

## 미세 다공질 고분자 막 제조의 초임계 유체의 적용에 관한 연구

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

### Study on Applications of Supercritical Fluid on Preparations of Microporous Polymeric Membranes

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

#### 서론

물질문명의 발달과 함께 환경오염 문제, 에너지 문제가 심각하게 대두되면서 다양한 고분자 수지들이 연료전지, 이차전지, 필터 등의 소재로 연구되어 왔다[1-3].

Polycarbonate (PC)는 미세 다공질 막의 소재로 오랫동안 연구와 실험의 대상으로 다루어졌던 고분자 수지 중의 하나로, 높은 강도와 내구성을 가지고 있다[4]. Polyethylene terephthalate (PET)는 광범위하게 사용되고 있는 고분자수지 중의 하나로 강도, 난연성, 내열성 등이 우수하며 특히 전기적 특성이 우수하여 전기, 전자분야, 자동차, 일반 기계부품 및 산업 전분야에서 다양하게 사용되어 왔다. 하지만 PET 수지는 결정성장 속도가 느리고, 내가수분해성이 낮다는 문제점을 가지고 있어 그 응용에 여러 가지 문제점을 가지고 있다[5].

고분자 막에 다공 형상을 부여하기 위해 극성 저분자 물질로 polyethyleneglycol (PEG)을 주로 사용하는데, 이외에도 polyethyleneoxide (PEO), polyvinylalcohol (PVA), silicon 등이 사용된다. 또한 이들 극성 저분자 물질을 제거해주는 anti-solvent로는 초순수나 알콜류 등이 사용된다[6].

본 실험에서는 극성 저분자 물질을 제거하기 위한 anti-solvent로 초순수나 알콜 대신 초임계 이산화탄소를 사용하여 상전환 단계를 수행함으로써 기존의 anti-solvent에서보다 우수한 균일도와 미세함을 가지는 공극을 얻고자 하였다. 초임계 유체의 경우 물이나 유기 용매를 사용하는 기존의 습상 전환법(wet phase inversion method)에 비해, Robe 형 제막법에서 건조공정을 생략할 수 있어 공정이 단순화될 뿐 아니라 건조공정에서 발생할 수 있는 막의 수축현상, 용매에 의한 팽윤현상 등 후처리공정에서의 막의 변형을 최소화 할 수 있으며 막의 두께 편차 및 물성 관리가 용이하다는 장점이 있다. 특히 PET와 같은 내가수분해성이 약한 고분자 수지의 경우에도 Robe 법을 적용할 수 있어 고분자 막의 적용범위를 높이는 이점을 가져다 주었다. 또 제조 과정에서 발생하는 휘발성 유기물 및 폐수의 양을 최소화시킬 수 있기 때문에 친환경적 방법이라고 할 수 있다[7]. 본 실험에서는 이와 같은 조건에서 제조된 PC 막과 PET 막의 특성을 각각 비교, 분석하였다.

#### 실험방법

PC 수지는 (주)삼양사에서 공급한 제품(3022PJ, M.W.: 31,000)을 사용했으며 PEG(Sigma-Aldrich, Co., M.W.: 200)와 함께 methylene chloride(HPLC grade, 99.9%)에

용해시켰으며 [8] PET 수지는 (주)SKC의 제품(I.V. 0.60)을 사용하여 PEG와 함께 trifluoroacetic acid(Acros Oganics, 99%)에 용해시켰다. 제막방법은 Fig. 1과 같은 Robe 방법을 사용하였다[9]. Pyrex glass 위에 고분자가 용해된 용액을 일정량 붓고 10  $\mu\text{m}$  두께로 doctor blade로 막을 성형했다[6]. PC 막의 경우 성형된 막은 상온상태에서 20 분 이상 방치하여 과잉 사용된 methylene chloride를 증발, 제거하였으나 PET의 경우 상온에서 결정 성장속도와 내가수분해성의 특성에 따라 강도가 약해지는 현상을 방지하기 위해 제막 후 급냉하여 진공상태에서 trifluoroacetic acid를 증발시켰다[10].

PEG를 제거하는 상전화 반응은 Fig. 2와 같은 구조로 되어 있는 초임계 유체 반응기(Ilsin Autoclave, Co., Korea)를 이용했으며 초임계 유체로  $\text{CO}_2$ ( $P_c$ : 73.8 bar,  $T_c$ : 304.06 K)를 사용했다[11]. 성형된 막을 초임계 유체 반응기내 틀에 고정시키고 318 K, 150 bar에서 20 분 동안 상전화시켜 내부에 미세한 공극이 존재하는 고분자 막을 제조했다. 이와 별도로 기존의 습상전화법으로 제조한 막은 정제된 물에서 318 K, 20 분 동안 정치시켰다가 건조시켰다.

### 결과 및 고찰

Fig. 3은 약 10  $\mu\text{m}$ 의 두께로 성형된 PC 막을 물과 초임계 유체를 이용하여 상전화를 시킨 결과를 나타낸 것이다. 물로 상전화를 한 경우, 막의 두께(a)는 약 25  $\mu\text{m}$ 로 팽창되었으며 2.5~2.7  $\mu\text{m}$  pore 크기를 나타냈다. 그러나 초임계 유체를 이용한 경우에는 약 11  $\mu\text{m}$ 의 막두께(b)를 유지하고 있는 것으로 관찰되었으며 pore 크기는 2.2~2.3  $\mu\text{m}$ 였다.

Fig. 4 (a)는 시간에 따른 PEG의 제거율을 나타내었다. PEG는 초기 10min 동안 92%까지 급격하게 제거되었고 그 이후 완만하게 감소하는 경향을 보였다.

PEG의 제거율을 압력의 변화에 따라 관찰한 결과로 Fig. 4 (b)와 같이 압력이 증가함에 따라 감소율도 증가하는 경향을 보이다가 150 bar 이상의 압력에서는 오히려 PEG의 제거율이 감소하는 경향을 보였다.

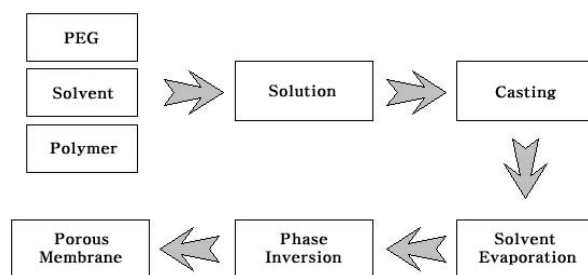
Table 1은 메탄올, n-부탄올, 에탄올을 용매로 사용하여 PC 막의 공극률을 측정하는 것을 나타낸 것이다.

PET 막의 경우 PC 막과 동일한 공정조건으로 실험을 진행하였으며 PET 30wt%를 용해시키는데 PEG는 12.85g이 최적 조건이었다. 조건에 따른 분석은 진행중이다.

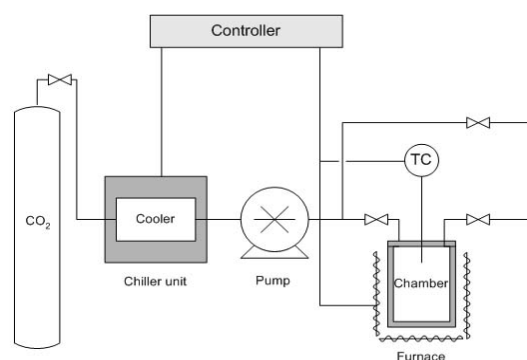
### 참고문헌

1. Chen, S. H., Lai, J. Y., Ruaan, R. C. and Wang, A. A., "Gas Sorption and Transport Properties of the Membrane from Polycarbonate/ $\text{Co}^{\text{III}}$  Acetylacetonate Blend," *J. Memb. Sci.*, **123**, 197-205 (1997).
2. Ruaan, R. C., Wu, T. H., Chen, S. H. and Lai, J. Y., "Oxygen/Nitrogen Separation by Polybutadien/Polycarbonate Composite Membranes Modified by Ethylene Diamine Plasma," *J. Memb. Sci.*, **138**, 213-220 (1998).
3. Matsuyama, H., Yano, H., Maki, T. and Teramoto, M., "Effect of Organic Solvents on Membrane Formation by Phase Separation with Supercritical  $\text{CO}_2$ ," *J. Memb. Sci.*, **204**, 81-87 (2002).
4. Michal, B. and Jolanta, B., "Porous Polycarbonate Phase Inversion Membranes," *J. Memb. Sci.*, **60**, 25-40 (1991).
5. Oh, S. Y., "Characteristics of PET/PBT and Tendency of Technology Develop-

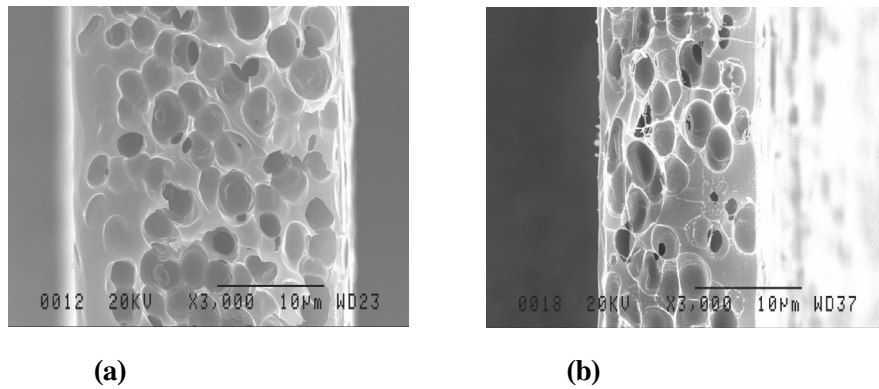
- ment," *Poly. Sci. and Technol.*, **3**, 96–106 (1992).
6. Matsuyama, H., Yano, H., Maki, T. and Teramoto, M., "Formation of Porous Flat Membrane by Phase Separation with Supercritical CO<sub>2</sub>," *J. Memb. Sci.* **194**, 157–163 (2001).
  7. Lee, K. R., Teng, M. Y., Lee, H. H. and Lai, J. Y., "Dehydration of Ethanol/Water Mixtures by Pervaporation with Composite Membranes of Polyacrylic Acid and Plasma Treated Polycarbonate," *J. Memb. Sci.*, **164**, 13–21 (2000).
  8. Lai, J. Y., Liu, M. J., and Lee, K. R., "Polycarbonate Membrane Prepared via a Wet Phase Inversion Method for Oxygen Enrichment from Air," *J. Memb. Sci.*, **86**, 103–109 (1994).
  9. Park, H. B., and Lee, Y. M., "Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cell," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **13**(1), 1–11 (2002).
  10. McDowell, C. C., Partin, J. M., Freeman, B. D. and McNeely, G. W., "Aceton Solubility and Diffusivity in Poly(Ethylene Terephthalate) Modified with Low Levels of 2,6-Naphthalene Dicarboxylic Acid, Isophthalic Acid, and 2,5-bis-(4-Carboxyphenyl)-1,3,4-Oxadiazole," *J. Memb. Sci.*, **163**, 39–49 (1999).
  11. Sun, Y. P., *Supercritical Fluid Technology in Materials Science and Engineering*, Marcel Dekker, Inc., New York, N.Y. 230 (2002).



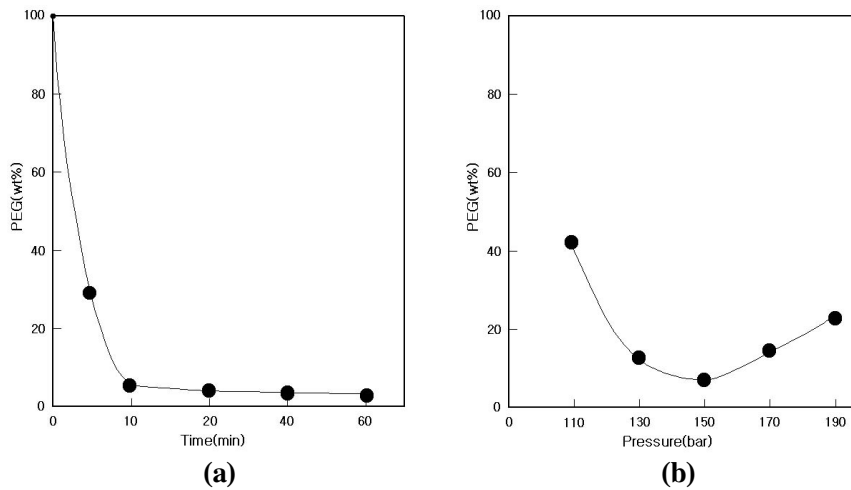
**Fig. 1. Preparation flow of microporous polymeric membrane by a Robe method in supercritical fluid.**



**Fig. 2. Experimental apparatus with supercritical fluid for the preparation of PC membrane.**



**Fig. 3. SEM images of PC membrane inversed with water(a) and CO<sub>2</sub> supercritical fluid(b).**



**Fig. 4. Extraction rate of PEG from PC membrane with time(a) and pressure(b).**

**Table 1. Porosity of PC membrane measured with various solvent**

Solvent	Porosity(%)
Methanol	77
n-Buthanol	74
Ethanol	72