Korean Chem. Eng. Res., Vol. 43, No. 1, February, 2005, pp. 16-20

CO_2 초임계 유체에서 열식법을 이용한 다공성 폴리프로필렌 막의 제조

이상준 · 정재관†

성균관대학교 화학공학과
440-746 경기도 수원시 장안구 천전동 300
(2004월 6일 28일 접수, 2004년 11월 1일 채택)

Preparation of Porous Polypropylene Membrane by a Thermally Induced Phase Separation Method in Supercritical CO_2

Sang-Joon Lee and Jaygwan G. Chung†

Department of Chemical Engineering, Sungkyunkwan University, 300, Chunchun-dong, Jangan-gu, Suwon 440-746, Korea
(Received 28 June 2004; accepted 1 November 2004)

요 약

CO_2 초임계 유체에서 열식법을 이용하여 폴리프로필렌과 켐펜을 혼합하여 다공성 폴리프로필렌 막을 제조했다. 폴리프로필렌 농도 10 wt%의 조건에서 제조된 폴리프로필렌 막의 공극률은 메탄올, 에탄올, n-부탄올에 따라 각각 78, 80, 73%였다. 폴리프로필렌의 농도가 증가할수록 인장강도는 높아졌으며 폴리프로필렌 농도가 10 wt% 일 때 인장강도는 0.17 kg_f/mm^2였다. CO_2 초임계 유체를 사용하여 켐펜을 추출한 결과 시간에 따라 추출속도가 증가하였으며 5분 경과 후 94% 제거되었다. 온도가 증가함에 따라 추출속도가 증가했으며 45 ºC 조건에서 99% 제거되었다. 그러나 그 이상의 높은 온도에서는 추출속도는 저하되었다. 150 bar의 압력까지는 압력이 증가함에 따라 켐펜의 추출속도는 증가하였으나, 그 이상의 압력 조건에서는 압력이 증가함에 따라 추출속도는 미소하게 감소했다. 추출속도는 CO_2 초임계 유체의 켐펜에 대한 용해도 특성과 상관성이 있었다.

Abstract – Porous polypropylene membranes were prepared by a thermally induced phase separation method in supercritical CO_2, where polypropylene and Camphene were used as raw materials. The porosity of polypropylene membranes with 10 wt% polypropylene concentration was 78, 80, 73% by using methanol, ethanol, and n-buthanol as an analytical solvent, respectively. The tensile strength increased with an increasing polypropylene concentration, where it was 0.17 kg_f/mm^2 at 10 wt% polypropylene concentration. The extraction rate for Camphene increased with time and Camphene was removed 94% in 5 min. It increased with an increasing temperature and was 99% at 45 ºC, however, decreased with an increasing temperature at higher than 45 ºC. The extraction rate increased with an increasing pressue up to 150 bar, however, decreased slightly with an increasing pressure over 150 bar. The extraction rate had a relation with the solubility of Camphene in supercritical CO_2.

Key words: Porous Polypropylene Membrane, Camphene, Supercritical CO_2, Thermal Induced Phase Separation Method

1. 서 론

물질문명이 발달함에 따라 산업화, 기계화, 자동화 등으로 인간은 풍요로운 생활을 누릴 수 있게 되었지만 그에 따라 환경오염과 에너지 문제가 심각하게 대두되었다. 근래에는 이러한 문제를 해결하기 위해 다양한 연구가 진행되고 있으며 그 중 다공성 고분자 막의 제조와 용도에 대한 연구는 이런 관점에서 산업적, 사회적 관심을 받고 있다. 다공성 고분자막은 물성과 제작성이 우수하여 기체분리, 정밀여과, 역삼투, 확산투석과 같은 분리공정의 막으로뿐만 아니라 연료전지 소재로도 다양하게 적용되고 있다[1].

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jgchung@skku.edu

지금까지 연구된 다공성 고분자 막의 소재는 폴리술폰(polysulfone), 폴리에테르술폰(polyethersulfone), 폴리이미드(polyimide), 폴리벤즈이미다졸(polybenzimida- zole), 폴리옥사디아졸(polyoxadiazole), 폴리포스파젠(polyphosphazene) 등이 있다[2]. 특히 폴리프로필렌(polypropylene)은 내충격성, 내열성, 내마모성, 내수성 및 내약품성이 뛰어난 고분자로서 연구돼있으며[3] Bae 등[4]은 폴리프로필렌을 이용하여 다공성 고분자 전해질막을 제조하고 제조조건에 따른 형상변화를 연구하였으며, Yang과 Perng [5]은 열식법을 이용하여 폴리프로필렌 다공성 분리막을 효율적으로 제작할 수 있다는 결과를 발표했다. Matsuyama 등[6]은 열식법의 제조 조건에 따라 폴리프로필렌 다공성 분리막의 구조를 조절할 수 있었다는 연구결과를 발표했다. 또 Evren [7]은 폴리프로필렌 다공성 분리막을 이용하여

O_2 전달 메커니즘을 수학적으로 설명했다.

상전화법은 고분자막 제조비용이 적게 들고 대형 제조장치가 필요 없기 때문에 비대칭 막을 제조하기 위한 방법으로 널리 사용되고 있다. 상전화법은 균일한 단일상의 고분자 용액으로부터 용매의 제거, 비용매의 첨가 등을 통하여 상분리를 유도하여 고형화시킴으로써 막을 제조하는 방법이며 건습식법, 습식법, 열식법 및 고분자를 이용하는 방법 등이 있다. 다공성 고분자 막은 건습식법 또는 습식법으로 제조되고 있었으며 최근에는 열식법을 이용한 고분자 막 제조에 관한 연구가 진행되고 있다[8, 9].

그러나 기존의 상전화법은 인체에 유해한 용매들을 사용하기 때문에 환경을 오염시킬 우려가 있으며 충분한 상전화를 진행하기 위해 긴 반응시간이 필요하다는 단점을 지니고 있었다. 이러한 문제점을 해결하고 고분자 막의 물성을 개선하기 위해 상전화법에 확산속도가 빠르고 용해도가 높은 초임계 유체를 적용했다[10, 11].

Matsuyama 등[12, 13]과 Lee 등[14]은 초임계 유체를 이용하여 다공질 분리막을 제작하였는데 초임계 CO_2의 압력이 80-160 bar에서는 압력이 증가할수록 막의 공극률이 증가했으며 20-70 °C의 범위에서는 온도가 높을수록 공극률이 증가한다고 발표했다. 이때 Matsuyama 등과 Lee 등은 각각 셀룰로오즈 아세테이트 막과 실리콘 막을 사용했다.

그러나 지금까지 초임계 유체를 추출용매로 사용한 연구들은 셀룰로오즈 아세테이트 막과 실리콘 막 등 일부 고분자 소재에 한정되었으며 범용적으로 사용되고 있는 비대칭 다공성 막은 아직까지 기존의 유해 용매를 이용하여 제조하고 있었다. 본 실험에서는 CO_2 초임계 유체를 이용하여 기계적 특성이 우수하고 수지가격이 저렴한 다공성 폴리프로필렌 막을 제조하였으며 캠펜(camphene)을 첨가하여 다공성 막의 특성을 제어했다. 조건에 따른 공극률과 인장강도를 비교했으며 CO_2 초임계 유체의 반응시간, 온도, 압력에 따른 캠펜의 추출속도를 측정하고 최적의 추출조건을 결정했다.

2. 실 험

2-1. 시료

막의 소재로 사용한 폴리프로필렌(HP524J, Polymirae., Korea, Melting index: 3 g/10 min)은 24시간 동안 100 °C의 조건에서 충분히 건조한 후에 사용하였으며, 공극률을 제어하는데 사용하는 캠펜(Camphene, 3,3-Dimethyl-2-methylenenor-camphene, Merck Co., U.S.A., 순도 95% 이상)은 별도의 전처리과정 없이 사용하였다.

2-2. 실험방법

폴리프로필렌 다공성 막은 Fig. 1과 같은 과정을 거쳐 제조했다[15].

폴리프로필렌을 캠펜과 혼합한 후 150 °C로 가열하여 단일상 용액으로 제조했다. 제조된 혼합용액을 미리 150 °C로 예열되어 있던 두 개의 석영 유리판 사이에 일정량 붓고 석영 유리판으로 압착하여 막을 만들었다. 폴리프로필렌 용액이 막의 형태로 성형되면 폴리프로필렌이 삽입된 석영 유리판을 15 °C의 증류수에 넣고 5분 동안 급냉시켰다[15]. 성형된 폴리프로필렌 고형막을 Fig. 2와 같은 반응기에 고정한 후 밸브(V1)를 열어 CO_2 가스를 냉각시켜 반응기에 넣은 후(V2을 이용하여 유량 조절) 막으로부터 캠펜을 추출했다.

반응기(Ilshin Autoclave Co., Korea)의 용량은 300 cm^3이며 반응시간, 온도, 압력에 따른 추출속도를 효율적으로 평가하기 위해 예비 실험을 통해 얻은 결과를 토대로 반응시간 5-40분, 반응 압력 110-190 bar, 반응 온도 35 °C-65 °C의 조건에서 실험을 했다. 추출 반응이 끝난 후 밸브(V3)를 열면 액상 상태의 이산화탄소는 기체가 되어 대기 속으로 제거되고 다공성 폴리프로필렌 막을 얻었다[16].

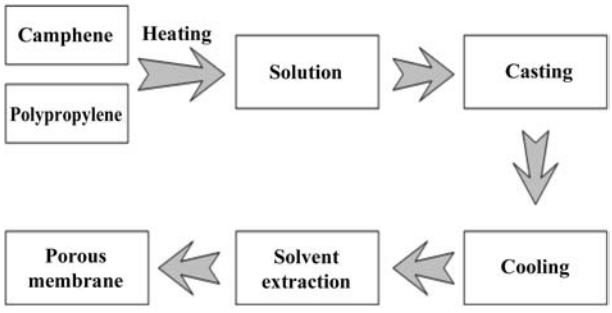

Fig. 1. Preparation of porous polypropylene membrane by a thermally induced phase separation method.

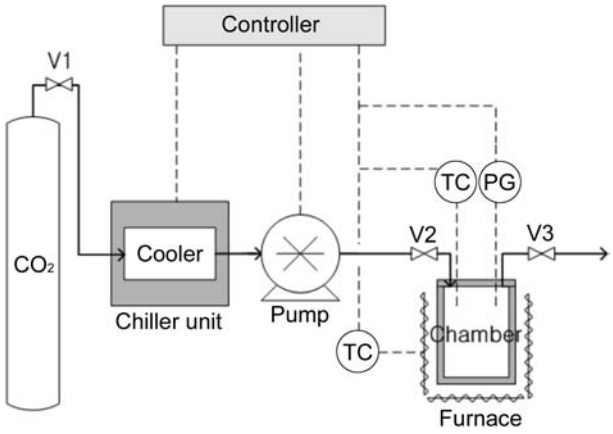

Fig. 2. Schematic diagram of an experimental apparatus.

폴리프로필렌 막의 공극률은 메탄올, 에탄올, 부탄올의 용액을 용매로 사용하여 측정했으며 식 (1) [17]로 공극률(p, %)을 계산 했다.

$$p = \frac{\frac{m_a}{\rho_a}}{\frac{m_a}{\rho_a} + \frac{m_p}{\rho_p}} \times 100 \quad (1)$$

m_a는 습윤 막에 흡수된 용액의 질량(g), m_p는 건조된 막의 질량(g)이며 ρ_a(g/cm^3)와 ρ_b(g/cm^3)는 각각 용매의 밀도와 고분자 수지의 밀도를 나타낸다. 고분자 막을 1시간 동안 용매에 담가두었다가 온도를 상온(25 °C)까지 내리고 표면의 용매를 제거한 후 10초 이내에 전자저울(AB204-S, Mettler Toredo, Co., Switzerland)를 이용하여 팽윤 질량을 측정하였으며, 건조 오븐에서 80 °C, 6시간 동안 건조시킨 후 건조질량을 측정했다.

SEM(XL30 ESEM-FEG, FEI Co., U.S.A.)을 이용하여 막의 단면 형상을 관찰했으며 폴리프로필렌 막의 인장강도(tensile strength)는 인장측정기(Instron UTM III, Toyo Baldwin, Japan)를 사용하여 측정했다. 막 내부에 잔류하고 있는 캠펜의 농도는 NMR(Varian 500 NB, Varian Co., U.S.A.)을 이용하여 측정했다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 폴리프로필렌 농도가 막 특성에 미치는 영향

폴리프로필렌 농도가 막의 공극률에 미치는 영향을 알아보기 위

해 폴리프로필렌의 농도를 각각 10, 20, 30 wt%의 조건으로 각각 제조하고 막의 단면을 Fig. 3과 같이 비교했다.

폴리프로필렌 다공성 막은 폴리프로필렌 농도에 따라 관찰된 공극의 형상 변화가 매우 미세하였으나, 폴리프로필렌 농도가 증가할수록 공극의 크기가 작아지는 것을 관찰할 수 있었다. 공극 분포는 켐펜 농도와 냉각 온도에 따라 변하는 것으로 관찰되었다. 냉각 온도가 낮을수록 공극 크기는 작고 공극 분포수는 증가했는데 Fig. 3과 같이 온도가 35 °C로 일정한 경우 켐펜 농도가 증가할수록 공극 크기는 증가했다. 그러나 공극 분포수의 증감 여부는 판단할 수 없었다.

공극률은 사용되는 용매에 따라 다공성 막에 대한 침투성이 달라지기 때문에 메탄올(methanol), 에탄올(ethanol), 부탄올(n-butanol)의 세 가지 용매를 이용하여 각각 측정했으며[17] 그 결과는 Table 1에 나타냈다.

에탄올을 사용하는 경우 공극률이 전체적으로 가장 높았는데 이것은 폴리프로필렌에 대한 에탄올의 침투성이 가장 높은 결과이며, 10 wt%의 조건에서 80%의 공극률을 갖는 것으로 나타났다. 메탄올과 n-부탄올을 사용하는 경우 공극률은 각각 78%와 73%였다. 20 wt%의 폴리프로필렌을 사용하는 경우 공극률은 메탄올, 에탄올, n-부탄올에 각각 76, 76, 69%였으며 30 wt%의 폴리프로필렌을 사용하는 경우에는 공극률은 메탄올, 에탄올, n-부탄올에 각각 74, 71, 64%였다. 폴리프로필렌막은 소수성막으로 용매에 대한 젖음성이 다르며, 소수성 용매일수록 침투성은 증가한다. 메탄올, 에탄올, n-부탄올 순으로 소수성은 증가하기 때문에 침투성도 증가해야 하지만 용매의 밀도가 커지기 때문에 Table 1과 같이 폴리프로필렌의 농도가 30 wt%인 막의 경우 메탄올, 에탄올, n-부탄올 순으로 침투성은 떨어졌고 그 결과 공극률도 낮아졌다. 이와 같이 폴리프로필렌 막은 용매로 사용된 켐펜이 추출된 부분이 공극으로 형성되기 때문에 폴리프로필렌 농도가 낮을수록 공극률은 높아졌다.

폴리프로필렌의 농도에 따른 막의 인장강도를 Fig. 4와 같이 측정했다.

폴리프로필렌 다공성 막은 폴리프로필렌의 농도가 증가할수록 인장강도가 증가하는 경향을 보였다. 10 wt%의 폴리프로필렌을 사용한 막의 경우에는 0.17 kg_f/mm^2의 파괴점을 갖는 것으로 관찰되었으며 20 wt%와 30 wt%의 폴리프로필렌을 사용한 막의 파괴점은 각각 0.24, 0.46 kg_f/mm^2였다. 이와 같이 폴리프로필렌의 농도가 증가함에 따라 막의 인장강도(파괴점)가 증가하는 것은 폴리프로필렌의 농도가 막의 결정화도 증가에 영향을 미칠 뿐만 아니라 막 내부의 공극률을 저하시킨 결과로 추정된다.

Table 1. Porosities of polypropylene membranes with an increasing polypropylene concentration by using methanol, ethanol, and n-butanol (Unit: %)

Solvent \ PP concentration	10 wt%	20 wt%	30 wt%
Methanol	78	76	74
Ethanol	80	76	71
n-Butanol	73	69	64

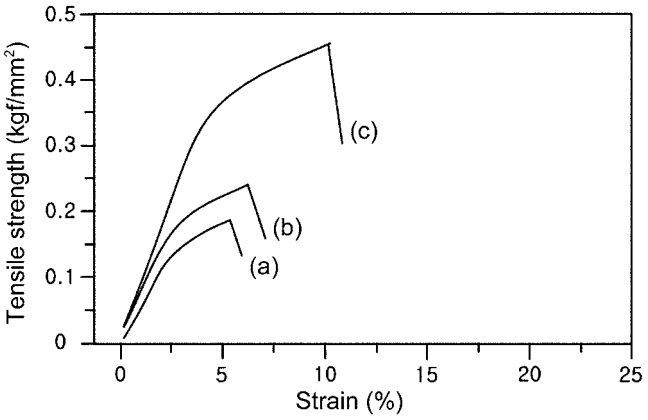

Fig. 4. Relationship between tensile strength of membrane and strain with an increasing polypropylene concentration of (a) 10 wt%, (b) 20 wt%, and (c) 30 wt% in 10 min at 35 °C and 150 bar.

3-2. $C0_2$ 초임계 유체에서 반응시간, 온도, 압력이 켐펜 추출에 미치는 영향

CO_2 초임계 유체에서 고분자 막 내부에 잔존해 있는 켐펜을 효율적으로 추출할 수 있는 최적조건을 설정하기 위하여 반응시간, 온도, 압력 조건별 추출속도를 다음과 같이 측정했다.

초임계 유체는 표면장력이 낮아 막의 내부로 침투가 빠르고, 확산계수가 커서 물질의 용해속도가 매우 빠르다[14]. 특히 CO_2 초임계 유체는 가격이 저렴하고 환경친화적이기 때문에 추출공정에 많이 사용되고 있다[16].

초임계 유체에서의 반응시간에 따른 켐펜의 추출속도를 알아보기 위해 폴리프로필렌 농도를 10 wt%로 고정하고 45 °C, 150 bar의 조건에서 5, 10, 20, 30, 40분 경과 후 구한 켐펜의 추출 속도를 Fig. 5에 나타냈다.

초기 성형 막에는 90 wt%의 켐펜이 존재하고 있었으며 5분 경과 후 초기 농도의 94%가 추출되었으며 10분 경과 후에는 초기 농도

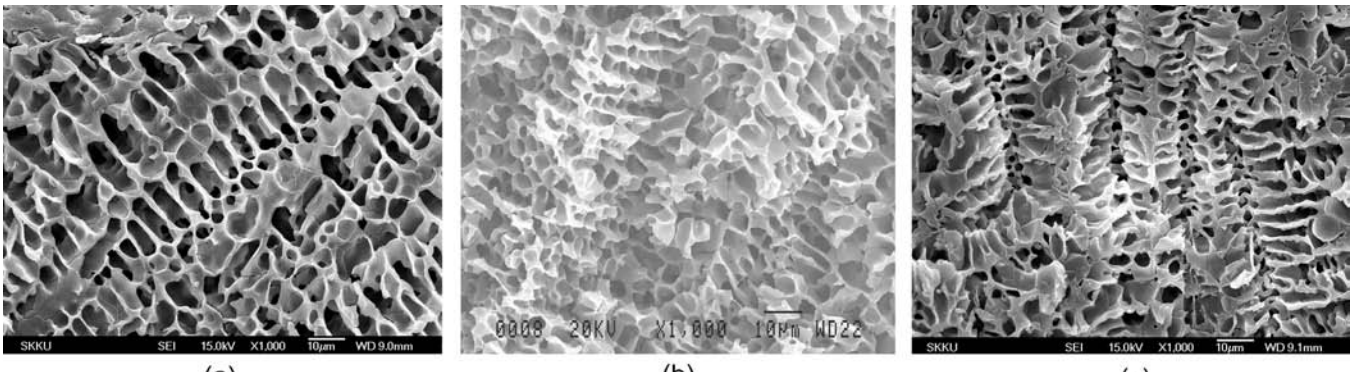

Fig. 3. Cross section images of the membranes prepared with polypropylene concentration of (a) 10 wt%, (b) 20 wt%, and (c) 30 wt% in 10 min at 35 °C and 150 bar.

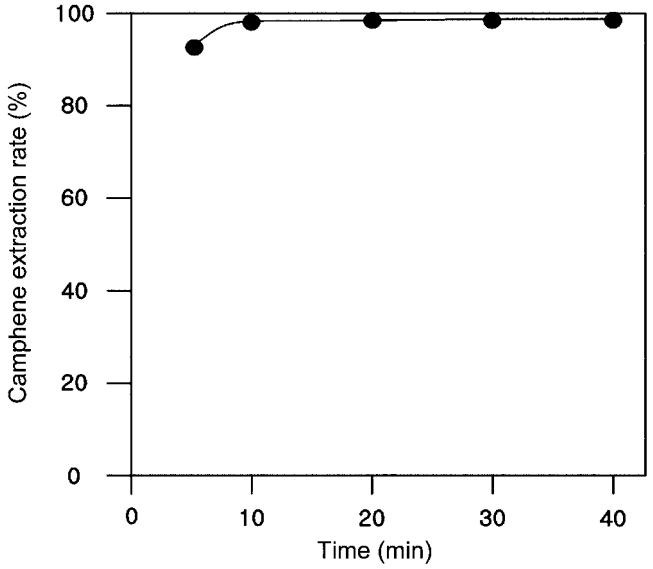

Fig. 5. Relationship between extraction rate of Camphene and time in supercritical CO_2 at 45 °C and 150 bar in the presence of 10 wt% polypropylene concentration.

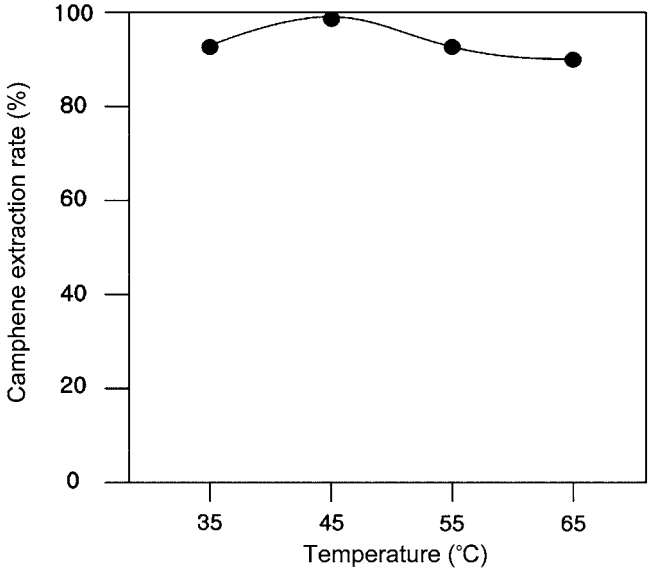

Fig. 6. Relationship between extraction rate of Camphene in supercritical CO_2 and temperature in 10 min at 150 bar in the presence of 10 wt% polypropylene concentration.

의 99%가 추출되었다. 10분 이후에서는 현저한 캠펜의 추출속도 변화를 관찰할 수 없었으며 시간에 따라 추출속도는 일정했다. 10분간의 추출 공정을 통하여 추출할 수 있는 최대 캠펜의 속도는 89.1 wt% (90 wt%×0.99)이며 나머지는 폴리프로필렌 수지 결정 구조 내에 잔존하고 있기 때문에 캠펜을 100% 추출하기 위해서는 사용하고 있는 현재의 공정 조건을 변화시키거나 3시간이상 추출을 해야 했 다. CO_2 초임계 유체 대신 대기압 조건에서 에탄올을 이용하여 캠펜의 추출속도를 측정해 보면 10분 경과 후 82%를 나타냈으며 이것은 초임계 유체를 용매로 사용한 경우보다 약 17% 정도 낮은 결과이다.

일반적으로 액상용매는 온도가 증가함에 따라 용해도가 증가하지만, 초임계 유체는 압력에 따라 온도와 용해도 간의 상관관계는 조건에 따라 변한다[18]. Fig. 6은 CO_2 초임계 유체에서 온도에 따른 캠펜의 추출효율을 나타낸 것으로 35 °C, 45 °C, 55 °C, 65 °C의 온도조건에서 추출속도를 나타냈다.

초임계 유체의 추출효율은 35 °C에서 96%, 45 °C에서 99%로 추출속도가 점점 상승하다가 55 °C, 65 °C에서는 각각 88%, 85%로 추출속도가 점점 낮아졌다. 150 bar 압력조건에서 캠펜의 추출속도는 45 °C 까지는 온도에 따라 증가하다가 그 이상의 온도범위에서는 온도가 증가함에 따라 오히려 추출속도가 감소하는 현상을 보였다. 이것은 150 bar의 CO_2 초임계 유체에서 45 °C 까지는 캠펜에 대한 용해도가 상승했지만 45 °C 이상의 온도에서는 CO_2 초임계 유체의 밀도가 낮아지면서 오히려 용해도가 떨어진 결과로 생각되었다. CO_2 초임계 유체 대신 대기압 조건에서 에탄올을 이용하여 캠펜의 추출속도를 측정해 보면 45 °C의 온도 조건에서 10분 경과 후 84%를 나타냈으며 이것은 초임계 유체를 용매로 사용한 경우보다 약 15% 정도 낮은 결과이다.

CO_2 초임계 유체는 압력이 증가함에 따라 밀도가 증가하면서 용해도가 증가한다[19]. Fig. 7에서는 초임계 유체의 압력에 따른 캠펜의 추출속도를 나타내었으며, 10분, 45 °C의 반응조건에서 110, 130, 150, 170, 190 bar 압력조건에 따른 추출속도를 비교했다.

초임계 유체의 압력이 110, 130, 150 bar일 때에는 캠펜의 추출

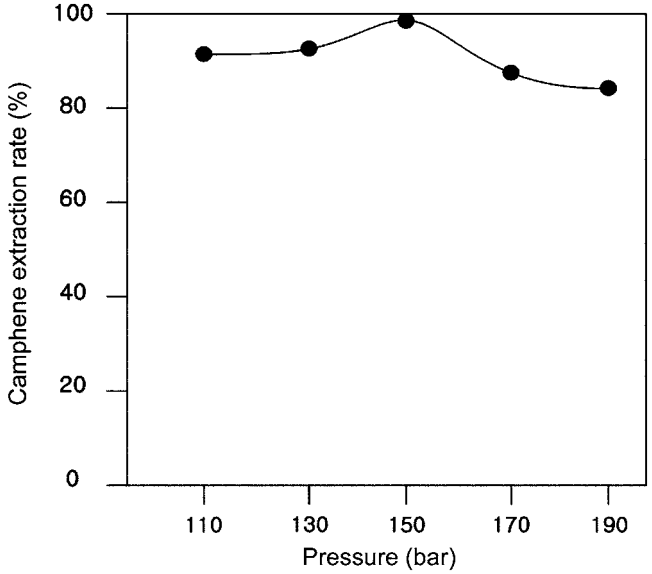

Fig. 7. Relationship between extraction rate of Camphene in supercritical CO_2 and pressure in 10 min at 45 °C in the presence of 10 wt% polypropylene concentration.

속도가 각각 93, 94, 99%로 압력에 따라 증가했다. 그러나 170, 190 bar에서는 각각 88, 85%로 압력이 증가함에 따라 추출속도가 감소했다. 이것은 CO_2 초임계 유체의 용해도는 압력에 따라 증가하며 Fig. 7에서 보이는 바와 같이 150 bar에서 추출속도가 가장 높았으며 이 압력조건에서 용해도가 가장 높은 것으로 예상되었다.

초임계 유체의 용해도(X), 압력(P), 온도(T) 간의 관계는 식 (2)로 나타냈다[18].

$$\log X = X = \frac{1}{V}\left(2.79\times10^{-2}T - 9.32 + \frac{0.369}{V}\right)^{-1} + \log P^{*} - \log P \quad (2)$$

식 (2)를 도시화시키면 45 °C의 온도조건에서 80, 100, 130 bar의 압력조건에서 캠펜의 용해도는 1.45, 1.52, 1.64 mol%로 서서히 증

가하다가 150 bar에서 1.69 mol%로 가장 용해도가 높은 것으로 나타났다. 그리고 160, 200, 300 bar에서는 1.65, 1.58, 1.51 mol%로 서서히 감소했다. Fig. 7과 비교해 볼 때, 추출속도가 가장 높았던 압력 150 bar에서 용해도도 가장 높았다. 캠펜의 추출속도는 CO_2 초임계 유체의 캠펜 용해도와 상관성이 있는 것으로 보인다.

4. 결 론

본 연구에서는 CO_2 초임계 유체를 이용하여 폴리프로필렌 다공성 막을 제조하였으며 초임계 유체의 반응시간, 온도, 압력이 다공성 막의 공극률과 인장강도에 미치는 영향에 관하여 실험했다. 이때 캠펜을 사용하여 막의 공극률을 조절하였으며 실험을 통해 얻은 결과는 다음과 같았다.

(1) 에탄올을 사용하는 경우 공극률이 전체적으로 가장 높았으며 10, 20, 30 wt%의 폴리프로필렌 농도조건에서 공극률은 각각 80, 76, 71%였다.

(2) 10 wt%의 폴리프로필렌을 사용한 막의 경우에 0.17 kg_f/mm^2의 파괴점을 갖는 것으로 관찰되었으며 20과 30 wt%의 폴리프로필렌을 사용한 막의 파괴점은 각각 0.24, 0.46 kg_f/mm^2였다.

(3) 초기 성형 막에는 90 wt%의 캠펜이 존재하고 있었으며 5분 경과 후 초기 농도의 94%가 추출되었으며 10분 경과 후에는 초기 농도의 99%가 추출되었다. 10분 후에는 추출속도의 변화가 없었다.

(4) 초임계 유체의 추출효율은 35 °C에서 96%, 45 °C에서 99%로 추출속도가 점점 상승하다가 55, 65 °C에서는 각각 88, 85%로 추출속도가 점점 낮아졌다.

(5) 초임계 유체의 압력이 110, 130, 150 bar일 때에는 캠펜의 추출속도가 각각 93, 94, 99%로 압력에 따라 증가했다. 그러나 170, 190 bar에서는 각각 88, 85%로 압력이 증가함에 따라 추출속도가 감소했다.

사용기호

m_a : mass of the solution absorbed in the wet membrane [g]
m_p : mass of the dry membrane [g]
p : porosity of the membrane [%]
P : pressure [bar]
P^* : saturation pressure [bar]
T : temperature [°C]
V : volume [cm^3]
X : solubility [mol%]

그리이스 문자

ρ_a : density of solutions [g/cm^3]
ρ_p : density of the polypropylene [g/cm^3]

참고문헌

1. Kang, M. H., Chai, H. N. and Yang, W. K., "Relationship on Ionic Conductivity and Ionic Permeability through Polymer Membrane," *Appl. Chem.*, **6**(1), 328-331(2002).
2. Park, H. B. and Lee, Y. M., "Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cell," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **13**(1), 1-11(2002).
3. Lee, S. G., Lee, J. H., Choi, K. Y. and Rhee, J. M., "Phase Inversion Behavior of Polypropylene/Polystyrene Blends," *Polymer(Korea)*, **22**(2), 258-268(1998).
4. Bae, B., Chun, B. H., Ha, H. Y., Oh, I. H. and Kim, D., "Preparation and Characterization of Plasma Treated PP Composite Electrolyte Membranes," *J. Membr. Sci.*, **202**(1-2), 245-252(2002).
5. Yang, M. C. and Perng, J. S., "Microporous Polypropylene Tubular Membranes via Thermally Induced Phase Separation using a Novel Solvent-Camphene," *J. Membr. Sci.*, **187**(1-2), 13-22(2001).
6. Matsuyama, H., Yuasa, M., Kitamura, Y., Teramoto, M. and Lloyd, D. R., "Structure Control of Anisotropic and Asymmetric Polypropylene Membrane Prepared by Thermally Induced Phase Separation," *J. Membr. Sci.*, **179**(1-2), 91-100(2000).
7. Evren, V., "A Numerical Approach to the Determination of Mass Transfer Performances through Partially Wetted Microporous Membranes: Transfer of Oxygen to Water," *J. Membr. Sci.*, **175**(1), 97-110(2000).
8. Kim, H. J., Kang. Y. S. and Kim, J. J., "Polymeric Microporous Membranes," *Polym. Sci. Technol.*, **2**(2), 81-87(1991).
9. Atkinson, P. M. and Lloyd, D. R., "Anisotropic Flat Sheet Membrane Formation via TIPS: Atmospheric Convection and Polymer Molecular Weight Effects," *J. Membr. Sci.*, **175**(2), 225-238(2000).
10. Kim, J. R. and Kyong, J. B., "Solubilities of Solids in Supercritical Fluids," *J. Korean. Chem. Soc.*, **34**(4), 325-330(1990).
11. Lee, J. S., Jeon, B. J., Jung. I. H. and Hong, I. K., "Determination of Diffusion Coefficients of Extracts in Supercritical Carbon Dioxide," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **6**(2), 320-330(1995).
12. Matsuyama, H., Yano, H., Maki, T., Teramoto, M., Mishima, K. and Matsuyama, K., "Formation of Porous Flat Membrane by Phase Separation with Supercritical CO_2," *J. Membr. Sci.*, **194**(2), 157-163(2001).
13. Matsuyama, H., Yamamoto, A., Yano, H., Maki, T., Teramoto, M., Mishima, K. and Matsuyama, K., "Effect of Organic Solvents on Membrane Formation by Phase Separation with Supercritical CO_2," *J. Membr. Sci.*, **204**(1-2), 81-87(2002).
14. Lee, S. B., Kim, H. J., Jung, I. H. and Hong, I. K., "Preparation of High Performance Membrane using Supercritical Carbon Dioxide and Gas Permeability of the Membrane," *Theories and Applications of Chem. Eng.*, **1**(1), 912-915(1995).
15. Matsuyama, H., Maki, T., Teramoto, M. and Asano, K., "Effect of Polypropylene Molecular Weight on Porous Membrane Formation by Thermally Induced Phase Separation," *J. Membr. Sci.*, **204**(1-2), 323-328(2002).
16. Lee, S. J., Kim, M. S. and Chung, J. G., "Characteristics of Microporous Polycarbonate Membrane Prepared by a Phase Inversion Method with Supercritical CO_2," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **14**(8), 1058-1063(2003).
17. Shi, Q., Yu, M., Zhou, X., Yan, Y. and Wan, C., "Structure and Performance of Porous Polymer Electrolytes Based on P(VDF-HFP) for Lithium Ion Batteries," *J. Power Sources*, **103**(2), 286-292(2002).
18. Kim, J. R., Kim, H. K. and Kyong, J. B., "Solubilities of Naphthalene in Supercritical Fluids," *J. Korean. Chem. Soc.*, **32**(4), 311-317(1988).
19. Sun, Y. P., *Supercritical Fluid Technology in Materials Science and Engineering*, Marcel Dekker, Inc., New York, NY(2002).