

특별강연 I

열유도 상분리막의 구조 연구 (Structural Study of Thermally-Induced Phase Separation Membranes)

김성수 김재진

Sung Soo Kim, Jae-Jin Kim

한국과학기술연구원 분리막 연구실

(Membrane Laboratory, Korea Institute of Science and Technology)

and

Douglas R. Lloyd

Department of Chemical Engineering, The University of Texas at Austin

서론

분리막이나 그밖의 여러 용도로 사용하기 위한 다공성 고분자 구조의 제조방법으로서 열유도 상분리 (Thermally-Induced Phase Separation, TIPS)법이 개발되어 현재 활발한 연구가 진행 중에 있다. TIPS 공정은 아래와 같은 단계로 이루어 진다 1,2,3.

1. 고분자와 희석제를 용융 혼합하여 균일 용액을 제조한다.
2. 압출, casting, 혹은 compression molding 등의 방법으로 용액을 적당한 형태로 성형한다.
3. 용액을 적절한 방법으로 냉각하여 상분리를 유발한다.
4. 희석제를 적정 용매로 추출하여 다공성 고분자 구조를 제조한다.
5. 잔존 용매 및 희석제를 증발시켜 제거한다.

TIPS 공정에 의한 분리막 제조법은 종래의 solvent casting 법보다 여러 가지 면에서 유리하기 때문에 매우 유망한 분리막 제조기술로 평가되고 있다. 일반적으로 온도상승에 따라 고분자와 희석제 간의 상용성이 향상되므로, TIPS 공정의 경우 광범위한 고분자 및 희석제의 선택이 가능하다. 따라서 종래의 solvent casting 법에서 적정 용매가 없어서 사용되기 힘들었던 결정성 고분자 물질들도 TIPS 공정에 사용될 수 있어서 내열성, 내약품성, 고강도의 분리막 제조가 가능하다.

TIPS 공정에 주로 사용되는 상분리의 종류에는 고체-액체 및 액체-액체 상분리가 있다. 고체-액체 상분리는 보통 결정성 고분자 혹은 결정성 희석제가 균일 용액으로부터

CsO
PP/m-alk
Cm
m-fatty acid
Cm
a / Toluene

냉각에 의하여 결정화가 이루어짐으로써 상분리가 일어나는 것이며 액체 - 액체 상분리는 균일 용액의 냉각시 고분자/회석제 system의 열역학적 불안정성에 의하여 액체 상태에서 polymer-lean phase와 polymer-rich phase로 분리하는 것이다 4,5.

System 선정

고분자/회석제 system의 phase diagram 중에서 TIPS 공정에 많이 사용되는 것으로는 그림 1에 나타난 바와 같은 대략 4 가지를 들 수 있다 4. 그림 1 (a)는 결정성 고분자와 회석제가 조업 온도 및 조성 범위에서 안정하여 결정성 고분자의 결정화에 의하여 고체 - 액체 상분리를 하며 액체 - 액체 상분리를 기대할 수 없는 경우이다. 이와 같은 상변화도를 갖는 것으로는 Polypropylene (PP)/n-alkane system 을 대표적으로 들 수 있다.

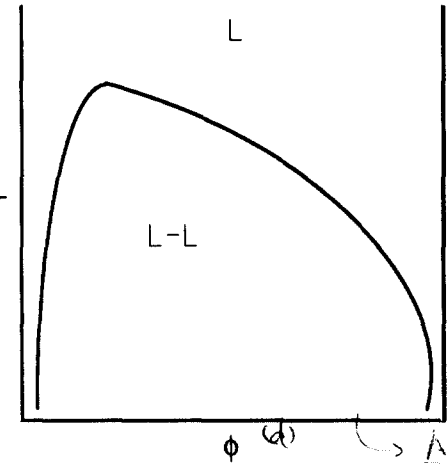
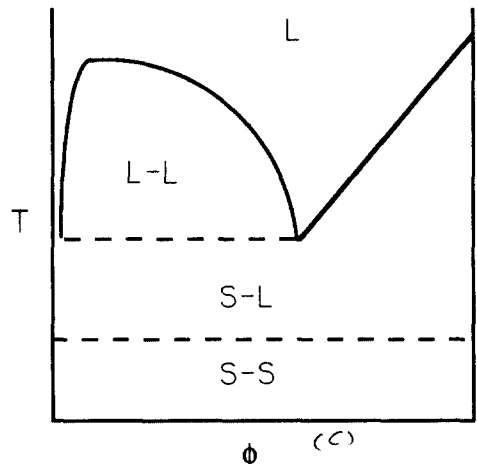
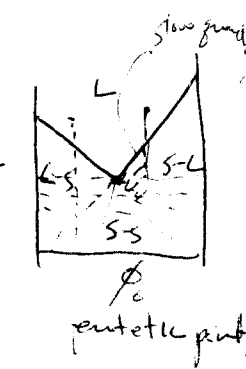
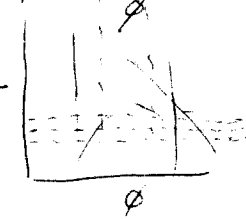
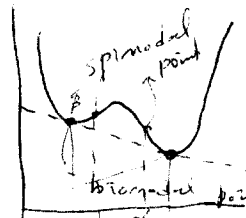
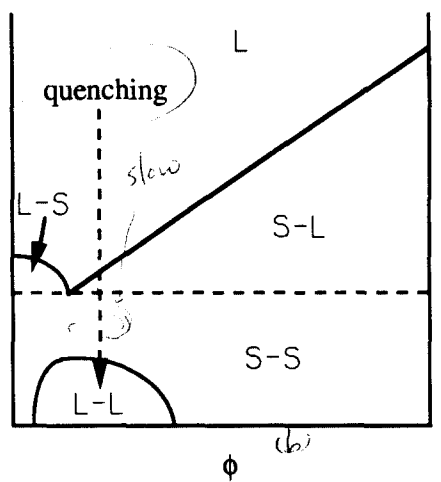
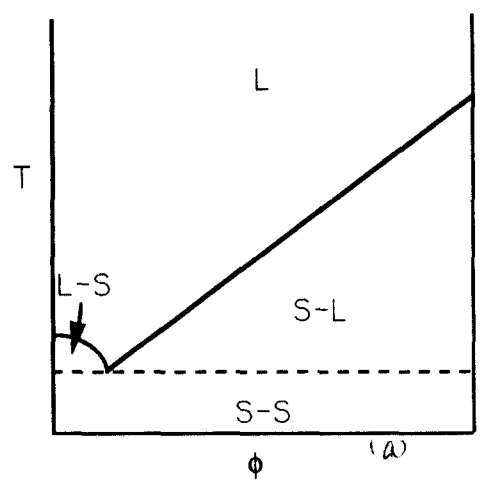
이론적으로 고분자/회석제 system의 불안정한 지역이 그림 1 (b)에 보인 바와 같이 고분자의 결정화 곡선 아래에 위치하는 경우가 있다. 이와 같은 불안정 지역은 실험적으로 확인하기가 어렵다. 저속 냉각의 경우 고분자 결정화가 먼저 일어나므로 불안정 지역에 도달하여도 액체 - 액체 상분리는 일어나지 않게 되어 그림 1 (a)와 동일한 결과를 낳게 된다. 그러나 급냉으로 불안정 지역에 도달할 경우 고분자의 결정화와 액체 - 액체 분리가 동시에 일어나므로 특유의 구조를 형성하게 된다. 이와 같은 system으로는 PP/n-fatty acid system을 들 수 있다 4,6.

결정성 고분자와 상용성이 다소 떨어지는 회석제 system에서는 그림 1 (c)와 같이 조성에 따라 액체 - 액체 혹은 고체 - 액체 상분리를 하게 된다. 결정화 곡선과 액체 - 액체 상분리 곡선은 monotectic point에서 만나게 되는데, 용액의 조성에 따라 액체 - 액체 혹은 고체 - 액체 상분리를 하게 된다. 액체 - 액체 상분리의 경우 저속 냉각시 액체 - 액체 상분리 곡선을 따라 움직이게 되므로 monotectic point 왼쪽에서의 결정화 온도는 조성에 상관없이 일정하게 되는 현상을 보인다 3,4. 이와 같은 system으로는 PP/n,n-bis(2-hydroxyethyl) tallowamine (TA), PP/diphenyl ether, Polyethylene (PE)/dioctyl phthalate, Nylon 11/propylene carbonate, Nylon 12/triethylene glycol 등이 알려져 있다 7,8. 비결정성 고분자와 회석제가 액체 - 액체 상분리를 하는 경우 그림 1 (d)와 같이 결정화 곡선이 없이 액체 - 액체 상분리 곡선만으로 이루어진 상변화도를 갖게 되는데, 이와 같은 system으로는 polymethyl methacrylate (PMMA)/1,4 butanediol, PMMA/sulfolane 등이 있다 9,10.

PP/C₂₀ alkane.
(30/70)
(50/50)
(90/10)

200°C → 20°C
cooling rate (20K/min, 5K/min.)
quenching.

14 alkane
20 "
32. "



a, b, c : crystalline poly.

Figure 1 Schematic Conceivable TIPS Phase Diagrams

결과

고분자와 희석제 간의 interaction은 phase diagram의 형태를 결정하고 상분리 mechanism은 phase diagram에 의해 설명된다. Thermodynamic interaction이 TIPS 분리막의 구조에 미치는 영향을 조사하기 위하여 PP/C₂₀alkane, PP/C₂₀acid, PP/TA 3 가지 system을 선택하였다. 200 °C에서 25 °C로의 급냉과 분당 10 °C의 냉각조건을 적용하였다. 각 phase diagram의 형태와 냉각조건에 따라 상분리 mechanism이 달라져서 서론에서 언급한 바와 같이 각기 특유의 구조를 갖게됨을 확인하였다.

같은 종류의 희석제의 chain length가 분리막의 구조에 미치는 영향을 조사하였다. 희석제의 chain length에 따라 결정화 온도가 달라지며 PP와의 결정화 속도 차이에 의하여 구조가 다양하게 변화되었다. 또한 각 희석제의 확산계수의 차이에 의하여 PP 결정화 시 희석제의 외부 방출 정도가 달라 이에 의한 구조의 차이도 관찰되었다.

TIPS 공정에서 용액의 조성이 분리막의 구조에 미치는 영향을 조사하였는데, 조성에 의한 nucleation density의 차이에 따라 PP spherulite의 충돌(impingment)등이 구조에 영향을 미쳤으며 porosity도 변화 하였다. 또한 PP/TA system에서는 조성에 따라 상분리 mechanism이 달라져 현격한 구조의 차이를 보였다. 또한 냉각 속도에 따라 PP spherulitic structure가 변화함을 확인하였고, PP 결정화에 따른 희석제의 방출에 의하여 interspherulitic 과 intraspherulitic pore를 갖는 2중 구조를 갖게 됨을 알 수 있다.

참고문헌

1. Lloyd, D.R.; Barlow, J.W.; Kinzer, K.E., *AIChE Symposium Series 261*, 1989, **84**, 28
2. Lloyd, D.R.; Kinzer, K.E.; Tseng, H.S., *J. Membrane Sci.*, 1990, **52**, 239
3. Lloyd, D.R.; Kim, S.S.; Kinzer, K.E., *J. Membrane Sci.*, 1991, in press
4. Kim, S.S.; Lloyd, D.R., *J. Membrane Sci.*, 1991, in press
5. Kim, S.S.; Lloyd, D.R., "Thermodynamics of polymer-diluent systems for thermally-induced phase separation. I: Determination of equation of state parameters", *Polymer*, 1991, in press
6. Kim, S.S.; Lloyd, D.R., "Thermodynamics of polymer-diluent systems for thermally-induced phase separation. II: Solid-liquid phase separation systems", *Polymer*, 1991, in press
7. Castro, A.J., U.S. Patent 4,247,498, 1981
8. Shipman, G.H., U.S. Patent 4,539,256, 1985
9. Caneba, G.T.; Soong, D.S., *Macromolecules*, 1985, **18**, 2538
10. Tsai, Fu-jya; Torkelson, J.M., *Macromolecules*, 1990, **23**, 775