

희석제 분자량 변화 및 공중합체 첨가를 이용한 열유도 상분리막의 구조 조절

차 봉 준* · 김 재 진 · 김 창 근[†] · 차 국 현* · 김 성 수**

한국과학기술연구원 고분자 연구부, *서울대학교 공과대학 화학공학과, **경희대학교 공과대학 화학공학과
(1994년 1월 26일 접수)

Structure Design of TIPS(Thermally-Induced Phase Separation) Membrane by Controlling Molecular Weight of Diluent and by Adding Block Copolymer

B. J. Cha*, J. J. Kim, C. K. Kim[†], K. Char*, and S. S. Kim**

Div. of Polymer Science and Engineering, KIST, Seoul 130-650, Korea

**Dept. of Chemical Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea*

***Dept. of Chemical Engineering, Kyung Hee University, Suwan 449-701, Korea*

(Received January 26, 1994)

요약 : 열유도 상분리 공정을 이용하여 nylon 12 및 nylon 6와 여러가지 분자량을 갖는 poly(ethylene glycol), PEG로 구성된 블렌드로부터 제조한 고분자 분리막(polymeric membrane)의 구조조절에 관한 연구를 수행하였다. 용융 블렌딩(melt blending)으로 제조된 각 시편들의 상분리 온도를 thermo-optical microscope를 사용하여 측정하였으며, 상분리 온도로부터 Flory-Huggins이론을 사용하여 블렌드간의 상호작용계수를 계산하였다. PEG말단기인 hydroxyl group이 분자 상호작용에 미치는 영향을 해석하기 위하여 binary interaction model과 Massa method를 이용하였다. 일정한 quenching depth하에서 droplet의 크기가 희석제 분자량의 변화로 조절될 수 있음을 확인하였다. nylon 6와 PEO로 구성된 블럭공중합체를 nylon 6/PEG 블렌드에 첨가하여 droplet의 크기가 1/10수준까지 감소되는 상용화 효과를 관찰하여 적절한 블럭 공중합체를 선택함으로써 열유도 상분리막의 구조 조절이 가능함도 확인하였다. 그러나 nylon 12/PEG 블렌드의 경우에는 블럭공중합체의 첨가에 의한 특별한 효과가 없었다.

Abstract : Thermally-induced phase separation, TIPS, process was applied to the binary blends of nylon 12 and nylon 6 with Poly(ethylene glycol), PEG, having various molecular weights. Structure control of the membranes prepared from those systems were performed. Phase separation temperatures of the melt blended samples were determined by using a thermo-optical microscope. Interaction parameters included in binary pair were evaluated from phase separation temperature using Flory-Huggins theory. The chain end effects of hydroxyl group in PEG on miscibility were considered by using binary interaction model and Massa Plot. Droplet size variation depending on the diluent molecular weight were determined under a certain quenching depth by using a thermo-optical microscope. It was confirmed that the droplet size of the TIPS membrane could be controlled by changing molecular weight of PEG. The size of droplet was controlled effectively by adding block copolymer composed of nylon 6 and poly(ethylene oxide), PEO to the blend of nylon 6 and PEG, while it did not work on nylon 12 blend with PEG.

서 론

열유도 상분리 공정(thermally-induced phase separation, TIPS)은 다공성 막구조(porous membrane structure)를 만들기 위해 최근 도입된 방법으로서 기존의 막제조 기술보다 많은 장점을 가지고 있기 때문에 큰 관심을 모으고 있다. 열유도 상분리 공정은 온도를 변화시킴에 따라 고분자와 희석제간의 상용성의 변화로 분리막에서의 다공(pore)크기의 조절이 자유롭고 용매를 사용하지 않기 때문에 결정성 고분자들도 분리막의 소재로 이용될 수 있다. 이와 같은 장점 외에도 열유도 상분리 공정은 기존의 용매-비용매의 교환 및 침전공정(dry/wet phase inversion)에 비해 열역학적으로 해석이 용이해 많은 연구가 되어왔다.^{1~5}

UCST(upper critical solution temperature) 거동을 보이는 고분자(polymer)/희석제(diluent)계가 단상(single phase)을 이룰때 상 안정성(phase stability)의 조건을 만족시킨다. 즉 혼합에 의한 Gibbs 자유에너지 변화는 음의 값을 갖고 그것의 2계 미분함수(second derivative)는 양의 값을 갖게 된다. UCST 경계 이하로 온도를 내림에 따라 2계 미분값은 음의 값을 가지며 이때 고분자/희석제 계의 상분리가 일어난다. 고분자 용액이 불안정(unstable) 혹은 준안정(metastable) 영역에 있을 때 액-액 상분리(liquid-liquid phase separation)를 일으키고 이후의 droplet의 성장은 coarsening 혹은 숙성 메카니즘(ripening mechanism)에 의하여 진행된다. Polymer-rich phase가 연속상을 이룰 경우 polymer-lean phase는 거의 희석제로 구성되어 있는 분산상의 droplet를 형성하며, 이를 비용매로 추출하면 분리막에서의 기공(pore)이 되기 때문에 droplet의 크기를 조절하는 기법은 분리막의 구조 조절 측면에서 대단히 중요하다. Droplet의 크기는 각 성분의 분자량의 변화와 quenching depth의 영향으로 인한 계면장력(interfacial tension)의 변화에 의존하며^{6~8} Heinrich 등은⁸ 계면장력을 분자량과 quenching depth의 함수로서 다음과 같이 표현하였다.

$$\gamma = kM^\alpha \Delta\tau^\beta \tag{1}$$

여기서 M은 고분자 혹은 희석제의 수평균분자량이고 $\Delta\tau$ 는 quenching depth를 의미한다. 지수 α 와 β 는 0보다 큰 값으로 실험적으로 결정되어야 할 변수이며 k는 희석제 혹은 고분자의 분자적 특성을 나타내는 변수가 된다. 위 식에 의하면 일정한 quenching depth 하에서 희석제 혹은 고분자 어느 하나의 분자량의 변화로 계면장력을 조절하는 것이 가능하며 계면장력이 직접적으로 droplet 크기에 비례하기 때문에 분리막의 구조 조절이 가능하다. 또한 Lifshitz와 Slyzov⁹는 상분리 동안에 평형에 도달하기 까지의 droplet의 크기, L을 다음과 같이 표시하였다.

$$L = [\gamma m(C_\alpha - C_\beta)^2]^{1/3} t^{1/3} \tag{2}$$

여기서 m은 이동도(mobility)이고 γ 는 계면장력이며 t는 시간이다. C_α 와 C_β 는 상분리 온도에서 공존하는 두 상 간의 같은 성분에 대한 평형농도이다. 위 식으로부터 고분자/희석제 계에서 quenching depth를 증가시키에 따라 상분리 영역안의 임의의 온도에서 평형 상태의 두 상간의 농도 차이가 증가됨으로써 droplet의 크기 역시 증가하게 된다.

본 실험에서는 nylon 12와 여러가지 분자량을 갖는 PEG와의 혼합물에 대한 상변화도(phase diagram)로부터 quenching depth를 일정하게 하고 단지 희석제의 분자량의 변화만에 의한 열유도 상분리막의 기공의 크기가 어떻게 변화하는지 알아보고자 한다. 또한 같은 희석제에 대하여 nylon 12 비해 반복단위가 짧은 nylon 6를 사용했을 때 열역학적인 상거동 및 막구조에 관하여 관찰하였다. 열역학적인 상거동(phase behavior)을 이해하기 위해 Flory-Huggins 이론을 사용하였으며 binary interaction model과 Massa's plot를 이용하여 PEG 말단에 있는 hydroxyl기가 상호작용 계수(interaction parameter)에 미치는 영향을 제거한 후 nylon 12의 반복단위와 PEG 반복단위, nylon 6의 반복단위와 PEG 반복단위 간의 열역학적인 상호작용의 차이를 해석하였다.

비상용성(immiscible)인 고분자 블렌드에서의 droplet의 크기는 블렌드의 최종 물성을 좌우하고 특히 분리막의 응용면에서 대단히 중요하다.^{10,11} 이러한 droplet의 크기는 고분자/고분자 사이의 계면장력을 조절하는 것에 의해서 변할 수 있으며 계면장력을 줄이기 위하여 고분자들의 계면에 블럭공중합체나 그라프트 공중합체를 투입하여 droplet의 크기를 줄이는 물리적 상용화(physical compatibilization) 방법에 대하여 많은 연구가 이루어져 왔다.^{12~15} 따라서 본 실험에서는 열유도 상분리막의 구조 조절을 위하여 단일중합체(homopolymer)로 이루어진 이성분계에 그들의 단일중합체로 구성된 블럭공중합체를 사용하여 분리막의 기공 크기 즉 droplet의 크기가 어떻게 변화하는지를 알아보았다.

실험 방법

본 실험에서 사용된 고분자 및 희석제들의 특성을 Table 1에 나타내었다. Aldrich사에서 구입한 nylon 12의 중량평균 분자량과 수평균 분자량은 각각 50,500과 12,500이었다. Nylon 6은 Kolon사의 KN171을 사용하였고 그것의 중량평균 분자량과 수평균 분자량은 각각 60,000과 16,500이었다. 희석제로 여러가지 분자량을 갖는 poly(ethylene glycol), PEG

Table 1. Materials Used in This Study.

Materials	MW Information	Density (g/cm ³) at 20°C	Source
Nylon 12	$\bar{M}_n = 12,500$ $\bar{M}_w = 50,500$	1.102	Aldrich
Nylon 6	$\bar{M}_n = 16,500$ $\bar{M}_w = 60,000$	0.8872	Kolon
Nylon 6-b-PEO	$\bar{M}_{nylon} = 20,000$ $\bar{M}_{PEO} = 6,000$		
PEG 200	$\bar{M}_w = 200$	1.127 ^a	Junsei
PEG 400	$\bar{M}_w = 400$	1.128 ^a	Junsei
PEG 600	$\bar{M}_w = 600$	1.128 ^b	Junsei
PEG 1000	$\bar{M}_w = 1,000$	1.101 ^b	Polysciences

^a Data from Merck Index

^b Density was calculated by group contribution method.²¹

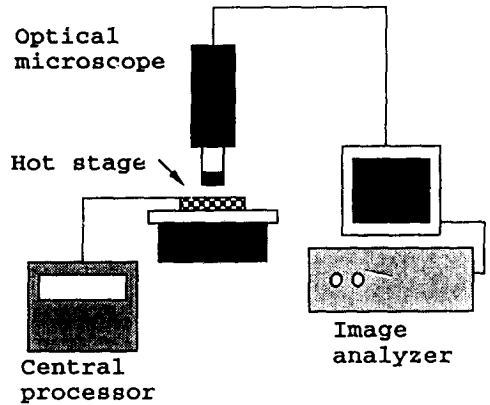


Fig. 1. A schematic diagram of thermo-optical microscope and image analyzer system to measure the phase separation temperature.

를 사용했으며 약호에 있는 숫자는 중량평균 분자량을 나타낸다. 사용된 nylon계 고분자는 진공오븐에서 약 80°C의 온도에서 4일간 건조되었고 희석제들은 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 시편의 제조는 용융 블렌딩(melt blending)을 사용하여 얻어졌으며 여러가지 조성을 갖는 고분자/희석제계는 고온에서 용액이 투명해짐을 확인한 후에 상온으로 결정화시켜 시편으로 사용하였다.

상분리 온도(phase separation temperature)는 thermo-optical microscope에 연결된 image analyzer system을 사용하여 측정하였다. 이 측정장치는 optical microscope(Nikon, optiphot-66), hot stage(Mettler, FP82H), central processor(Mettler, FP80H), digital image analyzer(PLAS, Kit 500)으로 구성되어 있으며, system의 모식도를 Fig. 1에 나타내었다. 상온에서 결정화된 시편을 hot stage 위에서 가열하여 균일한 고분자 용액을 만든 뒤 이 온도에서 5분간 유지하였다. 그 뒤 10°C/min로 냉각하면서 최초로 droplet들이 생성되는 온도를 상분리 온도로 간주하였다. 아울러 평형 상분리 온도를 관찰하기 위하여 상분리가 예상되는 온도에서 annealing하여 이 온도에서 상분리가 일어나는지를 확인하였다. 이 두 가지 방법으로 측정된 결과 오차의 범위 ± 5°C 이내

였다.

여러 고분자/희석제 계에서 각 조성별 시편들로부터 상분리되어 얻어진 droplet의 크기를 optical microscope(Nikon, OPTIPHOT-66) 및 digital image analyzer를 이용하여 계산하였다. 단상의 균일 용융액을 20°C/min의 속도로 일정 quenching depth가 될 때까지 냉각하여 그 quenching depth를 유지하면서 시간에 따른 droplet의 크기의 변화를 관찰하였다. 일정한 시간이 경과한 후 droplet의 크기가 더이상 변하지 않았을 때의 크기를 평형 droplet의 크기로 간주하였다. 평형에 이른 droplet의 크기를 측정하는 또 한가지 방법으로 주사 전자 현미경(SEM, Hitachi, model S-510)을 사용하였다. 일정한 quenching depth하에서 droplet의 크기가 평형에 도달한 후 시편들을 상온의 아세톤 중탕(acetone bath)에 급냉하여 고분자 결정화를 유도함으로써 구조를 동결하였다. 희석제를 추출한 후 시편들을 액체 질소(liquid nitrogen)하에서 절단하여 SEM으로 관찰하여 평형 droplet 크기를 측정하였다.

실험결과 및 고찰

Nylon 블렌드에 대한 상거동. Nylon 12 및 nylon 6와 분자량이 200, 400, 600인 PEG와의 블렌드를

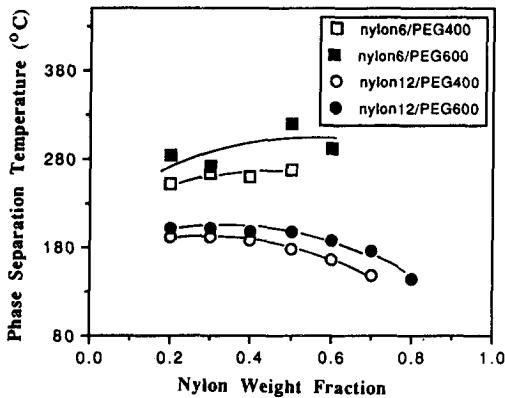


Fig. 2. Experimental phase diagram measured under the condition of 10°C/min of cooling rate of blends of nylon 6 and nylon 12 with PEG having various molecular weights.

여러 조성에 대하여 용융블렌딩 방법으로 제조하였다. 상온에서 준비된 시편들의 대부분은 불투명하였다. nylon 12 및 nylon 6와 여러가지 분자량을 갖는 PEG와의 혼합물에 대한 상평형 그림(phase diagram)을 Fig. 2에 나타내었다. 이들 블렌드들은 고분자와 저분자 혼합물이 일반적으로 나타내는 UCST 거동을 보였다. 상분리 온도는 희석제 분자량의 증가에 따라 증가하였는데 이는 combinatorial entropy 효과로 설명할 수 있다. 즉 UCST 거동을 보이는 블렌드는 combinatorial entropy 효과로 단상을 이루며 분자량이 낮을수록 entropy 효과가 증가하기 때문에 저분자량의 희석제를 사용한 블렌드가 낮은 온도에서 단상을 이룬다. Nylon 6의 상평형 그림은 nylon 12 블렌드에 비하여 다소 편평(flat)하였다. Nylon 6의 함량이 60% 이상인 블렌드와 nylon 12의 함량이 80% 이상인 블렌드에서는 상분리가 관찰되지 않았는데 이는 상분리 이전에 nylon 6의 결정화가 일어나기 때문이다. 또한 같은 분자량의 희석제를 사용하였을 때 nylon 6의 블렌드의 상분리 온도가 nylon 12 블렌드에 비하여 다소 높았다. Table 1에 나타난 바와 같이 nylon 6의 분자량이 nylon 12보다 다소 높아 nylon 6 블렌드에서의 combinatorial entropy 효과가 낮다는 점과 nylon 6와 PEG의 상용성이 nylon 12와 PEG의 상용성에 비해 나쁘다는 점으로 설명할 수 있다. Nylon 12 및 nylon 6와 PEG와의 혼합물의 상거동(phase behavior)을 더 잘 이해하고 각각의 고분자와 PEG블렌드간의 상용성을 비교하기 위해 상호작용 계수값을 Flory-Huggins 이론을^{16,17} 이용하여 구하였다. Flory-Huggins 이론은 각 순수 성분의 압축성(compressibility) 및 혼합물의 압축성을 무시하기 때문에 실제 고분자 혼합물이 어떻게 거동하는지에 대한 단순한 근사치만을 제공한다. 그러나 이 이론에 의하여 얻어질 수 있는 상호작용에 대한 정보는 혼합물의 열역학적 상거동을 이해하는데 있어서 여전히 중요하다.

단위 부피당 혼합에 의한 Gibbs 자유 에너지의 변화 Δg_m 는 아래와 같이 combinatorial entropy와 noncombinatorial의 항으로 표현된다.¹⁸

Table 2. Molar Volume as a Function of Temperature for Each Polymer

Polymer	Molar volume($\bar{M}_w/\text{density}$)
Nylon 12	$50,500/(1.0698 - 5.67 \times 10^{-4}T)^*$
Nylon 6	$60,000/(1.2108 - 6.24 \times 10^{-4}T)^*$
PEG 200	$200/(1.1183 - 7.526 \times 10^{-4}T)^{**}$
PEG 400	$400/(1.1078 - 7.926 \times 10^{-4}T)^{**}$
PEG 600	$600/(1.1143 - 7.695 \times 10^{-4}T)^{**}$

Table 3. Flory-Huggins Interaction Energy Density (cal/cm^3)

Interacting pair	$B(\phi_{\text{PEO}}=0.8)$	$B(\phi_{\text{PEG}}=0.5)$
Nylon 6/PEG 200	2.6437	3.3982
Nylon 6/PEG 400	1.4394	1.8196
Nylon 6/PEG 600	1.0466	1.3039
Nylon 12/PEG 200	2.6252	3.3112
Nylon 12/PEG 400	1.3581	1.7082
Nylon 12/PEG 600	0.9514	1.1950

$$\Delta g_m = RT(\phi_1 \ln \phi_1 / \bar{v}_1 + \phi_2 \ln \phi_2 / \bar{v}_2) + B\phi_1\phi_2 \quad (3)$$

여기서 T는 절대온도, ϕ_i 는 성분 i의 부피 분율(volume fraction), \bar{v}_i 는 성분 i의 몰랄 부피(molar volume)이다. 몰랄 부피는 분자량을 밀도로 나눈 값과 같으며 본 실험에서 사용한 고분자들의 값을 Table 2에 나타내었다. Noncombinatorial 항은 Van Laar 형태¹⁸를 취하며 B는 Flory-Huggins 상호작용 계수(interaction energy density)를 나타낸다. 측정된 상분리 온도가 binodal point에 해당한다고 간주하였을 때 상호작용 계수는 평형 조건으로부터 계산된다. 이성분계 혼합물에서 자유에너지를 최소화하는 조건은 평형에 있는 두상에서 각 성분의 화학적 포텐셜이 같아야 한다. 즉,

$$\Delta \mu_1^a = \Delta \mu_1^b, \quad \Delta \mu_2^a = \Delta \mu_2^b \quad (4)$$

여기서 α 와 β 는 평형상태의 두 상을 의미하고 $\Delta \mu_i$ 는 아래와 같이 표현된다.

$$\Delta \mu_1 = RT(\ln \phi_1 + (1 - \bar{v}_1/\bar{v}_2)\phi_2 + B\phi_2^2) \quad (5)$$

성분 2에 대한 화학적 포텐셜은 1과 2를 바꾸는 것에 의해서 식(5)로부터 얻어진다. nylon 12 및 nylon 6

와 PEG간의 상호작용 계수값은 여러 조성에서 식 (4)를 동시에 해결함으로써 얻어지고 이 결과를 Table 3에 요약해 놓았다. 상평형 그림과 Flory-Huggins 이론으로부터 구한 상호작용 계수를 비교하면 상분리 온도와 조성에 따라 변하는데 이는 혼합물의 압축성과 구성 성분 내에 있는 극성기의 상호작용에 의한 상호작용 계수의 온도와 조성의 의존성을 나타낸다. 얻어진 상호작용 계수값을 nylon 6와 nylon 12 블렌드에 대하여 비교해 볼 때 nylon 6 블렌드의 상호작용 계수값은 nylon 12 블렌드의 그것보다 높은 양의 상호작용 값을 나타내었다. 이는 앞에서 언급한 바와 같이 nylon 12와 PEG간의 상용성이 nylon 6와 PEG간의 상용성보다 좋다는 것을 의미한다.

본 실험에서 사용한 PEG는 단말기가 hydroxyl group으로 이루어져 있는데 이는 PEG간의 상호 응집(self association) 뿐만 아니라 nylon과 특정한 상호작용(specific interaction)을 하게되어 분자간의 상호작용에 영향을 미친다. 말단기에 의한 상호작용의 변화를 제거하여 nylon 반복단위와 PEG 반복단위간의 상호작용 계수를 구하기 위하여 binary interaction model과 Massa's plot를 이용하였다. 단일중합체와 공중합체의 상호작용 계수는 binary interaction model¹⁹에 의하여 아래와 같이 표현된다.

$$B = B_{13}\phi_1 + B_{23}\phi_2 - B_{12}\phi_1\phi_2 \quad (6)$$

PEG 사슬을 ethylene oxide group($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$)과 hydroxyl group($-\text{OH}$)으로 구성된 공중합체(copolymer)로서 간주하면 PEG의 반복단위인 ethylene oxide와 nylon 12 및 nylon 6 반복단위 사이의 상호작용 계수값이 계산될 수 있다. 식 (6)에서 B_{12} , B_{13} , B_{23} 는 각각 hydroxyl group-ethylene oxide group, hydroxyl group-고분자, ethylene oxide group-고분자간의 상호 작용 계수이다. 계산된 단량체간의 상호작용 계수값을 보면 nylon 6와 PEG의 에틸렌 옥사이드 사이의 상호작용 계수값 $B_{23} = 0.32 \text{ cal}/\text{cm}^3$ 으로 nylon 12 블렌드의 $0.19 \text{ cal}/\text{cm}^3$ 의 값보다 큰 양의 값을 보였으며 이것을 Fig. 3에 나타내었다. 이것은 Table 3으로부터 nylon 6와 PEG 블

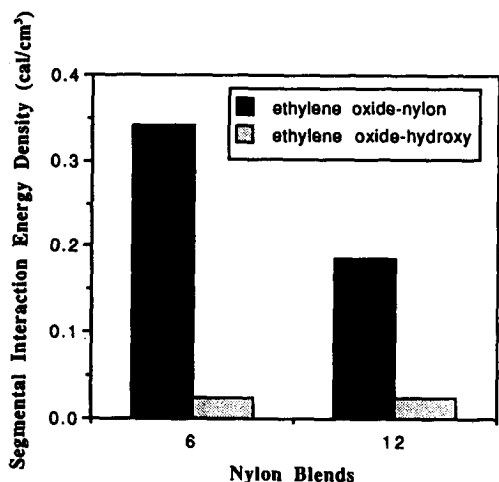


Fig. 3. The Binary interaction model showing the segmental interaction energy density.

렌드의 상호작용 계수값이 nylon 12와 PEG블렌드에 비하여 다소 높은 양의 값을 보인 것과 마찬가지로 nylon 6 블렌드의 상분리 온도가 nylon 12 블렌드의 상분리 온도보다 높은 이유를 설명해 줄 수 있다. 그러나 binary interaction model은 PEG자체의 응집 (self-association) 효과를 고려하지 않기 때문에 보다 더 정확한 단량체 간의 상호작용을 알기 위하여 각 고분자와 희석제들의 분자량의 역수와 상호작용 계수값들로 구성된 Massa's plot²⁰을 하였다. Massa's plot로 얻어진 nylon 6와 PEG의 단량체간 상호작용 계수값을 Fig. 4에 나타내었다. PEG의 말단기 효과가 제거된 nylon 6 블렌드의 상호작용 계수값은 0.25 cal/cm³으로 0.1 cal/cm³의 nylon 12 블렌드의 그 값보다 다소 높았으며 Binary Interaction Model로부터 유도된 결과와 마찬가지로 nylon 6 블렌드가 nylon 12 블렌드보다 다소 높은 상분리 온도를 나타내는 원인이 될 수 있다.

희석제의 분자량 및 Quenching Depth의 효과에 의한 Droplet의 크기의 변화. 고분자인 nylon 12 및 nylon 6와 여러 분자량의 PEG의 블렌드와 마찬가지로 여러 조성에 대하여 15°C의 고정된 quenching depth하에서 PEG 분자량의 변화에 따른 droplet의

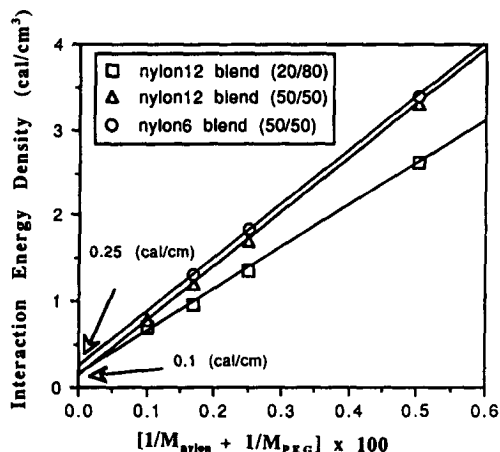


Fig. 4. The Massa's plot showing the change of interaction energy density for blends of nylon 12 and nylon 6 with PEG having various molecular weights.

크기의 변화가 optical microscope로부터 관찰되었으며 평형상태에서 20%의 nylon 12를 갖는 조성의 블렌드에 대한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 각 블렌드에 대하여 quenching depth를 같게 하였을때 평형에 이른 droplet의 크기는 초기에 희석제의 분자량의 증가에 따라 증가하다가 어느 분자량 이상에서 일정한 값으로 수렴함을 볼 수 있다. Image analyzer로부터 결정된 15°C의 일정한 quenching depth하에서 nylon 12 및 nylon 6와 여러가지 희석제의 분자량의 변화에 따른 droplet의 크기의 변화를 Fig. 6에 나타내었다. 각각의 고분자 블렌드에 대하여 droplet의 크기는 희석제인 PEG의 분자량의 증가에 따라 초기에 증가하다가 일정한 값으로 수렴해짐을 알 수 있으며 이러한 거동은 nylon 12 블렌드에 대하여 더 뚜렷하다. 또한 식 (1)에서 이러한 거동은 변수인 α , β 가 0과 1사이의 값을 가질때 충분히 예측될 수 있다. 일정한 quenching depth와 동일한 희석제에 대하여 평형에 도달한 droplet의 크기는 각각의 고분자에 대하여 비교될 수 있다. 즉 전체적으로 nylon 12 블렌드의 droplet의 크기는 nylon 6 블렌드의 그것보다 다소 크다. 이에 대한 이유는 현재의 실험결과로 명확히 설명할 수 없다. 최종 drop-

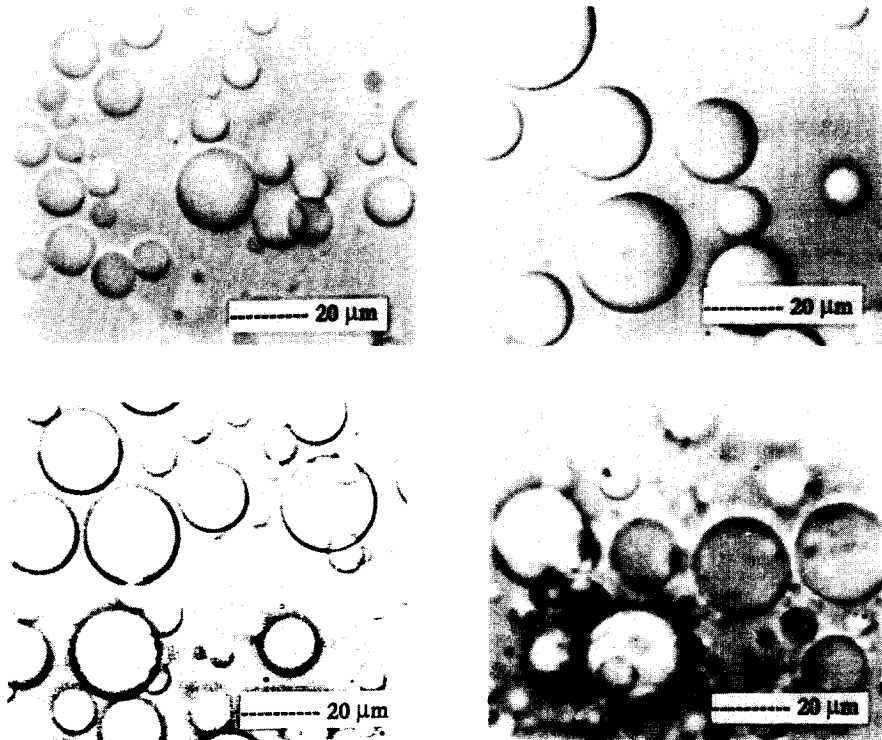


Fig. 5. Optical microscope photographs showing the phase separated domain for blends of (a) nylon 12/PEG 200(20/80), (b) nylon 12/PEG 400(20/80), (c) nylon 12/PEG 600(20/80), (d) nylon 12/PEG 1000 for quenching depth of 15°C (×800).

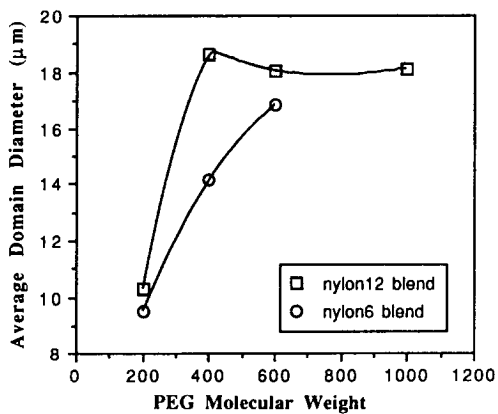


Fig. 6. Change of phase separated domain size with molecular weights of PEG for blends of nylon 12 and nylon 6.

let의 크기는 combinatorial entropy, 분자간의 분자 상호작용(dispersive interaction), droplet이 형성되는 온도에서의 고분자 점도, 고분자내에서의 희석제의 분산 속도, 고분자와 희석제간의 특정한 상호작용, 희석제로 사용한 PEG 극성 단말기의 영향 등을 모두 평가하여야 하지만 이에 관한 연구는 본 연구의 범위밖의 일이다.

분리막으로의 응용 가능성 여부를 알아보기 위해 희석제를 추출한 후 막의 단면을 SEM으로 관찰하였다. nylon 12/PEG 200, nylon 12/PEG 400, nylon 12/PEG 600의 세가지 블렌드에 대하여 quenching depth를 일정하게 하였을때 얻어진 분리막의 기공 구조를 Fig. 7에 나타내었다. 50°C의 일정한

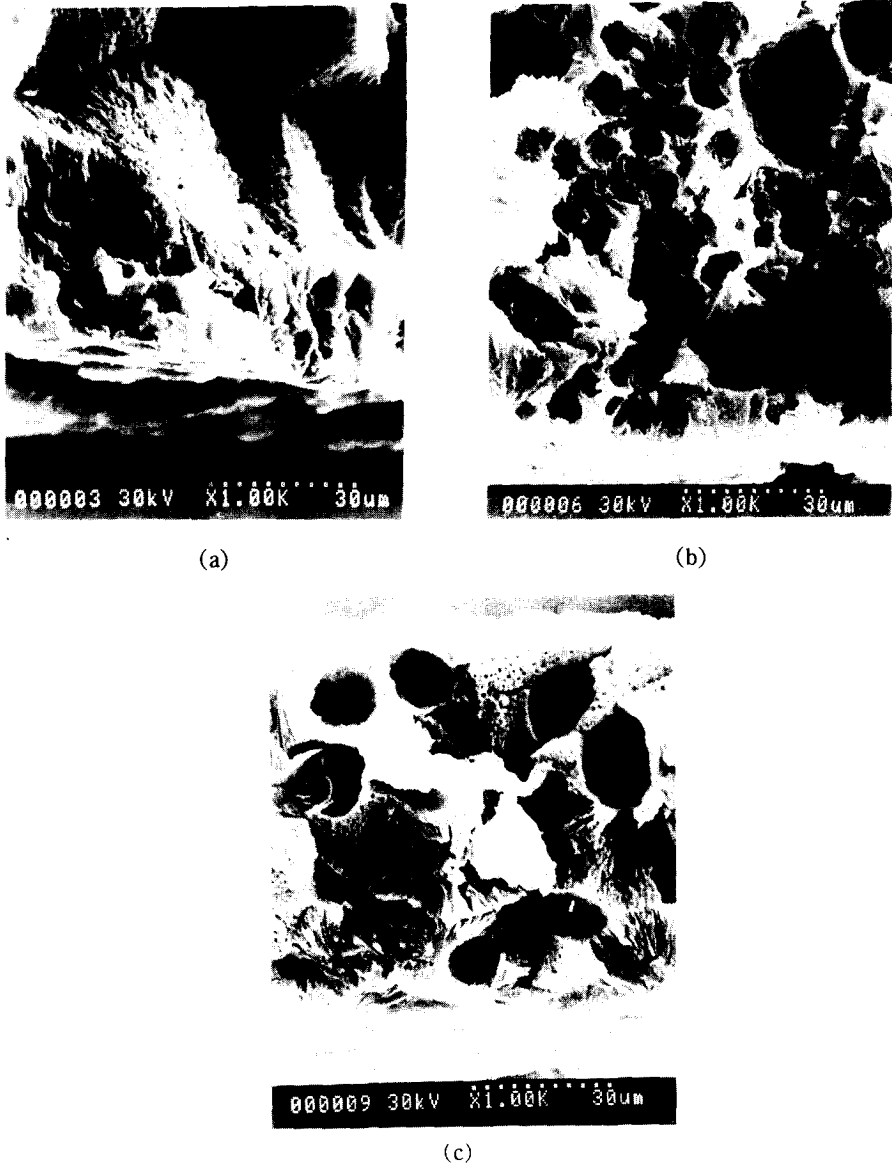


Fig. 7. SEM photographs of the cross section of a membrane prepared from blends of (a) nylon 12/PEG 200, (b) nylon 12/PEG 400, (c) nylon 12/PEG 600 for quenching depth of 50°C (×1000).

quenching depth하에서 droplet의 크기가 평형에 도달한 뒤에 상온의 아세톤 중탕에 침전되어 PEG상이 추출된 후 액체 질소하에서 시편을 절단하였다. 광학 현미경을 가지고 관찰된 PEG droplet의 변화로부터

예측된 것처럼 기공의 크기는 PEG 분자량이 200에서 600으로 증가함에 따라 증가하였다. 따라서 quenching depth를 일정하게 하였을 때 희석제의 분자량의 변화만으로 열유도 상분리막의 기공 구조가

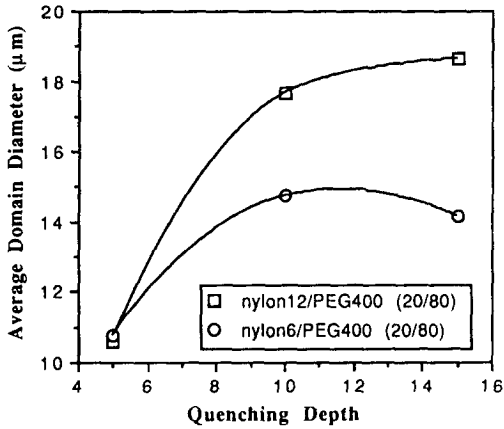


Fig. 8. Change of phase separated domain size with quenching depth for blends of nylon 12 and nylon 6 with PEG 400.

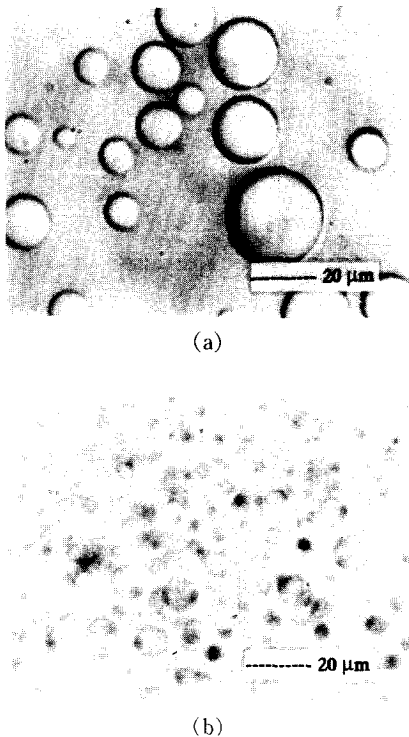


Fig. 9. Optical microscope photographs($\times 800$) showing the phase separated domains from blends of (a) nylon 12/PEG 400=50/50. (b) nylon 12/PEG 400/block copolymer=45/45/10.

조절 가능함을 알 수 있다.

Nylon 함량 20%의 nylon 12/PEG 400, nylon 6/PEG 400, 블렌드에 대하여 quenching depth의 증가에 따른 droplet의 크기의 증가를 Fig. 8에 나타내었다. 식 (1)과 (2)로부터 충분히 예측될 수 있는 것처럼 각 고분자/회석제에 대하여 quenching depth를 증가시키에 따라 droplet의 크기는 초기에 증가하다가 어느 quenching depth 이상에서는 일정한 값으로 수렴하였다. 이것은 quenching depth가 증가함에 따라 상분리 되어 평형에서 공존하 두 상간의 농도차의 증가로 인한 계면장력의 증가로 설명될 수 있다. 따라서 quenching depth와 회석제의 분자량으로 표현되는 계면장력을 적절히 조절함으로써 열유도 상분리막의 기공 구조가 조절될 수 있음을 확인하였다.

공중합체의 첨가에 의한 열유도 상분리막의 구조 변화. Nylon 함량 50%의 nylon 12/PEG 400, nylon 6/PEG 400 블렌드계에 각각 10%, 20%의 PEO-nylon 6 블럭공중합체를 투입하여 새로운 블렌드 시편을 제조하였다. 블럭공중합체내의 각 단량체가 PEO와 nylon 6로 구성되어 있음을 원소 분석을 이용하여 확인하였으며 PEG블럭의 분자량은 6,000이고 nylon 6의 블럭은 20,000이었다. 준비된 시편들은 상온에서 모두 불투명하였다.

각각의 고분자/회석제 계에 첨가되는 블럭공중합체에 따른 droplet의 크기의 변화를 조사하여 평형에 도달한 droplet의 크기를 Fig. 9와 10에 각각 나타내었다. nylon 12 블렌드의 경우 블럭공중합체 첨가 전, 후의 droplet의 크기는 거의 변함이 없었으나 nylon 6 블렌드에 블럭공중합체를 첨가하였을 경우 droplet의 크기가 첨가전의 $\sim 11\mu\text{m}$ 에서 그것의 1/10 수준인 $1\sim 2\mu\text{m}$ 정도까지 감소하였다. Digital image analyzer부터 결정된 블럭공중합체의 첨가량에 따라 droplet의 크기의 변화를 Fig. 11에 나타내었다. 마찬가지로 nylon 12에 대하여는 첨가되는 블럭공중합체의 양에 관계없이 droplet의 크기는 변화가 없었으나 nylon 6 블렌드의 경우 droplet의 크기가 감소하는 상용화 효과를 보임을 알 수 있다. Nylon 12 블

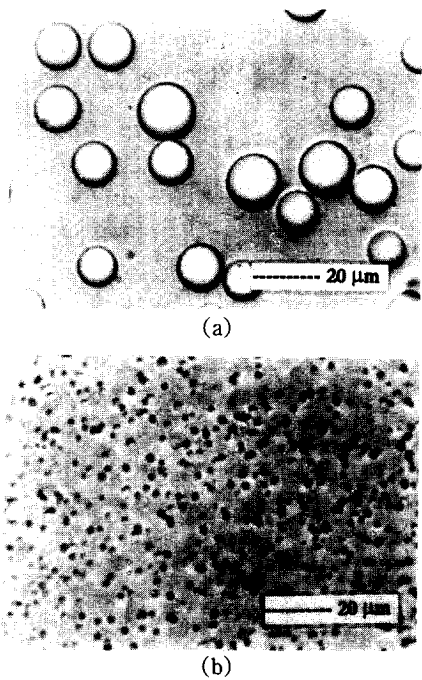


Fig. 10. Optical microscope photographs ($\times 800$) showing the phase separated domains from blends of (a) nylon 6/PEG 400=50/50, (b) nylon 6/PEG 400/block copolymer=45/45/10.

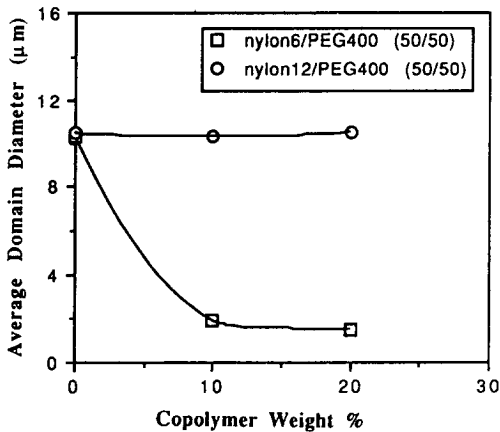


Fig. 11. Average diameter of domains as a function of block copolymer content.

렌드에 대하여 블럭공중합체가 nylon 6와 PEO로 구성되어 있기 때문에 nylon 12와 블럭내의 nylon 6와의 비상용성 (immiscibility)으로 인하여 블럭이 계면

에 위치하기 어려워 상용화 효과가 나타나지 않은 것으로 사료되며 nylon 6 블렌드의 경우 블럭내의 nylon 6와의 상용성으로 인하여 droplet의 크기가 블럭공중합체의 첨가로 인하여 감소한 것으로 판단된다.^{12~15}

결론

Nylon 12 및 nylon 6와 여러가지 분자량을 갖는 PEG로 구성된 계의 상변화도를 작성하였다. 이들 블렌드계는 PEG 분자량이 1000 이하에서 UCST 거동을 나타냈으며 희석제의 분자량이 증가함에 따라 combinatorial entropy의 감소로 균일상을 이루는 온도는 증가하였다. 조성에 따른 상분리 온도는 nylon 6 블렌드가 nylon 12 블렌드에 비해 다소 편평하였다. 또한 nylon 6 블렌드와 nylon 12 블렌드간의 상분리 온도를 비교하였을 경우 nylon 6 블렌드의 상분리 온도가 다소 높았다. 이 결과는 nylon 6와 PEG간의 상용성이 nylon 12와 PEG간의 상용성보다 낮은 것을 나타내는데 이는 Flory-Huggins 이론으로부터 구한 상호작용 계수를 비교함으로써 확인되었다. Nylon 6와 nylon 12 블렌드간의 상거동의 차이를 해석하기 위하여 Flory-Huggins 이론으로 고분자와 희석제 간의 상호작용 값을 계산하고 이로부터 PEG 극성 말단기에 의한 효과를 제거해 순수 반복단위간의 상호작용을 이해하기 위해 binary interaction model과 Massa's plot를 이용하였다. 두가지 방법으로 계산된 고분자/희석제 간의 상호작용은 모두 일정하게 nylon 6 블렌드가 nylon 12 블렌드에 비하여 다소 높은 양의 상호작용 값을 나타내었다. Nylon 12 및 nylon 6를 이용한 각 블렌드에 대한 상변화도로부터 일정 quenching depth하에서 평형에 이룬 droplet의 크기는 희석제의 분자량의 증가에 따라 초기에 증가하다가 어느 분자량 이상에서는 일정한 값으로 수렴하여 희석제의 분자량의 변화만으로 열유도 상분리막의 기공 크기의 조절이 가능함을 보여준다. 블럭공중합체를 이용한 열유도 상분리막의 구조 조절에 있어서 nylon 6와 PEG 400으로 구성된

계에서는 10 wt%의 블럭공중합체를 첨가하였을 경우 블럭공중합체의 상용화 효과로 말미암아 droplet의 크기는 1/10정도로 감소하였으며 nylon 12 블렌드에 대하여는 nylon 12와 블럭공중합체내의 nylon 6와의 비상용성으로 인하여 상용화 효과는 나타나지 않아 평형 상태의 droplet의 크기가 거의 변함이 없었다. 이상의 결과로부터 열유도 상분리막에서의 기공 크기는 열역학적 변수들 즉 분자량 조절에 의한 combinatorial entropy의 변화, 고분자와 회석제간의 상호작용 변화, 상용화제 사용으로 인한 계면 상용성의 변화 및 quenching depth의 변화에 따라⁵ 기공 크기의 조절이 가능함을 확인하였다.

본 연구는 과학기술처와 오운문화재단의 부분적인 지원에 의해서 수행되었기에 이에 감사를 드립니다. 실험 결과분석에 많은 도움을 준 Univ. of Texas at Austin의 D. R. Paul 교수에게도 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. A. J. Castro, U. S. Patent 4,247,498, Assigned to Akzona Inc., (1981).
2. D. R. Lloyed, J. W. Barlow, and K. E. Kinzer, *AIChE. Symp. Ser.*, No. 261, **84**, 28 (1989).
3. S. S. Kim, Ph. D. Dissertation, The University of Texas at Austin, August (1990).
4. R. E. Kesting, "Synthetic Polymeric Membrane", John Wiley & Sons, NY, (1985).
5. B. J. Char, et al., *J. Memb. Sci.*, in preparation.
6. D. G. LeGrand and G. L. Gains, *J. Colloid Interface Sci.*, **42**, 181 (1971).
7. E. Helfand and A. M. Sapse, *J. Chem. Phys.*, **62**, 1327 (1975).
8. M. Heinrich and B. A. Wolf, *Polymer*, **33**, 1926 (1992).
9. I. M. Lifshitz and V. V. Slyzov, *J. Phys. Chem. Solids*, **19**, 35 (1961).
10. P. M. Subramanian and M. Mehra, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 663 (1987).
11. M. R. Kamel, I. A. Jinnah, and L. A. Utrcki, *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 1337 (1984).
12. R. Fayt, R. Jerome, and Ph. Teyssie, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **28**, 1699 (1990).
13. S. H. Anastasiadis, I. Gancarz, and J. T. Koberstein, *Macromolecules*, **21**, 2928 (1988).
14. M. Wagner and B. A. Wolf, *Polymer*, **34**, 1460 (1993).
15. S. Thomas and R. E. Prud'homme, *Polymer*, **33**, 4260 (1992).
16. P. J. Flory, *J. Chem. Phys.*, **10**, 51 (1942).
17. M. L. Huggins, *J. Chem. Phys.*, **9**, 440 (1941).
18. D. R. Paul, J. W. Barlow, and H. Keskkular, In *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Vol 12, p. 399, John Wiley & Sons, NY, (1988).
19. D. R. Paul and J. W. Barlow, *Polymer*, **25**, 487 (1987).
20. D. J. Massa, *Adv. Chem. Ser.*, **176**, 433 (1979).
21. V. Krevlen, "Properties of Polymers", Elsevier, NY, (1990).