

일반 논문

습식 상 역전 방법으로 제조한 아크릴계 고분자 막의 모폴로지

최승은 · 박한수 · 이광희[†]

기능성고분자 신소재연구센터, 인하대학교 나노시스템공학부
(2005년 6월 23일 접수, 2006년 3월 15일 채택)

Morphology of Membrane of Acrylic Polymers by Wet Phase Inversion Method

Seung Eun Choi, Han Soo Park, and Kwang Hee Lee[†]

Center for Advanced Functional Polymers,
Department of Polymer Science and Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea
(Received June 23, 2005; accepted March 15, 2006)

초록 : 본 연구에서는 아크릴계 고분자의 소수성 차이에 따른 막 모폴로지 변화를 조사하였다. 막은 poly(methyl methacrylate)(PMMA), poly(ethyl methacrylate)(PEMA), poly(butyl methacrylate)(PBMA), poly(isobutyl methacrylate)(PIBMA) 및 이들의 블렌드를 사용하여 습식 상 역전 방법으로 제조하였다. 상대적으로 소수성이 적은 PMMA와 PEMA는 channel-like 형태의 막 구조를, 소수성이 큰 PBMA와 PIBMA는 finger-like 형태의 막 구조를 보여주었다. 이러한 막 구조의 변화는 polymer-rich 상의 고상화 과정에서 속도론적 차이가 있었기 때문이었다. 이성분 블렌드 막의 구조는 주 성분 고분자에 의해 결정되었다.

Abstract : In this work, the effect of the hydrophobicity of acrylic polymers on the membrane morphology was investigated. The membranes were prepared with poly(methyl methacrylate) (PMMA), poly(ethyl methacrylate) (PEMA), poly(butyl methacrylate) (PBMA), poly(isobutyl methacrylate), and their blends using the wet phase inversion method. PMMA and PEMA having a relatively less hydrophobicity formed the channel-like structure, whereas PBMA and PIBMA having more hydrophobic units formed the finger-like structure. These morphological changes were attributed to differences in the solidification process of the polymer-rich phase determined by the polymer/solvent/nonsolvent ternary phase diagram. The membrane structures of the blends were controlled by the main component of their blends.

Keywords : acrylic polymer, membrane, morphology, hydrophobicity.

서 론

고분자 막의 응용분야가 확대되면서 효율적인 막 제작을 위한 다양한 방법들이 제안되고 있다.¹⁴ 여러 가지 방법들 중에 가장 보편적으로 사용되는 것이 고분자 용액의 상분리 현상을 이용한 습식 상 역전방법(wet phase inversion)이다. 이 방법은 크게 네 가지로 분류할 수 있다.⁵⁷ 첫째는, 열로 인해 유발된 상분리를 이용하는 방법으로, 용매의 용해도가 온도가 낮아짐에 따라 감소하는 현상을 기본으로 한다. 용매는 상분리 후, 추출, 증발 혹은 냉동 건조에 의해서 제거된다.⁸⁹ 둘째는, 고분자 용액의 air-casting 방법(precipitation by solvent evaporation)으로 휘발성 용매와 상대적으로 비휘발성인 비용매의 혼합용매를 사용하며, 휘발성 용매가 증발되는 동안, 고분자의 용해도가 감소하여 상분리가 일어난다.¹⁰¹¹ 셋째는, 증기상으로부터 침전 방법(precipitation from the vapor phase)으로 고분자 용액의 상분리가 비용매 증기의 침투에 의해 유발된다. 넷째는, 잠김 침전 방법(immersion precipitation)으로 고분자 용액을 얇은 필름으로 캐스팅하거나 압출 다이를 통해 필름 상으로 성형한 후, 비용매가 담긴 응고조에서 상분리를 유도한다.¹²¹⁵

막 형성은 일차적으로 열역학적 평형에 지배를 받는다. 고분자 용액 내에 열역학적 불안정성이 유발되면, 고분자 용액은 상분리하여

고분자 막을 형성한다. 열역학적 안정성/불안정성은 고분자/용매/비용매의 삼성분 상도로 표현되며, 막 형성은 액체-액체 간 상분리가 일어나는 바이노달 곡선과 밀접한 관계가 있다. 바이노달 곡선은 흐름점 측정으로 구하는 것이 보편적이며, 상호작용인자 값을 이용한 이론적 계산으로도 구할 수 있다. 막 형성에서 중요한 또 다른 인자는 속도론적 동적 과정으로, 실제의 막 구조는 동적과정에 크게 영향을 받는다. 비록 유사한 상도를 가진다 하더라도 동적 경로가 다를 경우에는 서로 구별되는 막 구조가 나타난다. 따라서 습식 상 역전 방법에 의해 제조된 막은 고분자, 용매와 비용매의 조합, 용액의 고분자 농도 및 캐스팅 용액이나 응고조에 부가된 첨가물 등에 의해서 다양한 구조를 가질 수 있다.

본 연구에서는 아크릴계 고분자인 poly(methyl methacrylate) (PMMA), poly(ethyl methacrylate)(PEMA), poly(butyl methacrylate)(PBMA), poly(isobutyl methacrylate)(PIBMA) 및 이들의 블렌드를 사용하여 습식 상 역전 방법으로 막을 제조하고, 아크릴계 고분자의 소수성 차이에 따른 막 모폴로지의 변화를 조사하였다. 또한 실험적/이론적 상도를 이용한 열역학적/속도론적 접근을 통하여 소수성 차이에 따른 모폴로지 변화를 상분리 기구와 연계하여 해석하였다.

실 험

시료. ICI Acrylics사의 PMMA, PEMA, PBMA와 PIBMA를 사용

[†]To whom correspondence should be addressed. E-mail: polylee@inha.ac.kr

하였으며, 분자량은 각각 1.2×10^5 , 1.4×10^5 , 1.4×10^5 , 1.0×10^5 이었다. 고분자는 50 °C 진공 오븐에서 48시간 건조한 후, 용매 NMP(*N*-methyl-2-pyrrolidone)에 녹여 막 제조용 용액을 만들었다. 용액의 고분자 농도는 10 wt%였다.

블렌드 PMMA/PEMA, PMMA/PBMA, PMMA/PIBMA를 각각 무게 비 70/30, 50/50과 30/70으로 용액 블렌딩하였다.

비대칭 막 제조 용액을 유리판 위에 캐스팅하였다. 용액을 균일하게 캐스팅하기 위하여 두께 계기와 속도 조절 장치가 장착된 제막 장치를 사용하였다. 제막 온도는 상온이었으며, 초기 제막 두께는 100 μm 정도였다. 캐스팅된 고분자 용액은 3~5초 내에 비용매인 증류수가 담긴 용고조에 침지하였으며, 일정 시간(약 10 분) 경과 후, 증류수가 담긴 다른 용고조로 옮겨 3일 간 유지하였다. 제조된 막은 상온에서 24시간 방치한 후, 70 °C 진공 오븐에서 10시간 건조하였다.

호림점 측정 25 °C 항온조에서 적정법으로 호림점을 측정하였다. 여러 가지 농도의 고분자 용액 100 g에 증류수를 주사기로 0.1 mL 씩 주입하면서, 흐려지기 시작되는 조성을 측정하였다.

비용매-고분자 간 상호작용인자 χ_{13} . 건조된 고분자 필름을 일정 크기 (5 cm $\times$ 5 cm $\times$ 90 μm)로 잘라 상온에서 비용매가 담긴 용기에 담근 후, 5~6시간마다 꺼내 표면에 묻은 물기를 제거한 후 무게를 재었다. 무게 변화가 없을 때까지 이 과정을 반복한 후, 팽윤 부피 분율, v_b 을 Flory-Rehner 식에 대입하였다.

$$\chi_{13} = -[\ln(1 - v_D) + v_D] / v_D^2 \quad (1)$$

SEM (Scanning Electron Microscopy). Hitachi S-4200을 이용하여 액체질소 하에서 파괴한 시료의 단면을 조사하였다.

템플레이트 제조 막 표면 부위를 O_2 플라스마로 에칭하였다. 에칭 조건은 600 W/5 mm torr/200 V, 에칭 시간은 1, 3, 5분이었다.

결과 및 토론

고분자/용매/비용매 시스템의 상도는 Flory-Huggins 이론을 삼성분계로 확장하여 구할 수 있다.¹⁶ 삼성분 용액에서 혼합 Gibbs 자유 에너지, ΔG_M 은 다음과 같이 주어진다.

$$\Delta G_M / RT = n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + n_3 \ln \phi_3 + g_{12} u_2 n_1 \phi_2 + \chi_{13} n_1 \phi_3 + \chi_{23} n_2 \phi_3 \quad (2)$$

n 는 성분 i 의 몰수, ϕ 는 부피 분율이며 R 은 기체상수를, T 는 절대 온도를 나타낸다. 첨자는 비용매가 1, 용매가 2, 고분자가 3이다. χ_{13} 는 비용매-고분자 간, χ_{23} 는 용매-고분자 간 상호작용인자이며, g_{12} 는 비용매/용매 간 상호작용인자이다. u_2 는 $\phi_2/(\phi_1 + \phi_2)$ 로 표현되는 용매의 부피 분율이다. 본 연구에서는 소수성에서 상대적 차이가 있는 PMMA와 PBMA의 삼성분 상도를 시뮬레이션 프로그램¹⁷ 이용하여 비교하였다. PMMA와 PBMA의 χ_{13} 는 팽윤 실험에서 얻은 값 2.0과 2.7을, χ_{23} 는 문헌¹⁸ 보고된 값 0.4를 적용하였다. Figure 1은 이론적으로 계산한 바이노달 곡선(실선)과 스피노달 곡선(점선) 및 실험적으로 구한 호림점을 같이 나타낸 것으로, 바이노달 곡선과 호림점이 비교적 잘 일치하고 있다. 시뮬레이션 결과로부터 PMMA와 PBMA의 소수성 차이에 따른 몇 가지 흥미로운 것들을 유추할 수 있다. 첫

째, PBMA/ NMP/water계에 비하여 PMMA/NMP/water계의 tie line 경사도가 더 크다. 경사도 증가는 polymer-rich 상의 고분자 농도 감소를 의미하며, 이는 결과적으로 고상화(solidification)를 지연시킨다. 둘째, 바이노달 곡선과 스피노달 곡선 사이의 영역, 다시 말해서 준안정 영역에 변화가 있으며, PMMA/NMP/water계의 준안정 영역이 약간 더 넓다. 계의 안정도는 상분리 기구에 영향을 미친다. 만일 조성이 준안정 영역에 충분히 머물러 임계핵을 형성할 수 있다면, 상분리는 핵-성장(nucleation and growth) 기구를 따라 일어난다. 이는 다른 조건이 같다는 전제 하에서 PMMA/NMP/water계가 PBMA/NMP/water계에 비하여 보다 더 핵-성장 기구에 지배를 받아 상분리가 진행될 수 있다는 것을 의미한다. 셋째, 임계조성에서 고분자 농도가 매우 낮다. 임계조성은 핵-성장 과정으로 막이 형성될때 어느 상에서 기핵이 일어나는가를 결정한다. 용액의 고분자 농도가 임계농도 보다 클 경우에는 polymer-lean 상이, 작을 경우에는 polymer-rich 상이 핵을 형성하며, 임계농도에서 상분리될 경우에는 스피노달 분해가 일어난다. 그러나 막 제조용 용액의 고분자 농도가 일반적으로 5 wt% 이상이기 때문에 상분리가 핵-성장 기구를 따른다는 조건 하에서는 polymer-lean 상에서 핵이 형성되면서 막이 얻어진다.

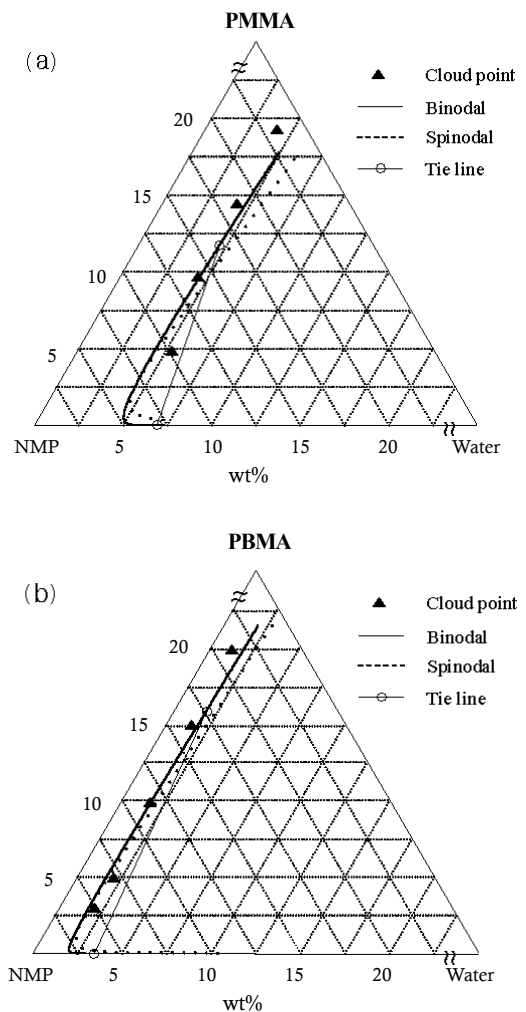


Figure 1. Cloud point at 25 °C and calculated phase diagrams: (a) PMMA/NMP/water and (b) PBMA/NMP/water.

Figure 2는 아크릴계 고분자로 제조한 막의 SEM 단면 사진이다. PMMA와 PEMA는 큰 기공이 막 상단에서부터 하단까지 펼쳐진 channel-like 구조를, PBMA와 PIBMA는 finger-like 구조를 보여준다. 습식 상 역전 방법으로 제조된 막의 전형적인 구조에는 sponge-like 구조와 macro-void 구조가 있으며, macro-void 구조는 크게 channel-like 구조와 finger-like 구조로 나눌 수 있다.^{19,23} 각각의 막 구조는 상분리 기구나 경로에 의해 결정된다. 막 구조와 상분리 현상을 연계하는 다양한 제안들이 있다. 일반적인 제안으로는, 스피노달 분해에 의해서는 macro-void 구조의 막이 얻어지며, 상분리가 지연되어 용액이 준안정 영역에 길게 머무를 경우에는 주도적인 상분리 기구가 스피노달 분해에서 핵성장으로 변화하여 sponge-like 구조가 얻어진다.^{24,27} Macro-void 구조가 얻어지는 경우에도 polymer-rich 상의 고상화가 상대적으로 느리게 진행되면 channel-like 구조가, 빠르면 finger-like 구조가 나타난다. 따라서 아크릴 고분자/NMP/water계는 스피노달 분해에 의해 막 구조가 주도되며, PMMA와 PEMA가 PBMA나 PIBMA에 비하여 고상화가 느리게 진행된다는 것을 알 수 있다. PBMA 보다 PMMA에서 고상화가 느리게 일어난다는 사실은 Figure 1에서의 설명, "tie line의 경사도에 따른 polymer-rich 상의 고분자 농도 차이로 인하여 PMMA/NMP/water계의 고상화가 PBMA/NMP/water계에 비하여 상대적으로 지연된다"와 일치한다. Tie line에 의해 결정되는 고분자 농도는 열역학적 평형을 전제로 한다. 반면에 고상화란 분리된 상의 유동성이 크게 감소하면서 나타나는 비평형적 상태이다. 따라서 고상화가 지연되는 이유를 demixing time과 같은 상분리 과정의 동적 인자로부터도 생각해 볼 수 있다. Demixing time에 영향을 주는 인자로는 막 제조 용액의 고분자 농도나 응고조의 용매 함량 등이 있다. 그러나 본 연구에서는 일정한 고분자 농도의 용액과 비용매만으로 구성된 응고액을 사용했기 때문에 실질적으로 demixing time에 영향을 주는 인자로는 비용매의 인입 속도가 있다. 용액 또는 스피노달 분해가 진행되고 있는 도메인 내로 비용매가 인입하는 속도는 고분자-용매, 고분자-비용매, 용매-비용매 간의 상호작용인자와 연관된 확산계수에 의해 결정된다. 일반적으로 용매와 비용매 간의 친화성이 높을 경우에는

용매/비용매 교환이 빠르게 일어난다. PMMA와 PBMA는 소수성에 약간의 차이가 있다. 소수성이 덜한 PMMA는 PBMA에 비하여 상대적으로 비용매와의 친화성이 좋을 것이다. 따라서 비용매인 물의 인입은 PMMA/NMP/water계에서 보다 용이하게 일어날 것이며, 그 결과 고상화도 PMMA/NMP/water계에서 빠르게 진행될 것으로 예측된다. 그러나 이러한 예측은 실험 결과와는 상반된 것으로 동적 인자보다는 열역학적 인자, 다시 말해 tie line으로 주어지는 분리 상의 고분자 농도 수준이 아크릴 고분자/NMP/water계의 막 구조를 지배한다는 것을 알 수 있다.

Figure 3과 Figure 4는 PMMA/PEMA와 PMMA/PBMA 이성분 블렌드 막이 구조를 보여준다. Channel-like 구조를 보이는 두 성분 PMMA

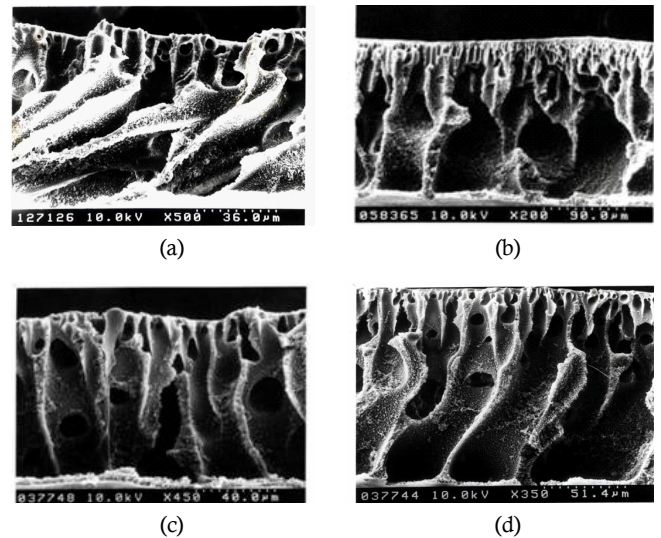


Figure 3. SEM micrographs of the cross sections of the PMMA/PEMA membranes. Blend compositions; (a) 100/0, (b) 70/30, (c) 30/70, and (d) 0/100.

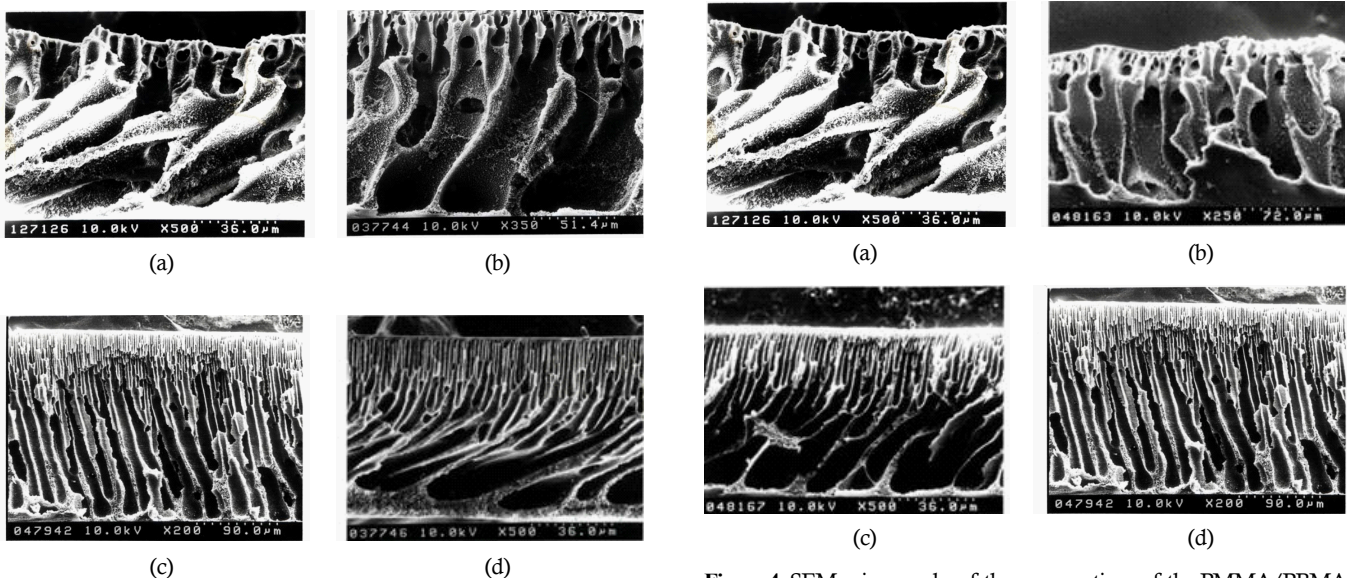


Figure 4. SEM micrographs of the cross sections of the PMMA/PBMA membranes. Blend compositions; (a) 100/0, (b) 70/30, (c) 30/70, and (d) 0/100.

Figure 2. SEM micrographs of the cross sections of membranes: (a) PMMA, (b) PEMA, (c) PBMA, and (d) PIBMA.

와 PEMA를 혼합한 경우에는 블렌드 조성에 관계없이 전체적으로 channel-like 구조가 나타났다. 반면에 서로 다른 막 구조를 보여주는 두 성분 PMMA와 PBMA를 혼합한 경우에는, PMMA 성분이 많을 때에는 channel-like 구조가, PBMA 성분이 많을 때에는 finger-like 구조가 나타났다. 조성에 따라서 channel-like에서 finger-like 구조로 변화하는 막 구조의 형태는 PMMA/PIBMA 블렌드에서도 역시 관찰되었다. 앞서 설명한 바와 같이 아크릴 고분자/NMP/water계의 막 구조는 상도에서 주어지는 polymer-rich 상의 고분자 농도 수준에 의해 결정되는 고상화 속도에 지배를 받는다. 따라서 Figure 4에서 볼 수 있는 막 구조의 단계적 변화는 PMMA/PBMA/NMP/water의 상도가 블렌드 조성에 따라 점진적으로 변화한다는 것을 시사한다. 한가지 흥미로운 것은 50/50의 PMMA/PBMA와 PMMA/PIBMA 블렌드의 경우에는 막이 온전하게 형성되지 않았다는 사실이다. 막이 얻어진 경우에도 막의 지역적 영역에 따라서 어느 영역에서는 channel-like 구조가, 다른 영역에서는 finger-like 구조가 구분되어 나타났다. 이는 비용매의 인입으로 용액의 용해도가 감소하면서 일차적으로 PMMA 상과 PBMA(또는 PIBMA) 상의 분리가 일어난 후에 각각의 상에서 별도로 polymer-rich 상과 polymer-lean 상의 분리가 진행되면서 막 구조가 형성되었다는 것을 시사한다.

최근 전자산업 분야를 비롯한 여러 분야에서 다양한 목적을 가지고 삼차원적 미세구조를 구현하기 위한 템플레이트 제조가 시도되고 있다. 가지런하게 잘 배열된 finger-like 구조를 가지는 막의 상/하층을 선택적으로 제거할 경우에는 평면상으로 규칙성은 없으나 수 마이크론의 직경과 수십 마이크론의 길이를 가지는 실린더 상의 튜브가 수직상으로 펼쳐진 템플레이트의 제조가 가능하리라 생각된다. 이러한 관점에서 finger-like 구조를 가지는 PBMA 막의 하부 표면을 O₂ 플라즈마로 에칭하여 제거하였다. Figure 5는 에칭 후의 SEM 사진이다. 기대한 바와 같이 표면 부위가 비교적 용이하게 선택적으로 제거됨으로써 복합 터널 형태의 템플레이트가 만들어졌다. 이러한 형태의 템플레이트가 어떤 분야에 사용될 수 있는가는 불분명하다. 그러나 보다 다양한 고분자와 용매 및 비용매의 조합을 습식 상 역전 방법에 적

용하여 나노 수준으로 미세하고 균일한 finger-like 구조 형태의 막을 만들 경우에는 표면 에칭을 통하여 상대적으로 저렴한 템플레이트 제조가 가능하리라 기대해 본다.

결론

아크릴계 고분자의 소수성 차이에 따른 막 구조를 살펴본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 소수성의 차이로 인하여 PMMA/NMP/water계가 PBMA/NMP/water계에 비하여 상도에서 준안정 영역이 약간 더 넓었으며, tie line의 경사도도 더 컸다.
- 2) PMMA와 PEMA는 channel-like 구조를, PBMA와 PIBMA는 finger-like 구조를 형성하였다. 이러한 막 구조의 변화는 polymer-rich 상의 고분자 농도 수준에 의해 결정되는 고상화 속도의 차이에 기인하였다.

감사의 글 : 본 연구는 인하대학교 교내연구비 지원에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. J. H. Kim, J. Y. Yoo, and C. K. Kim, *Macromol. Res.*, **10**, 209 (2002).
2. B. Y. Lim and S. C. Kim, *Macromol. Res.*, **11**, 163 (2003).
3. S. H. Hong, J. J. Kim, and Y. M. Lee, *Macromol. Res.*, **11**, 451 (2003).
4. H. J. Jin, M. O. Hwang, J. S. Yoon, K. H. Lee, I. J. Chin, and M. N. Kim, *Macromol. Res.*, **13**, 73 (2005).
5. H. Strathmann, *Production of microporous media by phase inversion processes*, ACS Symp. Ser., **269**, 165 (1985).
6. H. Strathmann and K. Koch, *Desalination*, **21**, 241 (1977).
7. J. G. Wijmans and C. A. Smolders, "Preparation of symmetric membranes by the phase inversion process", in *Synthetic Membranes: Science, Engineering and Applications*, H. K. Lonsdale and M. H. Pinho, Editors, Reidel, Dordrecht, p. 36 (1986).
8. J. B. Ryu, K. G. Song, and S. S. Kim, *Polymer(Korea)*, **24**, 342 (2000).
9. B. T. Kim, K. G. Song, and S. S. Kim, *Polymer(Korea)*, **10**, 127 (2002).
10. L. Zeman and T. Fraser, *J. Membrane Sci.*, **4**, 93 (1993).
11. L. Zeman and T. Fraser, *J. Membrane Sci.*, **87**, 267 (1994).
12. P. van de Witte, P. J. Dijkstra, J. W. A. van den Berg, and J. Feijen, *J. Membrane Sci.*, **117**, 1 (1996).
13. Marcel Mulder, *Basic Principles of Membrane Technology*, Kluwer Academic, Publishers, Dordrecht, 1991.
14. Y. I. Huh, *Polymer(Korea)*, **24**, 802 (2000).
15. M. J. Han, S. T. Nam, and J. H. Lee, *Polymer(Korea)*, **25**, 151 (2001).
16. H. Tompa, *Polymer Solutions*, Butterworths, London, 1956.
17. J. Y. Kim, *A study on the mechanism of membrane formation from polysulfone/NMP/water system by means of phase inversion*, Ph. D. Thesis, KAIST (1998).
18. R. C. Ruaan, T. Chang, and D. M. Wang, *J. Polym. Sci.; Part B: Polym. Phys.*, **37**, 1495 (1999).
19. C. A. Smolders, A. J. Reuvers, R. M. Boom, and I. M. Wienk, *J. Membrane Sci.*, **73**, 259 (1992).
20. Y. D. Kim, J. Y. Kim, H. K. Lee, and S. C. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **73**, 2377 (1999).
21. S. A. McKelvey and W. J. Koros, *J. Membrane Sci.*, **112**, 29 (1996).
22. C. Stropnik, L. Germic, and B. Zerjal, *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 1821 (1996).
23. J. Y. Lai, F. C. Lin, T. T. Wu, and D. M. Wang, *J. Membrane Sci.*, **155**, 31 (1999).
24. Y. D. Kim, J. Y. Kim, H. K. Lee, and S. C. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 2124 (1999).
25. J. Barzin, S. S. Madaeni, H. Mirzadeh, and M. Mehrabzadeh, *J. Appl. Polym. Sci.*, **92**, 3804 (2004).
26. J. Y. Lai, S. F. Lin, F. C. Lin, and D. M. Wang, *J. Polym. Sci.; Part B: Polym. Phys.*, **36**, 607 (1998).
27. H. A. Tsai, R. C. Ruaan, D. M. Wang, and J. Y. Lai, *J. Appl. Polym. Sci.*, **86**, 166 (2002).

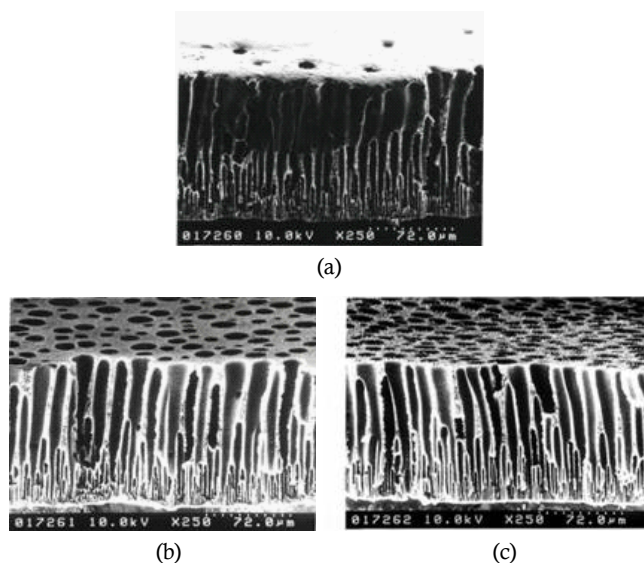


Figure 5. SEM micrographs of the cross sections of the PBMA membranes after plasma treatment. Treatment time: (a) 1 min, (b) 3 min, and (c) 5 min.