

SNIPS 공정을 이용한 블록공중합체 분리막의 구조 형성에 관한 연구

우상훈 · 김진희 · 이정현[†] · 방준하[‡]

고려대학교 화공생명공학과
02841 서울특별시 성북구 안암로 145
(2016년 9월 9일 접수, 2016년 12월 22일 수정본 접수, 2016년 12월 22일 채택)

Fabrication of Block Copolymer Membranes via SNIPS Process

Sanghoon Woo, Jinhee Kim, Junghyun Lee[†] and Joona Bang[‡]

Department of Chemical & Biology, Korea University, 145, Anam-ro, Seongbuk-gu, Seoul, 02841, Korea
(Received 9 September 2016; Received in revised form 22 December 2016; accepted 22 December 2016)

요 약

본 연구에서는 블록공중합체의 자기조립(Self-assembly) 성질과 상전이를 통한 비대칭의 다공성 구조를 형성하는 NIPS 기술을 결합한 SNIPS (Self-assembly and non-solvent induced phase separation) 공정을 이용하여 PS-*b*-P4VP 블록공중합체 분리막을 제조하였다. 기존의 연구는 단순히 원하는 구조 구현에만 집중되었고 SNIPS 공정상의 내재 변수(농도, 증발시간, 용매의 조성, 습도)들에 대한 체계적인 연구는 보고되지 않았다. 본 연구에서는 PS-*b*-P4VP와 DMF, 1,4-Dioxane, THF, DI를 이용해 내재 변수의 영향을 정성적으로 분석하였다. 그 결과, 용액의 농도와 휘발성 용매의 비율이 적당하고 습도가 낮은 환경에서 모폴로지가 최적화 되었으며, PS-*b*-P4VP 분리막은 표면에 잘 구현된 실린더 구조가 형성되었고 75%의 높은 기공도와 약 18%의 표면 기공도를 가지는 것을 확인하였다.

Abstract – In this work, we fabricated PS-*b*-P4VP block copolymer membranes from self-assembly and non-solvent induced phase separation (SNIPS), which combines the block copolymer self-assembly and conventional NIPS process. While previous studies mostly focused on the fabrication of well-defined structures, we systematically examined various processing parameters such as polymer concentration, solvent evaporation duration, solvent composition, and humidity, to optimize the membrane structures. As a result, the morphology of PS-*b*-P4VP membranes was optimized at a certain polymer concentration in solution and composition of volatile solvent at low humidity conditions, resulting in SNIPS separation membranes with well-defined nanopores on the surface, 75% of membrane porosity, and 18% of surface porosity.

Key words: PS-*b*-P4VP, SNIPS, Block copolymer membrane, Relative humidity

1. 서 론

산업이 발전하고 인구가 급증함에 따라 청정 수자원에 대한 수요가 점점 커지면서, 해수담수화 및 수처리를 통한 수자원 확보 기술에 대한 관심이 높아지고 있다[1]. 이에 따라 수처리 공정의 핵심소재인 분리막 시장이 꾸준히 성장하는 추세이다[2,3]. 이러한 해수담수화 및 수처리 공정에 있어서 산업적으로 역삼투(Reverse osmosis, RO) 공정이 주를 이루고 있지만, 전처리 공정이나 하폐수 처리 공정에 있어서 정밀여과(Microfiltration, MF), 한외여과(Ultrafiltration, UF) 역시 매우 중요한 공정으로 여겨지고 있다.

이러한 MF/UF용 분리막은 표면 및 내부에 다공성 구조를 가지고 있어, 체거름 효과, 즉 기공구조 보다 큰 오염원이 제거되는 원리에 의해 정제 및 분리가 이루어진다. 따라서, 분리막의 기공도, 기공크기, 기공크기 분포도는 성능을 결정하는 매우 중요한 구조적 변수로서, 이를 제어하기 위한 연구들이 활발히 이루어져왔다[4-6]. 현재까지 MF/UF용 분리막을 제조하는데 가장 널리 사용되고 있는 방법은 상전이법(Phase separation)이며, 이는 제조비용이 저렴하고 제조공정이 간단하기 때문에 상업적으로 많이 이용되고 있다[7]. 상전이법은 상전이를 유도하는 매개체에 따라 비용매유도상분리법(Non-solvent induced phase separation, NIPS), 열유도상분리법(Thermally induced phase separation, TIPS), 기상유도상분리법(Vapor induced phase separation, VIPS) 등으로 구분된다[8-11]. 그 중 NIPS는 비용매를 상전이 유도 매개체로 사용하는 방법으로서, 고분자를 용매에 녹여 고분자 용액을 제조하고 원하는 형태로 성형한 후, 비용매에 담가 상전이를 유도하여 다공성 분리막을 제조하는 전통적 방법이다.

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: leejhyyy@korea.ac.kr, joona@korea.ac.kr

[‡]이 논문은 고려대학교 김성현 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

고분자 용액을 비용매에 침지 시, 용매-비용매 간의 확산 및 상호 교환 작용에 의해 고분자의 고형화(침전 과정)이 진행된다. 용매가 차지하던 공간이 기공을 형성하며, 용매-비용매 간의 확산속도에 따라 기공구조가 결정된다. 즉, 확산속도가 빠르게 진행 될 경우 finger-like 구조가 형성되며, 느리게 진행될 경우 sponge-like 구조가 형성된다[2]. 용매-비용매의 확산속도는 용매, 비용매 및 고분자의 종류, 고분자 용액의 농도 및 캐스팅 두께, 온도, 습도 등의 공정변수에 영향을 받는다. 따라서 이러한 NIPS 방식을 이용하여 공정변수를 달리함으로써, 다양한 구조의 다공성 지지체를 제조할 수 있다. 하지만, 상전이법을 기반으로 만들어지는 비대칭성 다공성 분리막의 경우, 형성되는 기공구조가 균일하지 않으며, 기공크기의 분포도가 크고, 표면 기공도가 낮아 분리막 성능을 극대화하고, 활용도를 높이는 데 한계를 가지고 있다. 따라서, 기공구조가 균일하면서 표면 기공도가 높은 다공성 분리막 제조기술에 대한 연구가 활발히 이루어져 왔다.

그 결과, 2007년 Abetz 그룹에서 양친매성 블록공중합체를 이용한 분리막 제조방법을 소개하였다[12]. 블록공중합체는 자기조립(Self-assembly)하는 성질을 가지고 있어 주로 패턴 형성에 관한 연구들에 많이 사용되어왔다. 이러한 블록 공중합체의 자기조립 성질과 상전이를 통한 비대칭의 다공성 구조를 형성하는 NIPS 기술을 결합한 SNIPS (Self-assembly and non-solvent induced phase separation) 라는 기술을 고안하여, 균일한 기공구조의 분리막을 제조하는데 활용하였다. 이 기술을 이용하면, 표면에는 균일한 실린더 형태의 기공이 일정하게 분포하고, 내부는 서로 연결된(interconnected) sponge와 같은 채널구조로 이루어진 다공성 구조를 만들 수 있었다. SNIPS 공정은 기존 NIPS 공정과 블록 공중합체의 자기조립을 위한 증발 과정으로 구성되며, 용매 또한 블록공중합체의 각 블록에 대해 선택적인 용매들의 혼합물을 사용한다. 고분자 용액을 캐스팅한 후, 용매를 구성하는 성분 중 가장 휘발성이 높은 용매가 증발하여 표면의 용매 조성이 변화됨에 따라, 블록공중합체가 일정한 구조로 자기조립하여 균일한 표면 기공구조를 형성한다. 이후 비용매에 담그는 침전 과정을 통해, 용매-비용매 확산에 의해 비대칭형 다공성 구조의 분리막을 제조할 수 있게 된다. SNIPS 방식에 있어서, 고분자 용액의 농도, 용매, 비용매, 고분자의 종류와 조성, 증발시간, 캐스팅 두께, 온도와 습도 등의 공정변수가 형성되는 분리막의 구조에 큰 영향을 미칠 수 있다[12,13]. 현재까지 PS-*b*-P4VP [13-22], PS-*b*-P2VP [23,24], PS-*b*-PEO [25,26], PS-*b*-PLA [27] 등 여러가지 블록 공중합체를 SNIPS 방법을 활용하여 다양한 다공성 구조체를 만들고, 제조된 구조체의 MF/UF 분리성능에 대한 연구가 주를 이루었다. 반면에, 형성되는 분리막의 구조형성에 영향을 미칠 수 있는 SNIPS의 공정변수에 따른 분리막의 구조변화에 대한 체계적인 연구는 매우 제한적으로 이루어져왔다. 공정변수의 영향에 대한 이해는 SNIPS를 기반으로 원하는 분리막의 구조를 설계하고 예측하는데 있어 매우 중요한 정보를 제공해줄 수 있다.

이에 본 연구진은 가장 활발하게 연구되어온 PS-*b*-P4VP를 모델 블록 공중합체로 선정하고, SNIPS 공정변수에 따른 형성되는 다공성 구조체의 구조적 특성을 이해하고자 하였다. 본 연구에서는 고분자 용액의 농도, 용매의 조성비, 용매 증발시간과 습도를 주요 공정변수로 설정하고, 이를 체계적으로 달리함에 따라 형성되는 분리막의 구조를 관찰함으로써, 공정변수와 분리막 구조와의 관계를 이해하고자 하였다.

2. 실험

2-1. 재료 및 시약

본 연구에서는 polymer source 사의 PS_{145K}-*b*-P4VP_{50K}를 사용하였다. PS-*b*-P4VP는 P4VP 블록이 0.12~0.31의 비율을 가질 때 실린더 구조를 형성하는 것으로 알려져 있다[12]. 용매로서 N,N-dimethylformamide (DMF), 1,4-dioxane, tetrahydrofuran (THF)를 사용하였으며, 비용매로서 DI-water를 이용하였다.

2-2. SNIPS를 통한 PS-*b*-P4VP 분리막 제조

분리막 제조를 위해 PS_{145K}-*b*-P4VP_{50K}를 용매에 하루 동안 교반하여 고분자 용액을 제조하였다. PS_{145K}-*b*-P4VP_{50K}의 용매로서 DMF, 1,4-Dioxane, THF의 혼합물이 사용되었으며 분리막 구조 형성에 영향을 끼치는 인자들에 대해 알아보기 위해 고분자 용액의 농도와 조성은 Table 1에 나타난 것과 같이 각각 다르게 제조되었다. 분리막 제조방법에 대한 개요를 Fig. 1에 나타내었다. 우선, 세척된 유리 위에 고분자용액을 일정량 도포한 후 doctor blade를 사용하여 125 μm의 두께로 캐스팅하였다. 휘발성 용매가 증발하여 실린더 구조를 형성하도록 일정시간을 공기 중에 노출한 후에 비용매인 DI-water에 넣어 10분간 침전시킨다. 증발 시간은 5, 10, 20초 세 가지로 진행되었으며 만들어진 분리막은 DI water에 보관되었다.

2-3. 분리막 구조 분석

제조된 PS_{145K}-*b*-P4VP_{50K} 분리막의 표면 및 단면구조를 주사 전자 현미경(Scanning electron microscope, S-4800, Hitachi)을 이용하여 관찰하였다. 분리막은 24시간 건조 후에 샘플링하였고, 단면 구조는 분리막을 액체질소 속에서 냉각하여 단면을 절단하고, Pt로 20 mA에서 40초 동안 코팅한 후 구조를 관찰하였다.

Table 1. Concentration and composition of polymer solutions used for the fabrication of SNIPS membranes

Sample preparation	Polymer concentration (wt%)	Solutino composition (wt%)		
		DMF	Dioxane	THF
#1	14	33.3	33.3	33.3
#2	15	33.3	33.3	33.3
#3		33.3	33.3	33.3
#4	17	30.0	30.0	40.0
#5		27.5	27.5	45

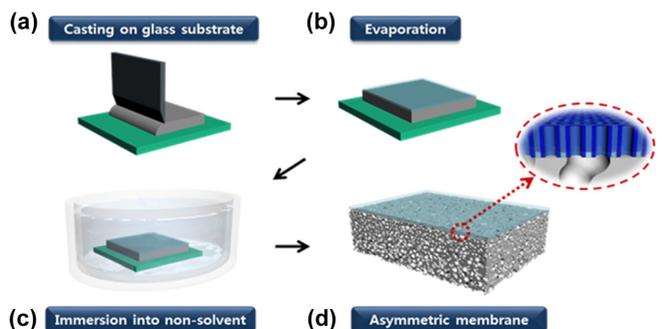


Fig. 1. Schematic illustration of SNIPS process. (a) casting on the glass substrate via blade coating, (b) evaporation of volatile solvent, (c) immersion into bad solvent for polymer, and (d) fabricated asymmetric membrane structure.

2-4. 분리막의 물리적 성질 분석

분리막의 접착각은 24시간 건조 후, 슬라이드 글라스에 고정시킨 후 상온의 물을 이용하여 goniometer (DSA100, KRUSS)로 정적법으로 3번씩 측정 후 평균을 내었다. 기공 크기와 표면에서의 기공 비율은 Image pro를 이용하여 계산되었다. 기공도(Porosity, ϵ)는 다음 식에 의해 계산하였다. 분리막을 상온의 물에 24시간 보관 후에 표면의 물기만 제거한 분리막의 무게(m_{wet}), 데시케이터에서 24시간 건조한 후의 분리막 무게(m_{dry}), 물의 밀도(ρ_w)와 고분자의 밀도(ρ_m)를 이용하여 다음 식에 의해 계산되었다.

$$\epsilon(\%) = \frac{(m_{wet} - m_{dry})/\rho_w}{((m_{wet} - m_{dry})/\rho_w + (m_{dry}/\rho_m))} \times 100$$

3. 결과 및 토론

SNIPS로 만들어지는 분리막의 경우에 구조 형성 과정은 두 가지 과정으로 설명된다. 첫 번째 과정은 블록공중합체의 자기조립 단계이다. 휘발성 용매가 증발을 하면서 캐스팅 된 필름 표면에서의 농도가 변하게 되고, 이로 인해 블록공중합체가 자기조립 하여 micro phase separation이 일어난다. 두 번째 과정은 다공성 지지층 구조 형성 단계이다. 이 과정이 통상적인 NIPS에 해당하는 과정이며, 캐스팅 된 필름이 비용매에 담그는 과정에서 용매 교환에 의해 다공성 지지층 구조가 형성되는 과정이다. 이 과정에서 자기조립으로 형성되었던 구조 또한 굳어지게 된다[13]. 본 연구에서 사용된 PS-*b*-P4VP 를 이용하여 SNIPS 방법으로 분리막을 제조함에 있어 DMF, 1,4-Dioxane, THF의 혼합액을 사용하였다. 문헌에 따르면 DMF는 P4VP 블록에 선택적이며 휘발성인 THF는 PS 블록에 선택적인 용매로서 사용된다[22]. 1,4-Dioxane은 두 용매의 중간 정도의 휘발성을 가지고 있으므로 구조 형성을 안정화 시켜주는 역할을 한다[23].

3-1. 고분자 용매의 농도에 따른 영향

고분자 용액의 총 농도에 따른 영향을 알아보기 위해 용매의 조성은 DMF/1,4-Dioxane/THF의 비율을 33.3/33.3/33.3로 고정한 후 각각을 14 wt%, 15 wt%, 17 wt%로 제조하였다. 이때 습도는 70%로 고정되었으며 휘발성 용매의 증발 정도에 따라 모폴로지가 변하기 때문에

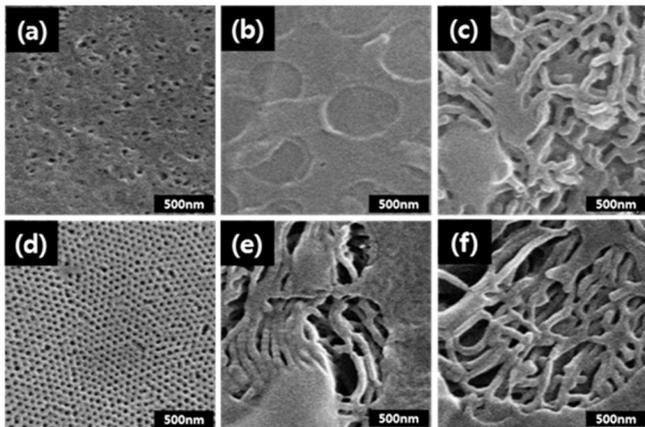


Fig. 2. Top view SEM images of PS-*b*-P4VP membrane surface after evaporation of solvent for 5 s ((a), (d)), 10 s ((b), (e)), and 20 s ((c), (f)) of membranes fabricated using conditions in entry #1((a), (b), (c)) and #2 ((d), (e), (f)) in Table 1.

[23] 증발시간은 각각 5, 10, 20초로 하여 분리막을 제조하였으며 각각의 모폴로지는 Fig. 2에 나타내었다. 14 wt%의 경우에는 모든 증발조건에서 잘 형성된 나노패턴 구조가 나타나지 않았으며 10초의 경우 기공 대신 파인 자국이 있는 것을 확인할 수 있었다. 과다한 증발로 인한 표면온도 하강으로[23] 공기 중 다량 존재하고 있던 수증기가 응축하여 남은 자국으로 보인다. 또한 20초의 증발시간을 가진 경우에는 정렬되지 않은 worm-like 구조를 확인할 수 있다. 15 wt%의 경우에는 5초의 증발시간을 가진 분리막에서 실린더 구조를 확인하였으나, 여전히 기계적으로 불안정하였기 때문에 분리막으로서의 적용은 제한이 될 것이다. NIPS 또는 SNIPS 방법으로 분리막을 제조하게 되면 용매가 차지하고 있던 부분이 모두 기공을 형성하여 구조를 만든다[28]. 고분자 용액의 농도가 일정 이하로 낮아지게 되면 기계적 강도 부분에서 제약이 생긴다. 17 wt%의 경우는 5초 간의 용매 증발조건에서 실린더 모폴로지가 형성되었으며 이후 시간에서는 평행한 실린더 모폴로지를 확인할 수 있었다. THF가 증발하는 시간이 길어질수록 worm-like 구조를 형성하는 것이 더 안정하기 때문이다(Fig. 2(c), (e), (f)).

3-2. 휘발성 용매의 영향

SNIPS 과정에서 나타나는 블록 공중합체의 자기조립은 휘발성 용매가 증발됨에 따라 캐스팅 된 필름 표면으로부터 농도의 변화가 나타나기 때문에 야기된다. 휘발성 용매가 증발하게 되면 필름 표면에서의 고분자 농도가 높아지게 되고, 증발되지 않고 남아있는 용매의 조성에는 P4VP 블록에 더 선택적인 DMF의 비율이 높아지게 된다. 이는 각각의 블록들이 서로 뭉칠 수 있도록 핵 생성 역할을 한다[29]. 모폴로지 형성에 많은 영향을 끼치는 THF의 조성에 따라 분리막에는 어떠한 현상이 나타나는지 확인하기 위해 고분자 용액의 총 농도는 17 wt%로 고정시키고, 용매의 조성에서 THF의 비율을 각각 33.3

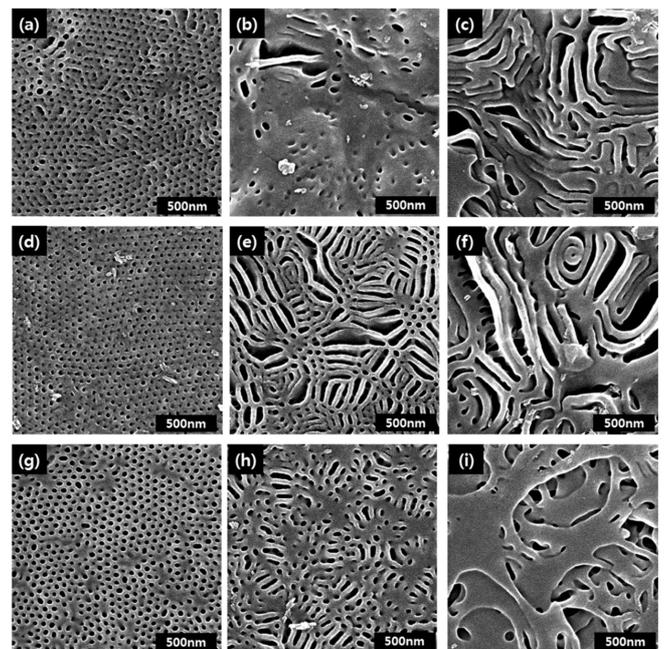


Fig. 3. SEM images of top morphology after THF evaporation times of 5 s ((a), (d), (g)), 10 s ((b), (e), (h)), and 20 s ((c), (f), (i)) of membranes fabricated using conditions specified in entry #3 ((a), (b), (c)), #4 ((d), (e), (f)), and #5 ((g), (h), (i)).

wt%, 40 wt%, 45 wt%로 변화시킴에 따라 형성되는 분리막의 표면 구조를 Fig. 3에 나타내었다. THF의 양이 늘어남에 따라 캐스팅 후 비용매에 담갔을 때 급격한 용매 교환에 의해 분리막이 수축하였고 THF의 비율이 클수록 그 정도는 더 크게 관찰되었다. 다른 두 가지의 용매에 비해 낮은 밀도를 가지는 THF가 확산으로 인해 빠져 나가서 분리막 내부에서 용매들이 차지하는 부피가 급격히 줄어들기 때문이다[30]. 하지만 분리막 수축이 표면 모폴로지 형성에 영향을 주지 않았으며, 모든 조성에서 5초의 증발시간을 가진 분리막에서 실린더 모폴로지를 확인할 수 있었다(Fig. 3). 증발시간이 길어짐에 따라서는 이전 결과와 같은 경향을 나타내었다. THF의 함량이 높아지면 THF의 증발량 또한 함께 증가하기 때문에 농도 분극이 잘 형성되고 실린더 구조의 형성을 원활하게 해준다(Fig. 3(a), (d)). 또한 THF의 함량이 커질수록 형성된 실린더 기공의 크기가 커지는 것을 확인할 수 있다[24]. 하지만 THF의 함량이 일정 이상으로 높아지게 되면 오히려 증발 이후 캐스팅 된 필름의 점도가 높아져 블록 공중합체의 유동성이 적어지기 때문에 실린더 구조는 THF가 45 wt%보다 40 wt% 일 때 더 잘 형성된 것을 확인하였다[17].

3-3. 공기 중 습도의 영향

용매의 증발 속도는 습도에 따라 변화하므로 모폴로지 형성에 큰 영향을 끼친다. 이는 휘발성 용매의 증발이 필름 표면의 온도를 낮춰 수증기의 응축을 야기하기 때문이다. 습도가 높은 경우, 필름 표면에 다량의 수증기가 응축되어, 라울의 법칙(Raoult's law)에 따라 휘발성 용매의 증기압이 감소되고 용매 증발 속도가 느려진다. 반대로 습도가 낮은 경우, 수증기의 응축 현상이 적어 휘발성 용매의 증기압이 감소하지 않고, 용매의 증발이 상대적으로 빠르게 일어나게 된다. 이처럼 공기 중 습도가 모폴로지 형성에 미치는 영향을 확인하고자 상대 습도를 조절하였으며, 온도를 20 ± 1 °C로 고정하여 온도 영향을 최소화하였다[31]. 습도의 영향은 높은 습도인 70%와 낮은 습도인 35%에서 관찰하였으며 샘플은 각각 5초, 10초, 20초의 증발 시간을 이용하여 제조하였다. 각 조건에 따른 표면구조를 Fig. 4에 나타내었다. 습도가 70%일 때에는 증발시간이 길어짐에 따라 빠르게 모폴로지가 변화되는 것을 볼 수 있다. 증발이 일어나면서 캐스팅 필름 표면의 온도가 낮아지고 공기 중에 다량 존재하는 수증기가

필름 표면에 응축하거나 흡수되어 모폴로지의 형성을 방해하기 때문이다[32]. 반대로 35%로 낮은 습도조건에서는 5초에서부터 20초 이후까지 모든 샘플에서 실린더 모폴로지가 구현되었다. Fig. 4의 (d), (e)의 이미지에서는 완전히 구조 형성이 되지 않고 결합이 다수 존재하지만, (f)에서 가장 잘 구현된 실린더 모폴로지가 나타남을 확인하였다. 증발시간이 길어짐에 따라 모폴로지가 개선되는 것은 남아있는 비휘발성 용매가 블록 공중합체에 유동성을 주어 불친화성을 가진 두 블록이 강하게 분리되어 결합을 없애기 때문이다.

3-4. SNIPS 방법으로 만들어진 분리막의 구조와 물리적 성질

Fig. 5는 17 wt%, 용매의 조성은 33.3/33.3/33.3 (DMF/Dioxane/THF), 35%의 상대습도에서 SNIPS를 이용해 제조한 분리막의 표면과 단면 구조를 나타낸다. 본 실험에서는 $60 \mu\text{m}$ 의 두께를 가지는 분리막을 제조하였으며, $35 \pm 5 \text{ nm}$ 크기를 가지는 균일한 표면 기공은 단면으로 볼 경우 200~400 nm의 길이를 가지는 실린더형태의 나노 기공을 형성하고 있음을 확인할 수 있다(Fig. 5(b), (c)) 이러한 실린더형 기공 밑에는 서로 연결된 삼차원 구조의 랜덤 배열의 다공성 구조가 형성되어 있으며 이 구조는 바닥면이 막히지 않은 구조로 연결되어 있다. PS는 물에 녹지 않는 소수성을 띄는 블록이기 때문에 형성된 모든 구조는 두 블록 중 좀 더 친수성인 P4VP 로 덮이게 된다[12].

본 연구에서 제조한 PS-*b*-P4VP SNIPS 분리막은 $75 \pm 2^\circ$ 의 접촉각을 가진다. 접촉각으로 보았을 때에는 소수성 물질이라 판단될 수 있지만 P4VP 블록은 강한 극성을 가지며 물에 담가졌을 때 swelling 함으로써 친수성을 나타낸다[33]. 블록공중합체의 총 분자량 조절을 통해 기공의 크기를 조절할 수 있으므로[14] 오염물의 크기를 이용하여 물을

Table 2. Properties and Specifications of PS-*b*-P4VP SNIPS Membrane

Contact Angle	$75 \pm 2^\circ$
Porosity	$75 \pm 3\%$
Pore size	$35 \pm 5 \text{ nm}$
Surface porosity	17.65%

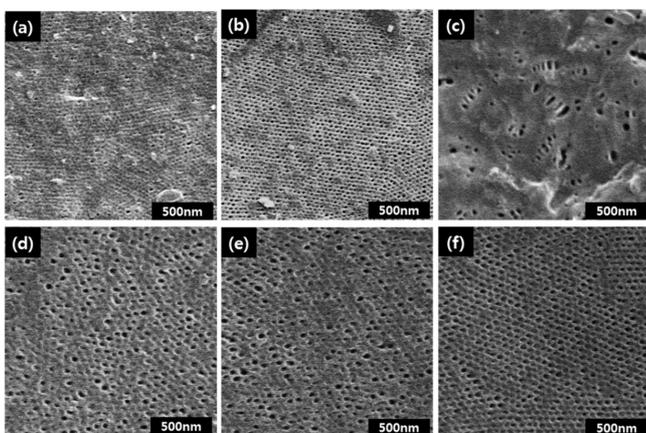


Fig. 4. SEM images of top morphology after THF evaporation times of 5 s ((a), (d)), 10 ((b), (e)), and 20 s ((c), (f)) of membranes fabricated at the relative humidity 70% ((a), (b), (c)), and 35% ((d), (e), (f)).

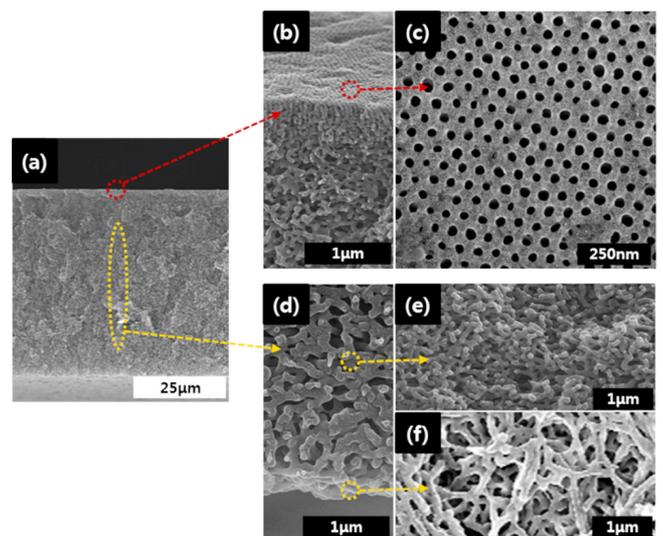


Fig. 5. (a) Cross section of overall membrane, and higher magnification of cross sectional (b) and top (c) view of the top layer consisting of cylindrical channels. (d) Cross sectional view of support layer, and higher magnification of the support bulk (e) and support bottom (f).

정화하는 UF 분리막으로서 높은 제거율을 가진다[26,34]. 또한 75±3%의 기공도를 가지고 있으며 평균 75~80%의 기공도를[35-38] 가지는 NIPS 분리막들에 준하는 기공도를 가진다. 반면 표면 기공도를 비교할 때, SNIPS 분리막의 표면 기공도는 17.65%로 본 연구에 사용된 PS-*b*-P4VP 중 P4VP 블록의 비율인 25%보다 약간 작은 값을 보이는 것을 알 수 있다. 이러한 차이는 분리막 구조 분석을 위한 DI-water 건조 과정 중에 실린더 도메인을 이루는 P4VP 체인이 deswelling하게 되면서 발생한다. Deswelling된 P4VP 체인은 PS로 이루어진 기공의 벽면을 덮게 된다. 이로 인해서 기공의 크기가 P4VP 블록의 비율에 비해 감소하게 되고, 표면 기공도가 약 8% 감소하게 되는 것이다. 이러한 현상은 추가 식각 공정 없이도 기공이 생성되는 것을 가능하게 한다. 이 값은 3%의 표면 기공도를 나타내는 NIPS기반의 분리막보다 매우 높은 값을 보이는 것이며 높은 유량을 나타낼 수 있음을 의미한다.

이러한 양친매성 블록 공중합체를 사용하여 제작한 SNIPS 분리막은 균일한 표면기공 구조를 가지고 있을 뿐만 아니라, 기공도가 높고, 기공연결성이 우수하며, 친수성이 높아 고성능의 분리막으로 사용할 경우 높은 투과성능을 보일 것으로 예상된다[35-38].

4. 결 론

SNIPS 방법을 이용하여 분리막을 제조함에 있어 중요한 영향을 끼치는 인자들 중 고분자 용액의 농도, 용매의 조성, 용매 증발속도, 상대습도 대해 연구하였다. 고분자 용액이 너무 묽게 되면 공기 중 수증기가 응축되어 표면 모폴로지 형성을 방해하며 분리막이 불안정해지는 것을 확인하였다. 휘발성 용매의 농도가 과도하게 높아질 경우에 캐스팅 후 비용매에 담그는 과정에서 분리막의 수축 현상이 심하게 일어나지만 표면 구조는 기존 조성과 비슷하게 나타남을 관찰하였다. 마지막으로 상대습도가 높게 되면 휘발성 용매의 증발이 느려지며, 공기 중 수증기가 캐스팅 된 표면에 영향을 주어 모폴로지 형성에 방해하는 것을 확인하였다. 본 연구는 추후 SNIPS 방법으로 분리막을 제조함에 있어 실험 인자들을 설정하는데 도움이 될 수 있다.

감 사

이 논문은 2016년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단-중견연구자지원사업, 글로벌프린터사업(제)하이브리드 인터페이스기반 미래소재연구단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(NRF-2015R1A2A2A01006008, NRF-2013M3A6B1078869).

References

- Geise, G. M., Lee, H. S., Miller, D. J., Freeman, B. D., McGrath, J. E. and Paul, D. R., "Water Purification by Membranes: the Role of Polymer Science," *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **48**(15), 1685-1718(2010).
- Guillen, G. R., Pan, Y., Li, M. and Hoek, E. M., "Preparation and Characterization of Membranes Formed by Nonsolvent Induced Phase Separation: a Review," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **50**(7), 3798-3817(2011).
- Cho, E. H. and Rhim, J. W., "Preparation of a New Charged Nanofiltration Membrane Based on Polyelectrolyte Complex by

Forced Fouling Induction for a Household Water Purifier," *Macromol. Res.*, **23**(2), 183-188(2015).

- Chen, Y., Ying, L., Yu, W., Kang, E. and Neoh, K., "Poly(vinylidene fluoride) with Grafted Poly(ethylene glycol) Side Chains via the RAFT-Mediated Process and Pore Size Control of the Copolymer Membranes," *Macromolecules*, **36**(25), 9451-9457(2003).
- Kim, I.-C., Yun, H.-G. and Lee, K.-H., "Preparation of Asymmetric Polyacrylonitrile Membrane with Small Pore Size by Phase Inversion and Post-treatment Process," *J. Membrane Sci.*, **199**(1), 75-84(2002).
- Jung, B. S., "Preparation of Hydrophilic Polyacrylonitrile Blend Membranes for Ultrafiltration," *J. Membrane Sci.*, **229**(1), 129-136(2004).
- Cha, B. and Chi, S., "Polymeric Membranes for Water Treatment," *Polym. Sci. Tech.*, **22**(6), 553-560(2011).
- Jung, H., Kim, T. J. and Bang, J., "The Vertical and Lateral Ordering of PDMA-*b*-PS Block Copolymer Thin Film via Control of Relative Humidity," *Korean Chem. Eng. Res.*, **49**(3), 352-356(2011).
- Lee, J., Park, B., Kim, J. and Park, S. B., "Effect of PVP, Lithium Chloride, and Glycerol Additives on PVDF Dual-layer Hollow Fiber Membranes Fabricated Using Simultaneous Spinning of TIPS and NIPS," *Macromol. Res.*, **23**(3), 291-299(2015).
- Kim, T. H., Jee, K. Y. and Lee, Y. T., "The Improvement of Water Flux and Mechanical Strength of PVDF Hollow Fiber Membranes by Stretching and Annealing Conditions," *Macromol. Res.*, **23**(7), 592-600(2015).
- Lee, S. and Kim, S. S., "Structural Changes of PVDF Membranes by Phase Separation Control," *Korean Chem. Eng. Res.*, **54**(1), 57-63(2016).
- Peinemann, K.-V., Abetz, V. and Simon, P. F., "Asymmetric Superstructure Formed in a Block Copolymer Via Phase Separation," *Nat. Mater.*, **6**(12), 992-996(2007).
- Abetz, V., "Isoporous Block Copolymer Membranes," *Macromol. Rapid Comm.*, **36**(1), 10-22(2015).
- Rangou, S., Buhr, K., Filiz, V., Clodt, J. I., Lademann, B., Hahn, J., Jung, A. and Abetz, V., "Self-organized Isoporous Membranes with Tailored Pore Sizes," *J. Membrane Sci.*, **451**, 266-275(2014).
- Clodt, J. I., Bajer, B., Buhr, K., Hahn, J., Filiz, V. and Abetz, V., "Performance Study of Isoporous Membranes with Tailored Pore Sizes," *J. Membrane Sci.*, **495**, 334-340(2015).
- Yu, H., Qiu, X., Nunes, S. P. and Peinemann, K. V., "Self-Assembled Isoporous Block Copolymer Membranes with Tuned Pore Sizes," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **126**(38), 10236-10240(2014).
- Nunes, S. P., Sougrat, R., Hooghan, B., Anjum, D. H., Behzad, A. R., Zhao, L., Pradeep, N., Pinnau, I., Vainio, U. and Peinemann, K. V., "Ultraporous Films with Uniform Nanochannels by Block Copolymer Micelles Assembly," *Macromolecules*, **43**(19), 8079-8085(2010).
- Clodt, J. I., Rangou, S., Schröder, A., Buhr, K., Hahn, J., Jung, A., Filiz, V. and Abetz, V., "Carbohydrates as Additives for the Formation of Isoporous PS-*b*-P4VP Diblock Copolymer Membranes," *Macromol. Rapid Comm.*, **34**(2), 190-194 (2013).
- Gallei, M., Rangou, S., Filiz, V., Buhr, K., Bolmer, S., Abetz, C. and Abetz, V., "The Influence of Magnesium Acetate on the Structure Formation of Polystyrene-*block*-poly(4-vinylpyridine)-Based Integral-Asymmetric Membranes," *Macromol. Chem. Phys.*, **214**(9), 1037-1046(2013).

20. Hahn, J., Filiz, V., Rangou, S., Lademann, B., Buhr, K., Clodt, J. I., Jung, A., Abetz, C. and Abetz, V., "PtBS-*b*-P4VP and PTMSS-*b*-P4VP Isoporous Integral-Asymmetric Membranes with High Thermal and Chemical Stability," *Macromol. Mater. Eng.*, **298**(12), 1315-1321(2013).
21. Hilke, R., Pradeep, N., Behzad, A. R., Nunes, S. P. and Peinemann, K. V., "Block Copolymer/homopolymer Dual-layer Hollow Fiber Membranes," *J. Membrane Sci.*, **472**, 39-44(2014).
22. Li, X. and Han, Y., "Tunable Wavelength Antireflective Film by Non-solvent-induced Phase Separation of Amphiphilic Block Copolymer Micelle Solution," *J. Mater. Chem.*, **21**(44), 18024-18033(2011).
23. Jung, A., Rangou, S., Abetz, C., Filiz, V. and Abetz, V., "Structure Formation of Integral Asymmetric Composite Membranes of Polystyrene-*block*-poly(2-vinylpyridine) on a Nonwoven," *Macromol. Mater. Eng.*, **297**(8), 790-798(2012).
24. Stegelmeier, C., Filiz, V., Abetz, V., Perlich, J., Fery, A., Ruckdeschel, P., Rosenfeldt, S. and Förster, S., "Topological Paths and Transient Morphologies During Formation of Mesoporous Block Copolymer Membranes," *Macromolecules*, **47**(16), 5566-5577(2014).
25. Hahn, J., Filiz, V., Rangou, S., Clodt, J., Jung, A., Buhr, K., Abetz, C. and Abetz, V., "Structure Formation of Integral-asymmetric Membranes of Polystyrene-*block*-poly(Ethylene Oxide)," *Procedia Eng.*, **44**, 1844-1847(2012).
26. Karunakaran, M., Nunes, S. P., Qiu, X., Yu, H. and Peinemann, K.-V., "Isoporous PS-*b*-PEO Ultrafiltration Membranes via Self-assembly and Water-induced Phase Separation," *J. Membrane Sci.*, **453**, 471-477(2014).
27. Phillip, W. A., O'Neill, B., Rodwogin, M., Hillmyer, M. A. and Cussler, E., "Self-assembled Block Copolymer Thin Films as Water Filtration Membranes," *ACS Appl. Mater. Inter.*, **2**(3), 847-853(2010).
28. Cha, B. J., Chi, S. D. and Kim, J. H., "Membrane Market for Water Treatment," *KIC News*, **14**(6), 2-8(2011).
29. Phillip, W. A., Hillmyer, M. A. and Cussler, E., "Cylinder Orientation Mechanism in Block Copolymer Thin Films Upon Solvent Evaporation," *Macromolecules*, **43**(18), 7763-7770(2010).
30. Susanto, H. and Ulbricht, M., "Characteristics, Performance and Stability of Polyethersulfone Ultrafiltration Membranes Prepared by Phase Separation Method Using Different Macromolecular Additives," *J. Membrane Sci.*, **327**(1), 125-135(2009).
31. Ramakrishna, S., Ma, Z. and Matsuura, T., *Polymer Membranes in Biotechnology: Preparation, Functionalization and Application*. Imperial College Press: 2011.
32. Yip, Y. and McHugh, A. J., "Modeling and Simulation of Non-solvent Vapor-induced Phase Separation," *J. Membrane Sci.*, **271**(1), 163-176(2006).
33. Chaturbedy, P., Jagadeesan, D. and Eswaramoorthy, M., "pH-Sensitive Breathing of Clay Within the Polyelectrolyte Matrix," *ACS Nano*, **4**(10), 5921-5929(2010).
34. Kang, S., Asatekin, A., Mayes, A. M. and Elimelech, M., "Protein Antifouling Mechanisms of PAN UF Membranes Incorporating PAN-*g*-PEO Additive," *J. Membrane Sci.*, **296**(1), 42-50(2007).
35. Widjojo, N., Chung, T.-S., Weber, M., Maletzko, C. and Warzelhan, V., "The Role of Sulphonated Polymer and Macrovoid-free Structure in the Support Layer for Thin-film Composite (TFC) Forward Osmosis (FO) Membranes," *J. Membrane Sci.*, **383**(1), 214-223(2011).
36. Tiraferri, A., Yip, N. Y., Phillip, W. A., Schiffman, J. D. and Elimelech, M., "Relating Performance of Thin-film Composite Forward Osmosis Membranes to Support Layer Formation and Structure," *J. Membrane Sci.*, **367**(1), 340-352(2011).
37. Cath, T. Y., Childress, A. E. and Elimelech, M., "Forward Osmosis: Principles, Applications, and Recent Developments," *J. Membrane Sci.*, **281**(1), 70-87(2006).
38. Yasukawa, M., Mishima, S., Shibuya, M., Saeki, D., Takahashi, T., Miyoshi, T. and Matsuyama, H., "Preparation of a Forward Osmosis Membrane Using a Highly Porous Polyketone Microfiltration Membrane as a Novel Support," *J. Membrane Sci.*, **487**, 51-59(2015).