

## 폴리프로필렌의 Melt flow index가 중공사막 방사에 미치는 영향

김봉태, 김성수,  
경희대학교 환경응용화학부

### Effects of Melt Flow Index of Polypropylene on the Spinning of Hollow Fiber Membranes

Bong-Tae Kim, Sung-Soo Kim  
Division of Environmental and Chemical Engineering  
Kyung Hee University

#### 1. 서론

결정성 고분자나 엔지니어링 플라스틱으로 만들어진 분리막은 기존의 고분자 분리막에 비해서 내열성, 내화학적 및 기계적 강도가 우수한 물성을 나타내고 있으며 내구성이 필요한 분리공정의 다양한 분야에 보다 폭넓게 응용되어질 수 있다. 폴리올레핀계 고분자를 소재로 하여 막성능이 극히 우수한 다공성 고분자 분리막을 열유도 상분리법(Thermally Induced Phase Separation, TIPS)에 의하여 제조한다. 고분자의 용융점을 상회하는 온도에서 고분자를 매우 미세하게 분산시킬 수 있는 희석제를 melt blending 하여 균일한 single-phase의 용융액을 만들고 이를 적당한 막의 형태로 성형한 후 냉각시킴으로써 상분리를 일으킨 후 희석제를 적당한 추출제로 추출하면 고분자 matrix 전체적으로 다공성이 부여된다. 또한 냉각 속도를 조절해 줌으로써 상분리 영역의 크기를 조절할 수 있으므로 최종적으로 pore size의 조절이 가능하다. 방사공정에서 열유도 상분리법을 기본으로하여 동시에 연신공정을 도입함으로써 복합공정으로 막을 제조하는 연구가 진행되고 있다. 특히 본 연구에서는 열유도 상분리에 의한 용융 방사공정에서 연신공정에 초점을 맞추어 고분자의 melt flow index가 다공구조에 미치는 영향을 조사하였다.

## 2.이론

TIPS process

액-액 상분리 메카니즘

Polymer solution에 대한 Gibbs free energy of mixing 은 아래와 같이 표현되며 상평형 및 상분리에 관한 열역학적인 기본식이다.

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix} \quad (2-1)$$

$\Delta G_{mix}$ : Gibbs free energy of mixing

$\Delta H_{mix}$ : mixing 에 관한 enthalpy 항

$\Delta S_{mix}$ : mixing 에 관한 entropy 항

일반적으로 polymer-diluent 의 두가지 성분에 대해 일정 온도와 압력에서 miscibility 의 기준은 다음과 같다.

$$\Delta G_{mix} < 0 \quad (2-2)$$

$$(\partial^2 \Delta G_{mix} / \partial \phi_P^2)_{T,P} > 0 \quad (2-3)$$

$\phi_P$ : mixture 중에서의 polymer 의 volume fraction

Polymer-diluent의 mixture에 가해진 열에너지에 의해 형성된 균일상에 열 에너지의 제거에 따른 냉각에 의하여 식 (2-2)나 (2-3)의 조건을 만족하지 못하게 되면 열역학적인 불안정성에 의해 polymer rich phase와 polymer lean phase의 두개의 phase로 상분리가 일어나게 된다.

Stretching process

Hot drawing은 fiber 강도에 강한 영향을 준다. 그러므로 방사후에 다공성 fiber가 강한 filament로 변형된다. 연신 변수로는 온도, 연신속도, stress가 있다. 이러한 lamellae들 사이에 연결은 다소 평행한 fibrils의 수를 구성하고 방사공정에서 약간의 배향도가 결정된다. 방사후에 일차적인 cold stretching에 의해 다공도를 부여한후 hot drawing에 의해 부드러운 elementary fibrils을 가진 새로운 형태로 변형된다. 즉, 충분히 연신된 구조는 smooth fibers를 구성하고 중간구조는 fiber가 끊어진 형태인 shish-kebab 형태를 나타낸다.

### 3. 실험

Melt flow index가 2g/10min인 대한유화의 i-PP (5012, H715F)에 melt flow index가 큰 값을 첨가하였다. 즉, 용융점도를 점차로 작게 하였으며 혼합비는 고분자 40wt%에서 각각 MI가 다른 고분자를 1:1로 mixing하였다. 희석제로는 제일제당의 soybean oil를 사용하였으며 nucleating agent로서는 benzoic acid를 사용하였다. 막의 표면구조를 관찰하기 위해서 SEM사진을 찍었다. 제조된 막의 성능을 측정하여 flux값을 얻었다. 또한 maximum pore size를 측정하기 위하여 bubble point pressure 실험을 수행하였다. 막의 배향도에 따른 인장강도를 알아보기 위해서 tensile strength(UTM)시험을 실시하였다. Image analyzer를 통해 막의 연신에 따른 다공도를 측정하였다.

### 4. 결과 및 토론

고분자의 melt flow index에 따른 중공사막의 내외부 표면의 fibrils구조의 형성을 살펴본 결과 5012/5016H로 점도가 가장 작은 경우에 잘 발달되는 것을 확인할 수 있었다. 이것은 상대적으로 작은 분자량이 연신에 따라 fibrils 구조 형성에 기인하였다고 생각되어진다. 분자량 분포가 더 넓은 용융 고분자는 연신비에 따라 충분히 연신될 수 있다. 따라서 용융점도가 작은 경우에 연신에 따라 다공도가 발달하였으며 성능시험 결과 flux가 증가하였다. 인장강도 시험결과 용융점도가 큰 고분자로 제조된 막의 경우에 강도가 큰 값을 나타내었다. 이것은 점도가 큰 5012와 H715F 단독으로 막을 제조하였을 경우에 분자량이 크고 분자량 분포가 상대적으로 좁으므로 초기 결정화가 빨리 일어나서 연신에 따른 배향도가 잘 발달하였기 때문이다. 반면에 용융점도가 낮은 고분자로 막을 제조시 같은 연신비에서 연신시 분자량이 작은 결성성 결합 사슬들이 충분히 연신되지 못했기 때문이다.

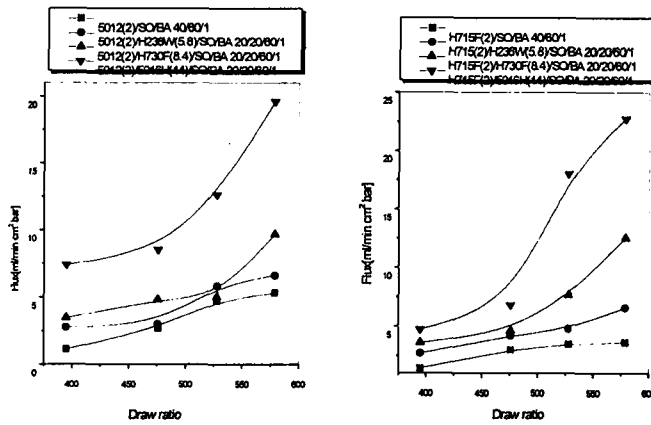


Fig.1. Flux of hollow fiber membrane made membrane made from PP with different melt flow index

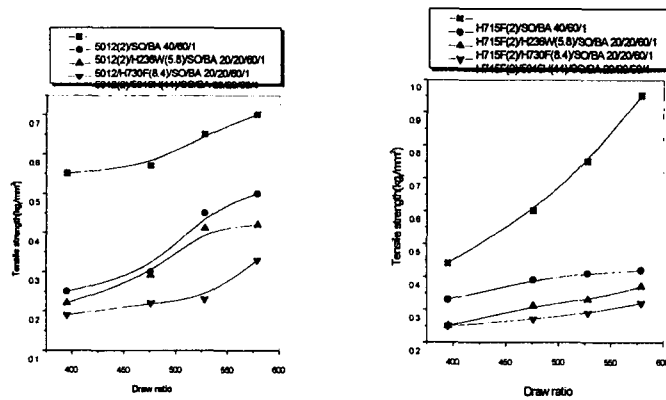


Fig.3. Tensile strength of hollow fiber membrane made from PP with different melt flow index

### 5. 참고문헌

1. Castro, A.J., U.S. Patent 4,247,498, assigned to Akzona, Inc. (Jan. 27, 1980)
2. Caneba, G.T. and D.S. Soong Macromolecules, 18, 2535 (1985)
3. Olagoke Olabisi and Lloyd M. Roberson and Montgomery T. Shaw, "Polymer-Polymer Miscibility", Academic Press (1979)
4. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, vol. 27, 2241-2450 (1989)