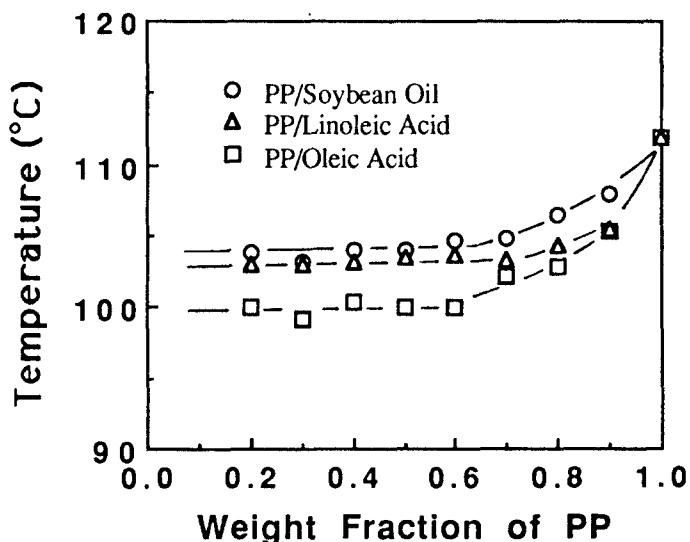


열유도 상분리를 이용한 폴리프로필렌 다공막의 제조

김성수 황정림, 김재진, 김온영

한국과학기술연구원 분리막연구실

열유도 상분리법 (Thermally-Induced Phase Separation, TIPS)에 의하여 미세 다공성 중공사막을 제조하였다. 막소재로는 폴리프로필렌 (PP)을, 회석제로는 천연산 대두유 (soybean oil), 올레인산 (oleic acid), 리놀레인산 (linoleic acid) 등을 사용하였다. 각 system 별로 DSC를 사용하여 열분석을 하여 분당 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 냉각속도에서 phase diagram을 얻었다. 그림 1에 보인 바와 같이 각 system 모두 monotectic composition 이하에서 수평한 결정화 곡선을 나타내고 있으며, 이는 액체-액체 상분리 system의 특징이다. Monotectic composition은 PP/대두유 system의 경우 PP 중량비로 65 %, PP/올레인산 system의 경우 60 %, PP/리놀레인산 system의 경우 75 %였으며, polymer가 PP로 고정된 상태에서 회석제의 극성 (polarity)이 증가함에 따라 monotectic PP composition이 증가하는 경향을 나타내고 있다.

그림 1. 각 system 별 phase diagram (냉각속도 = $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$)

Hot stage 상에서 monotectic composition 이하의 sample을 분당 10 °C의 속도로 냉각하여 평판형 막을 제조하였으며, 액체-액체 상분리의 특징인 cellular structure를 얻었다. 중공사막을 용융방사법에 의하여 제조하였으며, tube-in-orifice type의 spinneret을 사용하였다. 용융액 상태의 중공사는 공기 중에서 일부 냉각되고, freon 113으로 채워진 coagulation bath에서 완전히 냉각되고 연신된다. 권취기에 감겨진 중공사는 freon 113에서 24시간 동안 침지시켜 잔존하는 회석제를 모두 추출하여 미세다공성의 중공사막을 이루게 된다.

Hot stage 상에서 만들어진 평판형 막과 중공사막의 구조를 비교하여 보면 많은 차이가 있다. 중공사막의 경우 평판형 막에 비하여 다공도가 높은데, 이는 섬유축 방향으로의 연신에 의하여 비정질 부분(amorphous region)에 기공이 형성되었기 때문이다. 또한 제조공정 상 중공사막의 경우 TIPS가 완결되기 전에 응고제 겸 추출제인 freon 113과 접촉하여 회석제의 추출과 TIPS가 동시에 일어나는 반면, 평판형 막의 경우 TIPS가 완결된 후 회석제가 추출되었으므로 막표면의 구조에 차이가 나는 것이다. 또한 기계적 강도의 측면에서 중공사막이 평판형 막보다 우수하였으며, 이는 방사공정 상 연신에 의한 배향성 향상에 기인한다.

사용된 회석제 별로 중공사막의 기계적 강도를 비교하여 본 결과 PP/대두유 system에서 제조한 중공사막이 PP/올레인산이나 PP/리놀레인산 system에서 제조한 것들보다 우수한 것으로 판명되었다. 전자현미경을 사용하여 이들 구조를 비교하여 보니 PP/대두유 system에서 제조한 중공사는 fibril 구조를 이루고 있는 반면, 나머지는 그렇지 못 하였고 fibril 구조의 유무에 따라 섬유축 방향의 기계적 강도가 영향을 받음을 확인하였다. Fibril 구조의 형성 여부는 용융액 상태의 점도와 관계되며, PP/올레인산 및 PP/리놀레인산 용융액의 경우 점도가 낮아 생성된 fibril들이 섬유축 방향의 shear stress를 견디지 못하고 끊어지기 때문이다.

이밖에도 용융액의 조성, 방사온도, 연신율 등 용융방사 공정 상의 변수들이 막의 구조 및 성능에 많은 영향을 미침을 확인하였고, 이를 근거로 적정방사조건을 구하였다.