



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년06월09일
 (11) 등록번호 10-0961660
 (24) 등록일자 2010년05월28일

(51) Int. Cl.
C08J 5/22 (2006.01) *C08J 9/00* (2006.01)
C08J 9/28 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2005-0127141
 (22) 출원일자 2005년12월21일
 심사청구일자 2008년02월20일
 (65) 공개번호 10-2007-0066231
 (43) 공개일자 2007년06월27일
 (56) 선행기술조사문헌
 JP14338730 A
 JP16196871 A
 JP2000204188 A
 JP2000017100 A

(73) 특허권자
에스케이에너지 주식회사
 서울 종로구 서린동 99
 (72) 발명자
이영근
 대전 유성구 전민동 세종아파트 102동 1205호
이장원
 대전 유성구 전민동 세종아파트 103동 1302호
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
권오식, 김종관, 박창희

전체 청구항 수 : 총 6 항

심사관 : 신귀임

(54) 반결정고분자 미세다공막 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명에 따른 미세다공막은 반결정고분자 수지와 다일루엔트간의 상분리에 의해 제조되는 시트의 단면이 불규칙하게 분포되며 3차원적으로 상호 연결되어 있는 기포를 가지는 기포영역과, 다일루엔트에 의해 스웰링 된 비결정 영역이 존재하는 반결정고분자 수지시트를 연신 가공을 행한 후 다일루엔트를 추출함으로써 얻어지며; 기포영역은 불규칙한 크기와 구조를 가지며 단면의 평균지름이 0.01 μm 이상이고 2 μm 이하이며 3차원으로 연결되어 수지시트의 두께를 관통하고, 수지조성물 전체에 대한 부피비율은 10% 이상 40% 이하인 영역이며, 스웰링되어 팽윤된 비결정 영역은 스웰링 비율이 200% 이상이며 연신과정에서 벌어져 3차원으로 연결된 미세 공극을 형성하여 단면의 평균지름이 0.01 μm 이상 1 μm 이하인 공극을 만드는 영역이다.

(72) 발명자

강귀권

대전 유성구 전민동 286-14 파크빌 204호

정인화

충남 천안시 신부동 대아아파트 104동 1604호

이제안

대전 유성구 봉명동 463-15 황금빌딩 301호

특허청구의 범위

청구항 1

반결정성수지와 다일루엔트의 액-액 상분리에 의해 제조되는 시트로서, 시트단면의 매트릭스가 3차원적으로 연결되어 앞뒤면을 관통하는 기포영역과 다일루엔트에 의해 스웰링된 비결정질영역이 주메트릭스상으로 이루어지는 수지시트를 연신 가공하고 다일루엔트를 추출함으로써 얻어지는 고분자 미세다공막의 제조방법으로서,

상기 상분리는 압출기 내에 별도의 상분리존을 가지며,

상기 시트의 투과도는 미세다공막의 투과도 대비 100% 초과 내지 150%인 것이 특징인 고분자 미세다공막의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 반결정성수지는 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌을 포함하는 반결정성고분자 미세다공막인 것을 특징으로 하는 고분자 미세다공막의 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 기포영역은 불규칙한 크기와 구조를 가지며 단면의 평균지름이 0.01 μ m 이상이고 2 μ m 이하이며, 수지조성물 전체에 대한 부피비율이 10% 이상 40% 이하인 것을 특징으로 하는 고분자 미세다공막의 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 비결정질영역은 팽윤비율이 200% 이상이며, 연신과정에서 벌어져 평균지름이 0.01 μ m 이상 1 μ m 이하의 공극을 만드는 것을 특징으로 하는 고분자 미세다공막의 제조방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 수지시트의 연신시 상기 공극이 찢어지거나 파괴되어 서로 연결되지 않는 것을 특징으로 하는 고분자 미세다공막의 제조방법.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 미세다공막은 기체투과도가 1.3x10⁻⁵ Darcy 이상인 것을 특징으로 하는 고분자 미세다공막의 제조방법.

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- [0001] 본 발명은 반결정고분자 미세다공막 및 그 제조방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로는, 자체적으로 공극을 발생시키는 발포제나 매트릭스를 이루는 고분자수지와의 계면에서 연신 등의 소성변형과정을 통하여 공극을 만드는 충전제의 첨가 없이도, 반결정고분자 수지와 다일루엔트 간의 상분리 과정을 통해 만들어지는 기포영역과 스웰링영역 및 결정영역의 연신가공을 통하여 만들어지는 반결정고분자 미세다공막과 그 제조방법에 대한 것이다.
- [0002] 반결정고분자의 미세다공막은 여러 산업분야에서 각종 전지용 격리막(battery separator), 분리용 필터, 미세여과용 분리막(membrane) 및 통기방습의류 등으로 널리 이용되고 있다.
- [0003] 반결정고분자로부터 다공막을 만드는 일반적인 방법은 a) 성형과정에서 자체적으로 기체를 발생시켜 공극을 만드는 발포제를 반결정고분자와 혼합하여 성형과정에서 발포시켜 공극을 만드는 방법, b) 매트릭스를 이루는 고분자 수지와 상용성이 없는 충전제를 첨가한 후 연신 등의 소성변형을 통해 두 성분의 계면을 찢어주거나, 충전제를 추출하여 충전제가 차지하고 있던 공간을 공극화하는 방법이다 (이 경우 충전제로는 매트릭스를 이루는 고분자 수지의 소성변형단계에서 일정수준이상의 강성을 가지며 열역학적으로 상분리되는 이종고분자 수지 혹은 유/무기물이 사용된다).
- [0004] 이 중 발포제를 사용하여 미세다공막을 만드는 방법은 공극의 크기 조절이 어렵고, 공극의 크기가 작을 경우 닫힌 공극 (Closed Cell) 이 형성되어 투과도가 저하되며, 열린 공극 (Open cell) 이 형성될 경우는 공극의 크기가 너무 커지고 투과도가 너무 높아지는 문제가 발생하여 미세다공막 제조 방법으로는 널리 사용되지 못하고 있다.
- [0005] 매트릭스폴리머와 충전제의 계면 찢어짐을 이용하여 다공막을 만드는 방법은 미국특허 제6,319,975호에 나타나 있다. 이 특허는 폴리에틸렌에 탄산칼슘을 첨가하고 연신과정을 거쳐 폴리에틸렌과 탄산칼슘의 계면을 찢어 다공막을 만드는 방법이다. 충전제를 첨가하고 다시 충전제를 추출하여 미세다공막을 만드는 방법은 미국특허 제 4,335,193호 및 제5,641,565호에 나타나 있다. 이들 특허에서는 폴리올레핀에 디옥틸프탈레이트(dioctylphthalate), 액상파라핀(liquid paraffin) 등의 유기 액상 화합물(organic liquid)과 무기물(inorganic filler)을 첨가하여 가공한 후, 유기 액상 화합물과 무기물을 제거하여 폴리올레핀 다공막을 제조하는 기술이 서술되어 있다. 그러나, 실리카, 탄산칼슘등의 충전제를 이용하는 상기의 방법은 무기물 투입 및 혼련과정에서 균일한 분산을 얻기 어려워 균일성이 떨어지고 미세한 다공막을 얻기 어려운 단점이 있다. 또한 무기물을 제거하기 위해 공정이 복잡해지는 단점도 있다.
- [0006] 미국특허 제5,853,633호에는 기포사이즈(A)와 기포벽면의 두께(B)의 비 B/A 가 0.5 미만인 균일하게 분포되는 미세기포가 수지조성물의 기포 경계를 파괴하므로써 미세다공막을 얻는 방법이 나타나 있다. 이 발명에서의 미세한 기포는 기포경계를 파괴하는 소성변형을 주어야만 투과도가 있는 다공막이 만들어지는 것으로서 가공영역이 좁고 균일한 기포크기의 미세다공막을 얻기 어려우며 미세다공막의 물성 또한 약해질 수 있는 단점이 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- [0007] 이에 본 발명자들은 전술한 종래기술의 문제점을 해결하기 위하여 광범위한 연구를 거듭한 결과, 반결정고분자 수지와 다일루엔트를 단일상으로 혼합한 이후, 상분리를 압출기내에서 조절하여, 즉, 상분리를 위한 상분리영역에서 상분리 온도와 체류시간을 폭 넓게 조절함으로써, 제조한 시트의 단면상이 다양한 사이즈와 모양으로 랜덤하게 분포되는 일부의 기포영역과 스웰링된 팽윤영역이 혼재하는 형상의 시트를 제조할 수 있음을 알게되고, 이를 연신을 하는 경우 팽윤영역의 틈이 벌어져 기포의 경계파괴 없이도 미세한 기포를 형성하여 투과성이 매우 균일하고 우수한 미세다공막을 제조할 수 있음을 알게 되었다.
- [0008] 즉, 발포제나 충전제의 첨가 없이도, 반결정고분자 수지와 다일루엔트간의 상분리과정을 통해 만들어지는 기포

영역과 스웰링영역인 팽윤영역 및 결정영역으로 나누어지는 매트릭스 단면상을 가지는 투과성 시트를 제조하고, 이를 실질적으로 기포의 파괴가 수반되지 않는 연신가공을 통하여 반결정고분자 미세다공막을 제조할 수 있음을 알아냈다.

[0009] 좀더 자세하게는 반결정고분자 수지와 다일루엔트의 상분리에 의해 제조되는 시트에 있어서, 시트를 제조하는 수지조성물에서 반결정고분자와 다일루엔트의 상분리를 조절하게 되면 그 제조된 시트의 단면(cross-section)은 불규칙하게 분포되며 3차원적으로 상호 연결되어 있는 기포를 가지는 일부의 랜덤하게 분포된 기포영역과, 주 매트릭스 상으로서 다일루엔트에 의해 스웰링 되어 팽윤된 비결정 영역 및 결정 영역이 존재하게 되며 (여기서 기포는 추출 후 냉결 건조 과정 이후 공극으로 나타나는 다일루엔트 다함유 상이며, 스웰링된 비결정 영역은 추출 후 냉결건조 과정 후에도 공극이 형성되지 않는 상을 말한다), 이 수지조성물의 시트를 연신하게 되면 스웰링된 비결정 영역이 벌어지며 투과성을 가지는 미세기공을 형성하고 연신 가공후 다일루엔트를 추출하게 되면 우수한 물성과 균일도를 가지는 미세다공막을 만들 수 있다.

[0010] 따라서, 본 발명의 목적은 반결정성수지와 다일루엔트간의 상분리를 조절함으로써 압출다이를 통하여 형성되는 시트상의 단면(cross section)의 일부가 불균일한 형태와 크기를 가지는 기포영역, 주요 매트릭스상으로 수지와 다일루엔트가 스웰링된 상태로써 주요부분을 형성하는 스웰링된상을 가지는 비결정 영역 및 결정 영역을 함께 가지는 복합형상 매트릭스구조를 가지는 시트를 제공하고 이를 연신하고 다일루엔트를 추출함으로써 투과도가 우수한 미세다공막을 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

[0011] 또한 본 발명은, 종래기술과 달리 연신시에 기포의 경계를 파괴하는 연신을 행하지 않고도 충분히 우수한 투기도를 가지는 미세다공막을 제공하여 기포의 균일성이 뛰어난 새로운 미세다공막 제조방법을 제공하는 것이다.

[0012] 또한 본 발명은 연신 전 시트의 투기도(gas permeability)와 연신한 후의 미세다공막의 투기도가 큰 차이가 없거나 또는 연신 후 미세다공막의 투기도가 연신 전 시트의 투기도보다 더 낮은 미세다공막의 제조방법을 제공하여 미세다공막 제품의 균일성을 높이는 제조방법을 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

[0013] 상기의 과제를 해결하기 위하여 본 발명에 따른 반결정고분자 수지 미세다공막은 반결정고분자 수지와 다일루엔트간의 상분리에 의해 다이를 통하여 압출된 시트 단면의 형상이 일부의 기포영역과, 주메트릭스 상으로서 다일루엔트에 의해 스웰링 된 팽윤영역인 비결정 영역이 존재하는 반결정고분자 수지 시트를 연신 가공을 행한 후 다일루엔트를 추출함으로써 얻어지며,

[0014] 상기의 기포영역은 불규칙한 크기와 형태를 가지며 평균지름이 0.01 μ m 이상이고 2 μ m 이하이며 3차원으로 연결되어 시트의 두께를 관통하며 투기도를 가지며, 수지조성물 전체에 대한 부피비율은 10% 이상 40% 이하인 영역이고,

[0015] 상기 스웰링된 비결정 영역은 스웰링 비율이 200% 이상이며 연신과정에서 벌어져 공극을 형성하여 평균지름이 0.01 μ m 이상 1 μ m 이하인 미세 공극을 만드는 영역이다.

[0016] 이렇게 제조된 미세다공막은 연신과정 중 공극의 찢어짐이나 터짐 등이 없어도 기체투과도 1.3x10⁻⁵ Darcy 이상의 기체투과성을 가지며 동시에 천공강도가 0.1 N/ μ m 이상인 것을 특징으로 한다. 본 발명에서 사용되는 반결정고분자와 다일루엔트의 수지조성물로부터 반결정고분자 미세다공막을 만드는 기본 이론은 다음과 같다.

[0017] 반결정고분자와 그 반결정고분자와 온도에 따라 부분적으로 상용성이 있는 저분자량 유기물질(이하, 다일루엔트라 함)은 반결정고분자가 녹는 온도보다 높은 고온에서 열역학적 단일상(single phase)을 형성할 수 있다. 이들 열역학적 단일상을 이룬 반결정고분자와 다일루엔트 용액을 서서히 냉각시키면, 냉각과정에서 반결정고분자와 다일루엔트간의 상분리가 일어난다. 이때 일어나는 상분리 메커니즘은 크게 두가지로 분류할 수 있다. 즉 반결정고분자와 다일루엔트 모두 액체 상태에서 열역학적으로 상분리가 일어나는 액-액 상분리 현상과, 반결정고분자의 결정화 온도까지 열역학적인 상분리가 없어 액-액 상분리를 하지 않고 단일상을 이루고 있다가 반결정고분자의 결정화 온도 이하에서 반결정고분자가 결정을 이룰 때 고체상의 반결정 고분자와 액상의 다일루엔트가 분리되게 되는 고-액 상분리 현상이다.

[0018] 반결정고분자와 다일루엔트의 상분리가 일어나게 되면 그 상은 세가지로 나누어 진다. 즉 다일루엔트에 녹아 있는 극소량의 반결정고분자와 다일루엔트로 이루어진 다일루엔트 다함유 상(diluent rich phase)과 다일루엔트

가 반결정고분자의 비결정부분을 스웰링시킨 팽윤상 형태의 스웰링된 상 (swelled phase) 그리고 다일루언트가 존재하지 않는 반결정고분자의 결정상 (crystalline phase) 이다. 여기서 다일루언트 다함유상은 추출 후 냉결 건조 과정에서 공극으로 관찰되므로 기포영역이라하며, 스웰링된 상은 연신 전에는 추출 후 냉결 건조 과정 후에도 공극이 형성되지 않는 상이나 연신과정을 거치며 그 사이가 벌어져 연신 후 추출과정을 거치면 공극으로 남게 되는 상을 말한다. 결정상은 연신/추출 등의 과정을 거쳐도 공극이 형성되지 않으며 미세다공막의 매트릭스를 형성하는 상이다.

[0019] 본 발명에서 미세다공막을 만드는 기본 이론은 위에서 언급한 3가지 상을 가지는, 반결정고분자와 다일루언트로 이루어지는, 수지조성물을 연신과정에서 결정상이 매트릭스를 이루며 당겨지게 연신하고, 이 과정에서 결정상 사이의 스웰링된 상이 벌어지며 새로운 공극을 형성하게 하여, 미세공극을 만든다. 이 과정에서 공극의 구불구불한 정도(Tortuosity)가 커지며 미세다공막으로서의 기능을 가지게 되는 것이다.

[0020] 따라서 반결정고분자와 다일루언트의 수지조성물로부터 만들어지는 미세다공막의 특성은 냉각된 수지조성물의 형상에 따라 달라지게 된다. 즉 냉각된 수지조성물의 다일루언트 다함유상(이하 기포영역이라 함) 과 스웰링된 상 그리고 결정상이 어떤 비율과 형상으로 이루어졌는가 미세다공막의 특성을 결정지어 준다.

[0021] 냉각된 수지조성물의 형상은 위에서 언급한 상분리 메커니즘에 의해서도 달라진다. 즉 액-액 상분리가 일어나는 경우 다일루언트 다함유상이 열역학적으로 분리되어 열역학적인 비율로 존재하게 되며, 고-액 상분리의 경우는 고-액 상분리과정에서의 다일루언트의 확산(Diffusion) 속도의 영향을 받는 동력학(Kinetics) 에 의해 결정되어진다. 그러나 상기의 두 가지 상분리 메커니즘 모두 3가지 상이 존재하는 근본적인 형상은 동일하며 각 상의 조성 및 비율만이 다를 뿐이다. 따라서 하기의 조건을 만족시킨다면 상분리 메커니즘의 차이는 중요하지 않으나, 적당한 기포영역 형성 및 스웰링효과를 얻기 위해서는 상분리 정도의 조절이 용이한 액-액 상분리 메커니즘이 유리하다.

[0022] 본 발명에 있어서, 미세하고 균일한 반결정고분자 미세다공막을 만들기 위한 수지조성물은 반결정고분자 수지와 다일루언트간의 상분리에 의해 불규칙하게 분포되며 3차원적으로 상호 연결되어 있는 기포를 가지는 기포영역과, 다일루언트에 의해 스웰링된 비결정으로 이루어지며; 기포영역은 불규칙한 크기와 구조를 가지며 단면의 평균직경이 0.01 μ m 이상이고 2 μ m 이하이며 3차원으로 연결되어 수지 조성물을 관통하며, 수지조성물 전체에 대한 부피비율은 10% 이상 40% 이하인 영역이고 스웰링된 비결정 부분은 스웰링 비율이 200% 이상인 수지조성물이다

[0023] 본 발명에 있어서 매트릭스를 이루는 결정부분과 다일루언트와 스웰링된 비결정 영역을 가지기 위해서는 사용되는 고분자 수지는 반결정고분자이어야한다. 반결정고분자로는 공중합체로 에틸렌, 프로필렌 및 알파올레핀을 사용하는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등 폴리올레핀 단독 혹은 공중합체 및 그 혼합물, 나일론 수지, 폴리비닐알콜, 폴리비닐플로라이드, 폴리에틸렌테레프탈레이트 등이 사용될 수 있다. 이중 가공성, 내약품성 및 경제성이 뛰어난 폴리올레핀계 수지 및 그 혼합물이 가장 바람직하다. 또한 본 발명에서는 상기 반결정고분자 수지의 분자량에는 본 발명에서 목적으로 하는 단면형상을 제공하는 한에서는 제한이 없지만 폴리올레핀의 경우 분자량이 20만 내지 45만의 중량평균분자량을 가지는 것이 가공이나 혼련 및 상분리온도에서의 압출에 적합하다.

[0024] 다일루언트는 사용되는 반결정고분자의 가공온도에서 단일상을 이루며 제3의 용매로 추출이 가능한 모든 유기 액상 화합물이 가능하나 적당한 기포영역형성 및 스웰링효과를 얻기 위해서는 반결정고분자와의 용융혼련 온도에서는 반결정고분자와 단일상을 이루나 압출온도에서는 액-액 상분리가 될 수 있는 것이 좋다. 폴리올레핀의 경우 그 예로는 디부틸프탈레이트, 디옥틸프탈레이트등의 프탈산에스테르류; 디페닐에테르, 벤질에테르등의 방향족에테르류; 팔미트산, 스테아린산, 올레산, 리놀레산등의 탄소수 10개에서 20개사이의 지방산류; 팔미트산알콜, 스테아린산알콜, 올레산알콜 등의 탄소수 10개에서 20개 사이의 지방산알콜류; 팔미트산 모노-, 디-, 또는 트리에스테르, 스테아린산 모노-, 디-, 또는 트리에스테르, 올레산 모노-, 디-, 또는 트리에스테르, 리놀레산 모노-, 디-, 또는 트리에스테르 등의 지방산 그룹의 탄소원소수가 4 내지 26개인 포화 및 불포화 지방산 중 한 개 혹은 두 개 이상의 지방산이, 히드록시기가 1 내지 8개이며, 탄소수가 1 내지 10개인 알코올과 에스테르 결합된 지방산 에스테르류가 있다. 이들 다일루언트에는 열안정성 향상 등을 목적으로 파라핀오일등의 지방족 혹은 환형탄화수소류를 혼합하여 사용할 수 도 있다.

[0025] 상기의 반결정 고분자수지와 다일루언트는 혼련과정에서 열역학적 단일상을 만들기 위해 조성물의 액-액 상분리 온도보다 높은 온도에서 혼련된다. 수지의 혼련시는 반드시 열역학적 단일상을 이루는 완전한 혼련 상태를 이루어야 한다. 조성물이 용융혼련 과정중 열역학적 단일상을 이루지 못하면 혼련이 불량해지고 기포영역의 크기가

커지게 되어 미세다공막을 이룰 수 없다. 혼련압출을 위해서는 혼련을 위해 디자인된 이축 컴파운더, 혼련기 혹은 반바리 믹서 등을 이용할 수 있다. 이렇게 혼련된 용융물을 다이로 통하여 압출시켜 냉각하면서 시트 형태로 성형한다. 반결정고분자 수지와 다일루엔트는 사전 블렌딩되어 컴파운더에 투입되거나, 분리된 공급기(feeder)로부터 각각 투입될 수 있다. 조성물의 가공온도는 반결정고분자와 다일루엔트의 액-액 상분리를 시키기 위하여 액-액 상분리 온도 이상의 온도에서 열역학적 단일상을 만든 후 액-액 상분리 온도 미만의 온도를 유지하여 압출하는 상분리 구간을 두는 것이 좋다. 특히 압출기 내에서 혼련준과 상분리시키는 존을 별도로 구비하는 경우 상분리 존에서 액-액 상분리를 시키게 되면, 기포영역의 크기와 비율을 조정할 수 있다. 즉, 통상의 압출경우와 같이 다이에서 압출된 후 냉각에 의해 상분리하는 경우 상분리 시간이 지나치게 짧아 상분리를 조절하기가 어렵지만, 압출기 내에서 상분리하는 경우에는 용이하게 상분리 정도의 조절이 가능하다. 액-액 상분리 온도가 낮고 그 시간이 길수록 기포영역의 크기와 비율이 증가하게 된다.

[0026] 예를 들면 폴리올레핀과 액-액 상분리를 하는 디부틸프탈레이트를 사용하는 경우 용융혼련온도는 200-240℃, 다이에서의 압출온도는 150-170℃ 가 적당하며 액-액 상분리구간 체류시간은 1분 이하이어야한다. 체류시간이 1분을 넘게 되면 기포영역의 크기가 미세다공막으로는 적당하지 않게 커지게 된다.

[0027] 상기 조성물에는 필요한 경우 산화안정제, UV 안정제, 대전방지제 등 특정 기능향상을 위한 일반적 첨가제들이 더욱 첨가될 수 있다.

[0028] 용융물로부터 시트 형태의 성형물을 만드는 방법에는 수냉, 공냉식을 이용한 일반적인 캐스팅(casting) 혹은 캘린더링(calendering) 방법이 모두 사용될 수 있다. 냉각된 시트성형물의 형상은 냉각속도에 따라서도 달라진다. 즉 냉각속도가 너무 빠르게 되면 기포영역의 비율 및 크기가 작아지며 냉각속도가 너무 느리면 특히 액-액 상분리시스템의 경우 기포영역의 크기가 너무 커져 미세다공막을 이룰 수 없다. 따라서 적당한 냉각 속도는 사용되는 반결정고분자와 다일루엔트에 따라 달라지게 되며 폴리올레핀과 디부틸프탈레이트등을 사용하는 경우 적당한 냉각속도는 200℃/분 - 500℃/분이다.

[0029] 이렇게 해서 만들어지는 시트형상의 반결정고분자와 다일루엔트의 조성물은 세가지 상으로 나누어지게 된다. 즉 다일루엔트에 녹아 있는 극소량의 반결정고분자와 다일루엔트로 이루어진 다일루엔트 다함유 상 (diluent rich phase)과 다일루엔트가 반결정고분자의 비결정부분을 스웰링시킨 형태의 스웰링된 상 (swelled phase) 그리고 다일루엔트가 존재하지 않는 반결정고분자의 결정상 (crystal phase) 이다. 여기서 다일루엔트 다함유 상은 추출 후 냉결 건조 과정에서 공극으로 관찰되므로 기포영역이라하며, 스웰링된 상은 연신 전에는 추출 후 냉결 건조 과정 후에도 공극이 형성되지 않는 상이나 연신과정을 거치며 그 사이가 벌어져 연신 후 추출과정을 거치면 공극으로 남게 되는 상을 말한다. 결정상은 연신/추출 등의 과정을 거쳐도 공극이 형성되지 않으며 미세다공막의 매트릭스를 형성하는 상이다.

[0030] 본 발명에 따르는 기포영역은 불규칙한 크기와 구조를 가지며 단면의 평균지름이 0.01 μ m 이상이고 2 μ m 이하이며 연신 전에도 충분한 투과도(permeability)를 가지는 것으로 보아 3차원으로 연결되어 수지 조성물을 관통하며, 수지조성물 전체에 대한 부피비율은 10% 이상 40% 이하이다. 기포영역은 연신과정 이전의 시트 형태에서부터 3차원으로 연결되어 시트에 투과도를 갖게 하는 영역으로, 미세다공의 구불구불한 정도(Tortuosity)를 낮춰주어 미세다공막이 높은 투과도를 갖게한다. 그러나 그 지름이 0.01 μ m 이하일 경우는 공극의 크기가 너무 작아 이러한 효과가 없으며 2 μ m 이상일 경우는 도리어 미세다공막의 결점으로 작용하여 물성을 저하시키고 미세다공의 균일성을 떨어뜨린다. 이 기포영역의 시트성형물 전체에 대한 부피비율은 10% 이상 40% 이하인 것이 좋다. 기포영역이 10% 이하이면 시트의 투과도가 없어지게 되고 연신공정이후의 미세다공막의 투과도도 매우 낮게 된다. 기포영역이 40% 를 넘게 되면 공극율이 크게 증가함과 동시에 미세다공의 구불구불한 정도(Tortuosity)도 크게 낮아지고, 동시에 지름 2 μ m 를 넘는 거대기포가 발생하게 되어 미세다공막의 결점을 증가시켜 물성을 저하시키고 미세다공의 균일성을 떨어뜨린다.

[0031] 본 발명에 따르는 스웰링된 비결정 부분은 스웰링 비율이 200% 이상이며 연신과정에서 벌어져 3차원으로 연결된 공극을 형성하여 단면의 평균지름이 0.01 μ m 이상 1 μ m 이하인 미세 공극을 만드는 영역이다.

[0032] 스웰링된 영역은 연신과정에서 벌어져 미세공극을 만들며 동시에 이미 존재하던 기포영역과 연결되게 된다. 이 과정에서 공극의 연결과 함께 공극의 구불구불한 정도(Tortuosity)가 커지게 되며 연신된 필름의 평균 공극 크기도 작아지게 된다. 다공막의 투과도는 일정한 porosity를 가지는 경우 공극의 크기에 비례하며 구불구불한 정도(Tortuosity)의 제곱에 반비례한다. 이와 같은 이유로 다공막의 실질적인 투과도는 연신과정에서 크게 변화하지 않으며 경우에 따라 작아질 수도 있다. 연신과정은 반결정 고분자의 방향성을 증가시켜 다공막의 물성을 향상시키고 균일한 공극 크기 그리고 필요한 구불구불한 정도(Tortuosity)를 부여하는 역할을 하게 된다.

- [0033] 스웰링된 영역의 스웰링 비율이 200% 미만일 경우는 연신과정에서 스웰링된 부분이 벌어지지 않고 결정상과 마찬가지로 메트릭스상으로 남게 되어 연신과정중에 공극이 형성되지 않는다. 따라서 미세다공막의 투과도는 매우 낮아지게 되어 미세다공막으로서의 기능을 가지지 못한다. 스웰링된 영역이 벌어지며 만들어지는 미세공극의 크기는 스웰링비율뿐만 아니라 연신조건에 의해서도 크게 영향을 받는다. 연신온도가 너무 낮을 경우, 스웰링된 영역이 벌어지지 못하고 결정상과 마찬가지로 메트릭스상으로 연신되어 공극을 만들지 못하거나 찢어지게 된다. 또한 연신온도가 너무 높을 경우는 스웰링된 영역이 벌어짐과 동시에 녹아 터지게 되어 도리어 공극을 막아버리거나 부분적으로 큰 공극이 형성되어 미세다공막으로서의 기능을 할 수 없게 된다. 이러한 조건을 만족시키는 스웰링된 영역에 의해 만들어지는 공극의 크기는 0.01 μ m 이상 1 μ m 이하이다. 이에 맞는 연신온도는 수지조성물 시트의 결정부분이 녹는 온도보다 3-15 $^{\circ}$ C 낮은 것이 좋다.
- [0034] 위와 같이 본 발명에 의한 기포영역과 스웰링된 영역의 조건을 만족시키게 되면 연신과정중 공극의 찢어짐이나 터짐 등이 없어도 기체투과도 1.3×10^{-5} Darcy 이상의 기체투과성을 가지며 동시에 천공강도가 0.1 N/ μ m 이상인 우수한 물성과 충분한 기체투과도를 가지는 반결정고분자 미세다공막을 만들 수 있게 된다.
- [0035] 혼련/압출/냉각되어 만들어진 시트의 연신은 물 방식 또는 텐터 방식(tenter type)의 축차 혹은 동시 연신으로 수행할 수 있다. 여기서, 연신비는 종방향 및 횡방향으로 각각 4배 이상이며, 총 연신비는 25~50배인 것이 좋다. 한쪽 방향의 연신비가 4배 미만인 경우는 한쪽 방향의 배향이 충분하지 않고 동시에 종방향 및 횡방향간의 물성 균형이 깨져 인장강도 및 천공강도 등이 저하된다. 또한, 총 연신비가 25배 미만이면 미연신이 발생하고, 50배를 초과하면 연신 중 파단이 발생할 가능성이 높다.
- [0036] 연신된 필름은 유기용매를 사용하여 추출 및 건조한다. 본 발명에서 사용가능한 유기용매로는 특별히 한정되지 않고 수지 압출에 사용된 다일루언트를 추출해 낼 수 있는 어떤 용제도 사용 가능하나, 바람직하게는 추출효율이 높고 건조가 빠른 메틸 에틸 케톤, 메틸렌클로라이드, 헥산 등이 적당하다. 추출방법은 침적(immersion) 방법, 용제 스프레이(solvent spray) 방법, 초음파(ultrasonic) 법 등 일반적인 모든 용매추출 방법이 각각 혹은 복합적으로 사용될 수 있다. 추출시 잔류 다일루언트의 함량은 2중량% 이하이어야 한다. 잔류 다일루언트가 2중량%를 초과하면 물성이 저하되고 필름의 투과도가 감소한다. 잔류 다일루언트의 양(추출률)은 추출온도와 추출시간에 따라 크게 좌우된다. 추출온도는 다일루언트와 용제의 용해도 증가를 위해 온도가 높은 것이 좋으나 용제의 끓음(boiling)에 의한 안전성 문제를 고려할 때 40 $^{\circ}$ C 이하가 좋다. 추출온도가 다일루언트의 응고점 이하이면 추출효율이 크게 떨어지므로 다일루언트의 응고점보다는 반드시 높아야한다. 추출시간은 생산되는 필름의 두께에 따라 다르나, 10~30 μ m 두께의 일반적인 미세다공막을 생산할 경우 2~4분이 적당하다.
- [0037] 전술한 바에 따라 제조되는 본 발명의 반결정고분자 미세다공막은 발포제나 충전제의 첨가 없이도, 반결정고분자 수지와 다일루언트간의 상분리과정을 통해 만들어지는 기포영역과 스웰링영역의 연신가공을 통하여 제조될 수 있는 것이다.
- [0038] 이하 하기 실시예를 통하여 본 발명을 좀 더 구체적으로 설명하지만 이에 본 발명의 범주가 한정되는 것은 아니다.
- [0039] [실시예]
- [0040] 반결정고분자의 분자량 및 분자량분포의 측정은 Polymer Laboratory 사의 고온 GPC(Gel Permeation Chromatography)로 측정되었다.
- [0041] 다일루언트의 점도는 Cannon사의 CAV-4 자동 동점도계(Automatic Viscometer)로 측정하였다.
- [0042] 반결정고분자와 다일루언트는 $\phi=46$ mm인 이축 압출기에서 혼련되었다. 이축 압출기의 최초로부터 마지막 다이까지의 구간은 모두 20개이며, 마지막 다이 부분을 제외하고는 모두 같은 길이로 구성되어 있다. 압출기 전체의 체류 시간(residence time)은 조성에 따라 약간씩 차이가 있으나, 약 6분이었으며, 액-액 상분리를 압출기 내부에서 유도하기 위하여는 마지막 5개 구간의 온도를 변화시키면서 실험하였다.
- [0043] 압출된 용융물은 T자형 다이에서 압출되어 캐스팅 롤에 의해 두께 600~1,200 μ m의 시트로 성형되었으며 이들은 연신에 사용되었다. 시트의 기포영역의 부피 비율을 확인하기 위해서는 500 μ m의 시트가 별도 제작되었다. 또한 연신 전 시트의 투과도를 알아보기 위해서는 50 μ m의 시트가 별도 제작되었다.

- [0044] 시트의 연신온도, 결정도 및 스웰링된 비율을 계산하기 위해 DSC 가 사용되었다. 분석조건은 시료무게 5mg, 스캔속도 10℃/min 이었다.
- [0045] 연신을 위해 제작된 시트의 연신은 텐터 타입의 연속식 연신기에서 연신비, 연신 온도를 변화시키며 동시 연신으로 진행되었다. 연신속도는 2.0m/min으로 유지하였다.
- [0046] 다일루언트의 추출은 메틸렌 클로라이드를 사용하여 침적 방식으로 실시하였다. 두께 50 μ m 시트의 추출은 24시간 침적 후 냉결 건조하였다. 연신된 필름 및 두께 50 μ m 의 시트는 침적 추출 6분 후 공기 중에서 말리고 프레임에 필름을 고정시킨 후 120℃ 열풍 오븐(convection oven)에서 90초간 에이징하였다.
- [0047] 제조된 시트 및 필름의 특성은 아래 방법으로 측정되었다.
- [0048] ※ 물성측정방법
- [0049] (1) 인장강도는 ASTM D882로 측정되었다.
- [0050] (2) 천공강도는 반지름 0.5mm의 핀이 120mm/min의 속도로 필름을 파단시킬 때의 강도로 측정되었다.
- [0051] (3) 기체투과도는 공극측정기(porometer: PMI 사의 CFP-1500-AEL)로부터 측정되었다. 일반적으로 기체투과도는 Gurley number로 표시되나, Gurley number는 필름 두께의 영향이 보장되지 않아 필름 자체의 공극 구조에 따른 상대적 투과도를 알기 어렵다. 이를 해결하기 위해 본 발명에서는 Darcy's 투과도 상수를 사용하였다. Darcy's 투과도 상수는 하기 수학적 1로부터 얻어지며 본 발명에서는 질소를 사용하였다.
- [0052] [수학적 1]
- $$C = (8 F T V) / (\pi D^2 (P^2 - 1))$$
- 여기서 C= Darcy 투과도 상수
- F= 유속
- T= 샘플 두께
- V= 기체의 점도 (0.185 for N₂)
- D= 샘플 직경
- P= 압력
- [0053]
- [0054] 본 발명에서는 100~200psi 영역에서 Darcy's 투과도 상수의 평균값을 사용하였다.
- [0055] (4) 공극률은 수은포로시미터(Mercury porosimeter, Poremaster사 model 61037051)와 전자현미경(Scanning Electron Microscopy, SEM)으로 측정하였다. 연신 전 시트의 공극률은 기포영역의 비율이다.
- [0056] (5) 전자현미경(SEM)을 사용한 시트의 내부 형상(Morphology) 관찰은 시트를 -120℃에서 유리 칼날을 이용하여 절단(Microtoming)한 후, 24시간 메틸렌클로라이드를 사용하여 다일루언트를 추출하고, 냉결 건조한 후 실시하였다. 전자현미경 사진의 공극 영역의 비율을 계산하여 공극율(기포영역의 비율)을 또한 계산하였다. 스웰링비율의 계산에는 상기 (4)의 수은포로시미터로 측정된 기포영역의 비율이 사용되었으며 전자현미경으로 관찰된 기포영역의 비율은 수은포로시미터에 대한 확인 자료로 사용되었다. 두 방법으로 측정된 기포영역의 비율은 실험 오차 범위내에서 일치하는 경향을 보였다.
- [0057] (6) 시트의 스웰링된 비율(SR)은 다음과 같이 계산되었다.

[0058] [수학식 2]

$$\begin{aligned}
 \text{SR (부피\%)} &= \frac{\text{다일루엔트 혼련후 만들어진 시트의 비결정영역의 부피}}{\text{투입된 반결정고분자의 비결정영역의 부피}} \times 100 \\
 &= \frac{R_1 * (1 - \delta_a) + (R_2 - P_0)}{R_1 * (1 - \delta_b)} \times 100
 \end{aligned}$$

여기서 R_1 = 시트내 반결정고분자의 부피비율

R_2 = 시트내 다일루엔트의 부피비율

δ_b = 반결정 고분자의 결정도

δ_a = 시트내에서의 반결정고분자의 결정도

P_0 = 시트의 공극율 (기포영역의 비율)

[0059]

[0060] 고분자 수지의 결정도는 DSC로 측정되는 수지의 열함량과 100% 결정의 열함량과의 비율로부터 계산하였다. 한 예로 폴리에틸렌의 경우 100% 결정의 열함량은 295J/g 이며, 폴리프로필렌의 경우 145J/g 이다.

[0061] [실시예 1]

[0062] 반결정고분자로서 중량평균분자량이 3.0×10^5 g/mol 인 고밀도폴리에틸렌이 사용되었으며 다일루엔트로는 디부틸프탈레이트가 사용되었다. 반결정고분자와 다일루엔트의 중량비는 40/60이었으며 부피 비율은 42.4/57.6이었다. 이 조성물은 액-액 상분리가 일어나는 조성물이며 압출기내에서 상분리이하 온도에서의 체류시간은 100초였다. 이때의 압출온도는 250℃ 였으며 압출기내 상분리 온도는 180℃였다. 사용된 고밀도폴리에틸렌의 열함량은 190J/g 으로 결정도는 64.4%였으며 압출된 시트 내에서의 열함량은 91J/g으로 다일루엔트를 제외하면 결정도는 77.1%였다. 다일루엔트의 영향으로 폴리에틸렌 자체의 결정도는 높아졌음을 알 수 있다. 연신은 상기 시트를 119℃에서 동시연신으로 종방향, 횡방향 각각 6배로 실시하였다. 추출, 건조 및 에이징 후 얻어진 미세다공막의 두께는 16 μ m 였다. 기포영역 및 스웰링된 영역의 비율 그리고 제조된 필름의 특성을 표 1 에 정리하였다. 제조된 미세다공막의 단면의 사진을 관찰한 결과 실질적으로 기공의 경계면의 파괴가 관찰되지 않음을 알 수 있으며, 연신 전 시트는 주요영역이 스웰링된 영역이고 일부의 기포영역이 존재하고, 연신 후 미세다공막은 전체적으로 기포경계면이 기포(pore)의 크기보다 평균적으로 큰 미세다공막이 형성되었다.

[0063] [실시예 2]

[0064] 반결정고분자로서 중량평균분자량이 4.0×10^5 g/mol 이고 코모노머로 부텐-1이 0.5중량% 포함된 고밀도폴리에틸렌 90중량%와 중량평균분자량이 4.5×10^5 인 호모폴리프로필렌이 10중량%가 사용되었다. 다일루엔트로는 디부틸프탈레이트가 사용되었다. 반결정고분자와 다일루엔트의 중량비는 35/65이었으며 부피비율은 37.6/62.4 이었다. 사용된 고밀도폴리에틸렌의 열함량은 155J/g으로 결정도는 52.5%였으며 시트내에서의 열함량은 58.5J/g으로 다일루엔트와 폴리프로필렌을 제외하면 결정도는 63.0%였다. 사용된 호모폴리프로필렌의 열함량은 85J/g으로 결정도는 59%였으며 시트내에서의 열함량은 3.8J/g으로 다일루엔트와 폴리에틸렌을 제외하면 결정도는 74.9%였다. 따라서 사용된 반결정고분자 수지의 평균결정도는 53.1%이었고 시트내에서의 평균 결정도는 60.9%이었다. 기타 제조 조건은 실시예 1과 동일하게 하였다. 연신은 118℃에서 동시연신으로 종방향, 횡방향 각각 6배로 실시하였다. 추출, 건조 및 에이징 후 얻어진 필름의 두께는 16 μ m 였다. 기포영역 및 스웰링된 영역의 비율 그리고 제조된 필름의 특성을 표 1 에 정리하였다.

[0065] [비교예 1]

[0066] 반결정고분자로서 중량평균분자량이 2.0×10^5 g/mol 이며, 코모노머로 옥텐-1 이 8.5중량%인 선형저밀도폴리에틸렌이 사용되었으며, 평균입자크기가 $1.5 \mu\text{m}$ 이며 스테아르산(Stearic acid)으로 코팅된 탄산칼슘이 사용되었다. 두 성분의 비율은 50/50이었다. 상분리과정이 없이 압출 냉각된 시트는 80℃에서 기계적 방향으로 2배 연신하였다. 최종 필름의 두께는 $40 \mu\text{m}$ 였다.

[0067] [비교예 2]

[0068] 반결정고분자로서 중량평균분자량이 3.0×10^5 g/mol 인 고밀도폴리에틸렌이 사용되었으며 다이루엔트로 40℃ 동점도가 95cSt 인 파라핀오일이 사용되었다. 반결정고분자와 다이루엔트의 중량비는 60/40이었으며 부피 비율은 57.8/42.2이었다. 사용된 고밀도폴리에틸렌의 열함량은 190J/g으로 결정도는 64.4%였으며 시트내에서의 열함량은 119J/g으로 다이루엔트를 제외하면 결정도는 67.2%였다. 연신은 118℃에서 동시연신으로 종방향, 횡방향 각각 6배로 실시하였다. 추출, 건조 및 에이징 후 얻어진 필름의 두께는 $16 \mu\text{m}$ 였다.

[0069] [비교예 3]

[0070] 반결정고분자로서 중량평균분자량이 4.0×10^5 g/mol 이고 코모노머로 부텐-1이 0.5중량% 포함된 고밀도폴리에틸렌이 사용되었으며 다이루엔트로 40℃ 동점도가 95cSt 인 파라핀오일이 사용되었다. 반결정고분자와 다이루엔트의 중량비는 15/85이었으며 부피 비율은 13.9/86.1이었다. 사용된 고밀도폴리에틸렌의 열함량은 155J/g으로 결정도는 52.5%였으며 시트내에서의 열함량은 33J/g으로 다이루엔트를 제외하면 결정도는 74.5%였다. 연신은 115℃에서 동시연신으로 종방향, 횡방향 각각 6배로 실시하였다. 추출, 건조 및 에이징 후 얻어진 필름의 두께는 $16 \mu\text{m}$ 였다.

[0071] [표 1]

원료		실시예		비교예			
		1	2	1	2	3	
고밀도폴리에틸렌 (Mw=3.0x10 ⁵ g/mol)		40	-	-	60	-	
고밀도폴리에틸렌 (부텐-1=0.5중량%, Mw=4.0x10 ⁵ g/mol)		-	31.5	-	-	15	
선형저밀도폴리에틸렌 (옥텐-1=8.5중량%, Mw=2.0x10 ⁵ g/mol)		-	-	50	-	-	
호모폴리프로필렌 (Mw=4.5x10 ⁵ g/mol)		-	3.5	-	-	-	
파라핀오일 (95cSt at 40°C)		-	-	-	40	85	
디부틸프탈레이트		60	65	-	-	-	
탄산칼슘 (스테아르산코팅, 1.5um)		-	-	50	-	-	
특성		단위					
기포영역	포로시미터	부피%	24.3	29.0	-	6.0	56.0
	SEM		14.7	23.8	-	-	47.0
기체투과도	시트	10 ⁻⁵ Darcy	1.6	2.4	-	0.3	6.5
	미세다공막 (Film)		1.3	1.6	3.0	0.5	5.2
공극의 평균 지름	시트	μm	0.09	0.11	-	0.04	0.21
	미세다공막 (Film)		0.06	0.08	0.8	0.05	0.12
스웰링된 비율 (SR)		부피%	285	324	0.0	268	509
천공강도 (Film)		N/μm	0.27	0.25	0.03	0.29	0.07
외관		-	우수	우수	불량	우수	우수
시트성형성		-	우수	우수	양호	양호	양호

[0072]

발명의 효과

[0073] 상기에서와 같이 본 발명은 자체적으로 공극을 유발시키는 발포제나 매트릭스를 이루는 고분자 수지와와 계면에 서 연신 등의 소성변형과정을 통하여 공극을 만드는 충전제의 첨가 없이도, 반결정고분자 수지와 다일루엔트간의 상분리과정을 통해 기포영역, 팽윤영역(스웰링영역)의 비결정질영역과 결정질영역을 용이하게 조절된 단면을 가지는 시트를 제조하고 이를 연신함으로써, 충분한 천공강도와, 투기도를 가지는 미세다공막을 제조할 수 있고 또한 이를 이용함으로써 다양한 물성을 가지는 분리막을 구현할 수 있음을 알게 되었다.

[0074] 또한 본 발명의 단면 형상을 조절하는 제조방법으로 제조시 연신전후의 시트의 투기도가 크게 변하지 않아 전체적으로 안정한 물성을 가지는 균일한 미세다공막을 연속적으로 제조할 수 있다.

[0075] 본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 모두 본 발명의 영역에 속하는 것으로 본 발명의 구체적인 보호범위는 첨부된 특허청구범위에 의하여 명확해질 것이다.