초임계 유체에서 열식법을 이용한 다공성 폴리프로필렌 막의 제조에 관한 연구

이상준, 김문선, 정재관*
성균관대학교 화학공학과
(jgchung@skku.edu*)

Study on Preparations of Microporous Polypropylene Membranes by a Thermally Induced Phase Separation Method with Supercritical CO_2

Sang-Joon Lee, Moon-Sun Kim and Jaygwan G. Chung*
Dept. of Chem. Eng., Sungkyunkwan Univ.
(jgchung@skku.edu*)

서론

연료전지나 필터 등 다양한 분야에서 사용되고 있는 다공성 막에 대한 연구는 1960년대 이후 활발히 이루어지고 있다. 최근에는 저비용, 고효율을 위해 다양한 고분자 소재들이 다공성 막에 적용, 연구되고 있다[1,2].

Polypropylene (PP)은 다공성 고분자 분리막의 소재로 많은 연구가 이루어진 고분자 수지로서 내충격성, 내열성, 내마모성, 내수성 및 내약품성이 우수한 특징을 가지고 있다[3]. 고분자 수지를 이용하여 다공성 고분자 분리막을 제조하는 방법에는 습식법, 열식법, 용융블렌딩(melt blending)법, 에칭(track etching)법 등이 있다. PP와 같이 상온에서 쉽게 녹일 수 있는 용매를 찾기 힘든 고분자 수지의 경우에는 일반적으로 열식법이나 용융블렌딩법을 이용하여 막으로 제조한다[4].

본 실험에서는 열식법을 이용하여 막을 제조하였으며 용매를 제거하는 추출공정은 초임계 유체 상에서 수행하였다. 초임계 유체란 임계 온도와 압력 이상에서 존재하는 유체로서 용해도가 높고, 열 및 물질 전달율이 높으며, 점도가 낮은 특징을 가지고 있다. 특히 표면장력이 낮고 확산계수가 높은 특징으로 다공성 고분자 막의 공극내에 존재하는 용질을 효과적으로 분리할 수 있는 특징이 있다[2].

여러 가지 물질의 초임계 유체 중에서 이산화탄소가 가장 널리 쓰이고 있는데, 이산화탄소는 부식성이 없고, 인체에 독성이 없으며, 가격이 싸고 구입이 쉬운 장점이 있다. 또한 불연성 물질로서 제조공정에서의 위험이 비교적 적은 장점을 가지고 있다[5].

초임계 유체의 경우 물이나 유기 용매를 사용하는 기존의 막 제조법에 비해 장점이 있는데, 막 제조 공정에서 건조공정을 생략할 수 있어 공정이 단순화될 뿐 아니라 건조공정에서 발생할 수 있는 막의 수축현상을 방지할 수 있으며, 용매에 의한 팽윤현상이 없어 막의 두께 편차 및 물성 관리가 용이하다. 또 제조 과정에서 발생하는 폐수, 슬러지, 휘발성 유기물의 양을 최소화시킬 수 있기 때문에 친환경적 방법이라고 할 수 있다[6].

본 실험에서는 열식법을 이용한 다공성 PP 막의 제조을 통하여 PP 농도에 따른 막의 공극율 및 표면의 형상과 물성을 분석하였다. 또한 초임계 유체의 온도, 압력, 반응시간에 따른 공극 형상과 용매의 추출율을 분석하고 초임계 유체와 기존의 용매에서 제조된 막의 형상을 비교했다.

실험방법

Fig. 1은 열식법을 이용한 다공성 폴리프로필렌 막의 제조과정을 나타내고 있다. 먼저 적정량의 PP[(주)폴리미래, HP524J]를 2,2-Dimethyl-3-methylenebicyclo(2,2,1)-heptane (Camphene, Sigma-Aldrich, Co., 95%)과 섞은 후 423 K에서 1 시간 동안 교반시켜 에멀젼 용액으로 만들었다. 423 K로 가열된 석영 유리판 사이에 제조된 고분자 용액을 일정량 붓고 압축된 상태에서 약 5 분 동안 정치시킨 후 증류수(288 K)에 담그었다. 이와 같이 급냉시킨 석영 유리판 사이의 용액은 고체화되면서 막으로 형성되었다[7,8].

이와 같이 형성된 고체막에서 용매를 제거해주는 공정은 Fig. 2와 같은 초임계 유체를 이용한 반응기(Ilsin Autoclave, Co., Korea)를 사용했으며 CO_2(P_c: 73.8 bar, T_c: 304.06 K)를 초임계 유체로 사용했다[9]. 성형된 막을 반응기에 고정시키고 318 K, 150 bar에서 20 분 동안 추출을 진행하면 막 내부에 존재하고 있던 camphene이 추출되면서 미세한 공극이 존재하는 고분자 막이 제조했다.

결과 및 토론

Fig. 3은 약 200 ㎛의 두께로 성형된 PP 막을 초임계 유체를 이용하여 제조한 결과를 나타낸 것이다. PP 막을 열식법으로 제조한 후 초임계 유체를 이용하여 추출시킨 경우에는 막의 단면은 스폰지(sponge)의 형태를 나타냈으며, 공극의 크기는 약 7~8 ㎛였다. 제조된 PP 막의 표면은 다량의 공극이 전체적으로 균일하게 분포하고 있음을 알 수 있었다. 이러한 공극은 초임계 유체의 압력과 온도에 따라 영향을 받았으며 압력의 경우 160 atm에서 가장 높은 camphene 제거율이 관찰되었는데, 이것은 160 atm 조건에서 흡수도가 가장 높았기 때문이다. 또 온도의 경우 50℃에서 camphene의 제거율이 가장 높았다. 이와 같이 동일한 조건에서 높은 공극율을 유지하면서 균일한 분포를 갖기 위해서는 PP와 camphene 간의 균일한 혼합이 선행되어야 하며 기계적 처리 및 분산제 관련 연구도 필요했다.

Table 1은 PP의 농도 조건에 따른 공극률을 나타낸 것이다. 측정된 공극률에 따르면 PP의 농도가 커질수록 공극률이 감소하는 경향을 볼 수 있었는데 15, 20, 25 wt%의 PP를 첨가하는 경우 각각 80, 75, 71 %의 공극률을 얻었다. 이것은 상대적으로 camphene의 조성비가 감소한 결과이며, 공극률과 기계적 특성을 고려한 PP와 camphene의 최적농도를 결정했다.

참고문헌

1. Park, H. B. and Lee, Y. M., "Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cell," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **13**(1), 1-11 (2002).
2. Lee, S. J., Kim, M. S. and Chung, J. G., "Characteristics of Microporous Polycarbonate Membrane Prepared by a Phase Inversion Method with Supercritical Fluid", *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **14**(8), 1058-1063 (2003).
3. Park, J. H., Lee, K. W., Hwang, T. S., Lee, J. W. and Oh, W J., "Hydrophilic Modification of Polypropylene Microfiltration Membrane Radiation-Induced Graft Polymerization and Water Permeability", *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **10**(6), 954-959 (1999).

4. Kim, H. J., Kang, Y. S. and Kim, J. J., "Polymeric Microporous Membranes", *Polymer Science and Technology*, 2(2), 81-87 (1991).
5. Lee, J. S., Jeon, B. J., Jung, I. H. and Hong, I. K., "Determination of Diffusion Coefficients of Extracts in Supercritical Carbon Dioxide", *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, 6(2), 320-330 (1995).
6. Matsuyama, H., Yano, H., Maki, T. and Teramot, M., "Effect of Organic Solvents on Membrane Formation by Phase Separation with Supercritical CO_2", *J. Memb. Sci.*, 204, 81-87 (2002).
7. Atkinson, P. M. and Lloyd, D. R., "Anisotropic Flat Sheet Membrane Formation via TIPS: Thermal Effects", *J. Memb. Sci.*, 171, 1-18 (2000).
8. Yang, M. C. and Perng, J. S., " Microporous Polypropylene Tubular Membranes via Thermally Induced Phase Separation Using a Novel Solvent-Camphene", *J. Memb. Sci.*, 187, 13-22 (2001).
9. Sun, Y. P., *Supercritical Fluid Technology in Materials Science and Engineering*, Marcel Dekker, Inc., New York, N.Y. (2002).

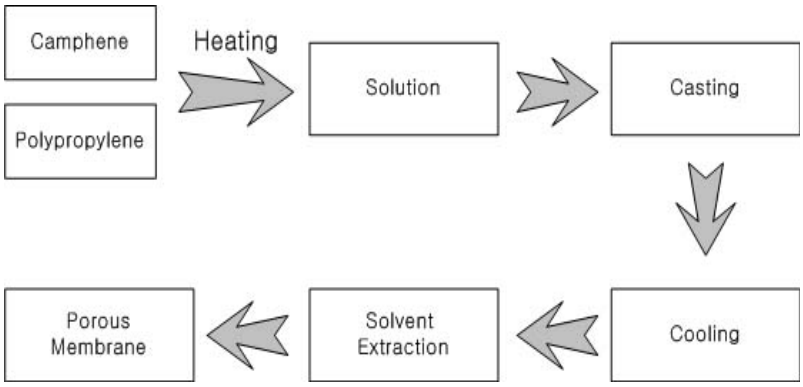


Fig. 1. Preparation flow of microporous polypropylene membrane by a TIPS method.

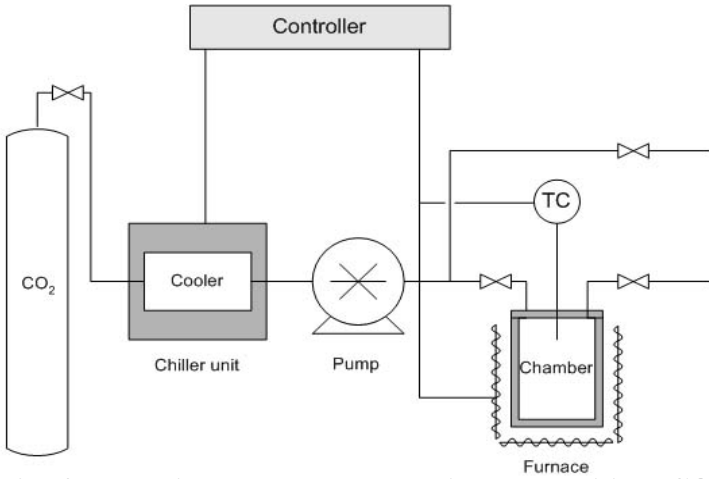
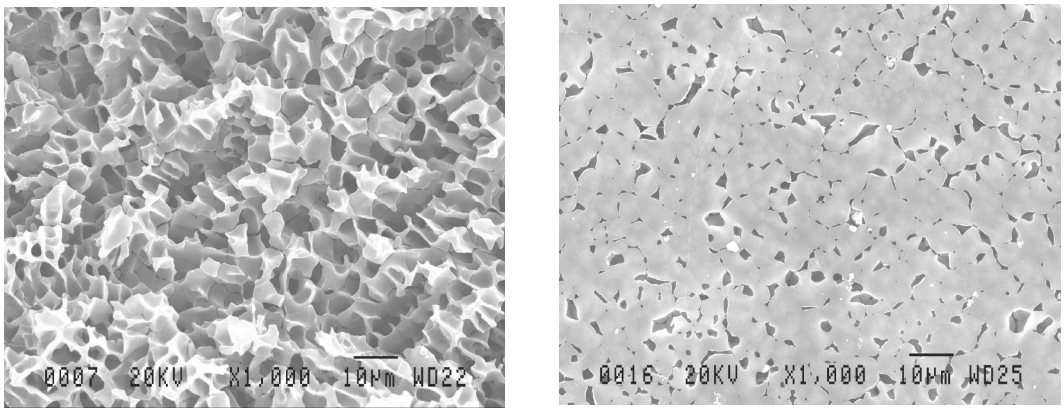


Fig. 2. Experimental apparatus with supercritical CO_2 for the preparation of PP membrane.



(a) **(b)**

Fig. 3. SEM images of PP membrane prepared with supercritical CO_2 : (a) cross section and (b) surface.

Table 1. Porosity of the membrane with an increasing PP concentration

PP concentration(wt%)	Porosity(%)
15	80
20	75
25	71