

일반강연 III-III

High Temperature Microporous Membrane by Thermally Induced Phase Separation (TIPS) Process

황정립, 김성수*, 김재진, 김은영
한국과학기술연구원 분리막연구실, *경희대학교 화학공학과

고내열 및 고내화학적 특성을 갖는 미세다공성 고분자막의 개발을 위한 기초연구가 수행되었다. 본 연구에서는 고분자막 제조기법의 첨단기술로 등장한 열유도상 분리공정 (Thermally Induced Phase Separation, 이하 TIPS) 이 도입되었다. TIPS 공정은 고분자를 고분자의 용융점을 상회하는 온도에서 매우 미세하게 분산시킬 수 있는 희석제를 고분자와 함께 melt-blending 하여 균일한 single phase의 용액을 만들고 이를 적당한 막의 형태로 성형한 후, 가해진 열을 제거하여 냉각시킴에 따라 polymer-rich phase 와 polymer-poor phase 로 구성되는 two phase system 으로 상분리를 일으키는 방법이다. 이때 polymer-poor phase 를 차지하는 희석제를 제거함에 따라 고분자 matrix 내에는 void volume 이 형성되고, 그 결과 고분자 matrix 전체적으로 다공성이 부여되어 고분자막으로서의 기본적인 기능을 갖추게 된다.

본 연구에서는 내열 및 내화학적 특성과 막으로서 성형가능성 등에 주안점을 두어 high density polyethylene(HDPE), polypropylene(PP), nylon-11, nylon-12 등을 주요 고분자소재로 삼았다. 이들 소재를 중심으로 적정 희석제와 함께 채택된 본 연구의 system 으로는 HDPE/soybean oil, PP/soybean oil, PP/oleic acid, PP/linoleic acid, nylon-11/propylene carbonate, 그리고 nylon-12/triethylene glycol 등이다. TIPS 공정에서 희석제의 역할은 그 자신의 고유물성 및 고분자소재와의 상관관계에 비추어 TIPS 로 얻어지는 고분자막의 성형가능성 및 막구조와 성능 등에 결정적인 작용을 함에 따라, 이의 선택은 TIPS 공정에서 매우 중요하다.

고분자막의 개발을 위한 TIPS 공정의 열역학적 해석 및 고내열성고분자의 TIPS 고분자막으로 성형가능성을 조사하기 위해, 본 연구에서는 Hot Stage 상에서 위의 system 을 melt blending 으로 고분자막을 제조하였다. 각 system 별로 조성에 따른 용융 및 결정화온도 depression 을 확립하였으며, 결정화온도보다 높은 온도에서 TIPS 공정에 의해 벌어지는 제반 상분리현상을 광학현미경등으로 관찰하여 상분리도를 작성하였다. 한편 TIPS 공정으로 만들어진 고분자막을 전자현미경적 관찰을 통하여 TIPS 의 여러 공정이 최종 고분자막 구조에 미치는 영향을 확인하였다.

본 연구에서 채택된 각 TIPS system 은 TIPS 공정을 시작하는 고분자와 희석제간의 최초조성에 따라 액-액(liquid-liquid), 혹은 고-액(solid-liquid) 상분리를 수행하였다. 특별히 액-액 상분리를 유발하는 system 조성에서, 고분자/희석제 system 은 각 조성별 결정화온도는 별다른 depression 없이 고분자조성이 낮을수록 보다 높은 온도에서 상분리되고 있음을 확인하였다.

한편, 액-액 상분리에 관련한 조성에서 액-액 상분리 유발을 위한 TIPS

system 에 대한 저속냉각으로부터, binodal decomposition mode 에 따른 liquid-rich phase 의 성장으로 최종적으로 고분자 matrix 내에서 거대한 open cell 구조를 얻을 수 있었다. 이와는 달리 급속냉각을 통한 spinodal decomposition mode 로서는 고분자용액에 대한 supercooling 효과가 증가함에 따라 TIPS system 은 상분리도상의 spinodal curve 이하로 급속냉각하여 system 내 고분자의 nuclei density 가 크게 증가하였다. 그 결과 liquid-rich phase 의 성장이 극히 제한되고, 따라서 순간적인 결정화의 진행으로 고분자 matrix 내에는 매우 치밀한 구조가 형성되었다.

TIPS 고분자막 소재들의 고내열적 특성 확립을 위해 고분자소재들을 필름 형태로 성형한 후, 각각의 열변형온도 (heat distortion temperature) 와 연속사용온도 (continuous usage temperature) 를 측정하였다. 한편 이들 소재의 고내화학적 특성 확립을 도모하고자 각종의 용매 처리를 통하여 소재 물성변화를 추적하였다. TIPS 고분자막에 대한 이상의 고내열적 및 고내화학적 특성의 확립으로, 본 연구에서는 TIPS 공정에 의한 다공도높은 고분자막의 성형과 열악한 조업조건에 적용 가능한 고분자 분리막 개발의 가능성을 제시하고 있다.

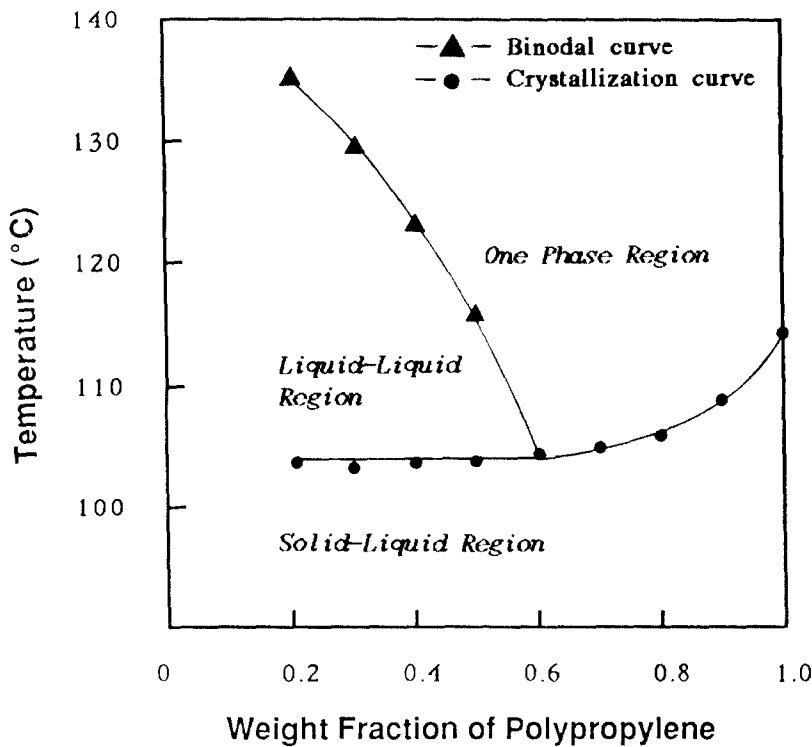


그림. PP/soybean oil system 의 TIPS 상분리도