

## 이축연신 PTFE 막 제조 공정에 관한 연구 (II)

신 흥 철\*\* · 김 성 철\*\* · 조 을 룡\*\*<sup>†</sup>  
\*한국기술교육대학교 응용화학공학과, \*\* (주)이비에스아이  
(2007년 5월 22일 접수, 2007년 9월 11일 수정 및 채택)

### A Study of Bi-Axial Stretching Process for the PTFE Membrane (II)

Hong Chul Shin\*\*, Sung Chul Kim\*\*, and Ur Ryong Cho\*\*<sup>†</sup>

*\*Department of Applied Chemical Engineering, Korea University of Technology and Education, Cheonan 330-708, South Korea*

*\*\*EBSI. Corp., 7-20, Songdo-Dong, Yeonsu-Gu, Incheon 406-840, South Korea*

(Received May 22, 2007, Revised & Accepted September 11, 2007)

요약: 이축 연신에 의한 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE) 막을 제조하기 위한 성능평가 실험에서 TGA 및 DSC 측정결과 용융점은 344.1 °C로 비교 시료인 수입산 GE Osmonics PTFE 막과 비슷함을 보였으며 결정화도는 42.5%로 GE Osmonics PTFE 막 보다 조금 높게 나타났다. 기공의 평균크기는 0.716 μm였으며, 평균유량은 1,579 LMH로 GE Osmonics 샘플에 비해 다소 높게 나타났다. 제거효율은 30.5%로 비교 시료보다 다소 낮음을 알 수 있었다.

**ABSTRACT** : In the performance test of polytetrafluoroethylene (PTFE) membrane, melting temperature and crystallinity were 344.1 °C and 42.5%, respectively, according to TGA and DSC analysis. These values were similar to those of commercially available GE Osmonics PTFE membrane. The average of pore size was observed 0.716 μm and the average flow rate was 1.570 LMH. These are slightly higher values than those of GE Osmonics sample. The filtering efficiency rate was 30.5%.

*Keywords* : polytetrafluoroethylene (PTFE), membrane, pore size, porosity

### I. 서 론

PTFE는 용점 327 °C의 결정성 고분자로 연속사용 온도는 260 °C이고 저온(-268°C)에서 고온까지 안정하게 사용할 수 있다.<sup>1,3</sup> 그 외에도 내약품성이 우수하고<sup>4</sup> 내후성이 좋으며,<sup>5</sup> 표면 불활성이 뛰어나 내오염성이 우수하여 상분리를 위한 막으로 사용될 수 있다.<sup>6</sup>

전보에서 이축연신 PTFE 막 제조 공정에 사용되어질 수지를 선정 후 이축연신 제조공정 개발은

기준에 상용되는 1축 연신 PTFE sealing tape 제조 공정에 따라실험을 수행하였고 그 결과를 정리하였다. 이축연신 PTFE 막 제조 공정은 원료로 사용되어지는 PTFE 미세 분말의 전처리를 시작으로 첨가조제와의 혼합, 혼합체의 숙성, 숙성된 분말의 paste 압출공정, 원형 profile을 flat sheet로 만드는 칼랜더 가공 공정 후 막의 기공 크기와 다공성 및 막의 두께를 조절할 수 있는 이축연신공정, 완성된 PTFE 막의 물리적 성질을 보강하는 후처리 공정 등으로 나눌 수 있다. 이축연신 PTFE 막 제조공정의 변수는 각 단계별로 여러 가지가 있으나 본 연구에서는 PTFE 막의 기공 크기와 다공성을 제어할

<sup>†</sup> 대표저자(e-mail : urcho@kut.ac.kr)

수 있는 공정에 초점을 맞추었다. 이런 실험을 위해 먼저 paste 압출공정의 최적화를 위한 PTFE 미세 분말과 첨가조제의 혼합비율, 혼합체의 숙성시간 및 숙성온도, paste 압출의 온도와 압력관계의 변수를 확인할 수 있었으며, 1축 연신과 2축 연신 공정의 연신온도, 연신속도, 연신비율 등의 조건을 설정할 수 있었다.

이축연신 PTFE 막 제조 공정의 최적 조건은 첨가조제의 혼합비를 25 wt%, 숙성온도 및 시간은 50 °C, 이축연신 온도는 1차 연신과 2차 연신 각각 250 °C, 200 °C이며 이축연신 비율은 각각 400 %, 연신 속도는 1차, 2차 각각 20 m/min, 15 m/min이었다. 이축연신 PTFE 막의 표면 연신 상태를 SEM으로 확인한 결과 이축연신으로 인한 node의 형성이 명확하며 node간의 fibril형성이 뚜렷하게 확인되었다. 연신 막은 매우 높은 다공성을 가지며 다공도가 90 %까지도 가능한 것으로 알려져 있다.<sup>7</sup> 본보에서는 연속되는 연구로 이축연신에 의해 제작된 PTFE 막의 열적 성질과 기공 크기의 측정과 여과실험을 행하고 그 결과를 기술하고자 한다.

## II. 실험

### 1. 열적성질 측정

#### 1.1 시차주사 열량법

시료에 대한 용융 온도 ( $T_m$ ), 그리고 결정화 온도 ( $T_c$ )를 알아보기 위하여 시차주사열량계를 이용하여 분석하였다. 사용한 DSC는 TA Instrument의 DSC 2100모델로서 시료는 5-10 mg을 취하였으며, 정확한 분석을 위하여 상온에서 400 °C까지 분당 가열속도 10 °C로 승온하여  $T_m$ 을 구하고, 다시 동일 속도로 상온까지 냉각시켜  $T_c$ 를 구하였다. 이때 각각의 녹는 열 ( $\Delta H_m$ )을 피크의 면적 적분을 통해 구하고, 완전히 결정화된 PTFE의 용해열 ( $H_f$ )을 이용하여 결정화도를 구하기 위한 변수로 사용하였다.

DSC를 이용한 결정화도 ( $X_{DSC}$  %)의 측정은 다음 식을 통하여 구하였다.

$$X_{DSC} \% = (\Delta H_m / H_f) \times 100 \quad (1)$$

$H_f$ 는 완전히 결정화된 PTFE의 용해열 (92.9 J/g)이다.

#### 1.2 열중량 감소법

고분자 열분해 메커니즘 및 내열성을 측정하기 위해 TA Instrument 사의 TGA 2050을 이용하여 각 시료에 대한 열분해 거동을 분석하였다. 각 시료는  $N_2$  기류 하에서 분당 10 °C씩 가열하였으며 온도 범위는 상온에서 800 °C까지 가열하였다.

### 2. 기공 크기

각 시료의 기공 크기 및 기공 분포는 PMI Perm porometer (APP-1200AE)를 이용하여 측정하였다. 우선 막을 표면장력  $1.6 \times 10^{-3}$  N/m를 갖는 Porewick 액에 담근다. 젖은 막을 porosimetry에 장착하고 공기압을 차츰 증가시키면 액체의 표면장력보다 높은 일정 압에 도달할 때 가장 큰 기공에서 액체가 빠져나온다. 압을 더 증가시켜 차츰 작은 기공에서도 액체가 빠져나오면 아래의 식에 의해 기공 크기 및 분포를 얻는다.

$$d = Ct / p \quad (2)$$

$d$  = Maximum pore diameter ( $\mu m$ )

$t$  = Surface tension of liquid (dynes/cm) (mN/m)

$p$  = Differential pressure

$C$  = Constant: 2860 when  $p$  is in Pa

2.15 when  $p$  is in cm Hg

0.415 when  $p$  is in psi.

### 3. 여과 실험

Ultrafiltration (UF) 및 microfiltration (MF) 막에 있어서, 막의 기공을 통한 유체의 흐름은 기공 직경 ( $r_p$ ), 기공도 ( $\epsilon$ ), 적용된 압력 ( $\Delta P$ ), 유체의 점도 ( $\eta$ ) 및 막의 두께 ( $e$ ) 등과 관련되며 기공을 통과하는 흐름을 설명하기 위하여 일반적으로 Hagen-Poiseuille 모델이 사용된다. 본 연구에서도 이 모델을 적용하여 막의 기공도를 측정하였고, 또한 순수한 PTFE의 밀도와 형성된 PTFE 막 밀도의 관계를 이용하여 기공도를 측정하였다.

Hagen-Poiseuille 모델

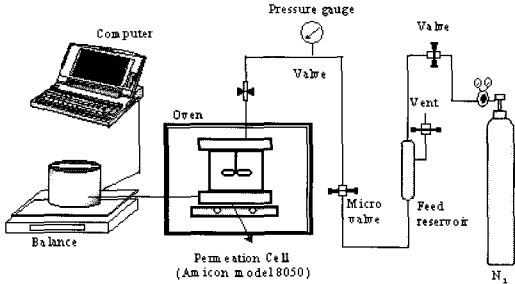


Figure 1. Dead-end filtration.

$$J = (r_p^2 \varepsilon \Delta P) / (32 \eta e) \quad (3)$$

- J : Water flux (m/s)
- $\Delta P$  : Membrane pressure (bar =  $10^5 \text{ kg/m}^2 \text{ s}^2$ )
- $\eta$  : Dynamic water viscosity (kg/m s)
- e : Membrane thickness (m)
- $r_p$  : Pore diameter (m)
- $\varepsilon$  : Membrane porosity

$$\text{기공도(\%)} = \frac{1 - \text{membrane density}}{\text{polymer density}} \times 100 \quad (4)$$

Hagen-Poiseuille 모델에 적용되는 변수를 구하기 위해 순수 water flux는 다음 Figure 1과 같은 dead-end filtration 방법을 사용하였다. 압력은 1bar로 고정하였고 시간 변화에 따라 투과되는 물의 양을 측정하였다.

### III. 결과 및 고찰

#### 1. 열적 성질 측정결과

Figure 2, 3은 이축연신에 의해 제작된 PTFE 막의 DSC thermogram 을 나타낸 것이다. 본 실험결과 약 320 °C에서 용융이 시작되며, 약 344.1 °C에서 그 결정영역이 녹는 것으로 추정된다. 이와 같은  $T_m$  값은 문헌 조사에서 확인된 335~355 °C에서 용융점을 갖는다는 것과 일치되며, 또한 선행 연구된 선진사의 PTFE들의 용융점과 일치되는 점으로 PTFE의 고유한 열적 안정성을 확인할 수 있었다. Osmonics 샘플의 경우 용융점이 344.4 °C로 나타났

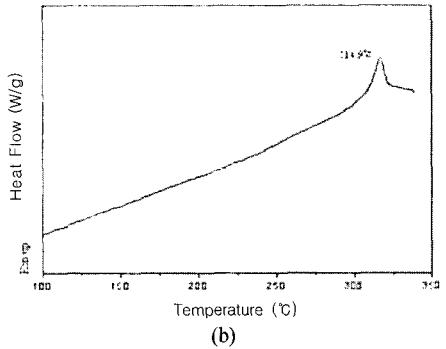
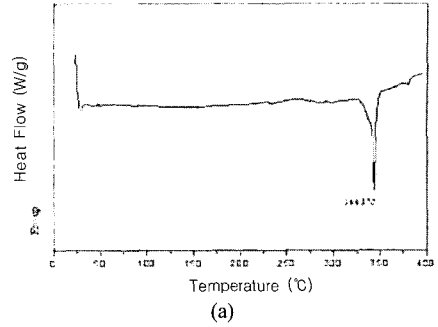


Figure 2. DSC thermogram of CTC sample (a) heating, (b) cooling.

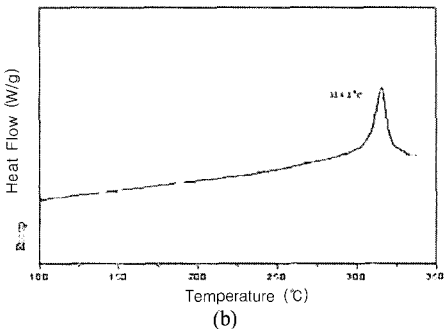
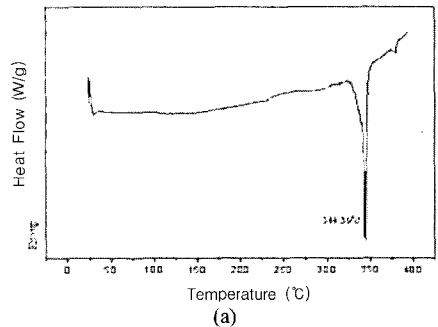
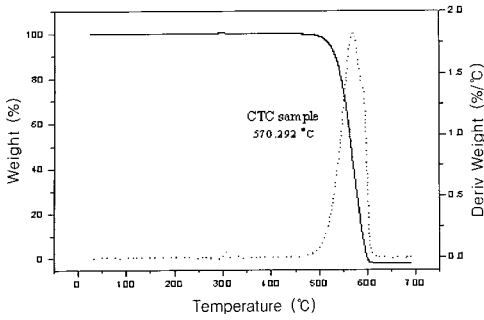
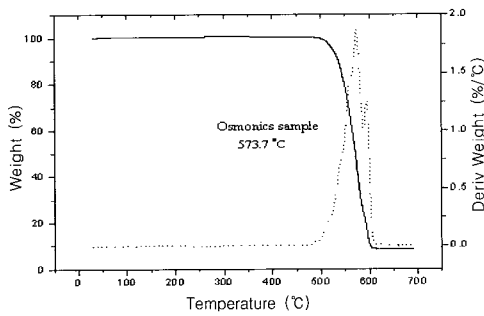


Figure 3. DSC thermogram of Osmonics sample (a) heating, (b) cooling.



(a)



(b)

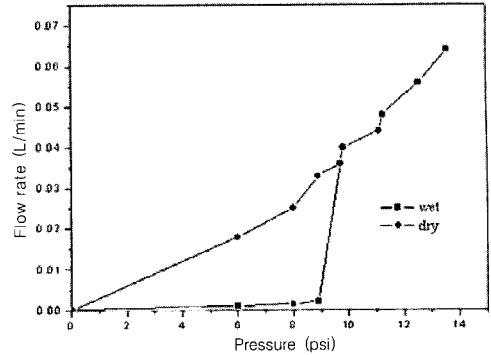
**Figure 4.** TGA thermogram of (a) CTC sample and (b) Osmonics sample.

다. 식 (1)을 이용한 결정화도 측정 결과 CTC 샘플 (전보에서 전처리를 위해 사용한 압출기의 모델에서 명명된 샘플 명)은 42.57 %, Osmonics 샘플의 경우 41.03 %로 나타났다.

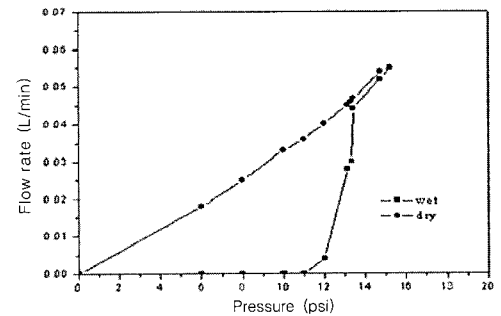
Figure 4는 내열성 분석을 위한 TGA thermogram이다. 앞서 수행된 선진사의 PTFE 막과 유사한 결과를 얻었다. 500 °C 부근부터 열분해가 시작되어 CTC 샘플의 경우 570.29 °C, Osmonics 샘플의 경우 573.7 °C에서 열분해가 급격히 일어나는 것을 확인할 수 있었다.

## 2. 기공 크기 측정

Figure 5의 (a)는 Perm porometer를 이용하여 측정한 CTC PTFE 막의 기공 크기와 기공 분포를 나타낸 것인데 표면장력  $1.6 \times 10^{-3}$  N/m를 갖는 Porewick 액에 담긴 젖은 막의 상태 (wet)에서 공기압을 차츰 증가시키면 건조한 상태 (dry)로 되는 과정에서 측정된 기공 크기를 나타낸다. Table 1에서



(a)



(b)

**Figure 5.** Diagram of pore size & pore distribution of (a) CTC sample, (b) Osmonics sample.

**Table 1. The Pore Size Properties of CTC Sample and Osmonics Sample**

Item	Result	
	CTC sample	Osmonics
Smallest detected pore pressure	30.067 psi	38.025 psi
Smallest detected pore diameter	0.2208 $\mu\text{m}$	0.1252 $\mu\text{m}$
Mean flow pore pressure	9.267 psi	13.534 psi
Mean flow pore diameter	0.7165 $\mu\text{m}$	0.5254 $\mu\text{m}$
Bubble point pressure	8.908 psi	12.284 psi
Bubble point pore diameter	0.7454 $\mu\text{m}$	0.6531 $\mu\text{m}$
Diameter at maximum pore size distribution	0.6823 $\mu\text{m}$	0.5211 $\mu\text{m}$

나타난 것처럼 기공의 최소 직경은 30.067 psi에서 0.2208  $\mu\text{m}$ 이며, bubble point 기공 직경은 8.908 psi에서 0.7454  $\mu\text{m}$ , 평균 기공 크기는 9.267 psi에서 측정된 0.7165  $\mu\text{m}$ 였고, 기공 분포에서는 0.6823  $\mu\text{m}$ 의 기공 크기에서 90% 이상의 기공이 분포하는 것

으로 나타났다.

Figure 5의 (b)는 0.45  $\mu\text{m}$  Osmonics PTFE 막의 기공 크기와 기공 분포를 나타낸 것이다. Osmonics PTFE 막 샘플의 bubble point 직경은 12.284 psi에서 0.6531  $\mu\text{m}$ , 평균 기공 크기는 13.534 psi에서 측정된 0.5254  $\mu\text{m}$ 였으며, 기공 분포에서는 0.5211  $\mu\text{m}$ 의 기공 크기에서 90 % 이상의 기공이 분포하는 것으로 나타났다. 기공 크기 측정 결과는 Table 1에 나타내었다.

### 3. 여과 실험 결과

세정액 투과 실험은 Figure 1에 나타난 Permeation Cell을 이용하여 투과 압력 20 psi (1.36 atm)에서 측정하였다. 투과 실험 전 각각의 PTFE는 H<sub>2</sub>O/IPA (=4:6) 용액에 담귀 친수화 처리 이후에 투과 실험을 진행하였다.

측정 결과, CTC PTFE 막 샘플의 경우 1,579 LMH (l/m<sup>2</sup>hr), GE Osmonics PTFE 막 샘플은 1,356 LMH의 값을 보였다. Figure 6에 압력변화에 따른 투과 유량의 변화를 나타내었다.

여과효율의 측정은 0.3  $\mu\text{m}$  크기의 폴리스티렌 라텍스 입자가 초 순수에 분산된 용액을 만들고 각각의 PTFE 막을 이용하여 여과 전·후의 Zeta-potential을 측정하여 여과효율을 측정하였다.

Figure 7은 여과 후 여액 내의 입자 크기 분포를 나타낸 것이다. 원액 (original solution)으로 사용한 0.3  $\mu\text{m}$  크기의 라텍스 입자가 응집되어 다소 큰 0.369  $\mu\text{m}$ 의 입자 크기를 보였고, CTC에서 제조한 PTFE 막을 이용한 여과 이후의 입자 크기는 0.332  $\mu\text{m}$ , 0.45  $\mu\text{m}$  기공 크기를 갖는 GE Osmonics PTFE 막을 이용한 여과 이후의 입자 크기는 0.31  $\mu\text{m}$  이었다. 여과효율 결과는 Table 2에 나타내었다.

CTC PTFE 막의 성능평가 결과를 종합하면 Table 3에서 보는 바와 같이 TGA 및 DSC 측정결과 용융점은 344.1  $^{\circ}\text{C}$ 로 수산화 PTFE 막과 비슷함을 보였으며 결정화도 역시 42.5 %로 나타났다. 기공 크기의 평균크기는 0.712  $\mu\text{m}$ 였으며, 평균유량은 1,579 LMH(20 psi)로 Osmonics 샘플에 비해 다소 높게 나타났다. 제거효율은 30.5 %로 다소 낮음을 알 수 있었다.

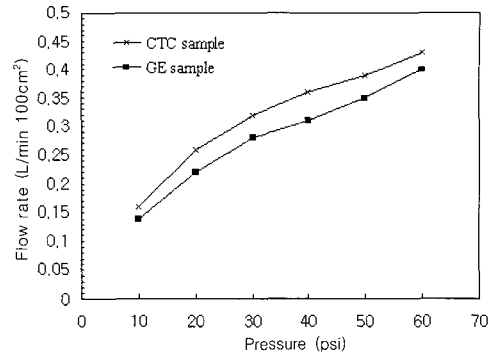


Figure 6. Diagram of flow rate by pressure.

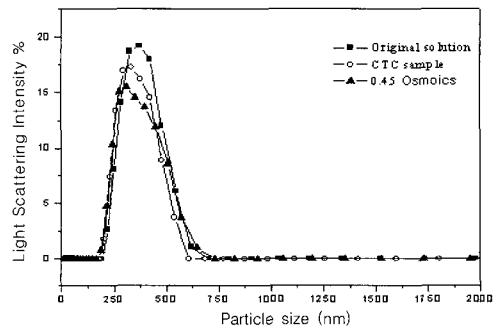


Figure 7. Diagram of particle size distribution after filtration.

Table 2. Filtering Efficiency of PTFE Membranes

	Original solution	CTC sample	Osmonics
Zeta potential (mV)	-33.8	-23.5	-21.5
Efficiency (%)	-	30.5	36.4
Particle size after filtration ( $\mu\text{m}$ )	0.369	0.332	0.310

Table 3. Test Results of PTFE Membrane Sample

Test item	CTC sample	Osmonics sample
Mean pore size ( $\mu\text{m}$ )	0.71	0.52
Crystallinity (%)	42.5	41.0
T <sub>m</sub> ( $^{\circ}\text{C}$ )	344.1	344.4
Mean flow rate (LMH) (20 psi)	1,579	1,356
Filtering efficiency (%)	30.5	36.4

## IV. 결 론

선행된 이축연신 PTFE membrane 제조 공정 최적 조건을 구하기 위한 실험에서 첨가조제의 혼합비를 25 wt%, 숙성온도 및 시간은 50 °C에서 30 시간, paste 압출온도는 50 °C, 이축연신 온도는 1차 연신과 2차 연신 각각 250 °C, 200 °C이며 이축연신 비율은 각각 400 %, 연신 속도는 1차, 2차 각각 20 m/min, 15 m/min임을 알았다. 이 조건으로 제조된 PTFE 막은 성능평가를 위해 현재 상업적으로 잘 알려져 있는 GE Osmonics PTFE 막 (평균기공 0.45  $\mu\text{m}$ )과 성능 평가 비교 실험을 하였다.

CTC PTFE 막의 성능평가 결과를 종합하면 TGA 및 DSC 측정결과 용융점은 344.1 °C로 수입산 PTFE 막과 비슷함을 보였으며 결정화도는 42.5 %로 GE Osmonics PTFE 막 보다 조금 높게 나타났다. 기공 크기의 평균크기는 0.716  $\mu\text{m}$ 였으며, 평균유량은 1,579 LMH로 GE Osmonics 샘플에 비해 다소 높게 나타났다. 제거효율은 30.5 %로 다소 낮음을 알 수 있었다.

## 감사의 글

본 연구는 산업자원부와 한국산업기술재단의 지역혁신인력양성사업으로 수행된 연구결과임

## 참고 문헌

1. DuPont Fluoroproducts, "Teflon<sup>R</sup> PTFE Fluoropolymer Resin-Processing Guide for Fine Powder Resins", Technical Bulletin, DE (1994).
2. S. Mazur, "Paste Extrusion of Poly(tetrafluoroethylene) Fine Powders", *Polymer Powder Technology*, Wiley, New York (1995).
3. Korea Membrane Society, "Membrane Separation-Basic", 자유아카데미, 1-20, 60-92 (1996).
4. I. Toshiaki, "Porous Polytetrafluoroethylene Membrane, Process for Producing the Same and Its Use as Air Filter Material", EU patent 0,808,648 (1997).
5. J.J. Benbow and J. Bridgwater, "Paste Flow and Extrusion", Oxford Univ. Press, New York (1993).
6. Korea Membrane Society, "Membrane Separation-Application", 자유아카데미, 1-34 (1996)
7. C. Ho and A.L. Zydney, "Measurement of Membrane Pore Interconnectivity", *J. Membrane Sci.*, **170**, 101-112 (2000).