

결정성 고분자막의 제조를 위한 열유도 상분리 기구에 관한 연구

염민오 · 송기국 · 김성수[†]

경희대학교 공과대학 화학공학과, 재료과학 기술 연구소
(1998년 12월 2일 접수)

Thermally-Induced Phase Separation Mechanism Study for Semicrystalline Polymeric Membrane Formation

Min-Oh Yeom, Kigook Song, and Sung Soo Kim[†]

Department of Chemical Engineering, Institute of Material Sci. & Tech., Kyung Hee University, 449-701, Korea

[†]e-mail : sungkim@nms.kyunghee.ac.kr

(Received December 2, 1998)

요약: 열유도 상분리 공정을 이용한 isotactic polypropylene (iPP) 막의 제조를 위하여 iPP와 diphenyl ether계에 대한 상분리 기구를 고찰하였다. 상분리도의 액-액 상분리 지역내에서 과냉각(supercooling)의 정도는 droplets의 크기와 성장 속도에 영향을 미쳤다. 고분자 양이 증가하면 용액의 점도와 상호작용 파라미터의 영향에 의해 droplets의 크기와 성장 속도가 감소되는 결과를 보였다. Droplet의 성장 속도는 Furukawa에 의해 제안된 이론과 부합하였고 droplet의 성장 속도론은 coarsening과 coalescence에 대한 식에 적합함을 보였다. Young-Laplace 식에 의해 추정 계산된 평형 droplet의 크기는 실험값과 잘 일치함을 보였다. 낮은 온도에서 고분자 조성이 증가할수록 그리고 결정화 온도가 감소할수록 핵생성 밀도가 커짐으로써 초기의 iPP 구정(spherulite)의 수가 증가하였고 구정 성장 속도도 증가하였다. 낮은 급냉 온도에서는 고분자의 결정화가 droplet의 성장을 간섭하였다. 등은 고분자 결정화 실험에 의하여 급냉 온도가 감소함에 따라 결정화가 진행되는 속도는 증가하고 등은 결정화 완료 시간은 감소하였다. Avrami 지수값은 결정화 온도가 낮아질수록 감소하여 결정의 차원수가 감소하고 nucleation 기구는 sporadic에서 instantaneous로 전환되었다.

ABSTRACT: The thermally-induced phase separation mechanism for isotactic polypropylene membrane formation was investigated for the system isotactic polypropylene and diphenyl ether. The degree of supercooling into liquid-liquid phase separation region of the phase diagram affected the size and growth rate of the droplets. Increasing the polymer content affected the solution viscosity and interaction parameter to result in the decreases in the size and growth rate of the droplets. Droplet growth rate followed the equation proposed by Furukawa, and the droplet growth kinetics was well described by the theories for coarsening and coalescence. Equilibrium droplet size was estimated by Young-Laplace equation and it was in good agreement with the experimental data. At low quench temperatures, as the polymer content increased and the quench temperature decreased the number of initial iPP spherulites and the spherulite growth rate tend to increase due to the increase of the density of nucleation. Polymer crystallization interfered with the droplet growth at lower quench temperatures. Decreasing of the quench temperature resulted in the increase of isothermal crystallization rate and the decrease of crystallization completion time. Avrami exponent values decreased as the quench temperature decreased, which means the decrease of dimension number of crystal and shifted the nucleation mechanism from sporadic to instantaneous.

Keywords: thermally-induced phase separation, semicrystalline polymer membrane, isotactic polypropylene, diphenyl ether, droplet growth, droplet size, crystallization.

서 론

결정성 고분자막(semicrystalline polymer membranes)은 열과 화학 약품에 대한 저항성이 우수하여 열악한 조업 조건에서도 성능을 유지할 수 있기 때문에 막공정의 응용 범위를 확대시킬 수 있다.¹ 더구나 미세다공성 결정성 고분자 필름은 배터리 격막이나 증기투과와 같은 분야에서도 유용하게 사용되고 있다.² 열유도 상분리(thermally-induced phase separation, TIPS) 공정은 미세다공성 결정성 고분자막을 만드는 제조 방법 중의 하나이다.³ TIPS에 의해 만들어진 막의 구조를 조절하기 위해서는 상분리 기구를 이해하는 것이 필요하다. 특히 계의 열역학적 불안정성으로 인한 액-액 상분리(liquid-liquid phase separation)와 고분자의 결정화로 인한 고-액 상분리(solid-liquid phase separation) 현상을 자세히 규명함으로써 미세다공성 구조 형성에 관한 정보를 얻을 수 있다.⁴

결정성 고분자와 희석제의 균일한 용융액을 액-액 상분리 지역으로 냉각시키면 용액의 조성과 급냉 온도에 따라 준안정(metastable) 또는 불안정(unstable) 영역에 위치하게 되며 상분리가 일어난다.^{5,6} 불안정 영역에서는 spinodal decomposition 기구로 상분리가 진행되고, 계면 에너지를 낮추기 위한 coarsening 공정에 의해 성장을 하게 된다.⁷⁻⁹ 준안정 지역에서는 concentration fluctuation이나 핵이 존재할 경우 nucleation and growth 기구로 상분리가 진행된다. 액-액 상분리 후 결정화 온도 이하로 급냉하게 되면 고분자의 결정화가 유도되어 구조가 고정되고 희석제를 추출하면 미세다공 구조가 얻어진다.^{10,11}

결정성 고분자는 결정화 온도 이하에서 고분자의 결정화가 일어나며 상분리도에서의 위치에 따라 경쟁적인 상분리 기구가 존재하게 된다. 이러한 액-액 상분리와 고분자 결정화의 열역학 배경은 Burghardt에¹² 의해 설명되었고 두 상분리 기구의 속도론적 차이는 최종 미세다공 구조 형성에 영향을 주게 된다.¹³

본 연구에서는 isotactic polypropylene (iPP)와 diphenyl ether (DPE)계에 대하여 상분리 기구를 연구하였다. IPP/DPE계는 혼합물의 용융 온도 이상에서 균일한 용융액을 형성하고 초기 고분자 농도에 따라 액-액 또는 고-액 상분리를 하게 된다. 상분리 온도와 용융액의 초기 조성 등 상분리 기구에 영향을

주는 여러 인자들의 영향을 조사하였다. Droplet 형성과 성장을 관찰함으로써 상분리 기구를 이해하고, droplet 성장 속도론을 해석하며 유사 연구 결과와 비교하였다.¹⁴⁻¹⁶ 상분리된 droplets 사이의 계면 장력을 측정하여 droplet의 평형 크기를 계산하였으며 낮은 상분리 온도에서 액-액 상분리 동안의 고분자 결정화가 동시에 일어남으로써 고분자의 결정화가 droplet 성장에 미치는 영향과 고분자 결정화의 속도론을 해석하고, 열분석기를 이용해 등은 열유도 상분리 시 등은 고분자 결정화(isothermal polymer crystallization) 정도를 Avrami 식을 이용하여 해석하였다.¹⁷⁻¹⁹

실 험

본 연구에서는 SK Co.의 iPP (H730F)를 사용하였고, 희석제로 Aldrich Co.의 DPE를 사용하였다. iPP는 가격이 저렴하고 가공성 및 내열성, 내화학성이 우수하다는 장점을 가지고 있다. 희석제로 사용된 DPE는 iPP와 함께 고온에서 균일한 용융액을 형성하고 온도를 냉각함에 따라 액-액 상분리를 유도한다. 또한 굴절률에 있어서 iPP와 차이가 커서(n_D^{20} (DPE)=1.5790, n_D^{20} (iPP)=1.4900) 액-액 상분리로 형성된 polymer-lean 상과 polymer-rich 상 사이의 뚜렷한 계면을 광학현미경(optical microscopy)으로 쉽게 관찰할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 상분리가 완결된 후 DPE를 추출하기 위하여 Aldrich Co.의 methanol을 사용하였다. 210 °C에서 iPP와 DPE를 용융 블렌드하여 균일한 용융액을 만들었고 이를 얼음물에 급냉하여 고체 sample을 얻었다.

Perkin Elmer DSC7을 사용해 열분석을 하였고 Hitachi S-4200 scanning electron microscope (SEM)으로 막의 구조를 관찰하였다. Thermo-optical microscope (TOM) system은 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 Zeiss Jenaval microscope와 central processor (Mettler, FP-90)와 연결된 hot stage (Mettler, FP-82), CCD camera, VCR, video printer가 장착된 image analyzer system (IP lab)으로 구성되어 있다. Fig. 2에 나타낸 장치를 사용하여 용융액과 희석제의 표면 장력을 Andreas 등에 의해 제안된 pendant drop method로 측정하여 계면 장

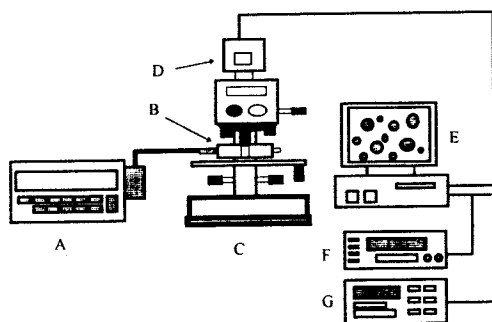


Figure 1. A schematic diagram of a thermo-optical microscope system; A: central processor, B: hot stage, C: optical microscope, D: CCD camera, E: image analyzer system, F: VCR, G: video printer.

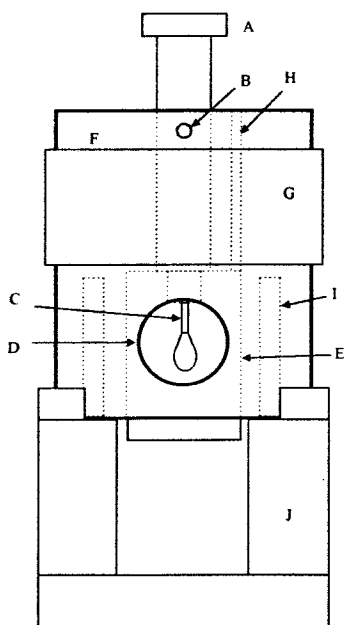


Figure 2. Pendant drop apparatus; A: syringe, B: syringe holder, C: syringe tip, D: window, E: glass cell, F: apparatus body, G: band heater, H: thermocouple, I: bar heater, J: support.

력을 계산하였고 Young-Laplace식을 사용하여 평형 droplet의 크기를 계산하였다.²⁰ iPP의 구멍이 droplet의 성장에 끼치는 영향과 구멍의 성장 속도를 TOM으로 측정하였고 또한 등은 결정화도를 DSC의 적분법 모드를 이용해 계산하였다.

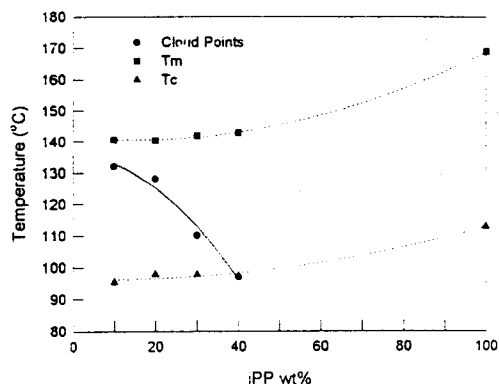


Figure 3. Phase diagram of iPP/DPE system determined at 10 °C/min.

결과 및 고찰

iPP/DPE 계의 phase diagram은 Fig. 3과 같이 실험적으로 결정되었다. Cloud points는 TOM system으로, 그리고 용융 온도 (melting temperatures, T_m)와 결정화 온도 (crystallization temperatures, T_c)는 DSC를 이용해 10 °C/min의 scanning 속도로 측정하였다. 용융 블렌드된 sample의 thermal history를 제거하기 위해 210 °C에서 10 분 동안 유지한 후 scanning을 하였다. Phase diagram에서 cloud point 곡선과 결정화 곡선이 교차하는 monotectic point는 10 °C/min 냉각 속도에서 94 °C, 40 wt% iPP에 위치하였고 McGuire 등의 결과와 일치하였다.¹⁵ 평형 용융 온도는 본 실험에서 결정한 dynamic T_m 과 T_c 보다 훨씬 높은 곳에 위치해 있으며 scanning 속도의 변화에 따라 monotectic point의 위치가 변하게 된다. iPP 양이 10 wt% 이하 일때는 sample의 균일성이 확보되지 않아 측정하지 못하였다.

210 °C의 균일한 용융액 상태의 sample을 급냉 온도로 세팅되어 있는 다른 hot stage에 바로 옮겨서 급냉하였다. 이때 sample이 210 °C에서 급냉 온도로 바뀌게 되면 초기에는 불안정하게 되지만 약 3초 후에 평형 상태에 도달하였다. Sample을 cover slips 사이에 놓고 그 slips의 테두리에는 silicon sealant로 밀봉하여 실험 중 회석제 증발을 방지하였으며 test 전 후의 무게 변화는 초기 무게의 3% 이하로

무시할 수 있었다.

급냉 온도에서 초기 spinodal decomposition 구조를 관찰하기가 어려웠지만 coarsening에 의해 상분리된 droplet이 성장하는 것을 optical microscope로 관찰하였다. 액-액 상분리의 마지막 단계에서, droplets의 coalescence도 관찰되었고 이 droplets은 diluent 추출 후 큰 cell을 형성하였다. Droplet의 성장을 관찰하기 위하여 50-60개의 droplets를 임의로 선택하여 평균을 취하였고, 데이터의 재현성을 얻고자 각 실험마다 세 번씩 반복하였다.

105 °C에서 125 °C까지 여러 온도에 대한 droplet 성장의 온도 의존성을 Fig. 4와 5에 나타내었다. Droplet의 성장 속도와 크기는 급냉 온도가 낮아짐에 따라 증가하였다. 급냉 온도의 감소는 cloud point와의 온도차인 과냉각을 더 크게 유발하며, matrix와 droplet 상의 점도와 두 상의 부피 분율, 계면 장력을 변화시키고 droplet 성장을 가속시킨다.²¹⁻²³ 10 wt%와 20 wt% iPP samples의 두 경우 급냉 온도가 낮아질수록 droplet의 크기와 성장 속도가 증가하는 결과를 얻었다. 그러나 급냉 온도가 더 낮아질수록 iPP 결정화로 인해 droplet의 성장이 간섭을 받게 되었다. 급냉 온도가 10 °C/min의 냉각 속도에서 결정된 동적 결정화 곡선 위에 위치하지만, McGuire 등에¹⁵ 의해 보고된 평형 용융 온도보다는 낮기 때문에 고분자의 결정화에 대한 열역학적 구동력이 존재하게 된다.^{24,25} 여기서 결정화에 대한 과냉각 정도는 평형 용융 온도와 급냉 온도와의 차로 정의되며 과냉각이 커질수록 결정화가 가속화되고 어느 정도 결정화가 진행된 후에는 이러한 결정화 공정이 sample을 고체화하기 때문에 droplet은 더 이상 성장할 수 없게 된다.

조성에 대한 droplet 성장의 의존성을 115 °C와 125 °C의 상분리 온도에서 관찰한 결과 droplet 성장 속도와 크기는 각 급냉 온도에서 iPP 양이 증가함에 따라 감소하였다. 고분자 농도의 증가는 용액 점도를 증가시켜 droplet 성장을 억제하게 되며 iPP와 DPE 사이의 상호작용 파라미터가 조성에 의존하므로 droplet 성장에 영향을 미친다.²⁶ 고분자 농도가 증가하면 결정화에 대한 핵생성 밀도(nucleation density)가 증가하므로^{24,25} 20 wt% iPP sample의 경우 droplet은 iPP 결정화의 간섭으로 약 20분(115 °C)

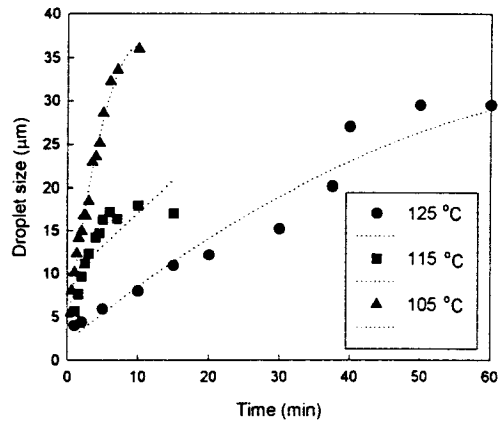


Figure 4. Droplet growth at different phase separation temperature for iPP/DPE = 10/90 wt%.

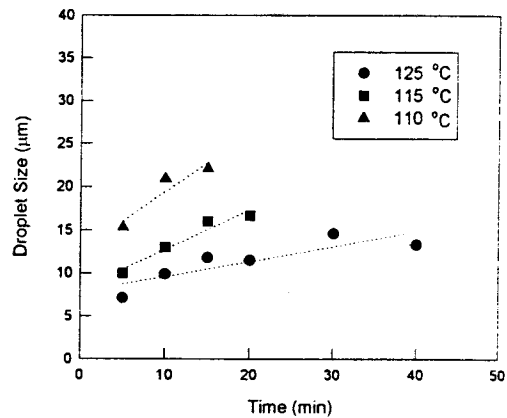


Figure 5. Droplet growth at different phase separation temperature for iPP/DPE = 20/80 wt%.

과 40분(125 °C) 경에 성장을 멈추었다. 105 °C에서 iPP 결정화는 6분경에 시작이 되어 droplet의 성장을 방해하였다. iPP 조성이 크고 급냉 온도가 낮을 때 droplet은 평형 크기에 도달할 수 없게 된다.

Droplet의 평형 크기를 계산하기 위하여 spherical drop에 대한 Young-Laplace 식을 이용하였다.

$$r = 2\gamma/\Delta P \quad (1)$$

여기서 r 은 droplet의 평형 반지름을 그리고 ΔP 와 γ 는 두 상 간의 압력차 및 계면 장력을 나타낸다.²⁶ 액-액 상분리에 의하여 polymer-rich와 polymer-

lean의 두 개의 상으로 분리가 되는데 이 때 polymer-lean 상의 고분자 조성은 무시할 정도로 작기 때문에 고분자의 증기압을 무시하면, polymer-lean 상의 압력은 희석제의 증기압이 되고 polymer-rich 상의 압력은 희석제의 증기압과 희석제 조성의 곱으로 나타낼 수 있다. 희석제의 증기압은 CRC handbook에서 구하였고²⁷ 계면 장력은 실험으로 측정하였다. 계면 장력은 sessile drop, spinning drop, pendant drop과 같은 여러 방법에 의해 결정될 수 있으며,^{26,28} 본 연구에서는 pendant drop법에 근거한 Andreas's method를 적용하여 계면 장력을 측정하였다. 그러나 밀도차로 인해 polymer-rich 상에서 polymer-lean 상의 pendant drop을 형성시킬 수가 없어서 두 상 사이의 계면 장력을 직접적으로 측정할 수가 없었으므로 공기에 대한 polymer-lean과 polymer-rich 상의 표면 장력을 측정하고 비극성 물질에 대하여 적용되는 Fowke's 관계식을 사용하여 계면 장력을 계산하였다.

$$\gamma_{12} = \left(\gamma_1^{1/2} - \gamma_2^{1/2} \right)^2 \quad (2)$$

여기서 γ_{12} 는 polymer-lean과 polymer-rich 상 사이의 계면 장력이고, γ_1 와 γ_2 는 각각 polymer-lean과 polymer-rich 상의 표면 장력이다.²⁹ 125 °C에서 iPP/DPE 계는 polymer-lean ($\phi_p=0$)과 polymer-rich ($\phi_p=0.2$) 상으로 상분리 되는데 polymer-rich 상의 표면 장력은 27.9176 dyne/cm, polymer-lean 상의 표면 장력은 20.3782 dyne/cm였고 이로부터 계산한 계면 장력은 0.5920 dyne/cm였다. 계면 장력과 희석제의 증기압 데이터를 이용하여 125 °C에서의 평형 droplet 크기를 추정 계산한 결과 12.60 μm 로서 이는 실험치인 13.3 μm 와 거의 일치하였다.

Droplet 성장 속도론은 여러 연구자들에 의해 수행되어 왔다. 상분리 기구의 나중 단계는 계의 조성이 열역학적 평형 상태에 도달하고 상호 연결 구조가 없어져 고분자의 matrix상과 희석제의 droplet상의 구조를 갖게 되며 지속적인 시간 경과 후에 임의의 두 분산상이 보다 큰 하나의 분산상으로 결합 성장하는 coarsening 공정을 따른다.⁷⁻⁹ 평형에 도달하는 데 큰 영향을 미치는 이 coarsening 공정은 연속상과

분산상 사이의 계면 면적과 계면 에너지를 감소시키려는 구동력에 의한 것으로, 그 결과 droplets의 크기 변화가 없는 평형에 도달하면 초기보다 droplets의 크기는 증가하고 그 수는 감소하게 된다. Coarsening 공정은 일반적으로 Ostwald ripening과³⁰⁻³² Coalescence,^{33,34} Hydrodynamic flow의^{7,32} 세가지 기구가 있고 이들은 시간과 여러 파라미터의 함수에 대한 분산상 크기의 관계식들로 표현되었다.

최근 Furukawa는 single length scale을 시간(t)의 함수로 나타낸 이론을 제안했다. 이것은 coarsening process의 가장 일반적인 형태이며, 그 length scale (d)은 다음과 같이 표현된다.

$$d = \kappa \cdot t^\lambda \quad (3)$$

여기서 κ 는 비례 상수이고, λ 는 scaling 지수 또는 성장 지수로서 극히 미세한 입자의 성장에 영향을 미친다.³⁵ 이 상분리 기구는 spinodal decomposition이나 nucleation and growth으로 상분리된 고분자 용액의 어떤 계에도 적용될 수 있다.

본 실험에서는 Furukawa의 이론을 적용하여, 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 20 wt% iPP sample에 있어, 급냉 온도가 감소함에 따라 κ 는 증가하였는데 이는 droplet 크기와 droplet 성장 속도의 증가를 의미한다. iPP 양이 20에서 10 wt%로 감소함에 따라 λ 가 증가하였다. λ 는 20 wt% iPP sample의 경우 1/3의 값으로 거의 일정하며, 이는 Furukawa에 의해 제안된 바와 일치한다.³⁵ 그러나 10 wt% iPP sample경우는 급냉 온도의 감소에 따라 λ 가 증가하는 경향을 보였다.

Table 1. Proportional Constants and Scaling Exponent of Furukawa Equation

(a) iPP/DPE (20/80 wt%) sample			
quench temp.	125 °C	115 °C	110 °C
proportional constant (κ)	4.47	5.37	8.91
scaling exponent (λ)	0.31	0.36	0.35
(b) iPP/DPE (10/90 wt%) sample			
quench temp.	125 °C	115 °C	105 °C
proportional constant (κ)	3.54	6.91	9.77
scaling exponent (λ)	0.38	0.43	0.51

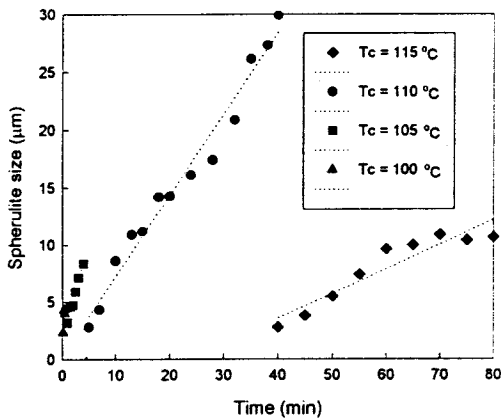


Figure 6. Spherulite growth at different phase separation temperature for iPP/DPE=30/70 wt%.

Sample의 급냉 온도가 낮아지게 되면 고분자의 결정화가 droplet 성장을 방해하게 되므로 고분자의 결정화 거동도 구조에 직접적인 영향을 미치게 된다.³⁶ 따라서 낮은 급냉 온도에서의 결정화 거동을 조사하기 위하여 10, 20, 30 wt% iPP sample을 100 °C에서 115 °C까지 급냉 온도를 변화시켜 가며 iPP 구정의 형성과 성장 속도를 TOM을 이용해 관찰하였다. Fig. 6은 30 wt% iPP sample의 여러 급냉 온도에서의 구정의 성장을, 그리고 Fig. 7과 8은 각각 급냉 온도가 110 °C와 105 °C일 때의 여러 iPP 조성에서의 구정의 성장을 나타낸 것이다. 고분자 조성이 증가할수록 그리고 급냉 온도가 감소할수록 핵생성 밀도가 커짐으로써 결정화 초기의 iPP 구정의 수가 증가하였고 성장 속도도 증가하였다. 구정이 많이 생성되고 성장이 빠를수록 droplet이 성장할 수 있는 공간을 감소시키고 또한 구정끼리 충돌하게 되므로 짧은 시간 내에 sample의 구조를 고정시키게 된다. 급냉 온도 110 °C에서는 약 50분까지 구정이 성장을 하였고 100 °C에서는 1-6분의 짧은 시간에 결정 성장이 멈추었다. 이는 온도가 낮을수록 구정 생성수가 많고 성장 속도가 빨라 구정끼리 서로 충돌을 하여 짧은 시간에 구조를 결정하기 때문이다.

등온 고분자 결정화 (isothermal polymer crystallization) 실험을 DSC를 이용하여 수행하였다. 20 wt% iPP sample을 210 °C의 용융 상태에서 급냉시켜 등온 결정화를 수행하고 결정화도를 측정하였

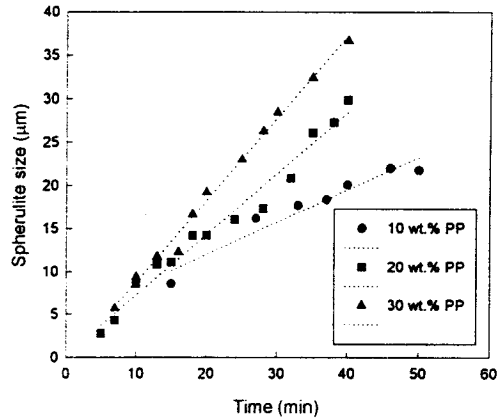


Figure 7. Spherulite growth for different composition at 110 °C.

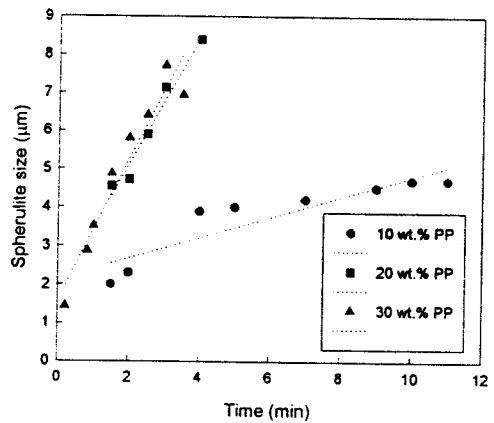


Figure 8. Spherulite growth for different composition at 105 °C.

다. Fig. 9에 나타난 바와 같이 급냉 온도가 감소함에 따라 결정화 속도가 증가하였고 전체 결정화 완료 시간이 감소하였다. Fig. 10에 급냉 온도 105 °C에서 20 wt% iPP sample에 대하여 droplet 성장과 등온 결정화도를 동시에 나타내었는데 iPP 결정화는 6분경에 시작이 되어 droplet의 성장을 방해하였고 iPP 조성이 크고 결정화 온도가 낮을 때 droplet은 평형 크기에 도달할 수 없게 됨을 알 수가 있었다.

일반적으로 등온 고분자 결정화 속도론은 Avrami 식에 의해 해석된다.

$$1 - X = \exp(-K t^n) \quad (4)$$

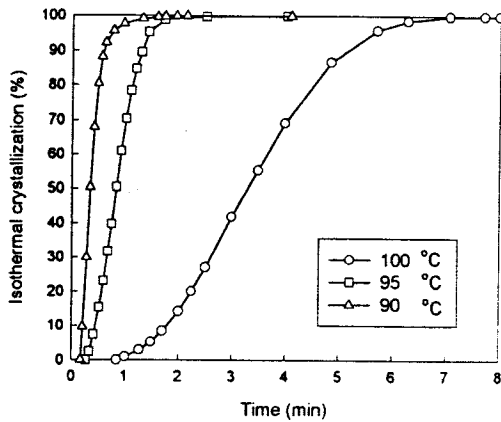


Figure 9. Isothermal crystallization rate at different phase separation temperature for iPP/DPE=20/80 wt%.

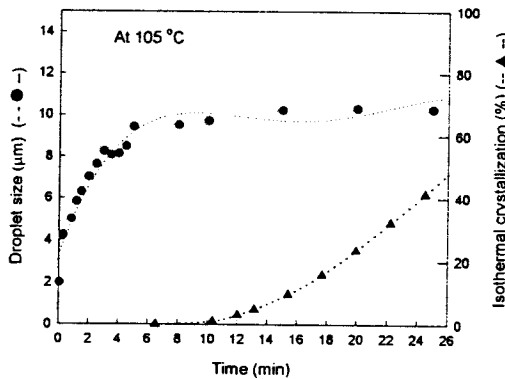


Figure 10. Droplet growth and crystallization at 105 °C for iPP/DPE=20/80 wt%.

$$X = Q_t / Q_0 \quad (5)$$

여기서 K 는 결정화도 상수 (min^{-n}), t 는 경과된 시간 (min), n 는 Avrami 지수, X 는 상대적인 결정화도, Q_t 는 임의의 시간 t 에서 방출한 총 열량 (mW), Q_0 는 무한에 가까운 시간까지 방출한 총 열량 (mW)이다.^{18,19}

Avrami 지수 n 은 성장이 일어나는 dimensions 수와 nucleation 공정에 의존하는 시간 차수의 합으로 표현된다.³⁷ 성장이 일어나는 crystal의 dimensions 수는 sphere의 경우 3, disc의 경우 2, fibril 경우 1의 값을 가지고, nucleation 공정에 의존하는 시간 차수는 공정이 sporadic nucleation의 경우 1,

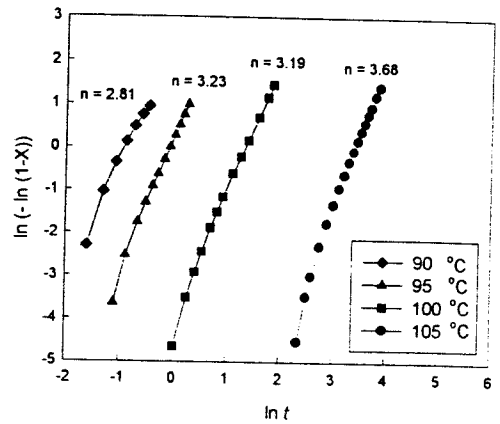


Figure 11. Avrami plot of isothermal crystallization for iPP/DPE = 20/80 wt%.

instantaneous nucleation의 경우 0의 값을 가진다. DSC에 의한 등온 결정화 결과치를 Avrami 식에 대입하여 Fig. 11의 결과를 얻었다. 높은 결정화 온도에서는 sporadic nucleation에 의하여 구멍이 드문 드문 형성되어 3차원 구조를 성장하게 되며 결정화 온도가 낮아질수록 instantaneous nucleation에 의하여 비슷한 크기의 핵이 동시에 생성되어 낮은 차원의 결정 구조로 성장함을 알 수 있다.

결론

액-액 상분리에 대한 과냉각의 정도가 증가함에 따라 droplets의 크기와 성장 속도가 증가하였다. 그러나 결정화에 대한 과냉각의 정도도 또한 증가하였고 낮은 온도에서는 iPP의 결정화가 droplet의 성장을 간접하였다. 고분자 양이 증가하면 용액의 점도와 상호 작용 파라미터의 영향으로 droplets의 크기와 성장 속도가 감소하였다. 평형 droplet 크기를 Young-Laplace 식을 사용하여 계산하였고 이는 실험값과 잘 일치하였다. Furukawa에 의해 제안된 droplet의 성장 속도론 식을 적용한 결과 비례상수 κ 는 급냉 온도가 감소함에 따라 증가하였고, scaling 지수 λ 는 iPP양이 증가함에 따라 증가하였다. 20 wt% iPP sample에서 Furukawa에 의해 제안된 바와 같이 λ 는 1/3의 값으로 거의 일정하였으나 10 wt% iPP sample에서 λ 는 급냉 온도가 감소함에 따라 증가하였다. 낮은 온도에서 iPP 결정화 속도는 고분자 조

성이 증가할수록 그리고 급냉 온도가 감소할수록 핵 생성 밀도가 커짐으로써 결정이 일어나는 초기의 iPP 구정의 수가 증가하였고 구정 성장 속도도 증가하였다. 20 wt% iPP sample에 대한 등온 고분자 결정화 정도는 급냉 온도가 감소함에 따라 결정화가 진행되는 속도가 증가하였고 등온 결정화 완료 시간은 감소하였다. 등온 결정화 정도를 Avrami 식으로 해석하여 급냉 온도의 변화에 따라 nucleation mechanism과 결정의 dimension이 변화함을 확인하였다.

감사의 글: 본 연구는 1997년도 한국과학재단 기 능성고분자신소재연구센터 연구비 (#97K3-1005-02-09-3)에 의하여 연구되었으므로 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. J. A. Howell, V. Sanchez, and R. W. Field, "Membranes in bioprocessing", Chapman & Hall, London, chap. 1-2, 1993.
2. P. J. Degen and J. Lee, U. S. Patent 5,492,781 (1996).
3. R. E. Kesting, "Synthetic Polymeric Membranes", John Wiley & Sons, New York, 1985.
4. D. R. Lloyd, S. S. Kim, and K. E. Kinzer, *J. Mem. Sci.*, **64**, 13 (1991).
5. O. Olabisi, L. M. Robeson, and M. T. Shaw, "Polymer-Polymer Miscibility", Academic Press, New York, chap. 2, 1979.
6. J. W. Chan, *ACTA Metallurgica*, **9**, 795 (1961).
7. S. W. Song and J. M. Torkelson, *Macromolecules*, **27**, 6389 (1994).
8. F. J. Tsai and J. M. Torkelson, *Macromolecules*, **23**, 775 (1990).
9. S. Nojima, K. Shiroshita, and T. Nose, *Polymer J.*, **14**, 289 (1982).
10. S. S. Kim, D. R. Lloyd, and K. E. Kinzer, *J. Mem. Sci.*, **64**, 1 (1991).
11. D. R. Lloyd, K. E. Kinzer, and H. S. Tseng, *J. Mem. Sci.*, **52**, 239 (1990).
12. W. R. Burghardt, *Macromolecules*, **22**, 2482 (1989).
13. P. Witte, P. J. Dijkstra, J. Berg, and J. Feijen, *J. Mem. Sci.*, **117**, 1 (1996).
14. K. McGuire, A. Laximinarayan, D. S. Martula, and D. R. Lloyd, *J. Colloid & Interface Sci.*, **182**, 46 (1996).
15. A. Laximinarayan, Dissertation, The University of Texas at Austin (1994).
16. A. Laximinarajan, K. McGuire, and S. S. Kim, *Polymer*, **35**, 3060 (1994).
17. G. Lim and D. R. Lloyd, *Polym. Eng. & Sci.*, **33**, 513 (1993).
18. M. Avrami, *J. Chem. Phys.*, **7**, 1103 (1939).
19. M. Avrami, *J. Chem. Phys.*, **9**, 177 (1941).
20. J. M. Andreas, E. A. Hauser, and W. B. Tucker, *J. Phys. Chem.*, **42**, 1001 (1938).
21. H. K. Lee, A. S. Myerson, and K. Levon, *Macromolecules*, **25**, 4002 (1992).
22. I. L. Zryd and W. R. Burghardt, *J. Appl. Polym. Sci.*, **57**, 1525 (1995).
23. K. McGuire, D. R. Lloyd, and G. Lim, *J. Mem. Sci.*, **79**, 27 (1993).
24. Y. F. Wang and D. R. Lloyd, *Polymer*, **34**, 4740 (1993).
25. B. J. Cha, K. Char, J. J. Kim, S. S. Kim, and C. K. Kim, *J. Mem. Sci.*, **108**, 219 (1995).
26. C. M. Miller and P. Neogi, "Interfacial Phenomena", p. 1, Marcel Dekker, Inc., New York, 1985.
27. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 75th Edn, D. R. Lide, Ed., CRC Press, Boca Raton, 1995.
28. A. W. Adamson, "Physical Chemistry of Surfaces", 5th ed., Wiley-Interscience, New York, 1990.
29. D. W. Van Krevelen, "Properties of Polymers", 2nd ed., Elsevier, Amsterdam, 1976.
30. I. M. Lifshitz and V. V. Slyozov, *J. Phys. Chem. Solids*, **19**, 35 (1961).
31. E. D. Siggia, *Phys. Rev.*, **A20**, 59 (1979).
32. K. Binder and D. Stauffer, *Phys. Rev. Lett.*, **33**, 1006 (1974).
33. N. C. Wong and C. M. Knobler, *J. Chem. Phys.*, **69**, 725 (1978).
34. Y. C. Chou and W. I. Goldberg, *Phys. Rev.*, **A20**, 2105 (1979).
35. H. Furukawa, *Adv. Phys.*, **34**, 703 (1985).
36. A. A. Alwattari, Ph. D. Dissertation, The University of Texas at Austin (1994).
37. S. M. Alger Mark, "Polymer Science Dictionary", p. 29, Elsevier Science Publishers, New York, 1989.