

## 고분자용액의 물성이 수면전개 박막의 두께에 미치는 영향

남 석 태 · 한 명 진 · 최 호 상 · 박 영 태

경일대학교 화학공학과

(1997년 10월 4일 접수, 1998년 1월 21일 채택)

### Effect of Physical Properties of Polymer Solution on the Thickness of Ultrathin Membrane Prepared by Water Casting Method

Suk-Tae Nam, Myeong-Jin Han, Ho-Sang Choi, and Young Tae Park

Dept. of Chem. Eng., Kyungil Univ., Kyungbuk 712-701, Korea

(Received October 4, 1997, Accepted January 21, 1998)

**요 약 :** 수면전개법에 의해 제조된 박막의 두께에 대한 고분자용액의 표면장력과 점도의 영향을 검토하였다. 수면에서 고분자용액의 전개는 고분자용액의 표면장력과 점도에 의해 지배되며, 수면전개 박막의 두께도 이들 인자의 영향을 받는다. 고분자의 농도가 증가함에 따라 고분자용액의 표면장력과 점도는 증가하였으며, 표면장력의 크기는  $PVC > PS > CA$  이었고, 점도의 크기는  $CA > PS > PVC$  였다. 고분자용액의 수면전개시 물과 고분자용액의 표면장력의 차는 전개구동력으로 작용하나 고분자용액의 표면장력과 점도는 전개저항으로 작용하였다. 수면전개 박막의 두께에 대한 고분자용액의 점도영향이 표면장력에 의한 영향 보다도 더 컸으며, 수면 전개 박막의 두께는  $PS > CA > PVC$  순으로 두꺼웠다.

**Abstract :** The effect of surface tension and viscosity of polymer solution on the thickness of water casting membranes was studied. Spreading of polymer solutions on water surface was governed by the surface tension and viscosity of the polymer solution. The thickness of water casting membrane was affected by these two factors. The properties, mentioned above, were proportional to the polymer concentration. The order of magnitude in surface tension was  $PVC > PS > CA$  and that of viscosity was  $CA > PS > PVC$ . The difference of surface tension between water and polymer solution acts as driving force for spreading of polymer solution, but the viscosity as resistance. The thickness of polymeric membrane prepared by water casting was  $PS > CA > PVC$ . The order of membrane thickness was not as same as that of surface tension. This phenomena were due to the viscosity which acts as more effective spreading resistance than the surface tension.

#### 1. 서 론

고분자 분리막의 산업에 대한 이용은 제한적이었으나, 최근 에너지 절약과 자원 재활용 및 환경보호에 대한 관심의 고조와 더불어 급진적인 고분자 재료의 개발로 그 이용분야와 사용량이 증대되고 있다[1].

고분자 분리막으로서 요구되는 본질적인 성능은 높은 투과성과 선택성이다. 일반적으로 선택성이 높으면 투과성이 저하하는 경향이 있으므로 투과성과 선택성의 양자를 동시에 향상시키는 것은 대단히 어렵다. 투과속도를 증대시키기 위하여 평막(plate membrane)으로부터 중공사막(hollow fiber membrane), 나선형막(spiral wound membrane), 연속막탑(continuous membrane column) 등 모듈의 형태 변화로 유효투과면적을 증가시키거나, 막 두께의 박막화를 기하기 위하여 수면전개막(water casting membrane), 스핀유연막(spin casting membrane), LB막(Langmuir Blodgett membrane)으로 제작법이 전환되고 있다[2~6].

고분자 박막을 제조하는 방법으로는 건습식제조법, 수면전개법, 스핀 유연법, 고분자용액 도포법, Langmuir-Blodgett법 등의 고분자 용액법과 플라즈마 중합법, 방사선중합에 의한 in situ 중합법 등이 있다. 이중 가장 대표적인 제작법은 용액 유연법인데, 이 방법에 의하여 제조된 막은 두께가 25  $\mu\text{m}$  이하인 경우에 pin hole이 생성되는 결함을 갖고 있으므로 박막화법으로서는 적합하지 않다. 수면전개법을 포함한 기타 제작법은 새로운 고분자 박막

기술로 대두되고 있으나 적용되는 고분자 재료는 아직까지 일부에 한정되어 있는 실정이다[7].

수면전개법은 고분자용액과 물 사이의 표면장력 차이에 의하여 박막을 제조하는 방법으로서 그 제작 공정이 비교적 간단하고, 타 방법보다 박막생성이 용이하고 재현성이 우수한 방법으로 알려져 있다. Benjamin Franklin은 1765년 호수에 olive유를 떨어뜨려 약 10Å의 유막을 형성시킨 바 있으며, 1891년 Fockels가 표면장력과 전개면적의 관계를 확립한 후 Rayleigh 등을 거쳐 Langmuir에 이르는 오랜 역사를 가지고 있다[8]. 그러나 고분자 재료를 사용하여 수면전개법에 의한 박막제조는 1976년 G.E사의 Ward [9] 등이 처음 시도하였으며, 그들은 polysiloxane/polycarbonate 공중합체를 tetrachloropropane/tetrachloroethane 혼합용매에 용해시켜 제조한 고분자용액을 수면 위에 전개시켜 두께가 0.1  $\mu\text{m}$  인 박막을 제조하였다. 그후 Browall[10] 등은 polysiloxane/polycarbonate 공중합체를 polyphenyleneoxide와 브렌드시커 tetrachloropentene에 용해시킨 고분자용액으로 두께 0.05  $\mu\text{m}$ 의 박막을 제조하였다. 山田[11]는 poly-4-methylpentene/cycloperoxide계로 0.5  $\mu\text{m}$  이하의 박막을 제조하였으며, 최근에는 高田[12]가 polytrimethyl silylpropyne/hexane 계 고분자용액을 수면전개시켜 0.05  $\mu\text{m}$ 의 박막을 제조하였다.

본 연구에서는 고분자 박막화의 한 방법인 수면전개법을 이용하여 박막을 제조하였을 경우, 고분자의 종류와 농도변화에 따른 막 두께의 변화를 살펴보기 위해 친수성 및 투과성과 선택성이 각각 양호한 cellulose acetate(CA), polyvinylchloride(PVC), polystyrene

(PS)의 수면에서의 박막 생성거동을 검토하고, 막두께에 영향을 미치는 인자에 대하여 고찰하고자 한다.

2. 이 론

수면전개 박막의 제조원리는 수면에 기름방울을 떨어뜨렸을 때, 기름방울과 물 간의 표면장력 차이에 의해 기름이 수면위로 퍼져 나가 얇은 유막을 형성하는 현상을 응용한 것으로, 미량의 고분자용액을 청정한 수면 위에 떨어뜨리면 유막처럼 수면위에 전개됨과 동시에 겔화가 일어나 물에 불용성인 고체 박막을 형성한다. 수면전개 박막의 전개 양상은 고분자용액의 농도에 따라 크게 달라지는데, 고분자용액의 농도가 매우 희박할 때에는 연속적인 막의 형태를 나타내지 않고 분산된 단분자 내지 수 분자층의 고립된 섬의 형태인 Langmuir-Blodgett막이 생성되고, 반면 고분자용액의 농도가 매우 높으면 고분자용액은 수면에서 전개되지않고 lens형태로 존재하게 된다. 따라서 본 연구에서 검토되는 수면전개 박막은 수면위에 전개된 막이 균일한 연속 응집체를 이룰 때의 막으로 정의한다[8, 13, 14].

수면전개 박막의 두께는 고분자용액의 수면에서의 전개성에 의해 결정된다. 수면에서 고분자용액의 전개능력을 보다 정량적으로 표현하기 위해서는 물의 표면장력( $\gamma_w$ ), 고분자용액의 표면장력( $\gamma_p$ ) 및 물과 고분자용액 간의 계면장력( $\gamma_{wp}$ ) 사이의 상관관계를 나타낼 수 있다. Fig. 1은 고분자용액을 수면에 전개시켰을 때의 고분자용액과 수면간에 작용되는 표면장력과 계면장력을 나타내었다.  $\theta_1, \theta_2, \theta_3$ 는 각각 수면을 기준으로 한 공기와 물, 고분자용액과 물, 고분자용액과 공기의 계면 접촉각을 의미하고, 수면에서 장력의 수평성분의 수치를 취해보면, 아래 식 (1)과 같으며, 고분자용액이 전개되어 박막을 형성하는 조건은 식 (2)와 같이 나타낼 수 있다.

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

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

고분자용액이 수면에서 전개되어 박막을 형성하였을 때, 박막의 두께는 형성된 막의 장지름이나 단지름에 비하여 무시해도 좋을 만큼 작으므로 접촉각  $\theta_1, \theta_2, \theta_3$ 는 0에 접근한다고 하여도 무방하다. 식 (2)에서 우측항의 장력합이 좌측항의 장력보다 크거나 같을 경우, 고분자용액은 lens형태로 수면에 존재하게 된다[8, 14-17].

3. 실 험

수면전개 박막제조에 사용된 고분자는 cellulose acetate(CA, Sigma)와 polyvinylchloride(PVC, Aldrich), polystyrene(PS, Aldrich)를 선정하였고, 전개용매로는 tetrahydrofuran(THF, Aldrich) 특급 시약을 사용하였으며, 이들 재료의 물성을 아래 표에 나타내었다. 수면전개 박막은 파라핀으로 전처리된 수조에 증류수를 채워 278 K로 유지시킨 후, 일정 농도의 고분자용액을 수면위에 소량 적하시켜 수면위에 연속적인 고체막을 생성시켜 제조하였다.

한편 고분자용액의 표면장력은 du Nouiy surface tension meter (Nakamura Co.)를 이용하여 293 K에서 측정하였으며, 고분자용액의 점도는 cylindrical sensor type rheometer(RV-20--M5, Haake Co.)를 이용하여 293 K에서 측정하였다. 또한 수면전개법으로 제조한 박막의 막형상은 전처리 과정을 거친 후 SEM(Hitachi S-800)으로 관찰하였다.

4. 결과 및 고찰

수면전개법에 의해 제조되는 수면전개 박막의 두께 및 구조는

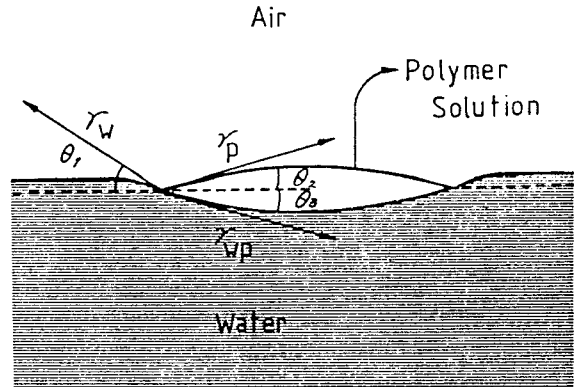


Fig. 1. Spreading model of polymer solution on water surface.

Table 1. Properties of Polymers

Properties	Polymer	CA	PVC	PS
Density(g/cm <sup>3</sup> )		1.34	1.41	1.05
T <sub>m</sub> (°C)		240.0	197.0	237.5
n <sub>d</sub>		1.475	1.406	1.592
M.W		30000	60000	280000
$\gamma$ (dyne/cm)*		41.9	43.4	42.8

\* : measured value

Table 2. Properties of THF

$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	T <sub>b</sub> (°C)	$\gamma$ (dyne/cm)	$\eta$ (cp)	$\delta$ (J/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>
0.89	66	26.4	0.36	19.5

수면에서의 고분자용액의 전개성에 의하여 지배를 받는다. 수면에서의 고분자용액의 전개성은 물과 고분자용액간의 표면장력의 차이를 구동력으로 하며, 전개저항인 점도에 의하여 지배된다. 이들 인자는 고분자와 용매의 종류 및 농도의 영향을 크게 받는다.

고분자의 농도변화에 따른 고분자용액의 표면장력 변화를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에 나타난 고분자용액의 표면장력은 혼합법칙에 의하여 순수한 용매의 표면장력 보다는 높은 값을, 순수한 고분자의 표면장력 보다는 낮은 값을 나타내었으며, 또한 고분자의 농도가 증가함에 따라 고분자용액의 표면장력은 증가하는 경향을 나타내었다. 이와 같은 현상은 용질인 고분자가 용매에 의하여 용해되었을 때, 분자간력에 의하여 고분자용액의 표면과 내부에 분포되는 용질의 양이 달라지기 때문이다. 고분자용액의 내부에 존재하는 다량의 고분자는 내부의 용매분자와 더불어 표면의 용질분자를 더욱 강하게 잡아당기기 때문에 고분자용액의 표면장력은 고분자의 농도가 증가할수록 증가하게 된다. 동일 용매인 THF에 대해 PVC 용액의 표면장력은 CA 용액의 표면장력보다 큰 경향을 나타내는 현상은 PVC의 표면장력이 CA의 표면장력보다 약간 크기 때문이다. 이는 PVC의 Cl 기의 강한 극성으로 인한 분자쇄간의 인력이 CA보다 크고, 분자의 상대적인 비용적이 CA보다도 작기 때문에 고분자의 농도가 동일한 상태에서는 PVC의 분자쇄간의 거리가 더 가까워 단위 몰당의 응집에너지가 CA보다 크기 때문이라 사료된다. 이는 또한 PVC의 밀도가 CA의 밀도 보다는 큰 값을 나타내므로 분자쇄간의 거리가 더 가깝고, 분자쇄의 충전밀도가 CA에 비하여 크기 때문이라 판단된다. 또한, PVC계와 PS계의 경우에서

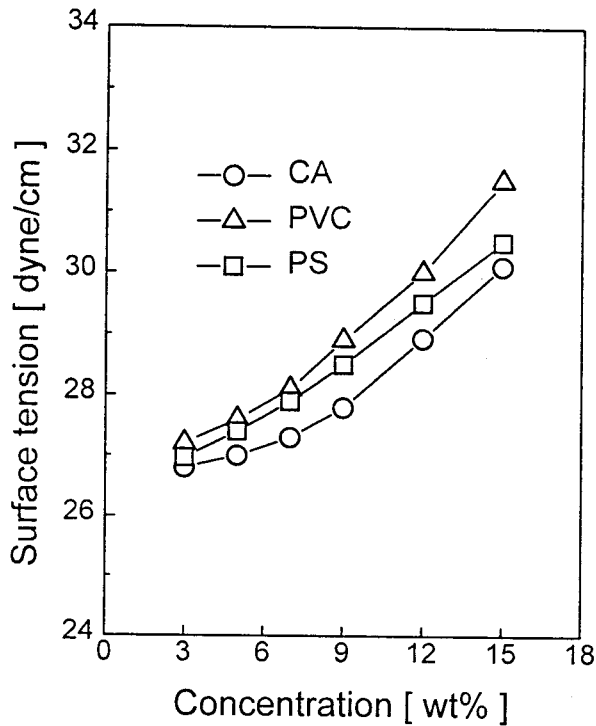


Fig. 2. Surface tension of polymer solution with changing the concentration of polymer.

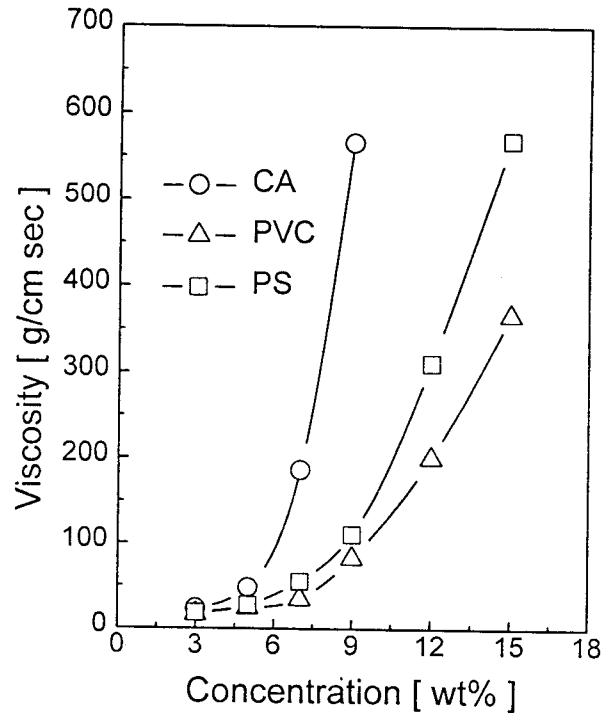


Fig. 3. Viscosity of polymer solution with changing the concentration of polymer.

도 PVC 고분자용액의 표면장력이 PS 고분자용액의 표면장력보다 약간 큰 값을 나타내는 경향을 보여주고 있다. PVC와 PS가 유사한 분자구조를 갖음에도 불구하고 서로 다른 표면장력 값을 나타내는 현상은 각 고분자가 가지고 있는 기능성기의 차이 때문이다. 즉 PVC의 Cl기가 PS의 페닐기 보다 분자의 크기는 작지만 전기 음성도는 더 크기 때문에 동일한 고분자 주쇄를 갖고 있음에도 고분자의 단위부피당의 에너지밀도에 있어서 PVC가 PS보다 큰 값을 가지기 때문이다. 이는 분자간 응집력의 척도인 용해도 매개변수의 상대적 크기에서도 PVC의 값이 큰 사실과도 일치한다.

한편, 고분자의 농도변화에 따른 고분자용액의 점도변화를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에 나타난 바와같이 고분자의 농도가 증가함에 따라 고분자용액의 점도는 증가하는 경향을 나타내었으며, 특히 고분자의 농도가 5 wt% 이상인 영역에서 고분자용액의 점도 증가율이 급격히 증가하고 있음을 보여주고 있다. 이는 일반적으로 고분자용액의 묽고, 진함을 나타내는 농도인 5 wt%를 기준으로 하여 진한 고분자용액의 점도 변화는 고분자의 농도가 증가함에 따라 지수적으로 증가하는 Onogi[17] 등의 power law와 같은 일반적인 현상과도 일치하는 경향을 나타내고 있다. 이와 같이 고분자의 농도가 5 wt% 이상인 고분자용액의 점도가 농도가 증가함에 따라 급격히 증가하는 현상은 단위 부피당의 고분자의 수가 증가함에 따라 고분자의 얽힘이 증가하기 때문이다. 또한 동일 용매인 THF에 대하여 고분자용액의 점도는 CA가 가장 크고 PS, PVC 순서로 작아지고 있음을 보여주고 있다. CA 고분자용액의 점도가 PVC 고분자용액의 점도보다 큰 것은 PVC의 분자량이 CA의 분자량보다 큼에도 불구하고 분자구조에 있어서 CA가 PVC보다도 부피가 더 크기 때문이며, PS가 PVC보다도 점도가 큰 이유는 분자량이 있어서 PS가 PVC보다도 훨씬 크고, 또한 분자구조에 있어 부피가 더 크기 때문이다.

수면전개법에 의한 박막화의 특성은 수면에서의 고분자용액의 전개성에 의하여 결정된다. 고분자용액의 전개성에 영향을 주는 인

자는 많지만 주된 인자는 표면장력과 점도를 들 수 있다. 고분자용액이 전개될 수 있는 능력, 즉 전개계수(spreading coefficient), S로 나타내면 다음 식 (3)과 같이 표현할 수 있으며, 또한 S는 접착 개념에 있어서 계면파괴에 관한 접착일  $W_a$ (adhesive work)와 응집일  $W_c$ (cohesive work)와의 차이에 대응하므로 아래 식 (4)와 같이 나타낼 수 있다[8, 15].

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

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

수면위에 놓인 고분자용액의 전개성은  $W_a$ 와  $W_c$ 의 상대적인 크기에 의하여 결정되며, 고분자용액 자신의 응집력이 강하면( $S < 0$ ) 고분자용액은 전개하지 않고 볼록렌즈의 형태를 이루고, 고분자용액과 물 사이의 접착력이 강하면( $S > 0$ ) 고분자용액은 물과의 접촉면을 크게하여 수면에 박막을 형성시킨다. Fig. 4에 고분자용액의 전개성을 알아보기 위하여 고분자 용액의 표면장력과 전개계수 사이의 상관관계를 나타내었다. 수면전개법에 있어서 고분자용액의 전개계수가 크면 클수록 전개성은 양호하며, 수면에 생성되는 박막의 두께는 더욱 얇아 진다. Fig. 4에 나타난 고분자용액의 전개계수, S는 모두  $S > 0$ 의 값을 보여주고 있으며, 이 영역에서는 고분자용액의 표면장력,  $\gamma_p$ 와 고분자용액과 물 사이의 계면장력,  $\gamma_{wp}$ 의 합이 순수한 물의 표면장력,  $\gamma_w$ 보다도 작기 때문에 수면과 접촉된 고분자용액은 물의 잉여 표면장력에 의하여 수면에서 전개된다. 한편  $S = 0$ 인 x축은 순수한 물의 표면장력  $\gamma_w$ , 또는 고분자용액의 표면장력,  $\gamma_p$ 와 고분자용액과 물 사이의 계면장력,  $\gamma_{wp}$ 의 합이 72.8 dyne/cm 되는 지점으로 고분자용액의 전개가 완료되는 지점 또는 고분자용액의 전개가 일어나지 않는  $S < 0$ 인 영역과의 경계를 나타낸다. 본 실험에서 제조한 고분자의 농도가 3-15 wt%인 CA, PS, PVC 용액들은 고분자용액의 표면장력과 고분자용액과 물 사이의 계면장력의 합( $\gamma_p + \gamma_{wp}$ )이 모두 62~67 dyne/cm 사이의 값을 나타내었으며, 식 (3)에 의한 전개계수, S는 10~5의 값을 보였고,

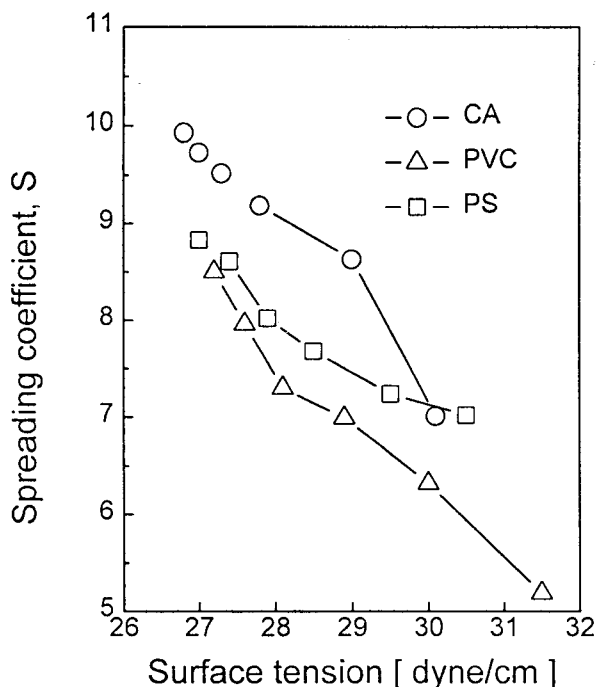


Fig. 4. Correlation between surface tension and spreading coefficient.

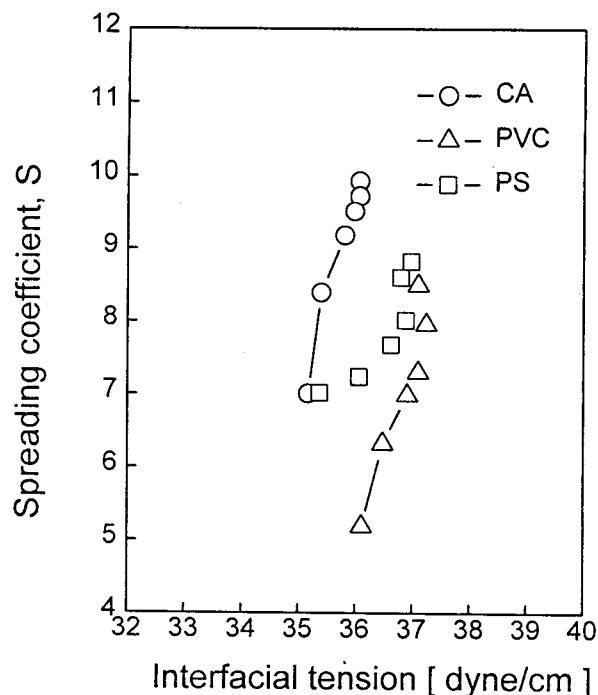


Fig. 5. Correlation between interfacial tension and spreading coefficient.

제조된 고분자용액은 모두 수면위에 전개되어 박막을 생성하였다. 그러나 PVC 용액의 경우에 고분자농도가 17 wt% 이상에서는 앞서 언급한 바와같이 고분자용액의 표면장력이 너무 높아 고분자용액 자신의 응집력이 물과의 접촉력보다 더 크기 때문에 고분자용액은 수면에서 전개되지 않고 lens상으로 존재하였으며, 고분자의 농도가 2 wt% 이하의 고분자용액은 박막이 균열되는 현상이 관측되었다. 이는 고분자용액의 표면장력이 너무 낮아 전개계수가 매우 크기 때문에 고분자용액 자신의 응집력 보다 고분자용액과 전개기질인 수면과의 접촉력이 훨씬 크므로 연속체적인 고체막이 형성되지 않았다. 고분자의 농도가 훨씬 낮은 경우에는 고분자용액이 전개되었다기 보다는 단분자층 내지는 수 분자층 정도의 아주 얇은 분산된 분자집단으로 수면에 떠 있으므로 이들 분자집단을 적절한 방법으로 압축시켜 LB막을 얻을 수 있다. 또한 Fig. 4에 나타난 바와같이 고분자용액의 표면장력이 증가함에 따라 고분자용액의 전개계수는 감소하는 경향을 보여주고 있다. 고분자용액의 표면장력이 증가할수록 전개계수가 감소하는 현상은 식 (3)에서 표현한 바와같이 수면전개 구동력인 물의 표면장력을 감소시킨 것과 같은 효과로 인하여 고분자용액의 전개성이 약화되는 결과를 나타냈다.

한편 식 (3)에 나타난 바와같이 수면전개시 고분자용액의 표면장력이 전개계수에 중요한 요인으로 작용하지만 고분자용액과 물 사이의 계면장력도 고분자용액의 수면전개에 영향을 미친다. 또한 식 (3)으로부터 예측할 수 있는 바와 같이 고분자용액의 물과의 계면장력이 작을수록 전개계수는 큰 값을 가지게 되며, 수면에서 고분자용액의 전개성은 증진될 것으로 판단된다. 고분자용액의 물과의 계면장력은 고분자의 용매가 동일할 경우에 고분자의 성질에 크게 영향을 받는다. Fig. 5에는 고분자용액의 계면장력변화에 따른 고분자용액의 전개계수의 변화를 나타내었으며, 고분자용액의 물과의 계면장력은 Owens-Wendt법[17]을 사용하여 계산하였다. Fig. 5에 나타난 고분자용액의 전개계수는 계면장력이 증가할수록 증가하는 경향을 보이고 있는데 이는 식 (3)이 의미하는 바, 계면장력이 증가하면 전개계수는 감소한다는 사실과 일치하지 않는다. 이와 같은

결과는 고분자용액의 물과의 계면장력이 고분자용액의 표면장력에 의하여 결정되며, 수면전개시 고분자용액의 표면장력과 고분자용액의 물과의 계면장력의 합( $\gamma_p + \gamma_{wp}$ )이 일정한 값을 갖는 표면장력과 계면장력의 반비례성 때문이다. Fig. 5에서 계면장력의 증가는 표면장력의 감소를 나타내며, 이는 Fig. 2에 나타난 바와 같이 고분자의 농도가 낮아짐을 의미한다. Fig. 5에 나타난 동일계 고분자용액의 계면장력의 변화폭은 Fig. 2에서 살펴 본 표면장력의 변화폭과 비교하여 다소 작지만 전개계수에 대해서는 큰 영향을 나타내고 있다. 또한 고분자용액과 물 사이의 계면장력은 고분자용액의 표면장력의 크기와 비례하는  $PVC > PS > CA$ 순이었으며, 앞서 언급한 바와같이 고분자용액의 표면장력이 증가할수록 감소하는 반비례의 경향을 나타내었다. CA와 PVC 용액의 전개계수는 고분자용액과 물 사이의 계면장력이 변화함에 따라 급격히 변하는데 반하여 PS 용액의 전개계수는 완만하게 변화하고 있음을 보여준다. 이와같은 현상도 CA와 PVC는 친수성이 강한 반면, PS는 상대적으로 소수성이 강하여 고분자용액이 물과 접촉하였을 때 CA와 PVC는 극성기에 의하여 물과의 친화성이 크기 때문에 계면장력은 작고, 소수성인 PS는 물과의 친화성이 적어 계면장력의 차가 크기 때문이라 판단된다.

수면전개 박막의 두께에 대한 표면장력의 영향을 살펴보기 위하여 Fig. 6에 고분자용액의 표면장력 변화에 따른 박막의 두께를 도시하였다. 수면전개 박막의 두께는 고분자용액의 표면장력이 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내고 있다. 이와 같은 현상은 고분자용액의 표면장력이 증가함에 따라 고분자용액을 전개시키고자 하는 힘, 즉 전개기력인 물의 표면장력을 약화시킴으로써 고분자용액의 응집력을 증가시키는 것과 같은 효과를 일으켜 고분자용액의 수면과의 접촉력은 감소되고 박막의 두께는 두꺼워진다. 한편 Fig. 2의 결과에 의하면 PVC용액의 표면장력이 CA용액의 표면장력보다도 큰 값을 나타내므로 수면전개 박막의 두께는 PVC막 쪽이 CA막 보다 두꺼워야 함에도 불구하고 Fig. 6에 나타난 결과는 CA막의 두께가 PVC막의 두께보다도 두꺼운 현상을 보이고 있다.

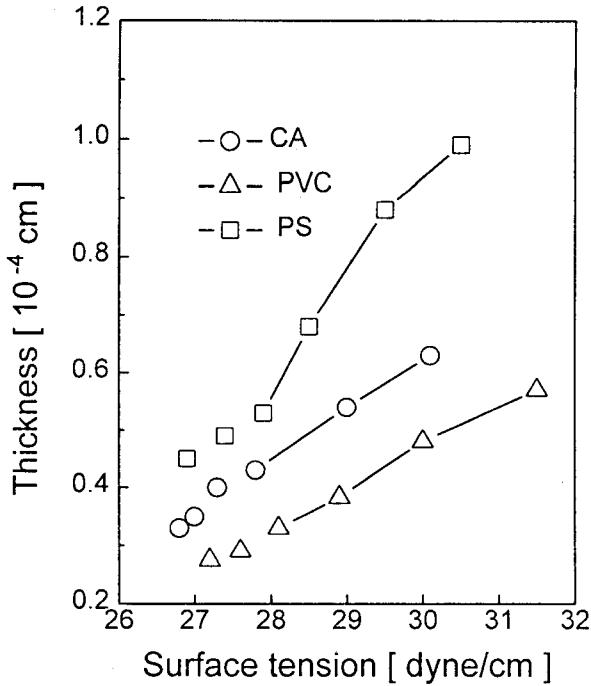


Fig. 6. Correlation between surface tension and membrane thickness.

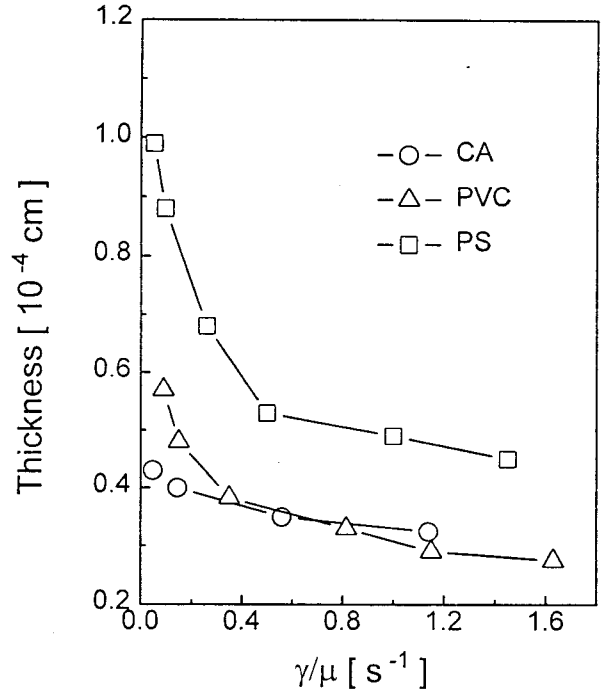


Fig. 7. Correlation between spreading velocity and membrane thickness.

또한 앞서 살펴본 Fig. 4, 5의 고분자용액의 전개계수도 CA가 PVC 보다 크므로 생성된 박막의 두께는 CA막이 더 얇아 함에도 불구하고 PVC막 보다 더 두꺼웠다. 이같은 현상은 Fig. 3의 결과에서 살펴본 바와 같이 CA용액의 점도가 PVC용액의 점도보다도 큰 결과에 기인하는 것으로 판단되며, 고분자용액의 점도는 수면전개시 전개저항으로 작용하여 수면전개 박막의 두께증가에 영향을 미치는 것으로 해석할 수 있다. 이는 고분자용액의 점도가 표면장력과 더불어 고분자용액이 수면에서 전개될 때 전개저항으로 작용하게 되며, 이들 물성의 증가는 고분자용액의 응집력을 증가시켜 전개된 박막의 두께가 두꺼워지거나, 극단적인 경우에는 고분자용액이 수면에서 전개될 수 없게 한다.

고분자용액의 표면장력과 점도가 박막의 두께에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 Fig. 7에 고분자용액의 전개속도변화에 따른 박막의 두께변화에 대한 상관관계를 나타내었다. Fig. 7의 x축은 고분자용액의 표면장력에 대한 점도의 비로서 시간의 역수단위를 나타내고 수면에서 고분자용액의 상대적인 전개속도를 의미한다. 전개속도는 고분자의 농도가 같은 조건하에서 전개구동력에 대한 저항의 척도이며, 전개속도가 큰 경우는 전개저항이 전개구동력에 비하여 상대적으로 작기 때문에 고분자용액의 수면에서의 전개는 빠르고 박막의 두께는 얇아지며, 전개속도가 낮은 경우에는 반대로 박막의 두께는 상대적으로 두꺼워진다. Fig. 7에 나타난 바와 같이 수면전개 박막의 두께는 고분자용액의 전개속도가 증가할수록 얇아지는 경향을 나타내고 있으며, 이는 수면전개속도로 표현된 전개저항이 감소됨을 의미한다. 고분자용액의 전개속도변화는 Fig. 2와 3에서 확인한 결과와 같이 고분자의 농도가 증가함에 따라 고분자용액의 표면장력과 점도는 모두 증가하는 경향을 보였으나, 증가율에 있어서는 점도 증가율이 표면장력의 증가율보다 크기때문에 고분자의 농도가 증가할수록 고분자용액의 전개속도는 감소하고 따라서 박막의 두께는 두꺼워진다. 한편 전개속도가 약 0.6 이하 영역에서는 박막의 두께가 급격히 증가하는 현상을 보여주고 있다. 이같은 현상은 고분자용액이 수면에서 전개할 때 고분자용액의

점도가 표면장력과 비교하여 상대적으로 더 큰 전개저항으로 작용하는 것으로 해석할 수 있으며, Fig. 3의 고분자의 농도가 5wt% 이상에서 고분자용액의 점도가 급격히 증가하는 결과와도 일치한다. 또한 Fig. 7에서 박막의 두께는 PS > CA > PVC의 순을 나타내고 있다. PS의 막두께가 PVC의 막두께 보다도 두꺼운 경향을 나타내는 현상은 앞서 설명한 바와 같이 전개저항에 대한 고분자용액의 점도의 영향이 표면장력의 영향보다도 크기 때문이다. 이와 같은 결과는 Fig. 2, 3에 나타난 고분자용액의 표면장력은 PS나 PVC가 비슷한 값을 나타내지만 고분자용액의 점도는 PS가 PVC보다도 더 크다는 사실로부터 예측할 수 있는 현상이다. 또한 이는 고분자의 밀도로부터 예측할 수 있는 고분자주쇄간의 간격에 있어서도 PS가 PVC보다도 넓은 결과와도 일치한다. 한편 PVC와 CA의 막두께를 비교하였을 경우, CA막의 두께가 PVC막의 두께보다도 보다도 두꺼운 결과를 나타내고 있다. 이같은 결과는 Fig. 4, 5의 결과로부터 예상되는 CA막의 두께가 PVC막 보다도 얇을 것이라는 예측과 상반된 결과이다. Fig. 4, 5에 나타난 바와 같이 CA 고분자용액의 전개계수가 PVC 고분자용액 보다도 크에도 불구하고 CA 박막의 두께가 두꺼워진 현상도 앞서 살펴 본 Fig. 7의 결과와 같이 고분자용액의 점도가 전개성에 대한 저항효과가 표면장력의 영향보다 큰 것으로 해석할 수 있다.

Fig. 8은 9 wt% 고분자용액을 수면전개법으로 제조한 CA, PVC, PS박막의 단면을 촬영한 SEM 사진이다. 동일한 조건에서 제조된 박막의 두께는 PS > CA > PVC순으로 얇아짐을 보이며, 각각의 막두께는 PS는 약 0.7  $\mu\text{m}$ , CA는 약 0.41  $\mu\text{m}$ , 그리고 PVC는 약 0.32  $\mu\text{m}$  정도 였다. 또한 제조된 박막의 정확한 단면구조는 확인하기 어려우나 대체적으로 CA와 PVC박막의 구조가 PS박막보다는 치밀함을 나타내고 있다.

Fig. 9는 수면전개 박막의 두께에 영향을 미치는 인자들의 상관관계를 나타냈다. 이들의 관계는 수면전개시 막두께에 영향을 미칠 수 있는 인자들을 선정하여  $\pi$  이론으로 차원해석을 한 후, 실험자료 및 결과를 상관관계식에 대입하여 도식한 결과이다. 본 실험에서

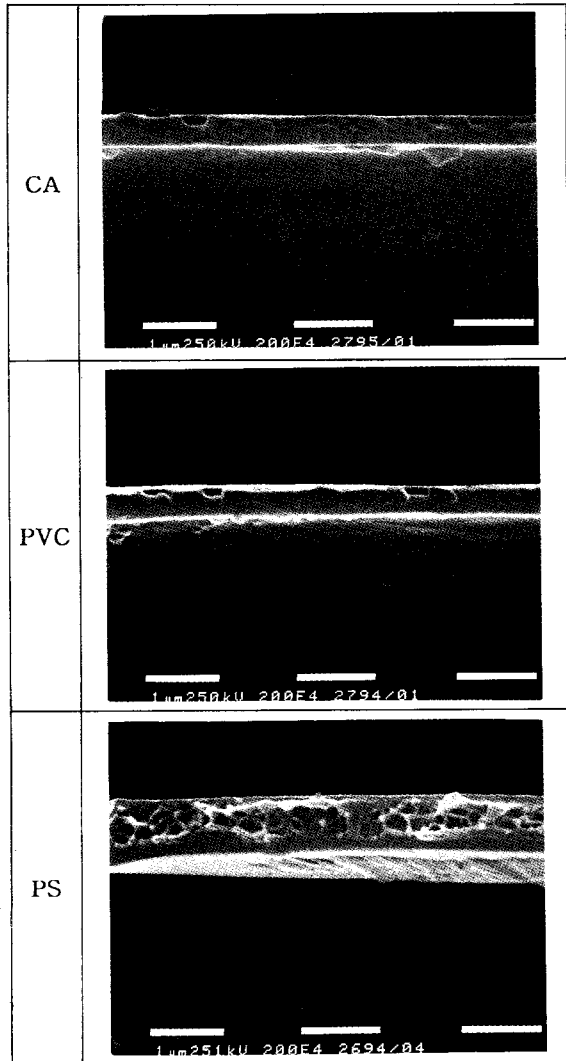


Fig. 8. SEM photographs of the cross-section of 9wt% ultra-thin membrane prepared by water casting.

선택한 계의 막두께에 대한 여러 변수들의 상관관계는 아래의 식과 같았다.

$$CA : L = 0.365 + 0.055 \left[ \frac{S \rho^{0.2}}{\mu^{1.2} g^{0.4}} \right]^{-1}$$

$$PVC : L = 0.306 + 0.775 \left[ \frac{S \rho^{0.2}}{\mu^{1.2} g^{0.4}} \right]^{-1}$$

$$PS : L = 0.454 + 7.70 \left[ \frac{S \rho^{0.2}}{\mu^{1.2} g^{0.4}} \right]^{-1}$$

#### 4. 결 론

수면전개법으로 제조한 박막의 두께에 대한 고분자용액의 표면장력과 점도의 영향을 살펴본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 고분자용액의 표면장력은 PVC > PS > CA 순으로 감소하였으며, 점도는 CA > PS > PVC 순으로 감소하였다. 고분자용액의 표면장력이 증가함에 따라 전개계수는 감소하였고, 박막의 두께는 증가

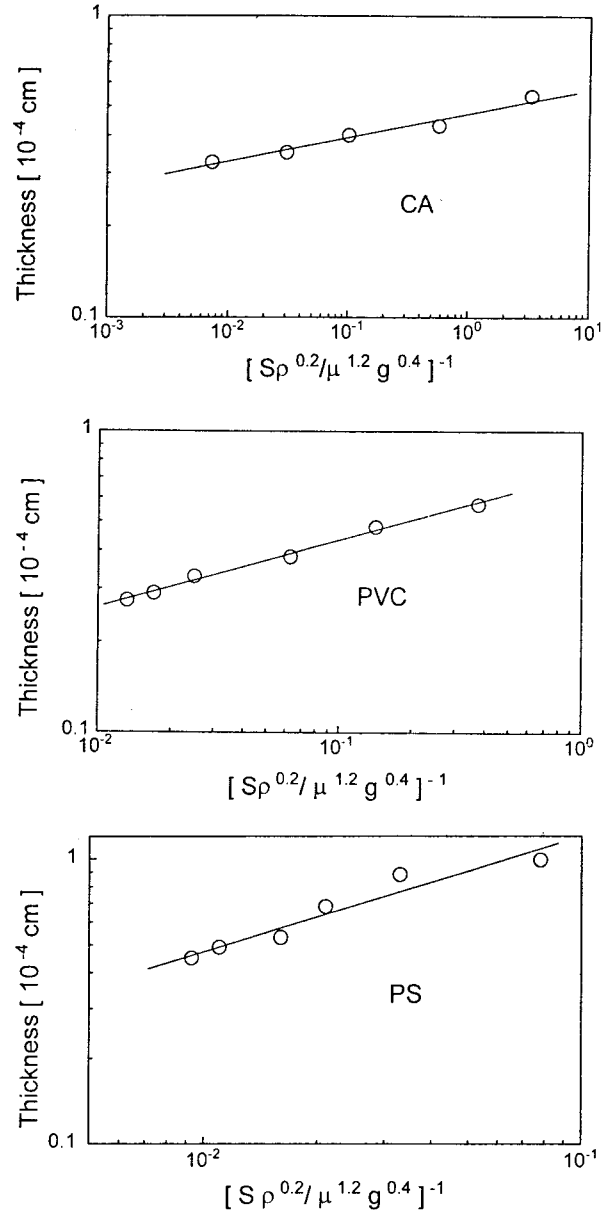


Fig. 9. Correlation between  $[S \rho^{0.2} / \mu^{1.2} g^{0.4}]^{-1}$  and membrane thickness.

하였다. 고분자용액의 표면장력이 증가할수록 박막의 두께가 증가하는 현상은 고분자용액의 표면장력이 증가함에 따라 전개기질인 물의 표면장력이 약화되어 고분자용액의 응집력은 상대적으로 증가되는 효과에 기인 한다. 박막의 두께는 표면장력의 크기 순서와는 달리 PS > CA > PVC 순으로 두꺼웠다. 이는 고분자용액의 점도가 표면장력과 더불어 고분자용액이 수면에서 전개될 때 전개저항으로 작용되는 것으로 해석할 수 있다.

2) 고분자용액의 표면장력에 대한 점도의 비인 전개속도는 전개구동력에 대한 저항의 척도로 전개속도가 큰 경우에는 박막의 두께는 얇았고, 낮은 경우에는 박막의 두께는 두꺼워졌다. 전개속도가 약 0.6 이하 영역에서는 박막의 두께가 급격히 증가하였으며, 이는 고분자용액의 점도가 표면장력과 비교하여 상대적으로 더 큰 전개저항으로 작용한 결과였다.

3) 동일 조건하에서 수면전개 박막의 두께는 PS > CA > PVC 순으로 두꺼웠으며, 두께에 대한 영향인자들의 상관관계는 아래 식으

로 표현된다.

$$CA : L = 0.365 + 0.055 \left[ \frac{S \rho^{0.2}}{\mu^{1.2} g^{0.4}} \right]^{-1}$$

$$PVC : L = 0.306 + 0.775 \left[ \frac{S \rho^{0.2}}{\mu^{1.2} g^{0.4}} \right]^{-1}$$

$$PS : L = 0.454 + 7.70 \left[ \frac{S \rho^{0.2}}{\mu^{1.2} g^{0.4}} \right]^{-1}$$

### 기 호 설 명

- L : membrane thickness [cm]  
 S : spreading coefficient [dyne/cm]  
 $\theta$  : contact angle [°]  
 $\gamma$  : surface tension [dyne/cm]  
 $\mu$  : viscosity [g/cm sec]  
 $\rho$  : density [g/cm<sup>3</sup>]  
 g : gravitational acceleration [cm/sec<sup>2</sup>]

### 참 고 문 헌

- H. K. Lonsdale, "The growth of membrane technology", *J. Membr. Sci.*, **10**, 81(1982).
- R. J. Gardner, R. A. Grane and J. F. Hannan, "Hollow fiber permeator for separating gases", *Chem. Eng. Prog.*, **73**, 76(1977).
- S. T. Hwang and J. M. Thorman, "The continuous membrane column", *AIChE J.*, **26**, 558(1980).
- 中川 勤, "膜のはたらき", 共立出版(1985)
- 吉川正和, "進展する膜分離材料の開発動向", *工業材料*, **34**, 46(1986).
- O. Albrecht, A. Laschewsky and H. Ringsdorf, "Investigation of polymerizable multilayer as gas separation membranes", *J. Memb. Sci.*, **22**, 187(1985).
- 金原繁, "薄膜の基本技術", 東京大學出版會(1985).
- A. W. Adamson, "Physical Chemistry of Surfaces", John Wiley and Sons(1982).
- W. J. Ward, W. R. Browall and R. M. Salemme, USP 3874986.
- W.R. Browall, W.J.Ward, USP 4155793.
- 山田建孔, 特開公 54-41808.
- 高田耕一 et.al., *高分子論文集*, **46**, 1(1989).
- I. Skeist and J. Miron, "Handbook of Adhesive", 3rd. Ed., VNR, N. Y.(1977).
- J. T. Davis and E. K. Rideal, "Interfacial Phenomena", Academic Press, N. Y.(1963).
- 北原文雄 著, "コロイトの話"(化学のシリーズ) 8, 培風館(1988).
- 丁木立也, "接着のはなし", 日刊工業新聞社, 東京(1984).
- D. W. Van Krevelen, "Properties of polymers", Elsevier(1976).