_{P,NS}$ 의 비 ( $\gamma_{SNS}$ )에 의해 결정된다[6, 27, 29].

$$\frac{v_{P,S}}{v_{P,NS}} = \gamma_{SNS}$$

Fig. 1에서  $\gamma_{SNS} = 1$  이면 경로 '4'와 같이 수평경로가 되며,  $\gamma_{SNS} > 1$  이면 경로 '1' 혹은 '2'가 되고  $\gamma_{SNS} < 1$  이면 경로 '3'이 된다

막을 주조하여 비용매에 담글 때 공기와 접촉하면 표면에서 용매만이 기화하고, 용매에 담그는 순간 표면에서 용매가 먼저 빠져 나가면 표면층의 고분자는 겔 형태로 고화되어 치밀한 표피층을 형성한다[6, 29]. Koenhen 등[33]은 스폰지형 기공 형성은 고분자희박

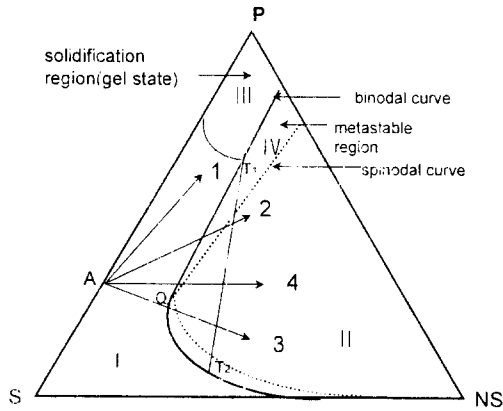


Fig. 1. Polymer-solvent-nonsolvent phase diagram  
Q : critical point

상의 핵이 생성하고 성장하여 이루어지는 액-액 상분리로 이루어지며, finger-like pore는 용매의 화학포텐셜이 비용매와 크게 다를 때에 형성되는 것을 알았다. Strathman 등[21]은 스폰지형 기공은 낮은 침전속도에서 생성되고, 큰 finger-like pore 기공은 높은 침전속도에서 생성된다고 하였다.

Matz[34]에 의하면, finger-like pore는 표면장력과 점도의 수력학적 불안정 때문에 생긴다고 하였고, Reuvers[35] 등은 고분자용액의 계면 고분자농도가 높을 때 finger-like pore가 형성되고 낮으면 스폰지형 기공이 형성된다고 하였다. 또한 많은 학자들이 용매와 비용매의 확산이 중요한 역할을 한다는 것을 발견하였다[29, 36-39].

본 연구의 목적은 역시 기체분리 특성이 우수한 재료로서 표면에 결함이 없는 초박막 기능층을 갖으면서 지지층으로는 기공이 잘 발달한 안정된 막을 개발하는데 있다. 막 재료로는 내열, 내용매, 기계적 강도가 높으며, 기체 선택도가 비교적 높아서 기체분리막으로 많이 검토되고 있는 폴리이미드를 택하였으며, 그 중에서도 투과계수가 최고로 알려진 6FDA-*p*-TeMPD로 하였다. 이 폴리이미드는 선택도가 좀 떨어지나 표면개질 등(Plasma, UV)[40-42]으로 증가시킬 수 있다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약

본 연구에서 사용된 시약 dianhydride 6FDA는 Chriskev. Co., diamine *p*-TeMPD는 Aldrich Chem.

Co. 제품의 것을 정제하지 않고 감압건조하여 사용하였다. 화학적 이미드화에 사용된 acetic anhydride, triethylamine과 용매인 N,N-dimethyl acetamide (DMAc), N-methyl-2-pyrrolidone (NMP), 1,4-dioxane은 Aldrich Chem. Co. 제품 (순도 99%이상)이고 비용매인 MeOH, n-hexane은 reagent grade 이었다.

### 2.2. 폴리이미드의 합성

폴리이미드 중합반응은 2단계 방법을 사용하였다. 100°C 에서 24시간 이상 건조된 *p*-TeMPD를 질소 분위기에서 극성 용매인 DMAc에 용해한 후, 여기에 200°C, 감압하에서 충분히 건조시킨 6FDA를 등몰비가 되도록 서서히 가해서 두 단량체의 농도가 15wt.%가 되도록 하였다. 상온에서 교반하여 polyamic acid (PAA) 용액을 합성한 후, acetic anhydride와 triethylamine을 4배의 몰비로 첨가하여 상온에서 1시간, 50°C에서 1시간 이상 반응시켜 화학적 이미드화시켰다. 생성된 폴리이미드는 메탄올과 물로 재결정화시키고 세척하여 100°C에서 충분히 건조시켰다.

### 2.3. 막의 제조

합성한 폴리이미드를 용매에 15 wt.%로 용해시켜 고분자용액을 만든 후 doctor blade로 일정한 두께로 유리판 위에 유연시켰다. 이를 비용매에 바로 침지하여 응고시키고 일정시간 경과 후에 유리판에서 분리된 막을 70°C에서 감압 처리하여 용매를 증발시켰다. 그리고 200°C에서 24시간 동안 curing을 실시하였다. 고분자용액 제조에 사용된 용매는 각각 DMAc, NMP, 1,4-dioxane 이며, 비용매는 H<sub>2</sub>O, methanol, n-hexane 이었다.

### 2.4. 광투과 실험

광투과(Light transmission) 실험은 고분자용액에서 액-액 상분리 시작점을 측정하기 위해 수행하였다. 실험에 사용된 광투과 장치는 Reuvers[35]에 의해 제안된 것과 같다. 직사광인 레이저를 광원으로 사용하여 유리판에 유연된 주조막 위 쪽으로부터 조사하였으며, 광센서는 투명한 응고bath 밑에 정착하여 유연된 고분자용액이 비용매에 침지되는 순간부터 광투과도를 측정하였다. 상대광투과도 (Relative light transmittance : RLT)는 다음과 같다.

$$RLT = 1 - \frac{LT_{\max} - LT}{LT_{\max} - LT_{\min}}$$

LT<sub>max</sub> : maximum light transmission through a membrane

LT : light transmission at time t  
 LT<sub>min</sub> : minimum light transmission at infinite time

2.5. 주사전자현미경 관찰

막의 기공 구조를 관찰하기 위해 Hitachi (model S-4200) 주사전자현미경(SEM)을 사용하였고, 막 시료 단면은 액체 질소 속에서 처리하였다. 샘플의 단면과 표면은 모두 골드 코팅을 하였으며, 표면과 단면 전체 그리고 단면의 표피 부분을 확대하여 촬영하였다.

2.6. 용해도 곡선 측정 실험

용해도 곡선은 rapid titration 방법에 의해 결정했으며, 25℃에서 15%~1% 범위로 폴리이미드를 용매에 용해한 다음 비용매를 적가하면서 교반하여 고분자용액이 백탁되기 시작할 때까지 가해진 비용매의 양을 측정하여 결정하였다. 또한 폴리이미드 1g이 녹아 있는 15% 고분자용액에 가해진 비용매의 양(ml)을 응결값(coagulation value)으로 하였다. 이 값은 Table 1에 나타내었다.

Table 1. The Coagulation Value

Solvent	Coagulation value(ml)		
	H <sub>2</sub> O	MeOH	n-Hexane
DMAc	0.19	2.1	2.74
NMP	0.18	2.0	2.50
1,4-dioxane	0.35	1.8	1.67

3. 결과 및 고찰

3.1. 용해도 계수차

폴리이미드(6FDA-*p*-TeMPD)와 비용매 사이의 용해도 계수차 (solubility difference)는  $\Delta\delta_{S-NS}$ , 폴리이미드와 용매간의 용해도 계수차는  $\Delta\delta_{P-S}$ 로, 그리고 폴리이미드와 비용매 사이의 값은  $\Delta\delta_{P-NS}$ 로 표시되며, 이들은 다음 식으로 계산된다[43].

$$\Delta\delta_{i,j} = [(\delta_{d,i} - \delta_{d,j})^2 + (\delta_{p,i} - \delta_{p,j})^2 + (\delta_{h,i} - \delta_{h,j})^2]^{1/2}$$

$i, j = P, S, NS (i \neq j)$

여기서  $\delta_d$  : dispersion interaction,  $\delta_p$  : polar bonding,  $\delta_h$  : hydrogen bonding  
 P : polymer, S : solvent, NS : nonsolvent

또한 6FDA-*p*-TeMPD 폴리이미드의 용해도 계수는 Hoy Method[43]에 의해 계산하였다. Hoy method는 Hotfzyer 와 Van Krevelen method와 차이가 있으나 4개의 additive molar functions과 다수의 auxiliary equations으로 구성되며 최종적으로 각 성분의  $\delta$  값과  $\delta_i$  값으로 계산되어  $\delta_t = 30.68$ ,  $\delta_p = 14.82$ ,  $\delta_h = 14.52$ ,  $\delta_d = 22.60$  이었다.

고분자, 용매 그리고 비용매의 용해도 계수는 Table 2에 있고, 용해도 계수차는 Table 3에 나타냈다.

Table 2. The Solubility Parameter of Polyimide, Solvent and Nonsolvent

	$\delta_d$	$\delta_p$	$\delta_h$	
Polyimide	22.6	14.82	14.52	
Solvent	DMAc	16.8	11.5	10.2
	NMP	17.9	12.3	7.2
	1,4-dioxane	17.5	1.8	7.4
Nonsolvent	H <sub>2</sub> O	12.3	31.3	34.2
	MeOH	15.2	12.3	22.3
	n-Hexane	14.8	0	0

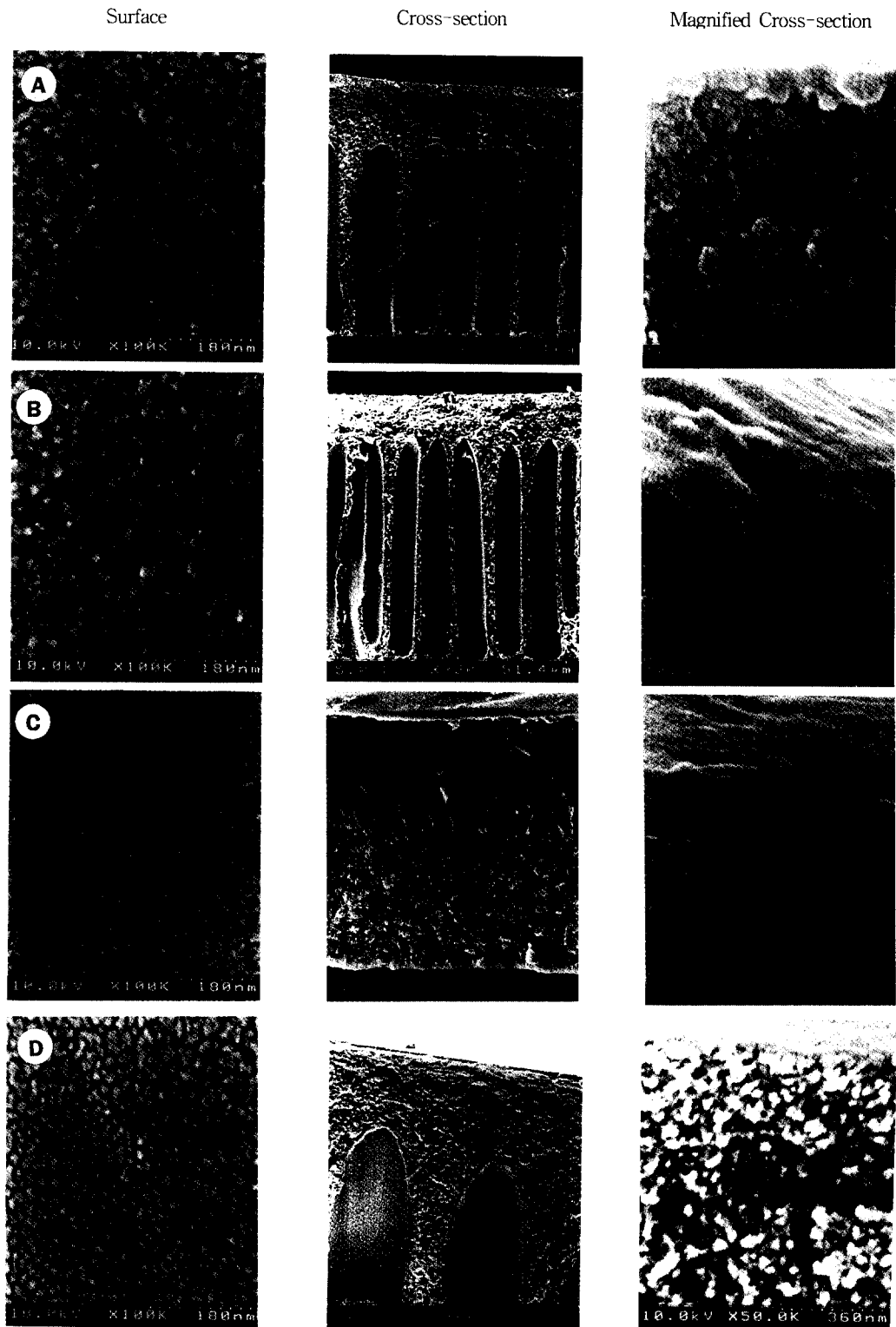
Table 3. The Solubility Parameter Differences

Solvent	Nonsolvent	H <sub>2</sub> O	MeOH	n-Hexane
	$\Delta\delta_{P-S}$	$\Delta\delta_{S-NS}$	$\Delta\delta_{S-NS}$	$\Delta\delta_{S-NS}$
DMAc	7.96	31.43	12.23	15.50
NMP	9.06	33.49	15.34	14.59
1,4-dioxane	15.69	40.19	18.37	8.08
	$\Delta\delta_{P-NS}$	27.66	11.03	22.17

3.2. 용매의 영향

6FDA-*p*-TeMPD 폴리이미드(PI) 비대칭막 제조에 있어서 DMAc, NMP, 1,4-dioxane을 용매로 사용하고, 막구조의 변화를 고찰하기 위하여 이를 각 용매에 대해 H<sub>2</sub>O, MeOH, n-hexane을 비용매로 사용하여 각각 제막한 뒤 막 구조의 변화를 검토하였다. 표면, 단면 및 표피단면의 확대된 상태는 SEM 사진으로 비교하여 (Fig. 2), 각 계에 대한 용해도곡선 (Fig. 3-a, b, c), 광투과 변화도 (Fig. 4-a, b, c), 응결값(Table 1) 및 용해도 계수차 (Table 3)를 서로 비교하여 막구조의 성립을 고찰하였다.

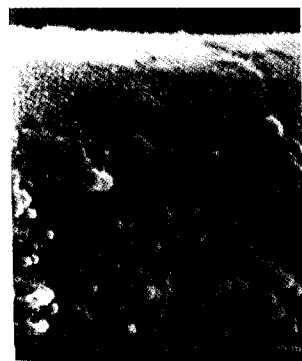
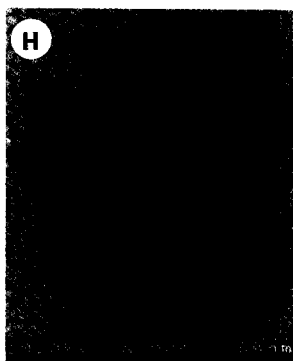
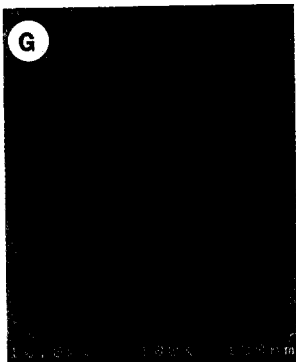
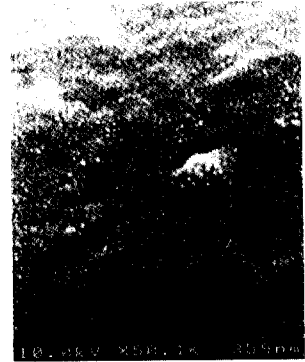
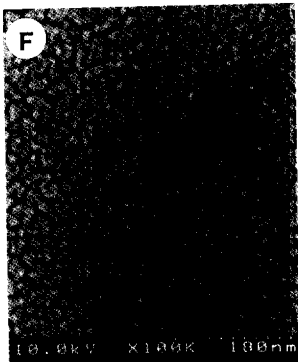
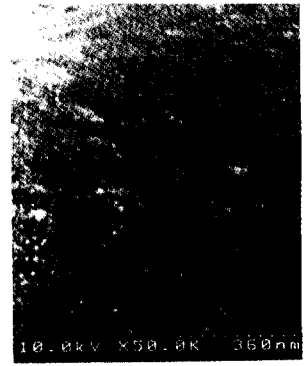
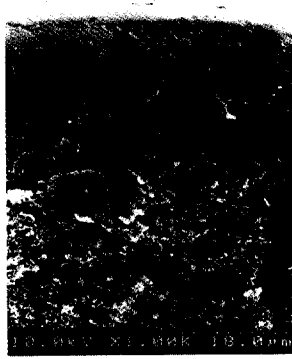
i) 비용매를 H<sub>2</sub>O로 정하고 이에 대해 DMAc, NMP, dioxane을 용매로 하였을 때, 막 구조는 Fig. 2의 a, b, c 같이 변화였다. DMAc, NMP일 때 표면은



Surface

Cross-section

Magnified Cross-section



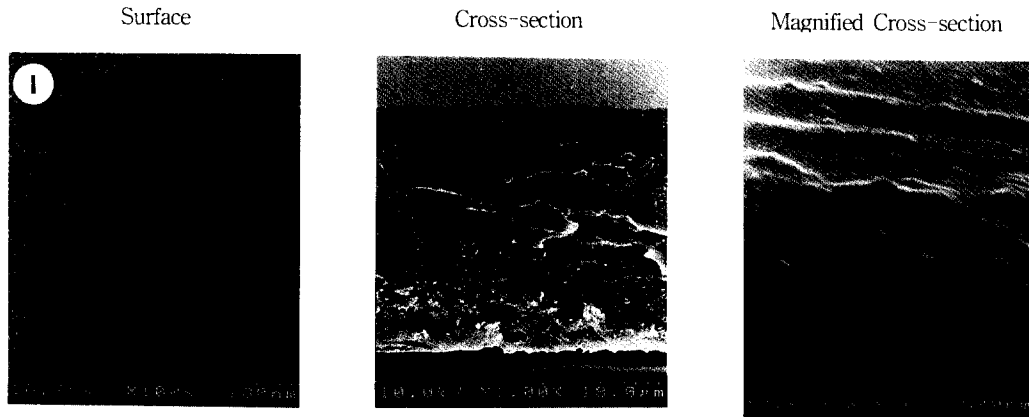


Fig. 2 SEM micrographs of 6FDA-*p*-TeMPD membranes with varying solvent/nonsolvent : (a) DMAC/H<sub>2</sub>O; (b) NMP/H<sub>2</sub>O; (c) dioxane/H<sub>2</sub>O; (d) DMAC/MeOH; (e) NMP/MeOH; (f) dioxane/MeOH; (g) DMAC/n-hexane; (h) NMP/n-hexane and (i) dioxane/n-hexane

고분자 결결의 응집체가 성글게 모여있고, dioxane일 치밀하였다. 단면은 DMAC, NMP일 때는 성근 결결 층에 finger-like pore가 발달하였으며 dioxane인 경우는 미소 결결의 두터운 치밀층 다음에 성근 결결 층이 형성되었다. 단면의 확대사진을 보면, DMAC인 경우에는 결결의 응집체가 아주 성글게 되어 있고, NMP와 dioxane에서는 같은 크기의 미소 결결집합체이나 NMP인 경우는 결결층이 불균일(크랙이 있음)하였다. 3성분계 용해도 곡선을 보면 DMAC, NMP는 용매-고분자 축에 가까우며 dioxane만이 약간 떨어져 있고, 광투과도는 DMAC, NMP는 즉시 급감소되고 dioxane만이 약간의 시간 경과 후에 감소되었다. 응결값도 DMAC, NMP는 거의 같으나 dioxane만이 이들의 2배 정도로 나타났다. 용매에 대한 용해도 계수차를 보면  $\Delta\delta_{p-s}$  는 DMAC < NMP << dioxane 순이며  $\Delta\delta_{p-ns}$  값보다 작고,  $\Delta\delta_{s-ns}$  는 DMAC < NMP = dioxane이며  $\Delta\delta_{p-ns}$  보다 크다. 즉 고분자-용매간의 작용력은 DMAC > NMP >> dioxane 순이며, 고분자-비용매의 작용력보다 크고, 용매-비용매의 작용력은 DMAC > NMP = dioxane이며 고분자-비용매 작용력보다 작다. 따라서 고분자-용매의 작용력이 커서 용매가 막에서 잘 빠져 나오지 못하고 비용매가 빨리 침투하기 때문에  $\gamma_{s,ns} < 1$ 이 되리라 생각되며, 농도경로는 Fig. 1의 경로 '3'이 된다. 이 경로가 critical point 밑을 지나게 되면 고분자 농후상의 핵이 생성되고 성장하는 고분자 농후상의 분산상과 고분자회박상으로 상분리가 일어난다. 또한 Kimmerle 등[4]과 Wienk 등[44]에 의하면 농도경로가 critical point 밑으로 지나지는 않더라도 tie line의

중간점 밑을 지나게 되고 비용매 침투속도가 빠르면 용액 속의 고분자는 주위를 둘러싸는 비용매 증가 때문에 응집되고 고분자 집합체 덩어리가 형성된다. 기공은 고분자 응집 덩어리 사이에 용매와 비용매의 혼합물이 차지했던 부분이 된다. 또한 DMAC와 NMP는 용해도 곡선에 의한 넓은 상분리 영역과 광투과도의 감소에서 예측되는 바와 같이 빠른 상분리 속도가 finger-like pore를 형성하게 하였다. Dioxane의 경우는 낮은 상분리 때문에 치밀한 구조로 나타난 것으로 예측된다.

ii) 비용매를 MeOH로 하고 용매를 DMAC, NMP, 1,4-dioxane으로 하였을 경우에 Fig. 2-d, e, f를 보면 표면구조는 대동소이하게 고분자결결 응집체로 보이며, dioxane의 경우가 결결 응집체 사이의 틈새가 제일 적었다. 단면 사진에서 보면 DMAC인 경우는 성근 결결 응집체 속에 finger-like pore가 발달되었고 NMP인 경우는 미소 결결의 치밀한 표피층과 결결응결체의 성근 모임으로 되었으며, dioxane인 경우는 미소 결결의 두터운 치밀층과 결결의 성근 층으로 이루어졌다.

용해도 곡선은 Fig. 3-b를 보면 DMAC, NMP, dioxane 순으로 모두 용매-고분자 축으로부터 멀리 떨어져 있으나 거의 같은 값이며, 응결값 또한 DMAC > NMP > dioxane이나 큰 차이는 없었다. 용해도 계수차  $\Delta\delta_{s-ns}$  는 DMAC < NMP < dioxane이며  $\Delta\delta_{p-ns}$  보다 모두 컸다. 그러나 DMAC, NMP일 때  $\Delta\delta_{p-ns}$  는  $\Delta\delta_{s-ns}$  보다 작으나  $\Delta\delta_{p-s}$  보다 크고 dioxane 일 때  $\Delta\delta_{p-ns}$  는  $\Delta\delta_{p-s}$  보다 작다. 따라서 DMAC, NMP일 때 용매-고분자간 작용력이 제일 크기 때문에 용

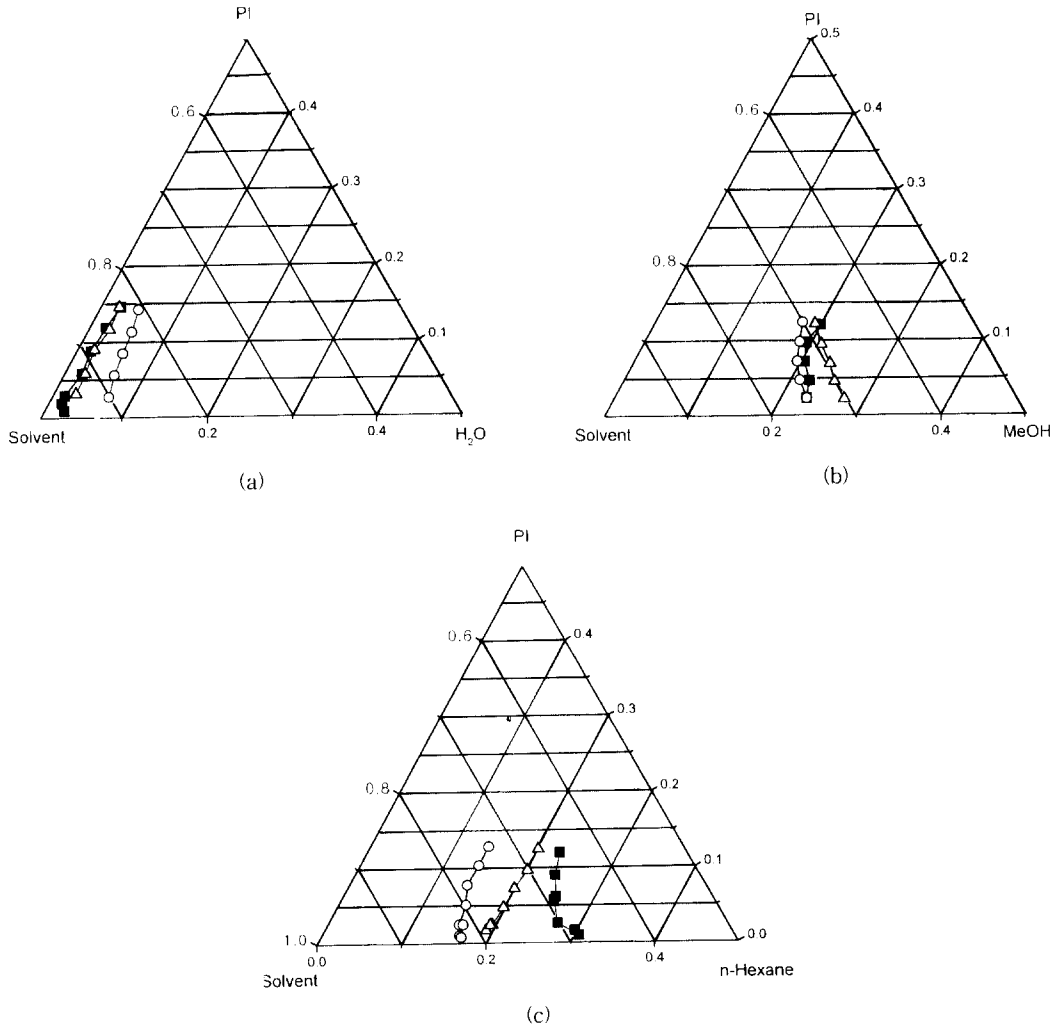


Fig. 3. (a) Ternary phase diagram of PI/Solvent/H<sub>2</sub>O  
 (b) Ternary phase diagram of PI/Solvent/MeOH  
 (c) Ternary phase diagram of PI/Solvent/Hexane  
 ■ DMAC, -△- NMP, -○- 1,4-Dioxane

매가 빠져 나오는 속도가 작고 비용매가 침투되어  $\gamma_{S,NS} < 1$ 이기 때문에, Fig. 1의 '3' 경로로 상분리가 일어나 DMAC일 때는 표피없이 finger-like pore가 형성되고, NMP일 때는 Fig. 1의 '3' 경로로 상분리가 일어나는 것은 같으나 상분리 속도가 늦기 때문에 finger-like pore가 생기지 않는 것으로 보인다. Dioxane일 경우는  $\Delta\delta_{p-NS} > \Delta\delta_{p-S} > \Delta\delta_{S-NS}$ 으로 오히려 비용매-고분자 작용력이 제일 크기 때문에 역시  $\gamma_{S,NS} < 1$ 이며, 응결값, 상분리영역이 작은 용해도 곡선을 갖기 때

문에 상분리 속도가 늦어져서 작은 소결질의 두터운 치밀층을 이룬 것으로 생각된다.

iii) 비용매가 n-hexane 일 때 용매가 DMAC이면 표면(Fig. 2-g)은 작은 결질이 거의 틈새없이 결집되어 표피를 이루고, NMP와 dioxane인 경우는 결질의 응집체가 작은 틈새를 만들면서 모여 표피를 이루었다. 단면은 DMAC 결질층 속에 macropore가 성장하였으며, NMP일 때 macropore가 더 발달하였다. Dioxane의 경우는 표피에 얇은 작은 결질의 치밀층을 형



성하고 다음에 결정 응집층에 약간의 큰 기공이 있으며 성근 결정응집층이 형성되어 있다. 이 경우에 용해도선(Fig. 3-c)를 보면 dioxane, NMP, DMAc 순으로 용매-고분자 축으로부터 많이 떨어져 있으며, 응결값도 dioxane < NMP < DMAc 순서이다. 광투과도의 급감소점은 dioxane < DMAc < NMP 순으로 나타났다. 그런데  $\Delta\delta_{S-NS}$  값은 H<sub>2</sub>O, MeOH의 경우와 상이하게 DMAc > NMP > dioxane 순이었는데 이는 비용매가 n-hexane일 때는 DMAc, NMP, dioxane 순으로 용매-비용매간 작용력이 증가한다는 것을 의미한다. DMAc, NMP에서는  $\Delta\delta_{P-S} < \Delta\delta_{S-NS} < \Delta\delta_{P-NS}$  이기 때문에 고분자-용매 작용력이 제일 크고, 고분자-비용매 작용력이 제일 작아, 용매가 빠져 나가고 비용매가 침투하여 들어가지 못하는  $\gamma_{S,NS} > 1$ 인 때이다. 따라서 Fig. 1의 경로 '2'로 변하기 때문에 회박 용액상의 핵이 생성되어 고분자연속상 속에서 성장, 상분리가 일어나며, 표면에는 표피가 형성되고 한층 크게 성장하여 macropore가 포함된 스폰지형의 단면을 형성하였다. Dioxane의 경우는  $\Delta\delta_{S-NS} < \Delta\delta_{P-S} < \Delta\delta_{P-NS}$  으로 용매-비용매 간의 작용력이 제일 크기 때문에 용매가 빠져 나오는 속도가 빨라서( $\gamma_{S,NS} \gg 1$ ) Fig. 1의 '1' 경로에 의하여 표피 미소 결정 응고층을 형성하고 그 하부에는 스폰지 층을 형성하게 된 것으로 보인다.

### 3.3 비용매의 영향

용매를 DMAc, NMP, 1,4-dioxane으로 하고 각각에 대하여 비용매를 H<sub>2</sub>O, MeOH, n-hexane으로 하였을 때의 영향을 고찰하였다.

i) 용매를 DMAc로 하고 비용매를 H<sub>2</sub>O, MeOH, n-hexane으로 하면 응결값은 Table 1에서 보는 바와 같이 증가하였으며 광투과도는 Fig. 4의 (a) 선을 비교하면 H<sub>2</sub>O, MeOH 순으로 초기에 급감소하였으며 n-hexane 만이 일정시간 경과 후에 감소하였다. 또 3성분계 용해도 곡선 Fig. 3 (a), (b), (c) 를 비교하면 고분자-용매 축에 H<sub>2</sub>O는 가까우며 MeOH와 n-hexane은 멀리 떨어져 있으며 비슷하다. 이는 H<sub>2</sub>O일 때는 큰 상분리영역(demixing gap)을 갖으며 MeOH, n-hexane은 작은 상분리 영역을 가졌음을 나타낸다. 그런데 용해도 계수차를 Table 3에서 비교하면  $\Delta\delta_{P-NS}$  는 MeOH, n-hexane, H<sub>2</sub>O 순으로 증가하였으며, 이전의 경향들과 상이하게 MeOH와 n-hexane의 순서가 바뀌어 MeOH가 고분자와 상호작용력이 제일 큰 것으로 나타났다. 비용매가 H<sub>2</sub>O일 때를 살펴보면  $\Delta\delta_{P-S} < \Delta\delta_{P-NS} < \Delta\delta_{S-NS}$  이므로,

고분자-용매간 작용력이 커서 용매가 빠져 나오는 속도  $v_{P,NS}$  는 작으며 또한 다음 고분자-비용매의 작용력이 커서 비용매가 침투하여 들어가는 속도  $v_{P-NS}$  는 커진다. 따라서 그 비는  $\gamma_{S,NS} < 1$ 로 되어 Fig. 1의 '3' 경로를 취하게 된다. 이 때 생성되는 막은 고분자 농후상의 핵이 생성하여 성장하는 상과 고분자 회박 연속상으로 상분리가 일어난다. 그 결과로 나타난 막은 Fig. 2의 a와 같이 결정로 응집되며 그 때 넓은 상분리 영역 때문에 고분자 회박상이 확대되어지 층은 finger-like pore가 생성하게 된다.

MeOH일 때도 용해도 계수차  $\Delta\delta_{P-S} < \Delta\delta_{P-NS} < \Delta\delta_{S-NS}$  의 크기 순서는 H<sub>2</sub>O일 때와 같으나 상분리 영역이 H<sub>2</sub>O보다 더 작기 때문에 완전한 상분리 속도에 의하여 Fig. 2-d 같이 더 발달한 결정들의 집합체에 더 큰 finger-like pore가 형성되었다. n-Hexane일 때는 H<sub>2</sub>O, MeOH와 상이하게 용해도 계수차는  $\Delta\delta_{P-S} < \Delta\delta_{S-NS} < \Delta\delta_{P-NS}$  가 되기 때문에 고분자-비용매 간의 작용력이 제일 적어서 비용매가 주조 막속으로 침투하지 못하며 고분자-용매 작용력은 크나 용매-비용매 간의 작용력도 크기 때문에 용매가 비용매 속으로 침출되어  $\gamma_{S,NS} > 1$ 이 된다. 따라서 Fig. 1의 '1' 혹은 '2' 경로로 변하여 Fig. 2-g와 같이 고분자 치밀 표피층을 표면에 형성하고 그 다음에는 고분자 회박상의 핵이 생성 성장하여 스폰지 층과 macropore가 형성되며, 막의 인장강도는 H<sub>2</sub>O나 MeOH 일 때 보다 크게 나타나는 것으로 보인다.

ii) 용매를 NMP로 하고 비용매를 H<sub>2</sub>O, MeOH, n-hexane으로 하였을 경우는 Table 1에서 보는 바와 같이 응결값은 H<sub>2</sub>O, MeOH, n-hexane 순으로 증가하고, 광투과 실험 Fig. 4 (b)에서 나타난 것처럼 H<sub>2</sub>O, MeOH의 경우 광투과도가 즉시 급감소하는 것은 DMAc일 때와 같으나, n-hexane인 경우에는 더 긴 시간경과 후에 감소하는 것을 관찰할 수 있었다. 용해도 계수차를 Table 2에서 살펴보면 용매-비용매 간의 용해도 계수차  $\Delta\delta_{S-NS}$  는 n-hexane < MeOH < H<sub>2</sub>O 순으로 나타나서 DMAc 일 때 H<sub>2</sub>O > n-hexane > MeOH였던 것과는 상이하다.  $\Delta\delta_{P-S} < \Delta\delta_{S-NS} < \Delta\delta_{P-NS}$  사이의 상대적 크기는 DMAc일 때와 같으며 결과적으로 얻어진 막 구조도 Fig. 2의 b, e, f는 a, d, g와 비슷한 경향을 보이고 있다. 다만, MeOH 일 때는 두터운 더 작은 결정의 치밀층이 형성되었으며 때로는 finger-like pore가 형성되기도 하였다.

iii) 용매를 1,4-dioxane으로 하고 비용매를 변화시켰을 때를 관찰하면 응결값은 Table 1에서 H<sub>2</sub>O < n-hexane < MeOH으로 증가하였으며, 용해도 곡선은

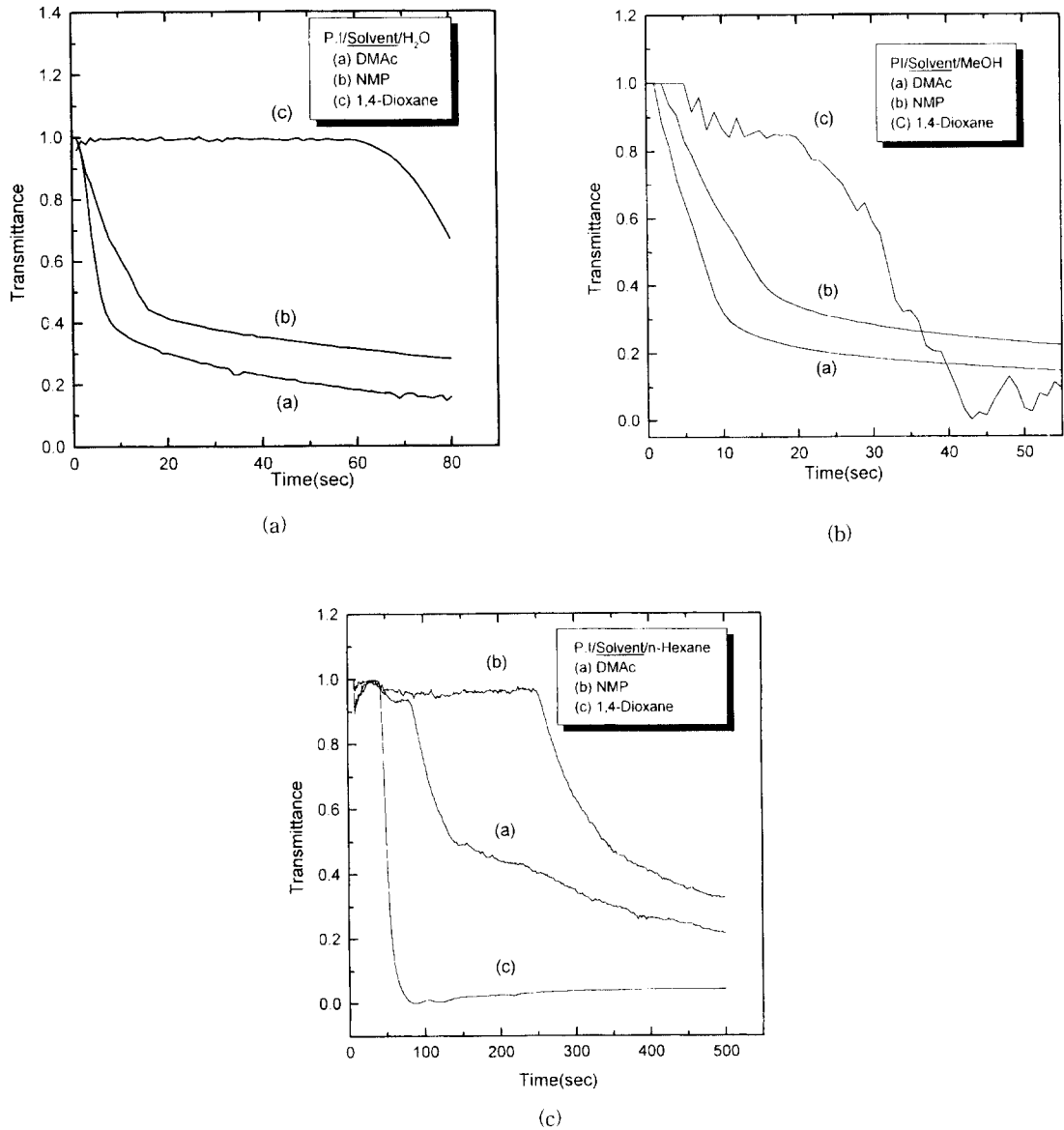


Fig. 4. (a) Relative light transmission curves of PI/solvent/H<sub>2</sub>O  
 (b) Relative light transmission curves of PI/solvent/MeOH  
 (c) Relative light transmission curves of PI/solvent/n-hexane

H<sub>2</sub>O, n-hexane, MeOH 순으로 고분자-용매 축으로부터 멀어졌다. 광투과도는 DMAc, NMP일 때와 상이하게 일정시간 경과 후에 강하하기 시작하였으며, 경과 시간은 MeOH < n-hexane < H<sub>2</sub>O 순으로 용해도 곡선 순과 상이하게 나타났다. Table 2에서 용해도

계수차를 비교하면  $\Delta\delta_{S-NS}$  는 n-hexane < MeOH < H<sub>2</sub>O 순이다. 우선 비용매로 H<sub>2</sub>O를 사용할 때를 살펴보면  $\Delta\delta_{P-S} < \Delta\delta_{P-NS} < \Delta\delta_{S-NS}$  이므로 고분자-용매 작용력이 커서 용매가 빠져 나오는 속도는 억제되며 고분자-비용매 작용력은 용매-비용매 작용력 보다

크기 때문에 비용매가 수월하게 막 속으로 침투되어  $\gamma_{SNS} < 1$  이 될 것이며, 광투과 실험과 용해도 곡선이 고분자-용매 축으로부터 떨어져 있기 때문에 상분리영역이 좁은 관계로 용매/비용매 교환 속도가 늦어 지리라고 예상된다. Fig. 1의 '3' 경로로 고분자 농후상의 핵이 생성, 성장하게 되어 Fig. 2-c에서 보는 바와 같이 작은 결정체가 치밀하게 응집되어 두터운 표면층을 이루고 그 다음 결정체가 성글게 지지층을 형성하고 있다. 이 막의 강도는 약한 편이다.

비용매를 MeOH로 하였을 때에는  $\Delta\delta_{P-S} < \Delta\delta_{P-NS} < \Delta\delta_{S-NS}$  이므로 고분자-비용매 사이의 인력이 커서 비용매 침투가 용이하며 용매는 막으로부터 빠져 나오게 된다. 따라서  $\gamma_{SNS} \leq 1$  이 될 것이다. 또 Fig. 3-b에서 1,4-dioxane인 경우 용매-고분자 축으로부터 많이 떨어져 있어서 상분리영역은 좁아져 용매-비용매 교환은 상대적으로 완만하게 일어날 것으로 보인다. 그 결과 Fig. 2-f에서 보는 바와 같이 고분자 농후상의 핵 생성, 성장으로 작은 결정체의 치밀층이 표면에 형성되었고 다음에 큰 결정의 성근 지지층을 형성하고 있다. 비용매를 n-hexane으로 하였을 때는 Table 3에서 용해도 계수차를 비교하면  $\Delta\delta_{S-NS} < \Delta\delta_{P-S} < \Delta\delta_{P-NS}$  이므로 용매-비용매 간의 작용력이 크기 때문에 막으로부터 용매가 용이하게 빠져 나오게 된다. Fig. 1에서 '1' 혹은 '2' 경로로 변하여 표피에 Fig. 2-i 와 같이 치밀한 고분자 층과 다음에는 스폰지 형에 큰 기공이 형성되는 지지층을 형성하였다. 물론 상분리 될 때 연속상이 고분자 농후상 이었기 때문에 인장강도는 커졌다.

#### 4. 결론

폴리이미드 (6FDA-*p*-TeMPD) 비대칭막을 제조하는데 있어서 용매 (DMAc, NMP, 1,4-dioxane)와 비용매 (H<sub>2</sub>O, MeOH, n-hexane)의 영향을 관찰하였다.

(1) 비용매를 H<sub>2</sub>O로 하고 용매를 DMAc, NMP, dioxane 순서로 변화시키면 표피층은 용매 순서에 따라 처음에는 없다가 생기고 두께도 두꺼워지며 지지층은 고분자 결정 응집층 속에 finger-like pore가 잘 발달하였다가 dioxane에서는 사라졌다. 비용매를 MeOH로 하였을 때에는 용매를 DMAc, NMP, dioxane 순서로 바꾸면 DMAc에서만 finger-like pore가 형성되며 표피층은 차차 두꺼워지고 표면의 결정 (nodules)은 차차 미세하여 졌다. 비용매를 극성이 없는 n-hexane으로 하고 역시 용매를 DMAc, NMP, dioxane 순서로 바꾸면 표면의 결정은 큰 입자로 변했으며 표피가 다 형

성되었고 dioxane인 경우가 가장 두꺼웠고 전부 macropore가 형성되었으나 NMP인 경우 제일 잘 발달되었다.

(2) 용해도계수차가  $\Delta\delta_{P-S} < \Delta\delta_{P-NS} < \Delta\delta_{S-NS}$  인 경우 즉 고분자와 용매간 작용력이 크고 용매-비용매간 작용력이 작으면 주조막을 비용매에 넣었을 때 용매가 빠져 나오지 못하고 비용매가 침투하여 막은 결결 집합층으로 되며, 용해도 곡선이 고분자-용매 축에 가까워 상분리 영역이 넓은 경우에는 finger-like pore가 형성되었다.  $\Delta\delta_{P-S} < \Delta\delta_{S-NS} < \Delta\delta_{P-NS}$  혹은  $\Delta\delta_{S-NS} < \Delta\delta_{P-S} < \Delta\delta_{P-NS}$  인 경우에는 용매와 비용매의 작용력이 있기 때문에 비용매가 침투하여 주조막 속으로 들어가는 것 보다 용매가 빠져 나오는 속도가 빠르기 때문에 표피가 형성되고 스폰지 지지층에 macropore가 형성된다.

(3) 작은 고분자 결정의 틈새없는 표피층을 얇게 형성시키기 위해서는 적절한 용매와 비용매 쌍을 선택해야 하며 용해도 계수차와 용해도 곡선을 그 선택의 기준으로 할 수 있음이 확인하였다. 이에 따라 본 연구는 용매를 혼합하거나 비용매를 혼합하여 표피의 생성과 두께, 지지층의 기공을 조절할 수 있는 기초자료로 쓸 수 있으리라 기대한다.

#### 감사의 글

본 연구의 일부는 순천제일대학 학술연구비 지원으로 수행된 것으로 이에 감사드립니다.

#### 기 호 설 명

- $v_{P \rightarrow S}$  : rate of solvent outflow in membrane
- $v_{P \rightarrow NS}$  : rate of nonsolvent inflow in membrane
- $\gamma_{SNS} = v_{P \rightarrow S} / v_{P \rightarrow NS}$  : ration of  $v_{P \rightarrow S}$  to  $v_{P \rightarrow NS}$
- $\Delta\delta_{ij}$  : solubility parameter difference
- $\delta_d$  : dispersion interaction
- $\delta_p$  : polar bonding
- $\delta_h$  : hydrogen bonding
- P : polymer
- S : solvent
- NS : nonsolvent
- RLT : relative light transmittance
- LT<sub>max</sub> : maximum light transmission through a membrane
- LT : light transmission at time t
- LT<sub>min</sub> : minimum light transmission at infinite time

## 참 고 문 헌

1. W. J. Koros and G. K. Fleming, *J. Memb. Sci.*, **83**, 1 (1993).
2. S. A. Stern, *J. Memb. Sci.*, **94** (1994).
3. S. Loeb and S. Sourirajan, *Adv. Chem. Ser.*, **38** (1962).
4. K. Kimmerle and H. Strathmann, *Desalination*, **79**, 283 (1990).
5. A. Yamasaki, R.K. Tyagi, A.E. Fouda, T. Matsuura and K. Jonasson, *J. Memb. Sci.*, **123**, 89 (1997).
6. J. M. Cheng, D. M. Wang, F. C. Lin and J. Y. Lai, *J. Memb. Sci.*, **109**, 93 (1996).
7. J. Y. Lai, F. C. Lin, C. C. Wang and D. M. Wang, *J. Memb. Sci.*, **118**, 49 (1996).
8. R. E. Kesting, "Synthetic Polymeric Membranes", Wiley, New York, 1985
9. D. Lloyd(Ed.), Materials Science of Synthetic Membranes, ACS Symp. Ser., 269 (1985).
10. R. Schultz and S. Asunmaa, *Recent Progr. Surface Sci.*, **3**, 291 (1970).
11. A. K. Fritzsche, B. L. Armbruster, P. B. Fraundorf and C. J. Pellegrin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **39**, 1915 (1990).
12. M. Panaar, H. Hoehn and R. Hebert, *Macromolecules*, **6**, 777 (1973).
13. G. A. Byrne and K. C. Brown, *J. Sci. Dyes Colour.*, **86**, 113 (1972).
14. R. E. Kesting, A. K. Fritzsche, M. K. Murphy, C. A. Cruse, A. C. Handermann, R. F. Malon, and M. D. Moore, *J. Appl. Polym. Sci.*, **40**(9/10) (1990).
15. T. S. Chung, E. R. Kafchinski and P. Foley, *J. Memb. Sci.*, **75**, 181 (1992).
16. R. E. Kesting, A. K. Fritzsche, M. K. Murphy, A. C. Handermann, C. A. Cruse and R. F. Malon, U. S. Patent 4, **871**, 494 (1989).
17. A. K. Fritzsche, M. K. Murphy, C. A. Cruse, R. F. Malon and R. E. Kesting, *Gas Sep. Purif.*, **3**, 106 (1989).
18. R. E. Kesting, A. K. Fritzsche, A. Cruse, M. K. Murphy, A. C. Handermann, R. F. Malon and M. D. Moore, *J. Appl. Polym. Sci.*, **40**, 1557 (1990).
19. I. Pinnau and W. J. Koros, U.S. Patent, 4,902,422 (1990).
20. W. J. Koros, I. Pinnau and S. C. Pesek, Proceedings of SRP conference, Univ. of Texas at Austin, TX, Sep. 26 (1989).
21. H. Strathmann, K. Kock, P. Amar and R. W. Baker, *Desalination* **16**, 179 (1975).
22. P. S. Puri, *Gas Sep. Purif.*, **4**, 29 (1990).
23. S. Doi and K. Hamanaka, *Desalination*, **80**, 167 (1991).
24. E. S. Sanders, Jr., J. A. Jensvold, D. O. Clark, F. L. Coan, H. N. Beck, W. E. Mickols, P. K. Kim and W. Admassu, U. S. Patent 4,955,993 (1990).
25. C. Friedrich, A. Driancourt, C. Noel and L. Monnerie, *Desalination*, **36**, 39 (1981).
26. W. J. Koros and R. T. Chern, "Separation of gaseous mixtures using polymer membranes, in: R. Rousseau(Ed.), Handbook of Separation Process Technology", John Wiley and Sons, New York, NY, 1987.
27. F. C. Lin, D. M. Wang and J. Y. Lai, *J. Memb. Sci.*, **110**, 25 (1996).
28. T. H. Yung and L. W. Chen, *J. Memb. Sci.*, **59**, 69 (1991).
29. T. H. Young and L. W. Chen, *J. Memb. Sci.*, **59**, 169 (1991).
30. Frank W. Altena and C. A. Smolders, *Macromolecules*, **15**, 1491 (1982).
31. S. A. McKelvey and W. J. Koros, *J. Memb. Sci.*, **112**, 29 (1996).
32. L. P. Cheng and C. C. Gryte, *Macromolecules*, **25**(12), 3293 (1992).
33. D. M. Koenhen, M. H. V. Mulder and C. A. Smolders, *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 199 (1977).
34. R. Matz, *Desalination*, **10**, 1 (1972).
35. A. J. Reuvers, "Membrane Formation - Diffusion Induced Demixing processed in Ternary Polymeric Systems, Ph. D. Thesis", University of Twente, The Netherlands, 1987.
36. C. Cohen, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **17**, 477 (1979).
37. Y. S. Kang, H. J. Kim and U. Y. Kim, *J. Memb. Sci.*, **60**, 219 (1991).
38. C. S. Tsay and A. J. McHugh, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **29**, 1261 (1991).
39. A. J. Reuvers, J. W. A. Van den Berg and C.

- A. Smolders, *J. Memb. Sci.*, **34**, 45 (1987).
40. D. Peric, A. T. Bell and M. Shen, *J. Appl. Polymer Sci.*, **21**, 2661 (1977).
41. H. Yasuda, "Plasma Polymerization", Academic Press, New York, 1977.
42. H. Kita, T. Inada, K. Tanaka and K. Okamoto, *J. Memb. Sci.*, **87**, 139 (1994).
43. D. W. Van Krevelen, "Properties of Polymers", Elsevier, Amsterdam, 1990.
44. I. M. Wienk, R. M. Boom, M. A. M. Beerlage, A. M. W. Bulte, C. A. Smolders, H. Strathmann, *J. Memb. Sci.*, **113**, 361 (1996).