

내식성, 내오염성 결정성 고분자 분리막의 제조

유종범 · 송기국 · 김성수[†]

경희대학교 재료과학기술연구소, 환경응용화학부
(2000년 4월 26일 접수)

Preparation of Chemical and Fouling Resistant Semicrystalline Membranes

Jong Bum Ryu, Kigook Song, and Sung Soo Kim[†]

*Institute of Material Sci. & Tech.,
Division of Environmental and Chemical Engineering,
Kyung Hee University, Kyunggido 449-701, Korea*

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

(Received April 26, 2000)

요약: 아이소택틱 폴리프로필렌과 대두유 시스템으로부터 열유도 상분리 및 연신공정에 의하여 중공사막을 제조하였다. 막의 구조와 성능에 관계되는 각종 조업변수들의 영향을 조사하였고 이들을 최적화하였다. 폴리프로필렌/대두유의 용융점도가 microfibril 형성에 영향을 미침을 확인하였고 기핵제를 첨가함에 따라 핵생성 밀도가 증가하여 연신에 의한 구멍 간의 기공형성이 향상되었다. 막을 열처리함으로써 연신 시 유도되었던 stress를 이완시켜 막의 수축현상을 방지하여 다공도를 유지할 수 있었다. 기핵제를 첨가한 경우 고-액 상분리에 의하여 구조가 형성되며 응고조의 온도 변화에 따라 핵 생성 밀도가 변화하게 되고 이에 따라 연신에 의한 기공 형성이 영향을 받게 되었다. 기핵제를 첨가하지 않은 경우 핵 생성이 활발하지 않아서 주로 액-액 상분리 거동이 구조 형성에 영향을 미치게 되며 응고조 온도 변화에 따른 효과가 기핵제를 넣은 경우와는 반대의 경향을 나타내었다.

ABSTRACT: Hollow fiber membranes were prepared via thermally-induced phase separation process followed by stretching process from isotactic polypropylene and soybean oil system. Various operating parameters were examined in terms of their effects on the structure variation and performances of the membrane, and were optimized. Melt viscosity of the melt sample had influence on the formation of the microfibrils, and addition of nucleating agent increased the nucleation density to enhance the interspherulitic pore formation by stretching. Annealing the membrane at its stretched state relaxed the stress induced by stretching and helped the membrane maintain the stretched structure without shrinking. Solid-liquid phase separation is more prevalent when the nucleating agent was added, and coagulation bath temperature determined the nucleation density, which affected the pore formation by stretching. In the absence of nucleating agent, nucleation was not effective and liquid-liquid phase separation governed the structure formation, which showed the opposite trend to that of the case with nucleating agent.

Keywords: hollow fiber, membrane, thermally-induced phase separation, stretching, polypropylene.

서 론

분리막 공정을 열악한 조업조건에 공정에 적용할 경우 막이 손상되므로 그 적용 범위에 상당한 제약을 받아 왔다. 따라서 화학약품에 강한 내식성 고분자 분리막의 개발에 대한 지속적인 요구가 있어 왔고 열유도 상분리 공정 및 연신공정에 의하여 결정성 고분자를 소재로 한 분리막 제조공정이 개발되어 일부 상업화가 이루어지고 있다. 막의 구조를 결정하는데 가장 중요한 요소인 열유도 상분리의 메커니즘에 대하여 연구가 이루어져 왔고¹⁻⁷ 이에 근거하여 용융압출 공정에 의한 제막공정이 개발되었다.⁸⁻¹⁰ 또한 결정성 고분자의 비결정질 부분을 연신에 의하여 개열함으로써 미세다공 구조를 제조하는 기술도 개발되어 상품화 되어 있다.^{11,12} 그리고 이 두가지 공정을 복합화하여 다공성을 향상시키는 연구도 활발히 진행되고 있다.^{8,10}

여러가지 제조 공정 상의 변수를 변화시켜 가며 그 영향을 조사하고 이를 최적화하기 위한 연구가 진행되고 있다. 본 연구에서는 용융 방사 시 연신 공정을 병행하여 내식성이 뛰어난 결정성 고분자 분리막을 아이소탁틱 폴리프로필렌 (isotactic polypropylene, iPP)과 대두유 시스템으로부터 중공사막 형태로 제조하는데 있어 선행연구에서 조사하지 못 하였던 각종 조업변수들의 효과를 조사하였으며 중공사막의 성능을 크게 향상시키는 방법을 개발하였다. 열유도 상분리에 의하여 형성된 구조에서 비결정질 부분의 개열 거동을 변화시킬 수 있는 기핵제를 첨가하였으며 첨가량에 따라 막의 다공도 및 기공크기에 미치는 영향을 조사하였다. 한편 막의 소재로 사용되는 폴리프로필렌의 분자량 및 용융점도를 변화시켜 개열에 의한 다공성 구조 형성에 대한 영향을 조사하였다. 또한 막 제조 시 유도되는 내부 응력 해소를 위한 열처리 효과도 조사하였고 냉각 조건에 따른 상분리 거동의 변화를 예측하고 이를 실제 구조 및 성능과 비교하고자 하였다.

실 험

재 료. 고분자 소재로 대한유화의 5012 iPP와 (주)SK의 H715F의 iPP를 사용하였는데 cata-

logue 상의 용융점도 지수 (melt flow index, MI) 값은 2.0 g/10 min으로 동일하였다. Diluent로는 제 일제당의 대두유를 사용하였다. 제조된 중공사막으로부터 diluent를 추출하기 위해 동연공업의 freon 141B를 사용하여 12시간 침지시켜 추출하였으며 막의 표면 및 내부 기공을 친수화 시키기 위해 tween 80 (Aldrich Co.)을 사용하였다. 기핵제로서는 일반적으로 iPP의 기핵제로 많이 사용되고 있는 adipic acid (Aldrich Co.)를 사용하였다.

중공사막의 제조 및 성능 측정. 본 연구에서 사용한 PP/대두유 계의 상분리도는 참고문헌 5에 나타나 있으며, 용융방사 장치는 참고문헌 10에서 사용한 것과 동일한 것을 사용하였다. 균일한 용융액을 얻기 위해 mixing tank 내에서 4시간 동안 고분자와 희석제 그리고 필요한 경우 기핵제를 적당한 비율로 첨가하여 melt blending 시킨 후 metering pump를 통해 2.17 mL/min의 일정한 속도로 spinneret으로 공급시켰다. 공급된 용융액을 tube-in-orifice type의 spinneret을 통해 공기중에 방사하였으며 이때 spinneret의 orifice 직경은 8 mm, tube 내경은 2 mm, 외경은 5 mm로 하였다. 공기 중에 방사된 중공사를 coagulation bath를 이용해 고화시키고 mid roller를 거쳐 take-up winder에 권취함으로써 제조를 마쳤다. 이때 spinneret에서 coagulation bath까지의 거리인 air gap을 90 cm로 하였고, spinneret에서 용융액의 방사속도와 take-up winder 속도의 비인 draw ratio를 395, 476, 527, 579로 변화시키며 막을 제조하였다. 제조된 중공사막은 freon 141B에 침지하여 희석제로 사용한 대두유를 추출한 후 사용하였다. 제조된 중공사막은 연신 시 유도된 고분자의 탄성 회복력에 의해 수축현상이 발생하므로 이를 방지하기 위하여 희석제의 추출 전과 추출 후 120 °C에서 15분간 열처리하였다.

중공사막의 분석 및 성능측정. 주사전자 현미경 (Leica, stereoscan 440, SEM)을 사용하여 제조된 중공사막 외부표면, 내부표면, 단면의 구조를 관찰하였다. 성능 측정을 위하여 제조된 중공사막을 모듈화하였는데 길이 150 mm의 PMMA tube에 중공사막 70가닥을 넣고 예폭시 수지로 potting하였다. 제조된 iPP 중공사막은 소수성이 강하여 수두막가가 잘 일어나지 않는다. 따라서 iPP 중공사막에 친수성을 부여

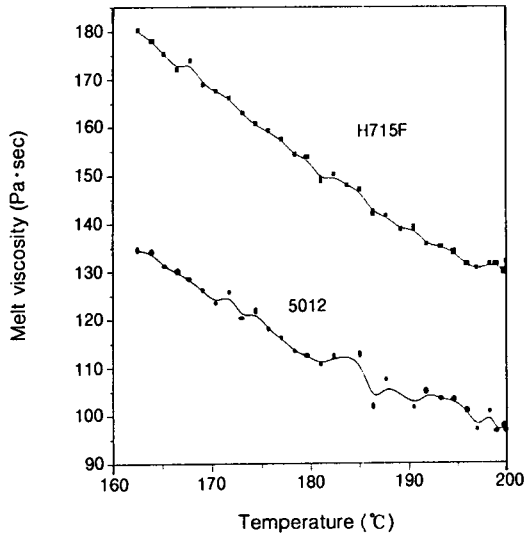
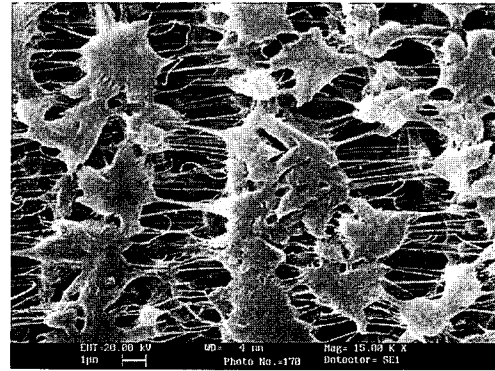


Figure 1. Viscosity variation with temperature for each iPP-soybean oil melt solution.

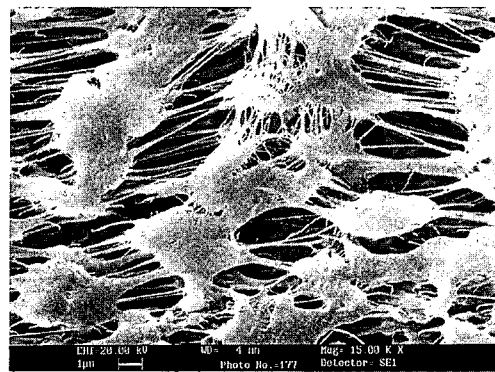
하기 위해 계면 활성제인 tween-80 수용액을 투과시켜 막의 표면 및 내부 기공을 30분간 친수화시켜 주었고 증류수로 다시 30분간 세척한 후 성능 측정 실험을 수행하였다. 증공사막 기공의 최대 지름을 계산하기 위하여 ASTM F 316-80과 E 12-61에서 제시한 방법에 따라 bubble point pressure를 측정하였다.

결과 및 고찰

용융점도의 영향. 증공사막의 제조 시 연신 과정에서 고분자-diluent 용융액의 용융점도에 의한 영향을 조사하기 위하여 catalogue 상의 MI 값이 같은 대한유화의 5012와 (주)SK의 H715F의 두 가지 iPP를 선정하여 diluent인 대두유와 melt blending 시킨 후 용융점도를 측정하였다. Figure 1에서와 같이 실제 방사 온도 범위인 160 °C부터 200 °C까지의 용융점도를 측정해 본 결과 H715F가 전 온도 범위에서 높게 나타났으며 이는 MI 값이 같아서 평균 분자량은 같더라도 분자량 분포가 다르기 때문으로 사료된다. 두 iPP를 사용하여 PP/SO 40 wt% 조성으로 동일한 방사 조건에서 coagulant를 사용하지 않고 공기 중에서 응고시킨 증공사막을 제조한 후 구조 및 성능을 비교하였다. 두 가지 제품 모두가 연신에 의하여



H715F



5012

Figure 2. Surface images of hollow fiber membranes made from different iPP.

microfibril이 생성된 다공성 구조를 형성하고 있었다 (Figure 2). H715F를 사용한 경우 비결정질의 개열은 더 잘 되었으나 microfibril의 굵기가 가는 것으로 나타났다. 5012의 경우 개열 정도는 다소 뒤지나 보다 굵은 microfibril이 생성되었다. 개열이 잘 일어난 H715F가 bubble point pressure도 낮아 최대기공이 더 크다는 것이 확인되었다 (Figure 3). 그러나 인장강도 면에서는 microfibril이 굵은 5012 제품이 우수하였다. 따라서 microfibril의 생성에는 용융점도가 낮은 것이 유리하고 개열에는 용융점도가 높은 것이 유리하므로 가공성까지 고려하여 적절한 용융점도를 선택할 필요가 있다.

기핵제의 영향. 열역학적 불안정성에서 오는 액-액 상분리와 iPP의 결정화에 의한 고-액 상분리는 경쟁적으로 일어나게 되며 최종적으로 막의 미세다공 구조를 결정하게 된다. 특히 iPP의 결정화에 의한 고-

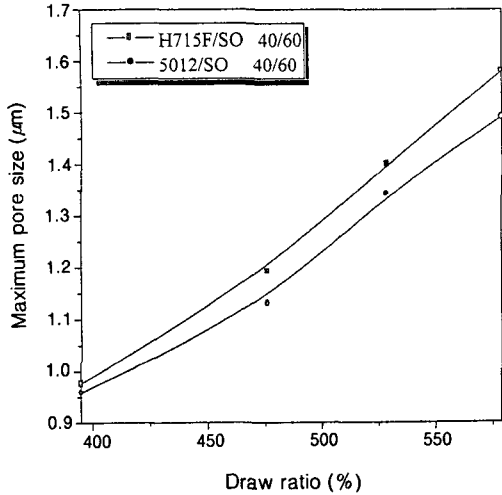
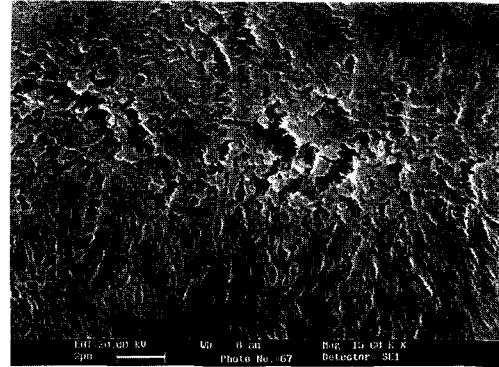


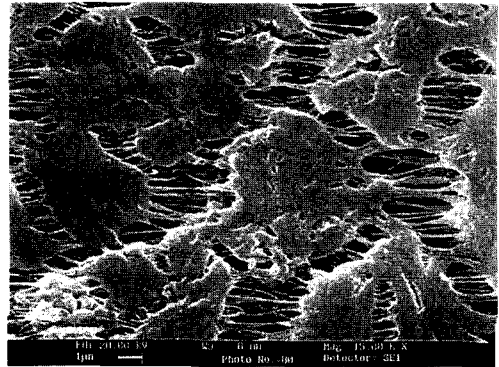
Figure 3. Maximum pore size of hollow fiber membranes made from different iPP.

액 상분리가 일어나게 되면 sample이 고화되어 더 이상의 액-액 상분리에 의한 구조의 발달을 기대하기 어려우므로 iPP의 결정화 거동이 매우 중요하다. 특히 iPP의 경우 구정 성장이 이루어지므로 구정 생성 및 성장 거동을 확인하여야 하는데 sample이 구정을 생성하기 위하여는 먼저 결정화온도에서 열역학적으로 안정한 결정핵이 존재하여야 하며 이러한 결정 핵의 생성 과정을 핵생성이라고 한다. 핵생성은 결정성 고분자 자체가 핵이 되는 균일 핵생성 (homogeneous nucleation)과 sample 내에 존재하는 이물질들에 의한 불균일 핵생성 (heterogeneous nucleation)으로 크게 나눌 수 있다. 기핵제를 사용하는 것은 불균일 핵생성을 촉진하는 것으로 핵생성 밀도를 높여서 많은 수의 작은 구정들을 생성시키므로 연신 시 막의 구조 및 성능에 영향을 미칠 것으로 예상되어 고분자와 diluent를 용융 블렌드할 때 기핵제를 첨가하여 제조한 막과 기핵제를 첨가하지 않은 막의 구조와 성능을 비교하여 보았고, 기핵제의 첨가량에 따른 영향을 알아보았다.

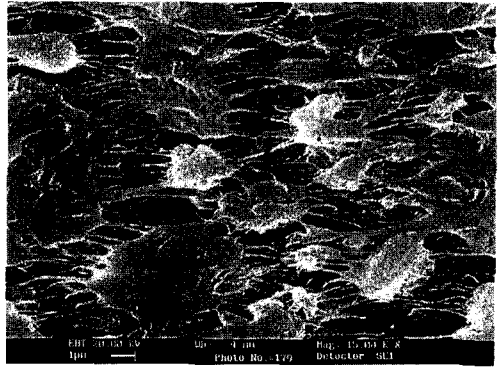
기핵제의 첨가는 핵생성 밀도를 증가시켜 많은 수의 작은 구정들을 형성하게 되며 구정의 성장속도도 증가하게 한다. 또한 구정 간의 충돌 (impingement)이 일어나 구정의 성장이 제한되며 이러한 구조는 작은 수의 큰 구정이 모여있는 구조에 비해 연신 공정



0%



0.5%



1.0%

Figure 4. Surface images of hollow fiber membranes with different nucleating agent composition.

시 기공의 형성을 용이하게 하여 다공도가 높은 막을 얻을 수 있게 하였다. 이러한 현상은 막의 내부 및 외부 표면 모두에서 관찰되었다 (Figure 4). 기핵제의 첨가량이 증가함에 따라 구정 수는 증가하는 반면

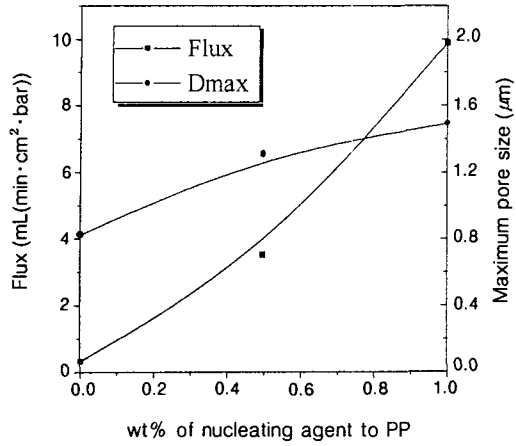


Figure 5. Performance change of hollow fiber membrane with different nucleating agent composition.

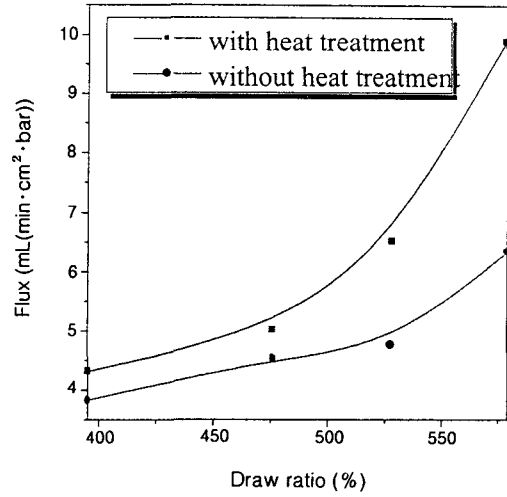
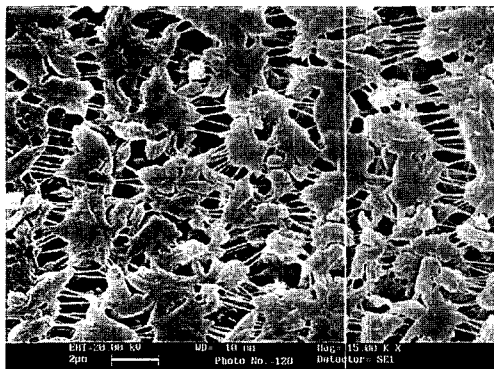
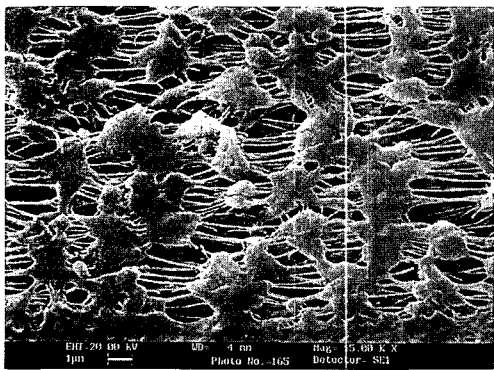


Figure 7. Effect of heat treatment on the flux of the hollow fiber membrane.



Not annealed



Annealed

Figure 6. Surface images of annealed and not annealed hollow fiber membranes.

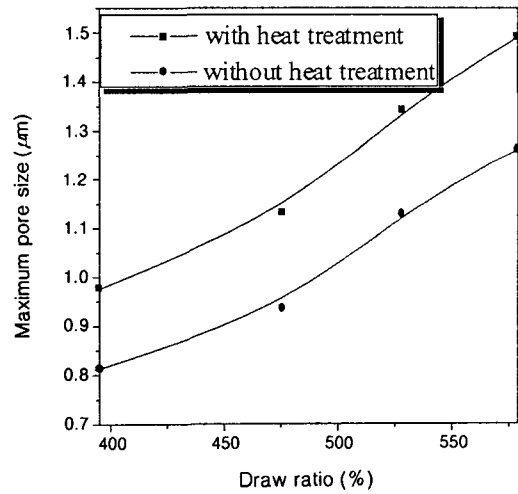


Figure 8. Effect of heat treatment on the maximum pore size of the hollow fiber membrane.

구경크기는 감소하였고 연신에 의해 기공 크기와 다공도가 증가하였다. 첨가하는 기핵제양이 증가함에 따라 수투과도가 급격히 상승하였고 최대기공 크기도 0.8에서 1.5 μm로 증가하였다 (Figure 5).

열처리의 영향. 중공사막 제조 후 열처리를 할 경우 고분자의 재결정과 고분자 사슬의 재배열에 의하여 결정화도가 높아지고 막의 배향도도 높아진다. 이

내식성, 내오염성 결정성 고분자 분리막의 제조

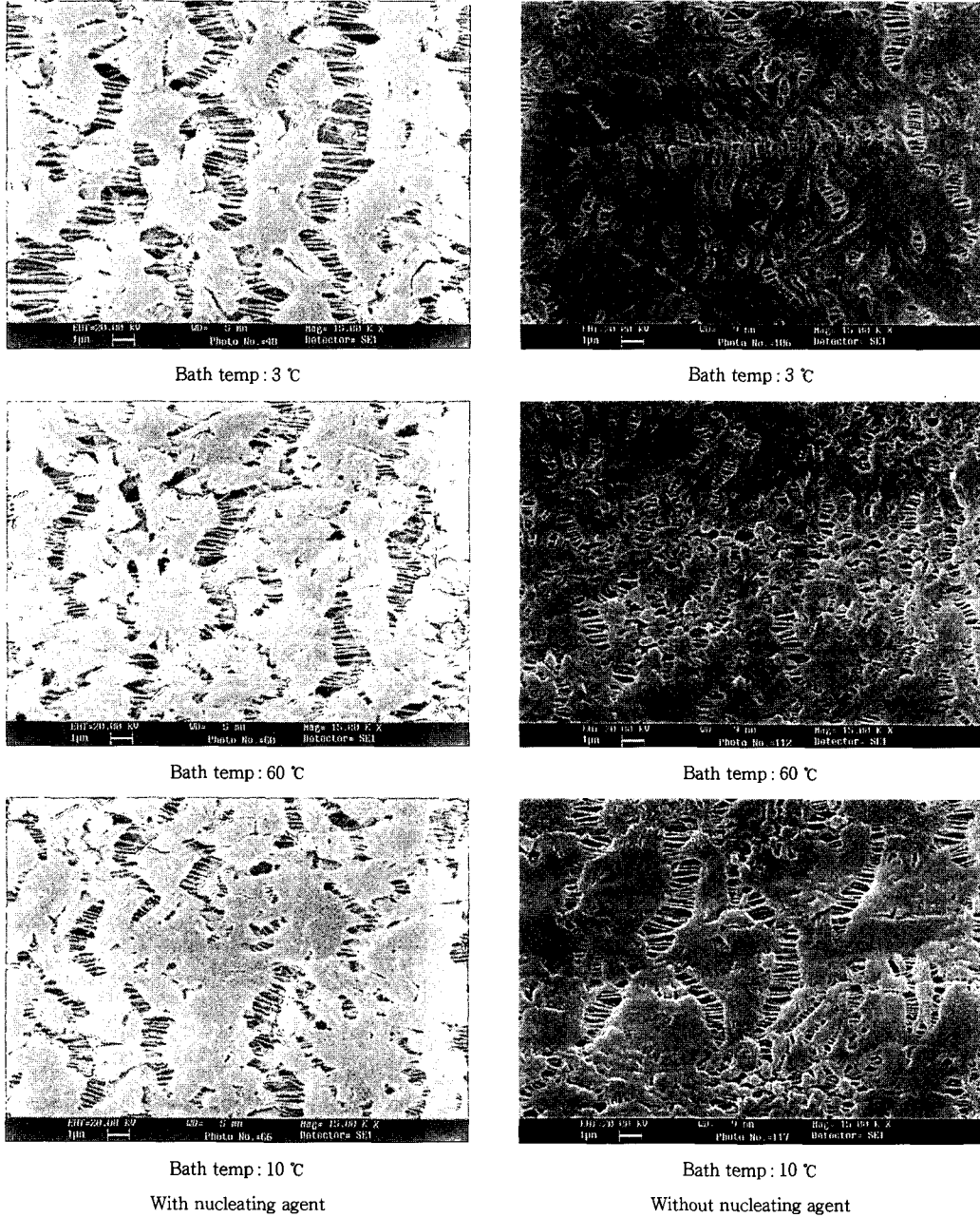


Figure 9. Surface images of the membranes with different coagulation bath temperatures.

에 따라 연신 시 결정 상과 비결정 상의 분리가 용이해져 결국 비결정질 부분이 연신에 의해 개열되면서 미세기공을 형성하게 된다. 제조된 중공사는 diluent의 추출 후 건조과정에서 고분자의 탄성 회복력에 의

해 수축현상이 발생하는데 수축에 의하여 이미 발달되었던 기공도 수축하게 된다. 열처리를 통해 이러한 수축현상에 의한 중공사의 기공 크기의 감소를 방지할 수 있다. Figure 6에서 보듯이 열처리 하지 않은

중공사막은 막의 수축현상으로 인한 기공크기와 다공도가 감소한 반면 열처리한 경우는 연신 구조가 그대로 유지되었음을 알 수 있다. 열처리한 중공사막의 경우 열처리하지 않은 것에 비하여 수투과량과 최대 기공 크기가 증가함을 알 수 있었고 연신 비가 증가함에 따라 고분자의 탄성 회복력이 증가하므로 수투과량의 차이는 더욱 커지는 것을 확인하였다 (Figures 7, 8).

응고조 온도의 영향. 열유도 상분리 공정에서 냉각속도는 막의 구조를 조절하는데 상당히 중요한 변수로 작용한다. 상변화도에서 monotectic composition 이하의 조성에 대해서는 온도가 낮아짐에 따라 액-액 상분리가 먼저 일어난 후 고분자의 결정화에 의한 고-액 상분리가 일어나게 되는데 이때 냉각속도를 낮추면 액-액 상분리 지역에서 체류하는 시간이 길어지게 되며 이에 따라 droplet이 성장할 시간을 갖게 된다. 따라서 액-액 상분리만 고려하면 냉각속도가 낮아질수록 droplet의 크기가 커지게 된다. 고-액 상분리의 경우 냉각속도를 크게 하면 많은 수의 핵이 빠른 속도로 형성되며, 따라서 비교적 많은 수의 작은 구멍이 형성된다. 한편 냉각속도를 작게 할 경우 핵의 총 숫자는 적게 되고, 이에 따라 작은 수의 구멍이 크게 성장하게 된다. 이 실험에 사용할 sample로는 PP/SO 40 wt% 조성으로 coagulant로써 water를 사용하여 중공사막을 제조하였으며 냉각속도 조절을 위해 응고조 온도를 0, 60, 100 °C로 변화시켜 보았다. 또한 동일한 조건에서 기핵제를 첨가한 경우와 첨가하지 않은 경우 각각에 대하여 막을 제조하여 구조 및 성능을 비교하여 보았다. 응고액으로써 물을 사용하였으며 draw ratio는 572로 고정시켜 막을 제조한 후 성능 및 구조를 비교하였다.

기핵제를 첨가한 경우 Figure 9에 나타낸 바와 같이 응고조 온도가 높아짐에 따라 핵생성 속도가 감소하여 적은 수의 구멍이 크게 형성되어 연신의 효과가 크게 나타나지 못해 dense한 구조가 형성되었다. 반면 온도가 낮은 경우 핵 생성이 가속화되어 보다 작고 많은 수의 구멍이 형성되어 연신에 의한 미세공이 잘 형성되었다. 기핵제를 첨가하지 않은 경우 응고조 온도가 높아짐에 따라 충분한 액-액 상분리 시간을 갖게 되어 coarsening effect에 의해 liquid droplet의 개수는 줄어들면서 droplet size는 증가하게 된다.

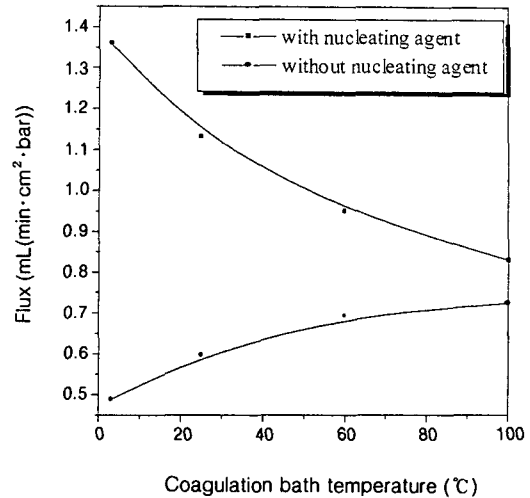


Figure 10. Effect of coagulation bath temperature on the maximum pore size of the hollow fiber.

또한 고분자의 구멍이 크게 성장함에 따라 diluent의 mobility에 의해 polymer rich phase의 diluent들이 구멍과 구멍 사이의 지역으로 밀려나게 되고 결국 diluent를 추출하고 난 후 기공 크기 증가에 기여를 하게 된다. 결국 응고조 온도가 상승함에 따라 보다 큰 크기의 기공이 국부적으로 형성되었다.

따라서 기핵제를 첨가한 경우는 고-액 상분리가 구조 형성에서 중요한 역할을 하였고 기핵제를 첨가하지 않은 경우는 액-액 상분리가 중요한 역할을 한 것으로 판단되며 응고조의 온도가 구조 형성에 미치는 영향은 서로 반대로 나타났다. 즉 응고조의 온도가 상승할 경우 기핵제를 첨가한 경우는 기공 형성이 잘 안 되는데 비하여 기핵제가 첨가되지 않은 경우는 오히려 기공형성이 잘 된 것으로 나타났다. 물론 기핵제가 첨가된 경우가 그렇지 않은 경우에 비하여 기공형성은 훨씬 우세하였다. 응고조 온도에 따른 성능 변화는 Figure 10에서 보듯이 기핵제 첨가 유무에 따라 반대로 나타남을 확인하였다.

결 론

폴리프로필렌/대두유 용융액의 용융점도가 높아질수록 개열은 잘 되었으나 microfibril의 두께를 감소시켜 적절한 용융점도의 선택이 필요하다. 기핵제를 첨가함에 따라 핵생성 밀도가 증가하고 구멍의 수는

증가하고 크기는 감소하여 연신에 의한 구멍 간의 기공형성에 기여하였다. 막을 열처리함으로써 연신 시 유도되었던 stress를 이완시켜 막의 수축현상을 방지할 수 있었다. 기핵제를 첨가한 경우 고-액 상분리에 의하여 구조가 형성되며 용고조의 온도 변화에 따라 핵생성 밀도가 변화하게 되고 이에 따라 연신에 의한 기공형성이 영향을 받게 되었다. 기핵제를 첨가하지 않은 경우 핵생성이 활발하지 않아서 주로 액-액 상분리 거동이 구조 형성에 영향을 미치게 되며 용고조 온도 변화에 따른 효과가 기핵제를 넣은 경우와는 반대의 경향을 나타내었다.

감사의 글: 본 연구는 1996년도 한국학술진흥재단 대학부설연구소과제 연구비에 의하여 연구되었으므로 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. Castro, U. S. Patent 4, 247, 498 (1980).
2. G. T. Caneba and D. S. Soong, *Macromolecules*, **18**, 2538 (1985).
3. D. R. Lloyd, K. E. Kinzer, and H. S. Tseng, *J. Mem. Sci.*, **52**, 239 (1990).
4. D. R. Lloyd, S. S. Kim, and K. E. Kinzer, *J. Mem. Sci.*, **64**, 1 (1991).
5. I.-S. Cho, J. H. Kim, and S. S. Kim, *Korea Polymer Journal*, **5**, 191 (1997).
6. M.-O. Yeom, K. Song, and S. S. Kim, *Polymer (Korea)*, **23**, 320 (1999).
7. P. van de Witte, P. J. Dijkstra, J. W. A. van den Berg, and J. Feijen, *J. Mem. Sci.*, **117**, 1 (1996).
8. J.-J. Kim, J. R. Hwang, U. Y. Kim, and S. S. Kim, *J. Mem. Sci.*, **108**, 25 (1995).
9. J. H. Kim, M. S. Kang, I.-S. Cho, and S. S. Kim, *Korea Polymer Journal*, **5**, 44 (1997).
10. J. H. Kim, J. B. Ryu, K. Song, and S. S. Kim, *Polymer (Korea)*, **22**, 849 (1998).
11. K. S. McGuire, D. R. Lloyd, and G. B. A. Lim, *J. Mem. Sci.*, **79**, 27 (1993).
12. J.-J. Kim, T.-S. Jang, Y.-D. Kwon, U. Y. Kim, and S. S. Kim, *J. Mem. Sci.*, **93**, 209 (1994).
13. Peter J. Degen and Joseph Lee, U. S. Patent 5,492,781 (1996).