

무기 Fluor함침 Polysulfone 고체막 제조에 관한 연구

한 명 진[†] · 남 석 태 · 이 수 각 · 최 호 상 · 박 영 태

경일대학교 공과대학 화학공학과

(1996년 9월 30일 접수)

Preparation of Polysulfone Membrane Containing an Inorganic Fluor

Myeong-Jin Han[†], Suk-Tae Nam, Soo-Kag Lee, Ho-Sang Choi, and Young-Tae Park

Department of Chemical Engineering, Kyungil University, Buhori, Kyungsangbuk-do, 713-701, Korea

(Received September 30, 1996)

요약: 비용매인 물의 첨가 또는 용매의 증발에 의해 polysulfone (PSF) 용액 필름이 응고되어 고체막으로 변형되었다. 용매의 증발로 형성된 막은 고분자 농도의 증가에 따른 유리화에 의해 고체화되었으며, 비용매인 물의 첨가에 의해 제조된 막은 용액필름의 고체화 과정에서 액체-액체 상분리 과정을 포함하였다. 상분리에 의해 형성된 polymer-rich 상과 polymer-lean 상은 전자가 유리화에 의해 침지될 때까지 성장하였다. 한편, 액체-액체 상분리가 된 용액필름은 고체로 침지되기에 앞서 재차 상분리가 유도될 수 있었다. PSF 용액 (18 w/v%)에 무기물인 cerium activated yttrium silicate (CAYS)가 첨가되어 제막되었을 때, 용매 증발을 통한 유리화로 형성된 막에서는 CAYS들이 PSF에 의해 둘러 싸여졌으나, 액체-액체 상분리를 통해 고체화된 막에서는 CAYS 분말들이 PSF 구조로부터 격리되어 polymer-lean 상에 집결하였다.

ABSTRACT: Polysulfone (PSF) membranes were prepared by coagulating a PSF solution film with or without addition of water. When a solution film was solidified by evaporation of solvent, polymer molecules in the film were precipitated by vitrification. With addition of water, the cast solution was demixed by the liquid-liquid phase separation due to the nucleation of polymer-lean phase. The growth of the separated two phases continued until the polymer-rich phase vitrified. The polymer-rich phase could be demixed again before precipitation. Solid membranes for measuring the nucleotides were prepared from a casting solution including CAYS, an inorganic fluor. In the membrane solidified via vitrification by the solvent evaporation, CAYS particles were dispersed in the solidified polymer matrix. On the contrary, when the solidification process involved the liquid-liquid phase separation due to the nucleation of the polymer-lean phase, CAYS were separated from the polymer matrix and retained in the polymer-lean phase.

Keywords: membrane, vitrification, liquid-liquid phase separation, coagulation.

서론

최근, 의료용 진단막 또는 방사능 오염도 측정을 위한 측정막의 제조에 합성고분자를 이용하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.¹⁻³ 이같은 용도의 고분자막은 선택된 고분자에 특정 물질을 검출할 수 있는

반응제를 함침 (impregnation) 시킴으로써 형성되어진다. 적합한 검출 또는 측정 능력을 지닌 고분자막을 만들기 위해서는 두 가지 특성이 고려되어야 한다. 하나는 적절한 재료의 선택, 즉 고분자와 반응제의 올바른 선택일 것이며, 다른 하나는 적합한 형상을 지니는 막의 제조가 될 것이다. 이러한 막의 제조

를 위해서는 막에 함침되는 반응제가 고분자 구조 내에 균일하게 고루 분포되어야 한다. 또한 막에 접촉되어 측정되는 물질과 막에 내재하는 반응제의 접촉 효율의 증대를 위해서 막의 표면에 기공 (pore) 형성이 필요할 수도 있다. 그러나, 반응제의 함침특성은 기공 크기 및 분포와 같은 막의 형상에 따라 변할 수 있으므로 함침특성과 막의 형상에 대한 상호 연관성의 연구는 적합한 측정막의 제조에 필수일 것이다.

고분자 측정막에 함침되는 반응제로서 방사능 물질을 측정하기 위해 사용되는 cerium activated yttrium silicate (CAYS)를 들 수 있다. CAYS는 fluor의 일종으로서 ^{14}C 또는 ^3H 와 같은 β 선 방출의 방사선택종 (radionuclide)을 측정하는데 이용되고 있다. 이러한 방사선택종은 높은 방사성 감지도를 보여주기 때문에 물질의 경로 추적에 요하는 화학 및 생화학 연구에 주로 사용되고 있다. 한편, 미국의 핵규제위원회 (Nuclear Regulatory Commission)에 의하면, 방사능 물질을 이용하는 모든 실험실에서는 이들 물질에 의한 방사능 오염의 가능성 때문에 정기적인 점검을 실시해야 한다.⁴ 점검 방법으로는 오염 예상 지역을 유리섬유 또는 여과지 같은 매체 (wiping medium)로 문지른 후 이를 반응용액 (scintillation cocktail)에 집어넣고, 방사능 오염물질과 반응용액 내에 존재하는 반응제 (scintillator)와의 반응에서 나오는 불꽃 (scintillation)의 정도를 측정하는 방법이 일반적으로 사용되고 있다. 그러나, 이러한 방법은 방사능 오염물질을 포함한 매체로부터 반응용액으로의 방사능 물질의 확산을 전제로 함으로써 많은 양의 방사능 오염물질이 추가로 생성되며, 결과적으로 혼합 폐기물의 저장과 처리에 소요되는 제 비용의 증가를 초래한다. 이러한 방사능 폐기물의 추가 요인을 감소시키기 위해 반응용액 없이 사용될 수 있는 고분자막을 개발하기 위한 연구가 진행되어 왔다.^{5,6}

반응용액을 필요로 하지 않는 고분자 측정막은 고분자에 β 입자와 반응하여 불꽃을 발하는 fluor를 함침시킴으로써 제조될 수 있다. 고분자 측정막을 사용하여 오염지역으로부터 방사능 물질이 수집되면, 방사능 물질과 막에 존재하는 fluor와 반응하여 불꽃을 내게 된다. 불꽃측정기 (scintillation counter)를 이용하여 방출되는 불꽃의 양을 측정함으로써 액체용액의 도움 없이 방사능 오염도의 정량분석이 가능하게

된다. 따라서, 반응용액을 사용할 때 생기는 많은 양의 방사능 폐기물을 줄일 수 있다.

방사능핵종 측정용 고분자막을 제조하기 위해 본 실험실에서는 polysulfone (PSF)에 무기 fluor인 CAYS를 함침시키는 방법을 추진하였다. PSF는 분자구조에 많은 방향족이 존재하므로 선택되었는데, 방향족은 β 입자와 fluor 사이의 에너지 전달을 향상시키는 역할을 한다. CAYS는 고효율의 scintillation rate를 지니므로써 반응제로 선택되었다. 막의 제조를 위해 CAYS, PSF 및 용매를 포함하는 균일한 용액을 만들고, 이로부터 제막된 용액필름을 고체화함으로써 측정용 고분자막이 만들어진다. PSF와 같은 무정형 (amorphous) 고분자를 포함하는 용액으로부터 분리막의 제조시, 액체상태로부터 고체 분리막으로의 전환은 두 가지 응고 (coagulation) 경로를 따라 이루어질 수 있다. 하나는 균일한 용액 내의 고분자들이 용액의 상분리현상 (phase separation)을 포함하며 침지 (precipitation)되는 것으로 상전환 공정 (phase inversion process)이라 불려진다.⁷ 다른 하나는 액체상태에서 균일하게 분포되어 있는 고분자들이 상분리 없이 용액 내의 용매증발로 이루어지는 용액의 유리화 (vitrification)를 통하여 침지되는 것이다.⁸ 고체화과정에서의 온도가 일정하다면, 균일한 액체가 응고과정에서 상분리현상을 포함할 것인가의 여부는 균일한 용액 내에 주입되는 비용매의 양에 따라 결정된다.

상전환과정에서 막의 구조형성, 즉 균일한 용액상태로부터 고체구조로의 전환은 열역학 상평형도를 이용하여 설명될 수 있다. 고분자, 용매, 비용매의 3가지 구성원으로 이루어진 계의 상평형도는 Flory-Huggins식을 이용하여 예측 가능하다.⁹⁻¹¹

$$\frac{\Delta G_m}{RT} = n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + n_3 \ln \phi_3 + \chi_{12} n_1 \phi_3 + \chi_{13} n_1 \phi_3 + \chi_{23} n_2 \phi_3 \quad (1)$$

여기서, n_i 와 ϕ_i 는 각각 구성원의 몰 수와 부피분율을 나타내며, R 은 가스상수, 그리고 T 는 절대온도를 나타낸다. 아래첨자 1, 2 및 3은 각각 비용매, 용매 그리고 고분자를 가리킨다. χ_{12} , χ_{13} 그리고 χ_{23} 는 각각 비용매와 용매, 비용매와 고분자 그리고 용매와

고분자 사이의 상호작용 매개변수(binary interaction parameter)를 나타낸다. 혼합물의 Gibbs 자유 에너지를 표현하는 위의 식을 각 구성 요소로 미분하여 화학퍼텐셜에 관한 식들을 유도하고, 이를 최소제곱법을 사용하여 계산함으로써 이론적인 상평형도를 얻을 수 있다.¹²⁻¹⁵ 위의 식을 풀어 얻어지는 상평형도는 열역학적 평형상태를 전제로 함으로, 용매와 비용매의 교환이 빠르게 진행되는 비평형상태에 적용하기 위해서는 많은 연구가 뒷받침되어야 한다.¹⁶

본 연구에서는 고분자, 용매 및 비용매로 이루어진 계의 흐림점을 측정하여 고분자 용액의 액체-액체 상 분리 특성을 조사하였다. 또한, 용매 증발을 통한 유리화로 침지된 막과 액체-액체 상분리를 포함하며 고체화된 막의 특성을 비교 분석하였다. 아울러, 방사능핵종을 사용하는 실험실에서의 방사능 오염도를 측정하기 위한 고분자막의 제조에 있어 제막 용액의 액체-액체 상분리가 방사능핵종 측정의 반응제로 사용되는 무기 fluor의 함침에 미치는 영향을 분석하였다.

실 험

막제조. 고분자 용액은 고분자로서 polysulfone (Udel-3500, Amoco)과 용매로서 dimethylformamide (DMF) 또는 *n*-methylpyrrolidone (NMP)를 사용하여 준비되었다. NMP와 DMF는 Aldrich Chem.사의 제품을 사용하였다. 삼각 플라스크에 NMP 또는 DMF와 PSF를 함께 집어넣고 septum으로 밀봉한 후 자력교반기를 사용하여 21 °C에서 24시간 동안 혼합하여 18 w/v% 또는 10 w/v%의 균일한 PSF 용액이 만들어졌다. 준비된 용액을 유리판에 20×20×0.021 cm 되도록 도포하여 용액 필름을 제막하였다. 균일한 유리화를 유도하기 위한 샘플은 제막된 용액 필름을 90 °C의 오븐에 집어넣어 고체화함으로써 준비되었다. 24시간 경과 후 오븐에서 꺼내어 40 °C의 흐르는 물을 이용하여 고체화된 필름을 유리판으로부터 떼어 내고 대기에서 건조시켰다. 액체-액체 상분리를 유도하기 위한 샘플은 제막된 필름을 21 °C, 50% 상대습도 (DMF 용액) 또는 21 °C, 85% 상대습도 (NMP 용액)의 항온항습조에 24시간 동안 놓은 후 물욕조에 집어넣어졌다. 2시간 후 고체막을 물욕조로부터 꺼내어 증류수로 세척하고 대기에

서 건조시켰다.

CAYS가 함침된 막은 CAYS 입자 (Sylvania Co.)를 포함한 용액 (PSF+NMP+CAYS)을 위에 기술한 공정과 동일한 조건에서 유리판 위에 제막하고 고체화함으로써 제조되었다. CAYS가 첨가된 제막용액의 준비는 이미 균일하게 혼합된 PSF+NMP 용액에 CAYS를 넣고 자력교반기를 이용하여 2시간 동안 분산시킴으로써 이루어졌다. CAYS 분말은 2-4 μm 크기의 입자들로 구성되어 있다.

흐림점 측정. 고분자, 용매 및 비용매로 이루어진 계의 상평형도는 흐림점을 측정하여 얻어졌다. PSF와 용매 (NMP 또는 DMF)를 삼각 플라스크에 넣은 후 고무 septum으로 막고 자력교반기를 이용하여 혼합하였다. 계의 온도는 21 °C로 유지되었으며, 교반 플레이트로부터 플라스크로의 열을 차단하기 위해 플라스크와 플레이트 사이에 고분자 차단막을 사용하였다. 24시간 경과 후 균일한 용액이 생성되었는가를 확인하고, 교반을 계속하면서 주사기를 사용하여 비용매인 증류수를 주입하였다. 육안으로 흐리게 되는 순간의 무게를 측정하여 흐림점에서의 조성을 기록하였다.

SEM 사진. 고분자막의 형상은 SEM (Hitachi S-800)을 통해 분석되었다. 샘플들은 액체질소에 담긴 다음 파단하여 준비되었고, 대기에서 건조되었다. 잘 파단되지 않는 샘플은 물에 1 초간 담갔다가 꺼내어 액체 질소에 담가졌다. 모든 시편들은 촬영 전에 gold-palladium (6:4) 합금을 사용해 도포되어졌다.

결과 및 고찰

무정형 고분자인 PSF를 포함하는 고분자 용액은 상분리과정을 거치지 않고 액체상태로부터 고체상태로의 변환이 가능하다. 이러한 변환은 PSF와 용매 (DMF 또는 NMP)로 구성된 균일한 용액으로부터 용매를 증발시켜 용액 내의 고분자의 농도가 유리화될 수 있는 농도에 이르도록 함으로써 가능해진다. 무정형인 PSF의 유리화는 높은 농도에서 분자들의 물리적 가교 (physical crosslinking)에 의해 이루어지게 된다.¹⁷ 희석제가 고체상태의 고분자에 첨가되면 고분자의 유리전이온도는 강하게 된다. 이러한 유리전이온도의 강하는 다음과 같은 Kelly-Buche 식을 이용하여 예측될 수 있다.¹⁸

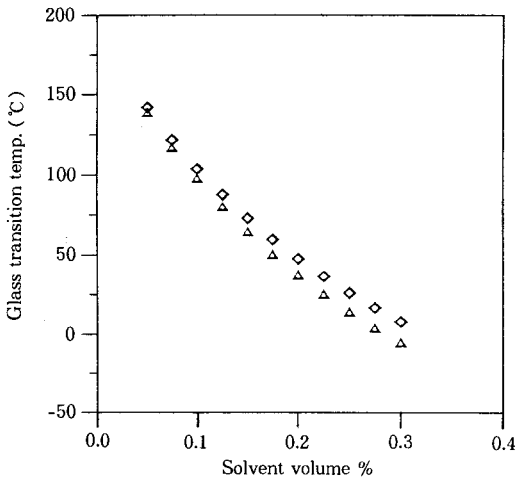


Figure 1. Glass transition temperature calculated by Keely and Buche equation; NMP (◇) and DMF (△).

$$T_g = R\phi_1 T_{g1} + \phi_2 T_{g2} / R\phi_1 + \phi_2 \quad (2)$$

여기서, T_g 는 고분자와 용매로 이루어진 혼합물의 유리전이온도, T_{g1} 는 순수한 용매 (1)와 고분자 (2)의 유리전이온도를 나타내며, ϕ_1 는 부피분율을 그리고 R 은 열팽창 계수를 나타낸다. DMF와 NMP의 T_g 는 $T_g/T_m=2/3$ 식을 이용하여 각각 142 K와 165 K로 예측되었다.¹⁹ 순수한 PSF의 T_g 는 463 K이며, R 값은 문헌에서 3.67로 제시되었다.²⁰ 이들을 이용하여 계산된 결과인 Fig. 1에 따르면, 21 °C에서 제막된 PSF 용액필름에서 용매의 증발에 의해 고분자의 농도가 75%에 이르렀을 때 필름 내의 고분자들은 유리전이 현상을 나타내며 급격히 움직임의 저하를 겪게 된다.

Fig. 2는 PSF와 DMF로 이루어진 18 w/v% 용액으로부터 제막되어 DMF의 증발에 의해서 고체화한 필름의 횡단면을 보여준다. 횡단면 전반에 걸쳐 고분자들이 균일하게 밀집된 구조를 형성하고 있다. 액체용액의 투명한 성질이 고체상태로 응고화 이후에도 변치 않는 것은 이러한 균일한 구조의 형성을 뒷받침한다.

고분자 용액필름이 응고과정 중 비용매를 포함하게 된다면, 비용매의 첨가에 의해 용액의 상분리가 일어날 수 있다. 열역학적 평형상태에서 일어나는 상분리 현상은 용액의 흐림점을 측정함으로써 측정되어질 수



Figure 2. Cross section of the membrane prepared by solvent evaporation of a 18 w/v% PSF-DMF solution.

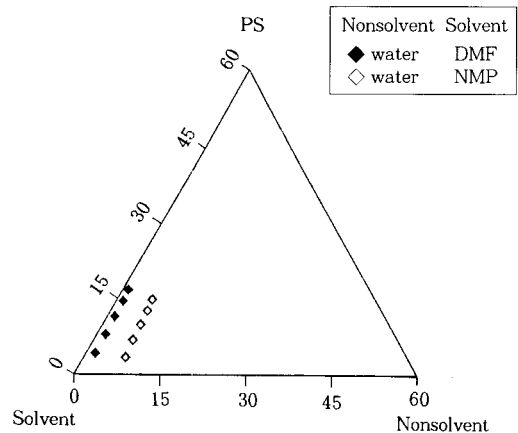


Figure 3. Cloud point data for PSF-solvent-water system.

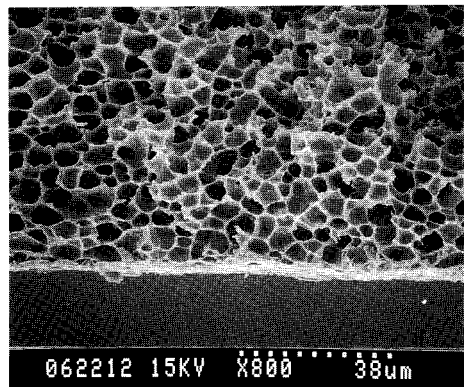
있다. 고분자, 용매 및 비용매로 이루어진 계의 흐림점을 이용한 상평형도는 Fig. 3에 보여진다. DMF-PSF으로 이루어진 고분자 용액은 1-2%의 비용매 (물)를 첨가시킬 때 액체-액체 상분리 현상이 나타난다. 이에 비해, NMP-PSF의 균일한 용액은 6-7%의 물이 첨가되어야 비균일 상태로 변하게 됨을 보여준다. 위의 결과는, 물을 비용매로 사용하여 침지시켰을 때, PSF-DMF 용액으로부터 제막된 필름이 PSF-NMP를 사용하여 제막된 필름보다 빨리 침지될 수 있음을 의미한다. 21 °C와 85%의 상대습도를 유지하는 항온항습조에 15 w/v% 용액으로부터 제막된 필름이 놓아졌을 때, PSF-NMP의 필름은 15분 경과 후에 상분리 현상이 나타나며, PSF-DMF의

필름은 1분 이내에 뚜렷하게 불투명하게 되었다.

응고화 과정에서 상분리 현상을 포함하며 고체상태로 변환된 필름의 형상은 Fig. 4에 보여진다. 고체화된 필름의 전반에 걸쳐 cell 같은 형태의 공간과 치밀한 (dense) 형태의 고분자 구조가 균일하게 배열되어 있다. Cell 형태의 빈 공간은 액체-액체 상분리 과정에서 nucleate한 polymer-lean 영역을 대표하며, 고분자 지역은 polymer-rich 부분을 나타낸다. 이와 같은 고분자 용액의 응고화 현상을 열역학적 상평형도를 이용하여 설명하면 다음과 같다. Fig. 5에서 보여지는 바와 같이, PSF와 DMF로 이루어진 고분자 제막용액 (A)이 비용매의 첨가 없이 용매가 증발되어 고체화할 경우 이성분 용액 (binary solution)을 따라 유리화 농도 (점 B)에 도달되었을 때 유리화하게 된다. 이같은 경우 앞에서 보여진 바와 같이 (Fig. 2) 고체화된 막은 구조의 균일성을 유지하므로 빛의 높은 투과도에 의해 투명한 성질을 유지한다. 만일, 비용매가 고체화 도중에 첨가되어 필름 내의 조성이 열역학적으로 비균일성을 나타내는 조성 (binodal line)에 근접하였을 때 균일한 액체는 polymer-rich 상과 polymer-lean 상의 두 가지 상의 다상 구조를 형성하며 불균일한 구조를 보이게 된다 (점 C). 이때, 두 상 사이에 존재하는 굴절지수 (refractive index)의 차이에 의해 빛의 산란을 초래하며 이는 투명한 필름이 흐려지는 상태로 변환되는 것으로 확인될 수 있다.

비용매의 첨가에 의해 액체-액체 상분리가 일어나게 되면, 분리되어진 polymer-rich 영역과 polymer-lean 영역은 polymer-rich 영역이 유리화에 의해 고체화할 때까지 성장하게 된다. 즉, 분리되어진 두 상은 polymer-rich 상에 있는 고분자의 농도가 유리화점 (점 D)에 도달될 때까지 성장을 계속 할 것이다. 상분리 후 유리화까지의 성장 도중에 열역학적 평형상태가 유지되어진다면, 최종적인 고분자막의 구조는 고분자의 유리화에 의해 형성된 고분자의 network와 이들 사이에 형성된 둥근 형태의 공간으로 이루어지게 된다. 이러한 공간들은 초기 액체-액체 상분리가 일어났을 때 polymer-lean 부분을 대표하게 된다.

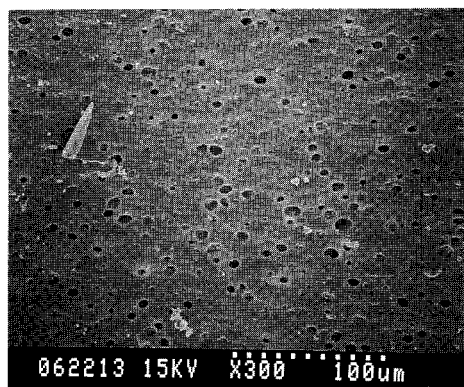
만일, 액체-액체 상분리가 일어난 후 성장 도중에 polymer-rich 상이 유리화하기 전에 열역학적 평형



(a)



(b)



(c)

Figure 4. SEM photographs of the membrane coagulated by the vitrification of the polymer-rich phase after the liquid-liquid phase separation; cross section (a), cross section of the skin region (b), and top surface (c) (18 w/v% SPF solution in DMF).

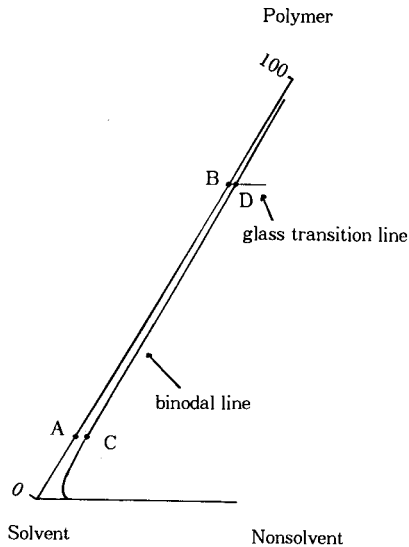
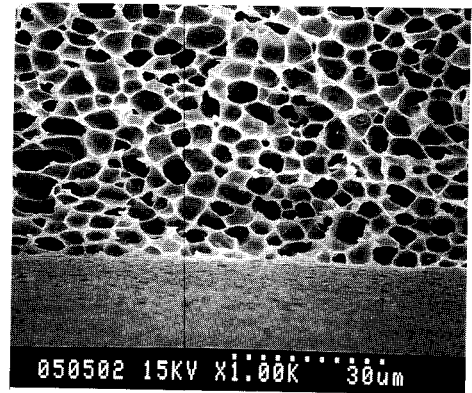
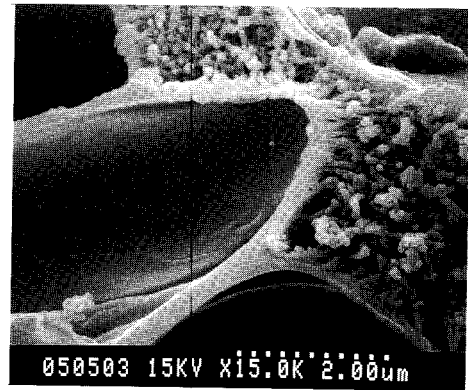


Figure 5. Schematic diagram for the vitrification via solvent evaporation (A-B), the vitrification of the polymer-rich phase after the liquid-liquid phase separation (A-C-D).

상태에서 벗어난 조건이 주어졌을 때 polymer-rich 상은 다시 한 번 상분리 현상을 겪을 수 있다. 이러한 조건은 용매와 비용매의 급격한 교환으로 이루어질 수 있으며,¹⁶ 이는 고분자 용액의 상분리가 열역학적 평형상태의 액체-액체 상분리와 이 때 새로 형성된 polymer-rich 상에서 재차 비평형상태의 상분리가 일어날 수 있음을 나타낸다. 즉, 고분자 용액의 상분리가 열역학적 평형상태의 상분리와 비평형상태의 상분리를 함께 포함할 수 있다. 이를 실험적으로 확인하기 위해, PSF-DMF로 이루어진 고분자 용액을 유리판 위에 제막한 후 50%의 상대습도를 포함하는 항온항습조에 집어넣어 용액이 투명한 상태에서부터 완전히 흐려지게 되는 순간 용액을 포함하는 유리판을 물욕조에 집어넣었다. 고분자가 고체화하기 전에 물욕조에 집어넣어짐으로써 용매와 비용매 상호간의 빠른 확산에 의해 비평형 조건이 형성된다. 이러한 전에서 고분자 용액의 침지에 의해 형성된 막의 형상은 Fig. 6에 보여진다. 고체막의 횡단면은 열역학적 평형상태에서의 액체-액체 상분리 후 유리화에 의해 형성되어진 막 (Fig. 4 (a))과 거의 동일한 형상을 지니고 있다. 즉, cell 같은 형태의 구조가 막 전



(a)

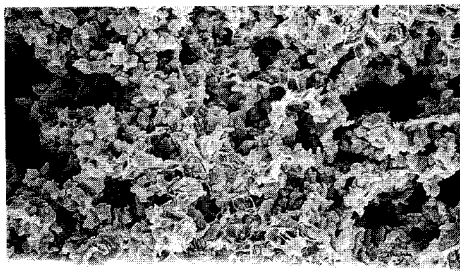


(b)

Figure 6. Cross section (a) and magnified cross section of the skin region (b) of the membrane coagulated by immersion into a water bath after 3 min. evaporation (18 w/v% PSF solution in DMF).

조반에 걸쳐 형성되어 있다. 그러나, 막의 표면 (제막 시 공기를 접하는 면)에 있는 cell의 형상은 유리화에 의해 형성된 치밀한 구조와 구별되어, 알갱이 형태의 둥근 구조 (nodular structure)들이 polymer-rich 상에 형성되어 있다. 이는 polymer-rich 상이 유리화되기 앞서 다시 한 번 상분리가 일어났음을 나타낸다.⁸

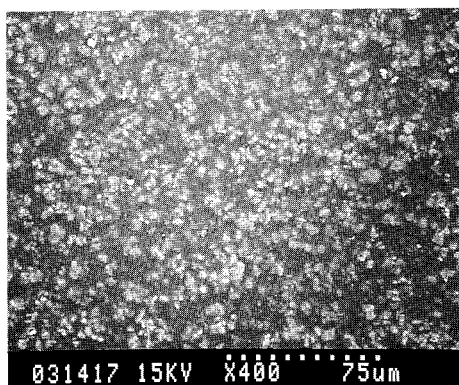
고분자 용액에 무기물이 첨가되어 제막되었을 때, 고체화 특성에 따른 무기물의 함침특성을 조사하였다. NMP와 PSF로 이루어진 고분자 용액에 무기물인 CAYS를 집어넣어 분산시키고 유리판 위에 제막한 다음, 오븐에서 용매를 증발시키거나 85%의 습도를 유지하는 항온항습조에서 고체화하여 막이 준비



(a)



(b)

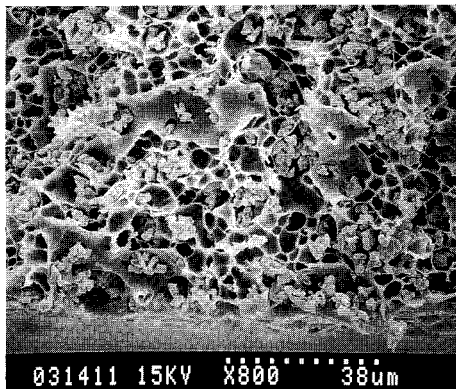


(c)

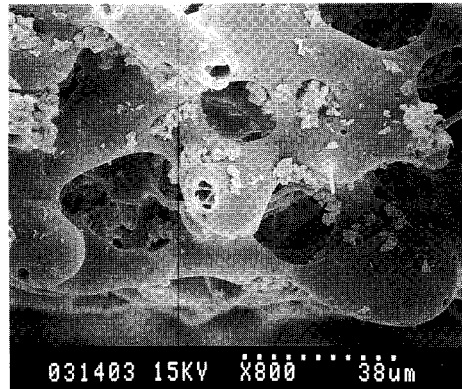
Figure 7. Cross section (a), magnified cross section (b), and top surface (c) of the membrane coagulated by the vitrification in an oven. The membrane was prepared from the 18 w/v% solution with cerium-activated yttrium silicate.

되었다. Fig. 7은 용매 증발에 의한 유리화를 통해 침지된 필름을, 그리고 Fig. 8은 액체-액체 상분리를 포함하며 침지된 필름의 형상을 보여준다. 유리화에 의해 고체화된 필름에서 CAYS는 고분자인 PSF로부터 둘러싸여 있음을 보여주며, 필름 표면에 고분자와 CAYS의 분리현상은 보여지지 않는다. 즉, 고분자는 CAYS 분말을 서로 연결시켜 주는 역할을 한다. 이와는 달리, 액체-액체 상분리를 포함하는 응고 과정을 거쳐 형성된 필름에서는 CAYS 분말이 PSF로부터 분리되어 cell 같은 구조 내에 존재함을 보여주며, 필름 표면에 고분자로부터 격리된 CAYS 분말들이 둥근 형태의 기공에 모여있음을 볼 수 있다. 두 필름의 이러한 구조적 차이는 외형적 특성의 차이로부터 확인될 수도 있다. 오븐에서 유리화에 의해 고체화된 필름의 경우, 필름으로부터 분리되어 존재하는 CAYS 분말이 없기 때문에 필름의 모든 표면에서 CAYS 입자들이 묻어 나지 않는다. 이에 비해, 항온항습조에서 고체화된 필름은 손으로 만져졌을 때 CAYS 분말들이 손에 묻어 난다. 이는 필름의 표면에 고분자로부터 분리된 CAYS 분말들이 있기 때문이다.

액체-액체 상분리를 포함하며 침지된 필름에서 무기물인 CAYS의 고분자로부터의 분리현상은 PSF의 농도가 각각 18 w/v%와 10 w/v%인 용액을 제막하여 형성된 두 필름을 비교함으로써 더욱 더 명확하여진다. 항온항습조에서 액체-액체 상분리 과정을 거치는 경우, Fig. 9에 보여지는 바와 같이, 10 w/v%로부터 형성된 필름은 18 w/v%로부터 형성된 필름 (Fig. 8 (c))보다 큰 기공들이 표면에 형성되었음을 보여주며, 아울러 기공들이 내부로 깊이 연결되어 있음을 나타내고 있다. 고체화된 필름들을 물로 세척하여 필름으로부터 떨어질 수 있는 CAYS 분말들은 씻어 내고 대기에서 방치하여 물기를 제거하고, 지름이 2.38 cm되는 치공구를 사용하여 필름으로부터 원형의 디스크들을 떼어 내어 각각의 무게를 측정하였다. Table 1에 보여지듯이 액체-액체 상분리 없이 유리화에 의해 고체화되어 형성된 필름의 경우, 디스크의 무게는 고분자의 농도변화에 거의 무관하나, 액체-액체 상분리를 포함하여 고체화된 필름은 고분자의 농도변화에 큰 영향을 받음을 보인다. 18 w/v%로부터 제막된 필름은 고체화 과정에서 액체-액체 상분리 현상의 포함 여부에 관계 없이 거의 같은 무게



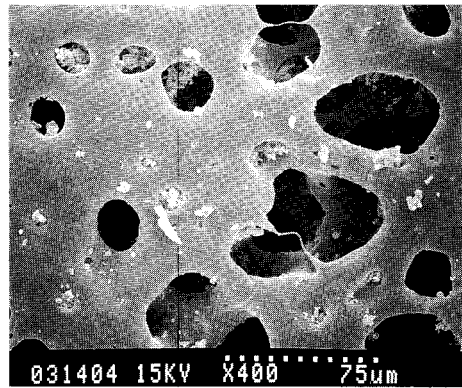
(a)



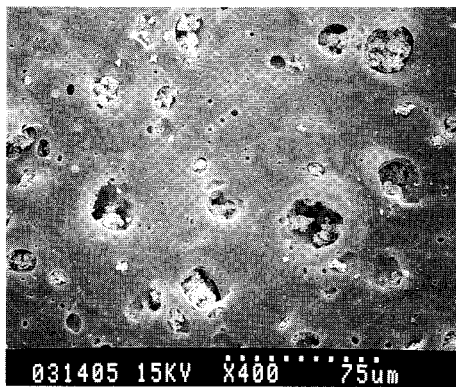
(a)



(b)



(b)



(c)

Figure 8. Cross section (a), magnified cross section (b), and top surface (c) of the membrane coagulated including the liquid-liquid phase separation. The membrane was prepared from the 18 w/v% solution with cerium-activated yttrium silicate.

Figure 9. Cross section (a) and top surface (b) of the membrane prepared from the 10 w/v% solution.

를 지닌다. 이에 비해, 10 w/v%로부터 제작된 용액 필름이 고체화 과정에서 액체-액체 상분리 현상을 포함하였을 때의 무게는 상분리 현상 없이 고체화된 필름보다 뚜렷하게 적은 무게를 지닌다. 현저히 감소한 무게는 세척과정에서 필름으로부터 CAYS 입자들이 고분자 구조로부터 분리되어 씻겨졌음을 나타내는 것이다. 이미 Fig. 5에서 보여진 바와 같이, 높은 (18 w/v%) 농도의 고분자 용액으로부터 제작되어 상분리를 포함하며 고체화된 필름에서의 CAYS 분말은 고분자로부터 분리되어 각각의 cell 속에 완전히 고립되어 있다. 단, 고체화 과정에서 대기를 접하거나 유리판을 접하는 양쪽 표면에 형성된 기공에 남게 되는 CAYS 분말은 바깥으로 나오게 된다. 이미 발표한 논문에서 보여진 바와 같이,¹⁶ 이같은 cell들의

Table 1. Weights (unit: g) of the Membrane Disks (2.38 cm dia.)

PS soln. w/v%	coagulating conditions	
	oven ^a	incubator ^b
10	0.04±0.01	0.01±0.02
18	0.05±0.01	0.05±0.01

^a Coagulation via the vitrification.^b Coagulation including the liquid-liquid phase separation.

완전한 독립성은 필름을 통하여 행해진 물의 투과성 시험에서 물이 투과되지 않음으로써 확인되어졌다.

결론

열역학적 평형상태에서 PSF 용액 (18 w/v%)의 액체-액체 상분리는 비용매의 첨가에 의해 polymer-lean 상이 용액 내에서 nucleate 함으로써 생성되며, 이는 고체화된 막에 cell 같은 기공으로 나타났다. 흐름점 측정에 따르면, PSF의 용매로서 NMP보다는 DMF가 사용되었을 때 적은 양 (NMP의 약 1/5 배)의 비용매의 첨가에 의해 액체-액체 상분리가 일어났다. 일단, 액체-액체 상분리에 의해 형성된 polymer-rich 상은 유리화를 위한 성장 도중 다시 한 번 상분리가 유도되어졌다.

CAYS가 분산되어 있는 PSF 고분자 용액 (18 w/v%)으로부터 고체막이 제조되었을 때, 막의 내부에 CAYS 분말의 함침특성은 용액 필름의 고체화 경로에 영향을 받았다. 제막된 액체 필름으로부터 용매의 증발에 의해 균일한 유리화가 이루어졌을 때, CAYS는 막 내부에 분산된 형태로 함침되며 PSF는 CAYS 입자들을 서로 연결하는 역할을 한다. 이에 비해, 고체화 과정에서 액체-액체 상분리 과정을 포함하며 형성된 막의 경우, CAYS 입자들은 고분자 구조로부터 분리되어 polymer-lean 상에 밀집되어 존재한다. 용액의 농도를 10 w/v%로 낮추었을 경우, 액체-액체 상분리를 포함하며 침지되는 과정에서 CAYS 입자들이 막 구조로부터 완전히 분리되어 외부로 침출되었다.

참고문헌

1. G. T. Warner and C. G. Potter, *Health Physics*, **51**, 385 (1986).
2. J. Suontausta, T. Oikari, and S. Webb, "Liquid Scintillation Spectrometry", Eds. by J. E. Noakes, F. Schnohofer, and H. A. Polach, p. 173, 1993.
3. S. Yang, M. Hu, J. Yue, X. Wang, X. Yue, J. Lie, Z. Pan, and Z. Liu, "Liquid Scintillating Counting and Organic Scintillators", Eds. by H. Ross, J. E. Noakes, and J. P. Spaulding, p. 143, Chelsea, Michigan, Lewis Publishers, 1991.
4. U. S. Nuclear Regulatory Commission, "Radiation Safety Surveys at Medical Institutions", Washington, DC: NRC: Regulatory Guide 8.23, Revision 1; January, 1981.
5. C. G. Potter, C. C. Tan, and P. J. Ratcliffe, *Analytical Biochemistry*, **197**, 121 (1991).
6. C. G. Potter and S. Le Zjeune, *Tech. J. of Methods in Celled Mole. Bio.*, **3**, 177 (1991).
7. R. E. Kesting, "Synthetic Polymeric Membranes", McGraw Hill, New York, 1971.
8. M. J. Han, P. M. Bummer, M. Jay, and D. Bhattacharyya, *Polymer*, **36** (24), 4711 (1995).
9. H. Tompa, "Polymer Solution", Academic Press, New York, 1956.
10. J. Pouchly, A. Zivny, and K. Solc, *J. Polym. Sci. Polym. Symp.*, **23**, 245 (1968).
11. P. J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", Cornell Press, London, 1953.
12. M. J. Han and D. Bhattacharyya, *Chem. Eng. Comm.*, **128**, 197 (1994).
13. F. W. Altena and C. A. Smolders, *Macromolecules*, **15**, 1491 (1982).
14. L. Yilmaz and A. J. McHugh, *J. Appl. Polym. Sci.*, **31**, 99 (1986).
15. S. Li, S. Jiang, and Y. Zhang, *Desalination*, **62**, 79 (1987).
16. M. J. Han and D. Bhattacharyya, *J. Membrane Sci.*, **98**, 191 (1995).
17. A. Ziabicki, "Fundamentals of Fiber Formation", John Wiley, New York, 1986.
18. F. N. Kelley and F. J. Buche, *J. Polym. Sci.*, **50**, 549 (1961).
19. D. W. Krevelen, "Properties of Polymers", Elsevier, New York, 1980.
20. W. R. Burghardt, L. Yilmaz, and A. J. McHugh, *Polymer*, **28**, 2085 (1987).
1. G. T. Warner and C. G. Potter, *Health Physics*, **51**, 385