

특별강연

열유동 상분리막의 구조연구

김성수 · 김재진 · Douglass K. Lloyd*

한국과학기술연구원 분리막 연구실

*Department of Chemical Engineering. The University of Texas at Austin

요 약

열유동 상분리법을 이용하여 제조되는 분리막의 구조 변화를 열역학 및 속도론적 관점에서 고찰하였다. Polypropylene과 회석제로서 n-alkanes, n-fatty acids, n, n-bis(2-hydroxyethyl) tallowamine을 model system으로 하였다. 고분자/회석제 system의 상변화의 종류에 따라 다양한 형태의 분리막구조가 얻어졌다. 분리막의 구조에 영향을 미치는 변수로서 고분자/회석제간의 interaction parameter, 회석제의 분자 크기, 용액의 조성, 냉각 조건, 회석제의 결정화 온도 등이며, 각 변수의 역할을 전자현미경을 사용하여 규명하였다. 열유동 상분리법에 의하여 제조된 분리막은 inter-spherulitic 및 intra-spherulitic pore의 이중 구조로 이루어짐을 확인하였다.

1. 서 론

분리막이나 기타 여러용도로 사용하기 위한 다공성 고분자구조의 제조방법들이 다양하게 개발되었다. 그 중 용매와 비용매의 교환에 의한 침전법이 solvent casting이라는 이름으로 가장 보편적으로 사용되어 왔다.^{1,2} Solvent casting법보다 여러가지 면에서 유리한 열유동 상분리(Thermally-Induced Phase Separation, TIPS)법이 개발되어 현재 활발한 연구가 진행 중에 있다.^{3,4,5,6}

TIPS공정은 아래와 같은 단계로 이루어 진다.^{6,7,8}

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

구조조절의 측면에서 TIPS공정은 solvent casting공정에 비하여 훨씬 용이하다.^{1,6} TIPS공정에서는 용액의 조성과 냉각조건이 주된 변수인 반면, solvent casting공정에서는 용액의 조성, 온도, 대기온도 및 습도, 용매의 휘발성, 용매증발시간, 침전조의 조성 및 온도 등 많은 변수가 작용한다.^{2,9} 또한 열역학적인 면에서, solvent casting공정은 고분자/용매/비용매의 3성분계인 반면, TIPS공정은 고분자/회석제의 2성분계로서 그 분석이 훨씬 용이하다.^{1,6,10} Solvent casting공정에서는 고분자용액을 비용매에 담근 직후부터 상분리가 급격히 일어나므로 상분리 mechanism이나 속도 조절이 거의 불가능하지만, TIPS공정에서는 냉각속도를 적절히 조절하여 줌으로써 상분리 속도를 조절할 수 있고 상분리 mechanism의 규명도 가능하다.^{11,12,13}

일반적으로 온도를 올려 주면 고분자와 회석제 간의 상용성이 향상되므로, TIPS공정을 사용하는 경우

더욱 광범위한 고분자 및 회석제의 선택이 가능하다.³ 따라서 적정 용매가 없어서 solvent casting법에서는 사용되기 힘들었던 결정성 고분자 물질들도 TIPS공정에 사용될 수 있어서 내열성, 내약품성, 고강도의 분리막 제조가 가능하다.

TIPS공정에 사용될 수 있는 상분리의 종류에는 고체-액체와 액체-액체 상분리의 두가지가 있다.^{7,8,10} 고체-액체 상분리는 보통 결정성 고분자 혹은 결정성 회석제가 균일용액으로 부터 냉각에 의하여 결정화가 이루어지면서 상분리가 일어남을 지칭하는 것으로서, 결정상과 용액상 간의 chemical potential 차이를 driving force로 하여 상분리가 시작된다.^{14,15,16} 액체-액체 상분리의 경우 균일용액의 냉각시 고분자/회석제 system의 열역학적 불안정성에 의하여 액체 상태에서 polymer-lean phase와 polymer-rich phase로 분리하는 것이다.^{14,15,17} 열역학적인 불안정 상태는 온도를 낮추어 고분자와 회석제 간의 repulsive enthalpic interaction을 증가시키거나 온도를 올려 free volume효과를 증가시켜 얻어질 수 있다.¹⁷ 전자의 경우 upper critical solution temperature (UCST), 후자의 경우 lower critical solution temperature(LCST)를 갖게되며 현재까지 주로 UCST system에 관하여 TIPS공정일 주로 고찰되었고 LCST system으로 부터 다공성구조를 얻기 위해서는 inert조건 하에서의 압력 cell등과 같은 특수한 장치가 소요된다. 본 연구에서는 주로 UCST system에 관하여 언급하고 있다.

System 선정

고분자/회석제 system의 phase diagram중에서 TIPS공정에 많이 사용되는 것으로는 그림1에 나타낸 바와 같은 대략 4가지를 들 수 있다¹¹. 그림 1(a)는 결정성 고분자와 회석제가 조업온도 및 조성범위에서 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 system을 대표적으로 들 수 있다⁷. 한편 회석제의 결정화 온도가 고분자 결정화 온도에 필적할 만큼 높은 경우 공융점(eutectic point)이 오른쪽으로 이동하므로 공융점이하의 고분자 조성범위에서는 회석제가 먼저 결정화 되면서 액체-고체 상분리를 하게 되는데, PP/hexamethyl benzene system이 이와같은 phase diagram을 갖고 있다¹⁸.

이론적으로 고분자/회석제⁹ system의 불안정한 지역이 그림 1(b)에 보인 바와 같이 고분자의 결정화 곡선 아래에 위치하는 경우가 있다. 이와 같은 불안정 지역은 실험적으로 확인하기가 어렵다. 저속으로 냉각시킬 경우 고분자 결정화가 먼저 일어나므로 불안정 지역에 도달하여도 액체-액체 상분리는 일어나지 않게 되며 이 경우 그림 1(a)와 동일한 결과를 낳게 된다. 그러나 고속으로 냉각하여 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 있다¹¹.

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, 그 왼쪽편의 조성일 경우 액체-액체 상분리를 하게 되며 오른쪽의 조성일 경우는 고체-액체 상분리를 하게 된다. 액체-액체 상분리의 경우 저속 냉각시 액체-액체 상분리 곡선을 따라 움직이게 되므로 monotectic point왼쪽에서의 결정화 온도는 조성에 상관없이 일정하게 되는 현상을 보인다.^{8,11} 이와같은 system으로는 PP/n, n-bis(2-hydroxyethyl) tallowanine (TA), PP/diphenyl ether, Polyethylene (PE)/dioctyl phthalate, Nylon 11/propylene carbonate, Nylon 12/triethylene glycol 등이 알려져 있다^{4,5} 비결정성 고분자와 회석제가 액체-액체 상분리를 하는 경우 그림 1(d)와 같이 결정화 곡선이 없이 액체-액체 상분리곡선만으로 이루어진 상변화도를 갖게 되는데, 이와 같은 system으로는 polymethyl methacrylate (PMMA)/1, 4 butanediol, PMMA/sulfolane등이 있다.^{19,20,21}

본 연구에서는 상기 4가지 상변화도 중 그림 1의 (a), (b), (c)의 3가지 경우에 대하여 각각 PP/n-alkane, PP/n-fatty acid, PP/TA system을 model system으로 하여 고찰하였다. 각 희석제들은 aliphatic chain을 공통으로 가지며 functional group만 차이가 나므로 대등한 aliphatic chain을 가질 경우 entropy효과를 배제하고 각 functional group의 enthalpy효과를 조사할 수 있다. 또한 chain길이가 다른 C14 alkane, C20 alkane, C32 alkane 등의 n-alkane과 C15 acid, C20 acid 등의 n-fatty acid를 사용하여 동종의 희석제 내에서 chain 길이에 따른 entropy효과를 조사할 수 있다.

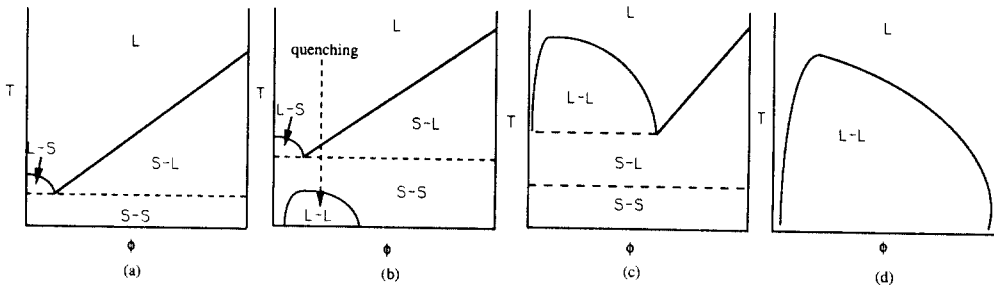


그림 1 TIPS공정열 많이 사용되는 phase diagram의 종류

열역학적 상호작용(Thermodynamic Interaction)에 의한 영향

고분자와 희석제 간의 interaction은 phase diagram의 형태를 결정하고 상분리 mechanism은 phase diagram에 의해 설명된다. Thermodynamic interaction이 TIPS분리막의 구조에 미치는 영향을 조사하기 위하여 PP/C20 alkane, PP/C20 acid, PP/TA 3가지 system을 선택하였다. 이들 희석제들은 functional group을 제외하고는 동일한 aliphatic chain구조를 갖고 있으며 분자량 면에 있어서도 거의 유사하므로 희석제의 분자 크기에 의한 효과를 최소화 시켰으며, PP조성을 50wt%로 고정하여 조성에 의한 영향도 배제하였다.

그림 2에 보인 바와 같이 200°C에서 25°C로 급냉시킨 경우 PP/C20 alkane system은 단순히 PP의 결정화에 의한 고체-액체 상분리를 거쳐 미세한 spherulite를 형성하였다. PP/C20 acid system은 25°C로 급냉 시켰을 경우 그림 1(b)에 나타난 바와 같이 불안정 지역으로 들어 갔으므로 액체-액체 상분리와 PP의 결정화에 의한 고체-액체 상분리가 일어나며, 또한 C20 acid의 결정화도 병행 되어 PP/n-alkane system과는 판이한 구조를 이루고 있다. PP/TA system의 경우 25°C로 급냉 시켰을 때 액체-액체 상분리와 PP의 결정화에 의한 고체-액체 상분리가 일어나게 되는데 액체-액체 상분리의 경우 급냉에 의한 spinodal decomposition에 의하여 lacy구조를 갖게 되었다. PP/C20 acid와 PP/TA system의 경우 급냉시 PP spherulite가 관찰 되지 않았는데 이는 액체-액체 상분리가 PP의 결정화보다 빠르게 진행 되어서 polymer-rich와 polymer-lean phase로 분리된 후 polymer-rich phase가 coarsening 등에 의하여 성장할 시간적인 여유가 없이 polymer-rich phase에서만 결정화가 일어나게 되며 각 polymer-rich phase간에 물질전달이 이루어지지 않아서 spherulite가 관찰될 만한 크기로 자라지 못했기 때문이라고 사료된다¹¹.

한편 각 sample들을 분당 10°C로 서서히 냉각시켰을 경우 그림 3에 보인바와 같이 PP/C20 alkane sample의 경우 spherulite의 수는 감소하였고 그 크기는 증가하였는데, 이는 저속 냉각으로 인한 supercooling 및 nucleation density의 감소로 인한 결과이다. PP/C20 acid sample의 경우 PP/C20 alkane sample와 동일한 구조를 갖게 되었는데, 이 경우 저속 냉각에 의한 PP의 결정화가 먼저 일어나서 sample이 고화되었기 때문에 저온부의 불안정 지역에서의 액체-액체 상분리가 실질적으로 의미가 없기 때문이다¹¹.

저속 냉각시킨 PP/C20 alkane 및 PP/C20 acid sample과는 달리 cellular structure를 갖고 있다. 용액 중의 PP조성(50wt.%)일 분당 10°C냉각 속도에서의 monotectic composition (59 wt.%)보다 작기 때문에 먼저 액체-액체 상분리 곡선에 도달하여 polymer-rich와 polymer-lean phase로 상분리를 하게 되며 각 phase는 상분리 곡선을 따라 수평한 PP결정화 곡선을 만나게 된다. 이때 각 phase는 nucleation and growth 혹은 coarsening에 의하여 domain size가 커지게 되어 cellular구조를 형성한 후 PP결정화에 의하여 생성되는 spherulite에 포획된다¹¹. 이는 Inaba의 결과와도 일치하는 것으로서 polymer-lean phase가 원래 모양과 크기를 유지한 채 polymer-rich phase로부터 생성되는 PP spherulite에 포획된 구조를 보인다²². 이때 polymer-rich phase간에 물질전달이 가능하여 spherulite의 크기가 domain size보다 커지게 된다.

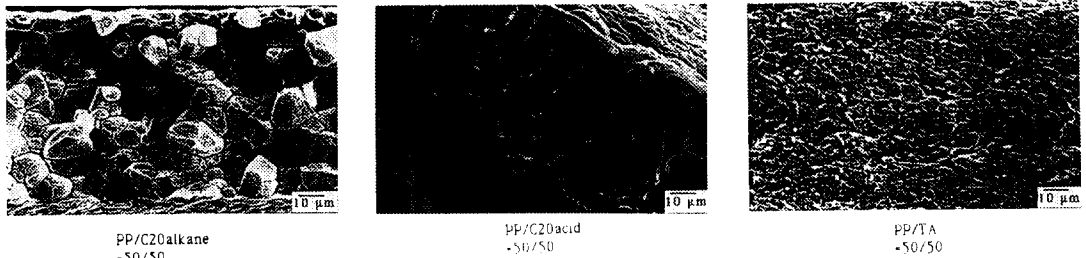


그림 2 Thermodynamic interaction이 서로 다른 각종 PP/회석제($w=50/50$ by wt.) sample의 구조 비교(200°C에서 25°C로 급냉)

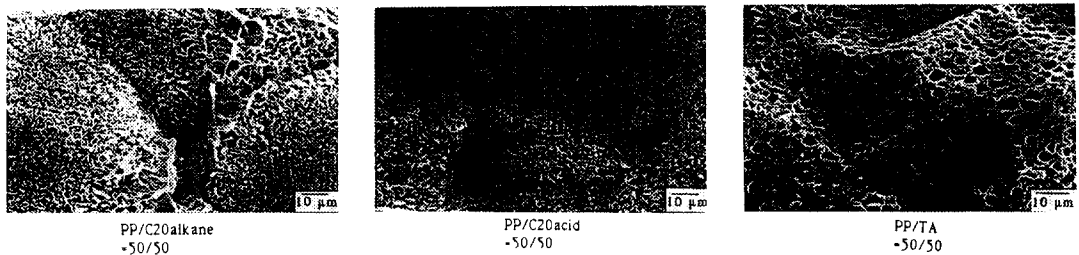


그림 3 Thermodynamic intercation이 서로 다른 각종 PP/회석제($w=50/50$ by wt.) samjple의 구조 비교(200°C에서 분 당 10°C의 속도로 냉각)

회석제의 크기에 의한 영향

같은 종류의 회석제의 chain length를 변화시켜 가며 회석제의 크기가 분리막의 구조에 미치는 영향을 조사하였다. C14 alkane, C20 alkane, C32 alkane 등의 3가지 회석제를 사용하였는데, chain length의 증가에 따라 회석제의 결정화 온도는 상승하고 확산계수는 줄어 들며, 용액 중 PP의 평형 용융온도는 증가하게 된다¹³.

그림 4에 PP/C14 alkane, PP/C20 alkane, PP/C32 alkane(50wt. % PP) sample들을 200°C에서 25°C로 급냉한 경우의 구조를 비교하였다. PP/C14 alkane과 PP/C20 alkane sample은 작은 PP spherulite로 이루어진 구조를 띄고 있으며, PP/C32 alkane sample은 PP spherulite가 육안으로 확인 되지 않았다. C14 alkane과 C20 alkane은 급냉 온도에서 액체 상태이거나 supercooling이 작아 결정화 속도가 느리므로 PP의 spherulite성장에 별로 영향을 미치지 못했으나, 상온에서 고체인 C32 alkane은 급냉 온도에서 PP보다 결정화 속도가 커서 sample을 고화 시켜서 PP spherulite의 성장에 저해를 가져 오게 되었다¹³. 회석제의 결정화 온도에 영향을 대하여는 다른 절에서 상세히 이야기 하겠다.

한편 분당 10°C로 저속 냉각시켰을 경우 그림 5에서 보는 바와 같이 각 sample들은 모두 거대 PP spherulite 구조를 가지게 된다. 이는 PP 결정화가 회석제의 결정화 전에 완료되어 PP spherulite의 성장에 아무런 제약을 받지 않았기 때문이다. PP spherulite의 크기는 각 sample별로 거의 차이가 없으나 pore의 크기는 회석제의 chain length의 증가에 따라 증가하는 경향을 보이고 있다. 이는 각 회석제의 분자크기 자체보다는 용액내에서의 확산속도에 의한 영향으로 볼 수 있다. 즉 PP spherulite형성시 회석제가 spherulite의 외부로 방출되는데 chain length의 증가에 따라 회석제의 확산계수가 감소하기 때문에 PP spherulite 내부에 잔존하는 회석제의 양이 증가하므로 pore의 크기 증가를 가져 오게 된 것이다¹³.

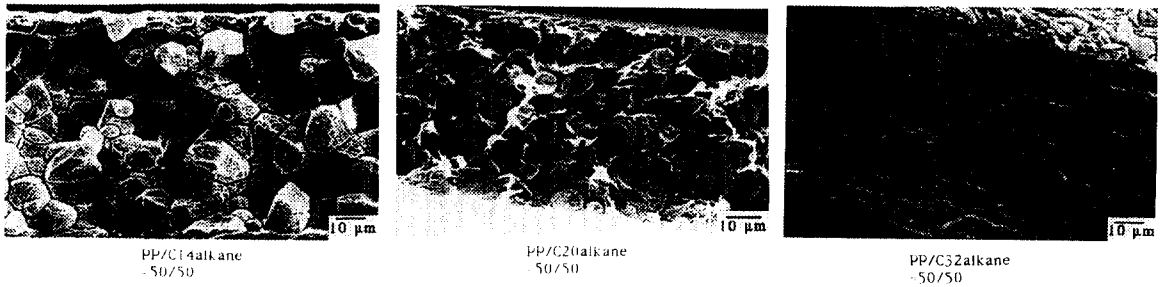


그림 4 PP/n-alkane system (=50/50 by wt.)에서 회석제의 크기에 따른 구조 비교(200°C에서 25°C로 급냉)

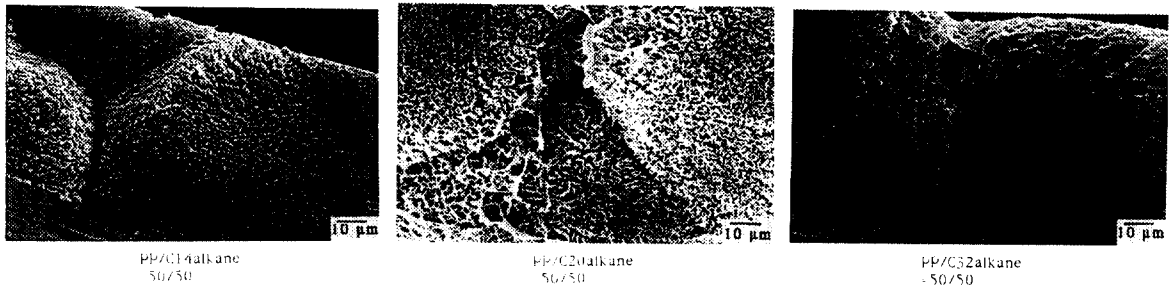


그림 5 PP/n-alkane system (=50/50 by wt.)에서 회석제의 크기에 따른 구조 비교(200°C에서 분 당 10°C로 급냉)

조성에 의한 영향

TIPS공정에서 용액의 조성이 분리막의 구조에 미치는 영향을 PP/C20 alkane, PP/C20 acid, PP/TA system에 대하여 조사하였다. PP조성이 30(PP/TA sample의 경우 33wt. % PP), 50, 70 wt. %의 3가지 sample에 대하여 200°C에서 25°C로 급냉과 분당 10°C의 두가지 냉각조건을 적용하였다.

그림 6에 보인바와 같이 급냉한 PP/C20 alkane sample의 경우 PP의 조성이 증가할수록 PP spherulite의 밀도가 증가하였는데 이는 PP조성이 증가함에 따라 nucleation density가 증가하였기 때문이다. 분당 10°C의 속도로 냉각시켰을 경우 그림 7에서 보는 바와 같이 PP spherulite의 크기가 PP조성이 증가함에 따라 줄어들었는데, 역시 nucleation density의 증가에 따라 PP spherulite의 충돌(impingement)에 의하여 PP조성이 커질수록 PP spherulite의 성장에 지장을 주기 때문이다¹². 한편 두 냉각조건 모두 예상과 같이 PP조성의 증가에 따라 porosity가 감소하는 경향을 보이고 있다.

급냉시킨 PP/C20 acid sample의 경우 그림 8과 9에서 보는 바와 같이 porosity차이 외에는 크게 다른 구조의 변화를 보이지 않고 있으며, 분당 10°C의 속도로 냉각시켰을 경우의 구조 변화는 같은 조건으로 냉각시킨 PP/C20 alkane sample에서와 같은 방법으로 설명될 수 있다.

급냉시킨 PP/TA sample에서는 그림 10에서 보는 바와 같이 모든 조성에서 PP spherulite가 식별되지 않고 lacy한 구조가 얻어졌다. PP가 59wt. % 이상인 경우에는 PP의 결정화 때문에 액체-액체 상분리곡선을 실험적으로 얻어지지 못했으나 열역학적으로 액체-액체 상분리곡선은 연장될 수 있다. 따라서 세가지 조성의 sample들 모두가 급냉 온도에서 액체-액체 상분리와 PP의 결정화가 동시에 일어날 수 있는 위치에 있다. 속도론적 입장에서 spinodal decomposition이 먼저 일어나 미세한 polymer-rich 및 polymer-lean phase로 분해된 후 각 polymer-rich phase간에 물질 전달이 충분히 일어나지 못한 채 PP의 결정화 역시 급속히 일어나 PP spherulite의 성장이 장애를 받아서 이루어진 구조이다¹². 이 경우 역시 조성에 따른 porosity의 차이가 관찰된다.

한편 PP/TA sample을 분당 10°C의 속도로 냉각시켰을 경우, 그림 11에서보는 바와 같이 조성에 따라 현저한 구조의 차이를 보인다. PP가 33및 50wt. %인 경우 액체-액체 상분리곡선에 먼저 도달하여 nucleation and growth mechanism에 의하여 cellular structure를 이루게 된 후 polymer-rich phase간의 물질 전달이 이루어지는 상태에서 PP의 결정화가 서서히 이루어지면서 PP spherulite에 포획된 구조를 가지게 되며, 단지 porosity의 차이를 보인다. 그러나 PP 70wt. % sample의 경우 PP결정화곡선에 먼저 도달하여 PP의 결정화가 서서히 일어나면서 monotectic point로 수렴하게 된다. monotectic point에 도달하면 액체-액체 상분리를 하게 되는데, 이미 PP의 결정화가 많이 진행되었기 때문에 polymer-lean phase의 성장이 장애를 받게되어 cell의 크기가 감소하여 오히려 PP/n-alkane, PP/n-fatty acid sample과 유사한 구조를 갖게 된다 11.

분당 10°C의 속도로 냉각시킨 PP33및 50wt. % sample에서 PP spherulite의 존재가 확연히 드러나지 않으므로 이를 확인하기 위하여 같은 조건으로 냉각시켜서 이들과 유사한 cellular structure를 가진 PP 25wt. % sample의 crossed polar microscope사진을 촬영한 결과 PP spherulite의 존재 여부를 확인하였다⁸.(그림 12)

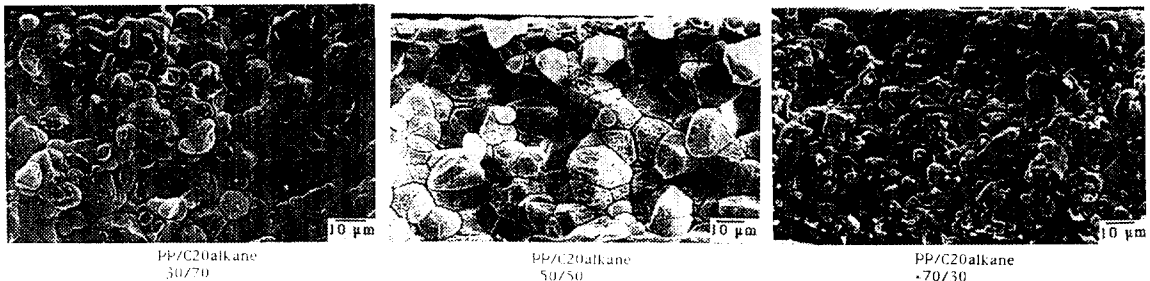


그림 6 PP/C20alkane system에서 조성에 따른 구조 비교(200°C에서 25°C로 급냉)

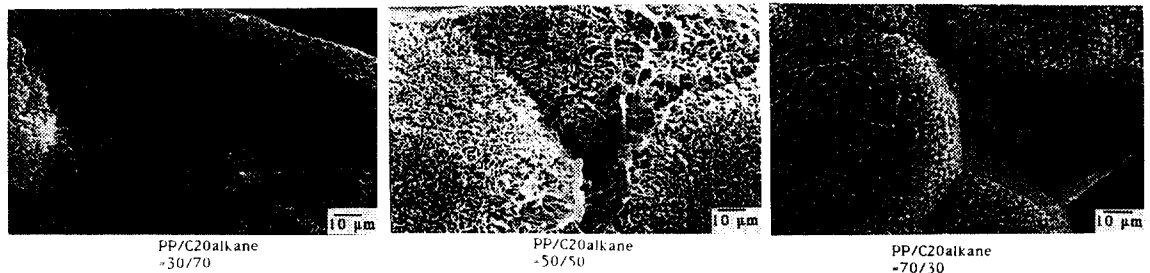


그림 7 PP/C20alkane system에서 조성에 따른 구조 비교(200°C에서 분 당 10°C로 급냉)

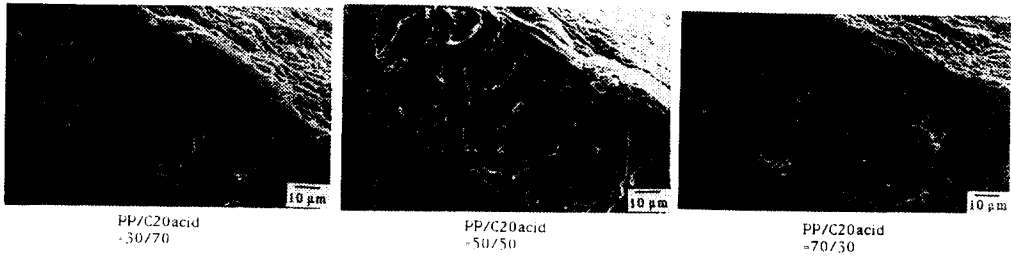


그림 8 PP/C20alkane system에서 조성에 따른 구조 비교(200°C에서 25°C로 급냉)

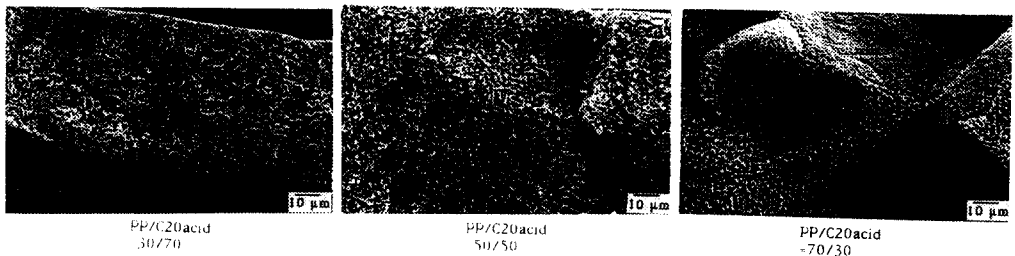


그림 9 PP/acid system에서 조성에 따른 구조 비교(200°C에서 분 당 10°C로 급냉)

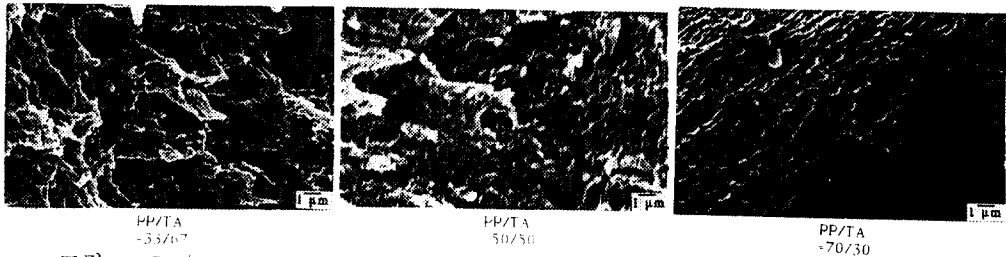


그림 10 PP/C20acid system에서 조성에 따른 구조 비교(200°C에서 25°C로 급냉)

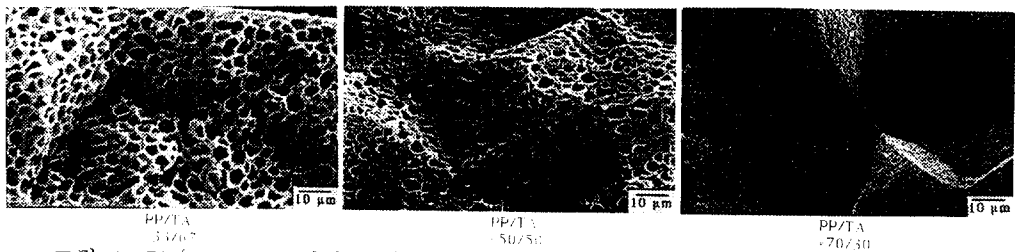


그림 11 PP/TA system에서 조성에 따른 구조 비교(200°C에서 분 당 10°C로 급냉)

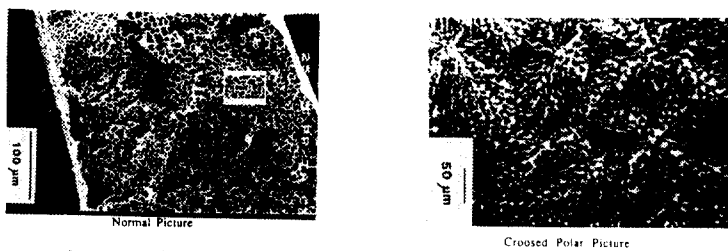


그림 12 PP/TA (=25/75 by wt.)system에서 전자현미경 사진과 편광 사진의 비교(200°C에서 분 당 10°C로 냉각)

냉각조건에 의한 영향

고체-액체 상분리를 하는 PP/C20 alkane sample (PP 50wt.%)을 200°C에서 25°C로, 급냉, 분당 20°C, 분당 5°C등의 3가지 냉각조건을 적용하여 얻어진 구조를 비교하였다. 그림 13에서 보인바와 같이 냉각 속도의 증가에 따라 PP spherulite의 크기는 작아지고 갯수는 증가하였다. 냉각속도가 증가하면 supercooling효과가 증가하여 nucleation density가 증가하게 되어 PP spherulite의 크기 감소 및 갯수 증가의 효과를 가져온 것이다¹². 각 spherulite의 표면구조를 보면 냉각속도의 감소에 따라 표면의 pore size가 증가하였는데, 이는 PP의 결정화가 천천히 일어나면서 희석제가 표면으로 많이 방출되었기 때문이다. 반면 냉각속도가 빠른 경우 높은 nucleation density에 의하여 많은 수의 PP spherulite가 동시에 급속히 형성되어 성장하기 때문에 희석제들이 미처 방출되지 못하고 PP spherulite내부에 포획되었다¹³.

PP spherulite의 표면과 spherulite사이의 부분에 초점을 맞추어 그 구조를 비교하여 보면, PP결정화에 따른 희석제의 방출에 의하여 2중 구조를 갖게 됨을 알 수 있다. 즉 inter-spherulitic pore와 intra-spherulitic pore가 TIPS에 의하여 얻어지게 되는데 일반적으로 inter-spherulitic pore와 intra-spherulitic pore보다 크다¹³. 아직은 이와 같은 2중구조의 구체적인 용도가 제시되지는 않았으나 적절한 확산계수를 가진 희석제를 선택하고 또한 냉각조건에 의한 고분자의 결정화를 조절하여 원하는 pore구조를 얻는데 크게 어려움이 없을 것으로 판단된다.

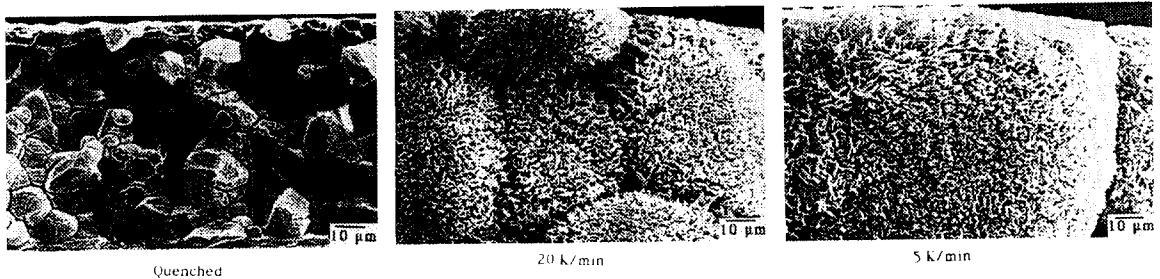


그림 13 PP/C20alkane(=50/50 by wt.) system에서 냉각속도에 따른 구조 비교

희석제의 결정화에 의한 영향

앞 절에서 언급한 바와 같이 희석제의 결정화가 고분자의 결정화에 선행될 경우 TIPS분리막의 구조에 많은 영향을 미친다. 이는 희석제의 결정화 온도가 급냉온도보다 많이 높을 경우에 일어나는 현상인데, 희석제의 결정화 온도의 상승은 급냉 온도에서의 희석제의 supercooling을 증가시키게 되며 희석제의 결정화 속도 증가를 가져 오게 된다. 희석제는 고분자에 비하여 분자 크기가 훨씬 작기 때문에 희석제의 결정화 속도는 일반적으로 고분자의 결정화 속도에 비하여 빠르며, 희석제의 결정화에 의하여 일단 sample이 고화 되고나면 PP의 mobility는 현저히 감소되고 PP spherulite의 성장을 위한 자유 공간이 없어지게 된다¹³.

희석제의 결정화에 의한 영향을 좀더 자세히 조사하기 위하여 아래와 같은 3가지 급냉 온도를 PP/C32 alkane (=50/50 by weight)과 PP/C20 acid(=50/50 by weight) system에 적용하여 sample을 제조하였다.

1. 200°C에서 희석제 결정화 온도보다 5°C높은 온도(T_1)로 급냉하여 10분간 머문 후 25°C로 다시 급냉한다.
2. 200°C에서 희석제 결정화 온도보다 20°C낮은 온도(T_1)로 급냉하여 10분간 머문 후 25°C로 다시 급냉한다.

3. 200°C에서 25°C로 직접 급냉한다.

그림 14와 15에서 보는 바와같이 회석제의 결정화 온도보다 5°C 높은 온도로 1차 급냉한 경우 커다란 PP spherulite가 성장하였으며 spherulite간에 impingement가 관찰된다. 즉 회석제의 결정화 온도 이상일 때는 PP spherulite의 성장이 전혀 방해받지 않았음을 알 수 있고 실제로 이 온도에서 sample이 1차로 탁해진 후 25°C로 재차 급냉하였을 경우 sample이 더욱 탁해짐이 확인 되어 PP와 회석제의 결정화가 단계적으로 일어남을 알 수 있었다¹³.

회석제의 결정화 온도보다 20°C 낮은 온도로 1차 급냉하였을 때는 PP와 회석제의 결정화가 동시에 서로 경쟁적 일어나서 PP spherulite의 성장이 저해되어 고립된 PP spherulite가 형성되었음을 알 수 있다. 이 경우 1차 급냉시 sample이 탁해진 후 25°C로 2차 급냉하였을 때는 더 이상의 변화가 없었으므로 PP와 회석제의 결정화가 1차 급냉시 모두 이루어졌음을 확인하였다¹³.

한편 sample을 25°C로 직접 급냉하였을 경우 육안으로 PP spherulite의 형성이 확인 되지 않았다. 이는 회석제의 결정화가 PP의 결정화보다 먼저 일어나 sample이 이미 고화 되었기 때문에 PP의 결정화가 일어나더라도 PP spherulite가 성장할 수 있는 자유 공간이 없어졌기 때문이다. PP의 supercooling 정도가 회석제보다 월등히 크지만 분자 크기의 관점에서 회석제가 더 신속히 결정화가 일어난 것이다. 또한 PP/C20 acid sample의 경우 25°C급냉 온도에서 액체-액체 상분리도 병행되어 PP/C32 alkane sample과는 또 다른 복잡한 구조를 이루고 있다 11.

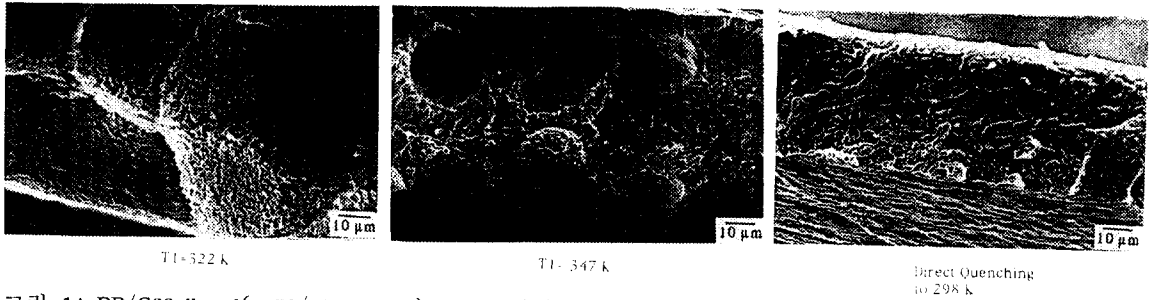


그림 14 PP/C32alkand(=50/50 by wt.) system에서 회석제의 결정화에 따른 구조 비교(200°C에서 T₁으로 급냉하여 10분간 머무른 후 25°C로 재차 급냉)

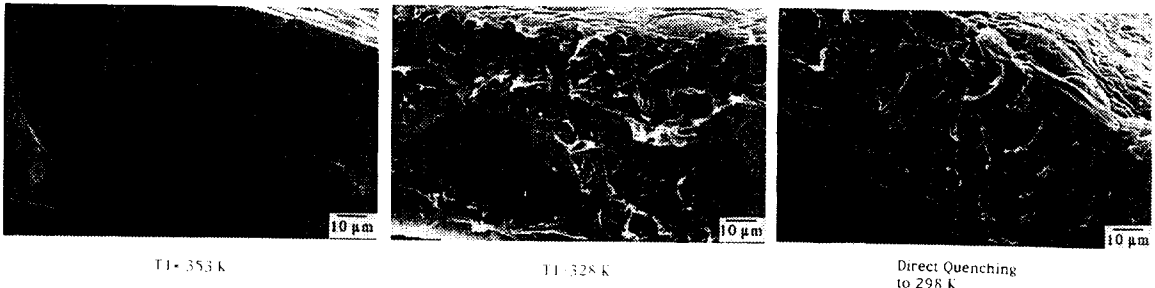


그림 15 PP/C32aacid(=50/50 by wt.) system에서 회석제의 결정화에 따른 구조 비교(200°C에서 T₁으로 급냉하여 10분간 머무른 후 25°C로 재차 급냉)

결 론

TIPS공정으로 분리막을 제조하는데 있어서 고분자와 회석제의 열역학적 및 속도론적 변수들에 의하여 구조가 많은 영향을 받음을 알 수 있었다. 고분자와 회석제의 phase diagram에 근거하여 상분리 되는 mechanism을 구조와 연관지어 설명하였다. phase diagram은 고분자와 회석제 간의 interaction parameter에 의하여

결정되며 PP/n-alkane system과 같이 고체-액체 상분리를 하는 경우 spherulitic구조가 이루어지는데 냉각 속도에 따라 spherulite의 크기가 달라졌다. PP/TA system에서는 액체-액체 상분리를 하게되는데 저속 냉각시 cellular구조가 얻어지고 급냉시 lacy구조가 얻어졌다. PP/n-fatty acid system의 경우 저온부로 급냉시 PP와 회석제의 결정화와 및 액체-액체 상분리가 동시에 일어나 특유의 구조를 형성하였다. 용액의 조성에 따라 porosity가 변화하였고, PP/TA system의 경우 상분리 mechanism이 변함을 알 수 있었다. 냉각속도 및 회석제의 확산계수가 PP/n-alkane system서 inter- 및 intra-spherulitic pore의 형성에 많은 영향을 미쳤으며 또한 회석제의 결정화가 고분자의 결정화 및 spherulite성장에 많은 영향을 미침도 확인되었다.

참고문헌

1. H. Strathman, "Production of microporous media by phase inversion processes" in "Material Science of Synthetic Membranes", Lloyd, D.R. (Ed.), ACS Symposium Series No. 269, American Chemical Society, Washington, 1985, pp165-195
2. R. E. Kesting, "Synthetic Polymeric Membranes", John Wiley & Sons, New York, 1985, pp224-286
3. W. C. Hiatt, ; Vitzthum, G. H. ; Wagener, K. B. ; Gerlach, K ; Josefiak, C., "Microporous membranes via upper critical temperature phase separation" in "Materials Science of Synthetic Membranes", Lloyd, D.R. (Ed.), ACS Symposium Series No. 269, American Chemical Society, Washington, 1985. pp229-244
4. A. J. Castro, "Method for making microporous products", U. S. Patent 4,247,498, 1981
5. G. H. Shipman, "Microporous sheet materials, method of making and articles made therewith", U. S. Patent 4,539,256, 1985
6. D. R. Lloyd, J. W. Barlow, and K. E. Kinzer, "Microporous membrane formaton via thermally induced phase separation", AIChE Symposium Series 261, 84, 28, (1989)
7. D. R. Lloyd, L. E. Kinzer, and H. S. Tseng, "Micropouous membrane formation via thermally induced phase separation. I. Solid-liquid phase separation", J. Membrane Sci., 52, 239, (1990)
8. D. R. Lloyd, S. S. Kim, and K. E. Kinzer, "Microporous membrane formation via thermally-induced phase separation. II. Liquid-liquid phase separation", J. Membrane Sci., (1991), in press
9. S. Sourirajan, and B. Kunst, "Cellulose acetate and other cellulose ester membranes", in "Reverse Osmosis and Synthetic Membranes", Sourirajan(Ed.) NRCC Pub., 1977, Ottawa, pp129-152
10. L. Broens, F. Waltena, and C. A. Smolders, "Asymmetric membrane structure as a result of phase separtion phenomena", Desalination, 32, 33, (1980)
11. S. S. Kim, and D. R. Lloyd, "Microporous membrane formation via thermally-induced phase separation. III. effect of thrmodynamic interactions on the structure of isotactic polypropylene membranes", J. Membrane Sci., (1991), in press
12. G. B. A. Gordon, S. S. Kim, Q. H. Ye, and D. R. Lloyd, "Microporous membrane formation via thermally-induced phase separation. IV. Effect of isotactic polypropylene crystallization kinetics on membrane structure", J. Membrane Sci., (1991), in press
13. S. S. Kim, G. B. A. Gordon, A. A. Alwattari, and D. R. Lloyd, "Microporous membrane formation via thermally-induced phase separation. V. Efect of diluent meblituty and crystallization on the structurd of isotactic polypropylene membranes", J. Membrane Sci., (1991), in press

14. P.J.Flory, "Principles of Polymer Chemistry", Cornell Univ. Press, Ithaca, 1965, pp507-576
15. S.S.Kim, and D.R.Lloyd, "Thermodynamics of polymer-diluent systems for themally-induced phase separation. I : Determination of equation of state parameters", Polymer, (1991), in press
16. S.S.Kim, and D.R.Lloyd, "Thermodynamics of polymer-diluent systems for themally-induced phase separation. II : Solid-liquid phase separation systems", Polymer, (1991), in press
17. S.S.Kim, and D.R.Lloyd, "Thermodynamics of polymer-diluent systems for thermally-induced phase separation. III : Liquid-liquid phase separation systemn", Polymer, (1991), in press
18. A.A.Alwattari, and D.R.Lloyd, "Micropouous membraane formation via thermally-induced phase separation. VI. Effect of diluent morphology and ralative crytallization kinetics on polypropylene membrane structure", J. Membrane Sci., (1991), in press
19. G.T.Caneba, and D.S.Soong, "Polymer membrane formation through the thermal-inversion process. 1. Experimental study of membrane structure". Macromolecules, 18, 2538, (1985)
20. G.T.Caneba, and D.S.Soog,) "Polymer membrane formation through the thermal-inversion process. 2. Mathematical modeling of the membrane structure formation", Macromolecules, 18, 2545, (1985)
21. Fu-jya.Tsai, and J.M.Torkelson, "Role of phase separation mechanism and coarsening in the foramation of poly(methyl methacrylate) asymmetric membranes", Macromolecules, 23, 775, (1990)
22. N, Takeshi, Y.Imaba, S. Shyunich, and H. Takeji, "Morphological control of binary polymer mixture by spinodal decomposition and crystallization. I. Principle of method and preliminary results on PP/EBR", Macromolecules, 19, 1690, (1986)

주) 본 원고는 1991년도 춘계총회 및 학술대회에서 강연한 내용입니다.