

열식법과 초임계 추출공정을 이용하여 제조된 비대칭 다공성 폴리프로필렌/저밀도 폴리에틸렌 막의 특성

남정숙, 류정, 이용철*
성균관대학교 화학공학과
(yclee@skku.edu*)

Characteristics of asymmetric and porous polypropylene/ linear low density polyethylene membranes prepared by an inversion method and supercritical extraction process

Joung-suk Nam, Jung Ryu, Yong-Chul Lee*
Dept. of Chem. Eng., Sungkyunkwan Univ.
(yclee@skku.edu*)

서론

다공성 고분자 분리막 제조기술은 막분리 공정의 중요한 기술요소들 중의 하나로서 다양한 고분자 소재들이 적용되고 있다. 또한 저비용 및 고효율의 다공성 막을 제조하기 위하여 최근들어 활발한 연구가 진행되고 있는 분야이다[1,2].

폴리프로필렌(Polypropylene, PP)은 상품화되어 판매되는 다양한 생활용품들의 소재 및 다공성 고분자 분리막의 소재로서 널리 알려진 고분자 수지이며, 내충격성, 내마모성, 내수성 및 내약품성 등의 우수한 특징들을 가지고 있다[3].

고분자 수지를 이용하여 다공성의 고분자 분리막을 제조하는 방법에는 습식법(wet method), 건식법(dry method), 열식법(thermally induced phase separation method), 용융블렌딩법(melt blending method) 및 트랙에칭법(track etching method) 등이 있다. 일반적으로 열식법 및 용융블렌딩법은 PP와 같이 용융시키기 쉬운 고분자 수지를 이용하여 막을 제조하는데 이용되는 방법이다[4].

열식법을 이용하여 막을 제조할 경우 막 제조과정에서 사용되는 용매는 제조 후 막 내부에 잔존하므로 제거되어야 한다. 막 내부에 잔존하는 용매는 초임계 유체를 이용하여 효율적으로 분리할 수 있다.

초임계 유체는 임계온도 및 임계압력 이상에서 존재하는 유체로서 용해도가 높고, 열 및 물질 전달율이 높으며, 점도가 낮은 특징을 가지고 있음은 물론 특히 표면장력이 낮고 확산계수가 높아서 다공성 고분자 막 내부 공극의 용질을 효과적으로 분리할 수 있다는 특성이 있다. 또한 추출공정에 이용된 용매의 회수가 용이하다는 경제적 장점을 가지고 있다.

초임계 유체로 이용되는 물질들 중 이산화탄소는 장치에 대한 부식성과 인체에 대한 독성이 없으며, 저렴한 가격과 함께 구입이 용이하다는 장점을 가지고 있다. 또한 산업 안전의 측면에서 살펴보면 이산화탄소는 불연성의 화학물질로서 제조공정에 대한 위험성이 비교적 적다는 특성이 있다.

본 연구에서는 열식법과 초임계 추출공정을 이용하여 다공성 PP막과 PP에 저밀도 폴리에틸렌(linear low density polyethylene, LLDPE)를 블렌드한 PP/LLDPE 막을 제조한 후 다공성 PP막에 있어서 LLDPE의 농도가 막의 내부 및 표면의 형상과 막의 물성에 미치는 영향의 정도를 비교 및 분석하였다.

실험방법

본 연구에서는 열식법에 따라 고분자 수지인 PP[polypropylene, (주)폴리미래,

HP524J] 및 LLDPE [linear low density polyethylene, Sigma - Aldrich, Co.]를 24 시간 동안 충분히 건조하여 사용하였다. 건조된 두 고분자 수지는 Camphene[2, 2 - Dimethyl - 3 - methylene - bicyclo (2, 2, 1) - heptane, Sigma - Aldrich , Co., 95%]과 함께 423K에서 1시간 동안 교반시킨 후 단일상의 액체용액으로 제조되었다. 한편 PP막과 브랜드된 PP/LLDPE막을 제조한 후 PP막에 대한 LLDPE의 농도가 막의 형상 및 물성에 미치는 영향을 연구하기 위하여 용매인 Camphene과 용질인 PP의 무게비는 12 : 88 , 14 : 86 및 16 : 84 로 그리고 Camphene과 PP/LLDPE비 역시 동일한 무게비로 용액을 제조하였다.

한편 제조된 고분자 용액 일정량을 423K로 가열된 석영 유리관 사이에 주입하여 압축된 상태로 5분 동안 정치시킨 후 증류수 중에서 냉각시킴으로서 막을 제조하였다[5,6].

그러나 이와 같이 제조된 고체막의 내부에는 용매로 사용된 Camphene이 존재하고 있다. 따라서 고체막 내부의 용매를 제거하기 위하여 Fig. 1과 같은 초임계 추출장치[(Ilsin Autoclave, Co., Korea)와 함께 초임계 유체로 CO₂(P_c: 73.8 bar, T_c: 304.06 K)가 사용되었으며[7], 열식법에 의해 1차 성형된 막을 로(furnace) 내부에 고정된 후 318K 및 150 bar 상태에서 10분 동안 추출과정이 진행되었다. 이 과정을 통해 고체막 내부에 잔존하는 Camphene이 추출됨으로서 세공들이 존재하는 다공성 고분자 막이 제조되었다.

한편 제조된 고분자 막들의 내부 및 표면의 형상을 분석하기 위하여 Scanning Electron Microscopy[SEM, Stereoscan 440, Leica Cambridge Co., England]를 사용하였으며, 막들의 기계적 성질들 중 인장강도를 측정하기 위하여 Universal Tensile Test Machine[LLOYD LR 30K, LLOYD Instruments, Ametek, Inc., England]이 사용되었다.

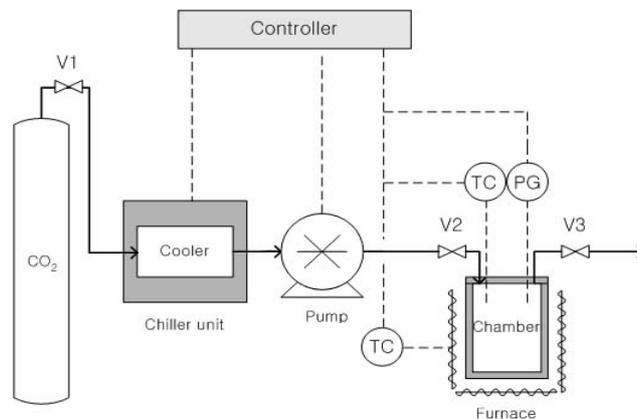


Figure 1. Supercritical extraction process of membranes.

결과 및 고찰

열식법과 초임계 추출장치를 이용하여 PP막과 PP/LLDPE막을 제조하였으며, 다공성 PP막에 LLDPE를 브랜드할 경우 LLDPE의 농도가 막의 구조와 막의 물성에 미치는 영향의 정도를 비교 및 분석한 결과는 다음과 같다.

우선 열식법과 초임계 추출장치로부터 가로 7cm, 세로 7cm 및 두께 100 μ m 인 일정한 크기로 성형된 PP막 및 PP/LLDPE막을 제조한 후 제조된 막들의 물리적 구조는 SEM을 통해 1000배로 확대 및 분석되었으며, 분석결과들 중 14 wt%의 PP 및 PP/LLDPE에 대하여 제조된 막 자료들은 Fig. 2와 같다.

Fig. 2를 살펴보면 열식법에 의해 성형된 PP막을 초임계 유체를 이용하여 제조한 결과 PP막 및 PP/LLDPE막의 단면은 미세한 공극들이 존재하는 스폰지(sponge) 구조를 나타

내었으며, 공극 크기의 범위는 PP막의 경우 1 ~ 3 μm 그리고 PP/LLDPE 막은 1 ~ 2 μm 를 갖는 것으로 파악되었으며, 제조된 막들의 표면은 다량의 공극이 전체적으로 균일하게 분포하는 것으로 분석되었다.

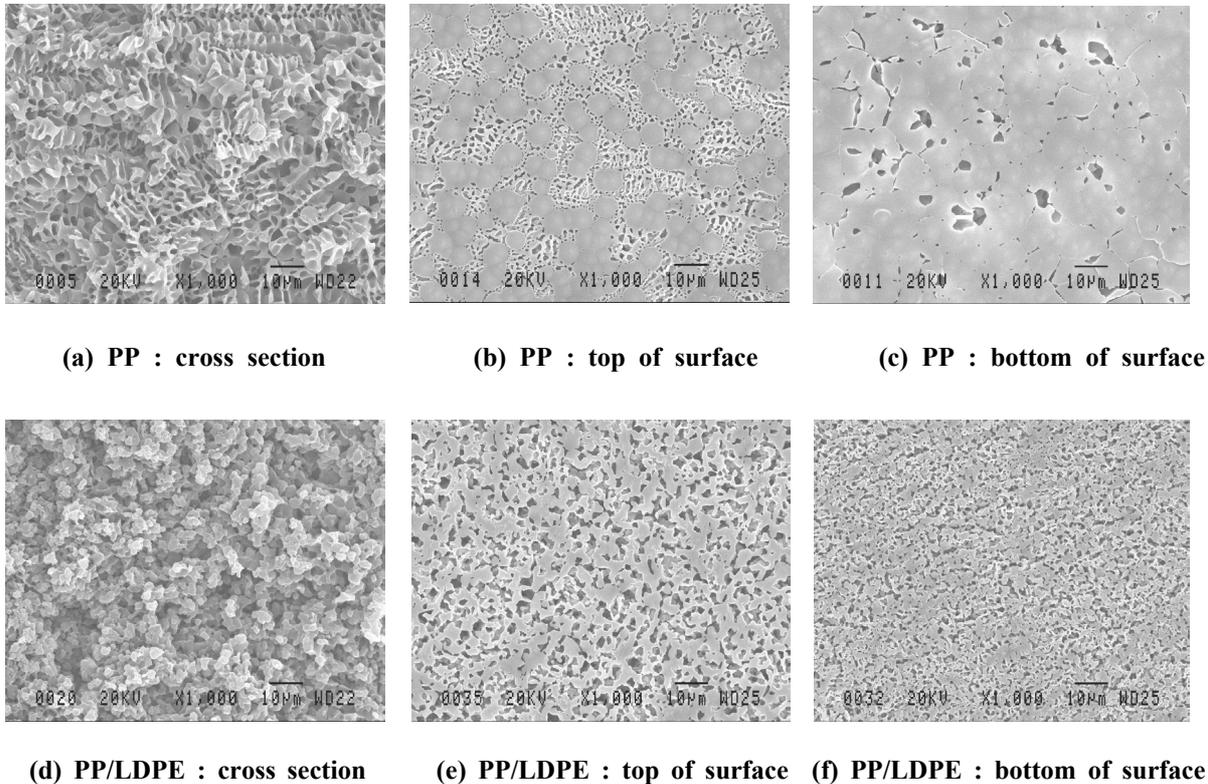


Figure 2. SEM images of membrane prepared with supercritical CO₂.

한편 제조된 PP막과 PP/LLDPE막에 있어서 LLDPE의 농도 조건이 막의 기계적 성질에 미치는 영향의 정도를 알아보기 위하여 인장강도를 측정하였으며 분석한 결과는 Fig. 3과 같다.

Fig. 3을 살펴보면 PP막과 PP/LLDPE막 모두에 있어서 두 용질 모두 14 wt%에서 인장강도가 가장 큰 값을 갖는 것으로 측정되었으며, PP/LLDPE막에 있어서는 순수한 PP막의 인장강도와 비교하면 그 값이 보다 감소한 것으로 분석되었다. 이와같은 현상은 PP/LLDPE막 제조시 PP 및 LLDPE 사이의 상용성(compatibility)이 양호하지 못하여 브렌드에 따른 물성이 저하된 것으로 판단되므로 향후 상용화제(compatibilizer)를 사용할 경우 저하된 물성은 보다 개선될 것으로 사료된다.

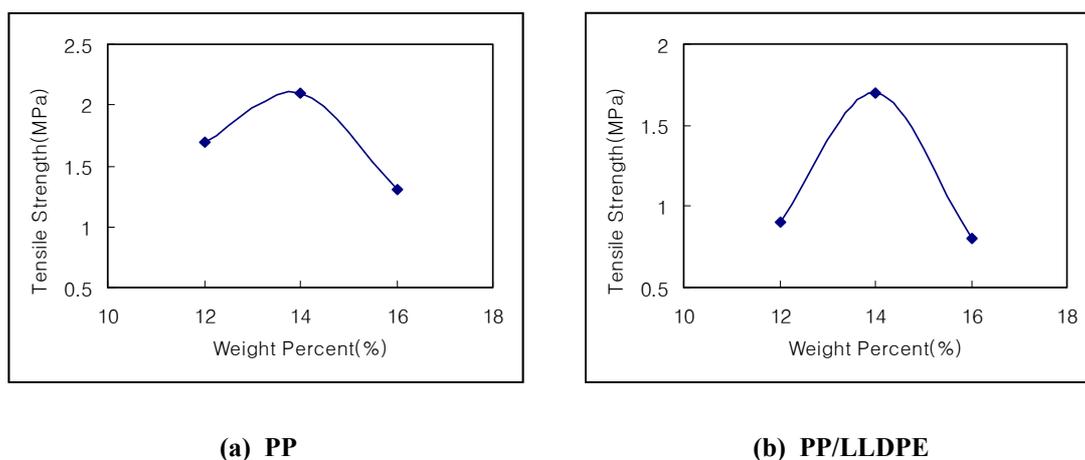


Figure 3. Tensile strength of membranes with various solute concentrations.

참고문헌

1. H. B. Park and Y. M. Lee, Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cell, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **13**(1), 1 (2002).
2. S. J. Lee, M. S. Kim, and J. G. Chung, Characteristics of Microporous Polycarbonate Membrane Prepared by a Phase Inversion Method with Supercritical Fluid, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **14**(8), 1058 (2003).
3. J. H. Park, K. W. Lee, T. S. Hwang, J. W. Lee, and W. J. Oh, Hydrophilic Modification of Polypropylene Microfiltration Membrane Radiation-Induced Graft Polymerization and Water Permeability, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **10**(6), 954 (1999).
4. H. J. Kim, Y. S. Kang, and J. J. Kim, Polymeric Microporous Membranes, *Polymer Science and Technology*, **2**(2), 81 (1991).
5. P. M. Atkinson and D. R. Lloyd, Anisotropic Flat Sheet Membrane Formation via TIPS: Thermal Effects, *J. Memb. Sci.*, **171**, 1 (2000).
6. M. C. Yang and J. S. Perng, Microporous Polypropylene Tubular Membranes via Thermally Induced Phase Separation Using a Novel Solvent-Camphene, *J. Memb. Sci.*, **187**, 13 (2001).
7. Y. P. Sun, *Supercritical Fluid Technology in Materials Science and Engineering*, Marcel Dekker, Inc., New York, U. S. A. (2002).