

## 폴리프로필렌 중공사막의 제조 Preparation of Polypropylene Hollow Fiber Membrane

김성수 · 김진호 · 강민수

Sung-Soo Kim · Jin-Ho Kim · Min-Soo Kang

경희대학교 산학협력기술연구원 화학공학과

Dept. of Chemical Eng., Industrial Liaison Research Institute, Kyung Hee Univ.

### ABSTRACT

Microporous hollow fiber membrane was made by thermally induced phase separation(TIPS) process. Polypropylene having good thermal resistance and chemical resistance was used as polymer material, and soybean oil nontoxic to human and having good miscibility with PP was used as a diluent. In this study, we chose four operating parameters affecting the structure of membrane. As initial PP composition increased in the melt solution, porosity decreased. As the coagulation bath temperature increased, the residence time in liquid-liquid phase separation region increased to result in the increase of pore size and flux. The more miscible coagulant with a diluent was used, the more porous outer surface was obtained, but has little effect on the inner surface. Also, stretching process increased the porosity and the pore size

### 1. 서론

고분자 분리막을 이용한 분리공정은 기존의 단순여과 공정에서는 처리가 힘든 저분자 유기 오염 물질이나 인체에 유해한 중금속들을 제거할 수 있고 증류, 증발, 추출 등의 분리조작에 비해 에너지 효율이 높고 제거율도 우수하며 환경 친화적이어서 이러한 분리공정들의 분리막으로의 대체 및 기존의 공정들과의 복합공정 등에 관한 연구가 활발하게 진행되고 있는 실정이다.

현재 상품화 되어있는 대부분의 고분자 분리

막들은 적정 용매에 고분자 소재를 용해한 후 비 용매에 침전시켜 상분리를 유도하는 용매교환법에 의하여 제조되는데 이때 적정용매에 용해되어야만 하는 비결정성 고분자가 주로 이용되므로 폐수 등의 수처리 분야에 적용시 내열성, 내약품성에 있어서 한계점이 종종 드러난다. 따라서 다공성 고분자 분리막을 제조하는 방법으로서 기존의 용매 교환법(solvent exchange)을 대신하여 폴리올레핀계 고분자, 나일론계고분자, 방향족 축합계고분자 등 내용매성, 내약품성 및 내열성이 매우 뛰어난 고분자를 소재로

하여 고분자막을 제조하는 열유도상분리공정(Thermally Induced Phase Separation, TIPS)이 개발되었다. 먼저 고분자물, 고분자의 녹는점을 상회하는 온도에서 매우 미세하게 분산시킬 수 있는 희석제와 함께 melt-blending하여 단일상(single phase)의 균일용액을 만들고, 이를 적당한 막의 형태로 성형한 후 냉각시킴에 따라 단일상이던 고분자와 희석제가 polymer-rich phase와 polymer-poor phase로 각각 상분리가 일어나도록 한 후 희석제를 적당한 추출제를 써서 추출하여 높은 다공성을 유도해 내는 방법이다. 기존의 용매교환법이 고분자, 용매, 비용매의 3성분계인데 비하여 열유도상분리공정은 고분자와 희석제의 2성분계로 구성되기 때문에 열역학적인 해석이나 상전환 공정이 용매교환법에 비해 매우 간단하고 성능이나 구조조절 측면에서 높은 재현성을 가지고 있다. 특히 본 실험에서 고분자 소재로 선정한 polypropylene은 가격이 저렴하면서 우수한 물성을 가지고 있어 많은 분야로의 응용이 기대되는 소재이다. 따라서 본 연구에서는 이러한 TIPS 이론을 실제 공정에 적용시키기 위하여 melt spinning 장치를 제작하였으며 중공사형 분리막 제조에 적용시켜 melt spinning공정의 최적화를 기하였고 용융액내의 고분자 초기 조성, coagulation bath의 온도, coagulant의 종류, 연신 방법 등 제조변수에 따른 구조변화와 flux 및 rejection 그리고 MWCO (molecular weight cut off)등 분리막의 성능에 미치는 영향에 관하여 조사하였다.

## 2. 실험

### 2.1 제조원료

본 연구에서는 유광(주)의 결정성 isotactic polypropylene(HI236W, H730F)을 사용하였고 희석제로는 PP와 상용성이 좋고 인체에 무해한 soybean oil(SO, 제일제당)을 사용하였으나 PP 35wt% 이하의 조성에서는 점도가 너무 낮아지는 문제점이 있어서 take up winder에 감을 수가 없기 때문에 다공성을 높히는데 한계가 있다.

따라서 다공성을 높이기 위하여 PP의 함량을 줄이려면 용융점도가 높은 희석제가 요구되며 이를 만족시킬 수 있는 dioctylphthalate(DOP, Lucky)를 추가로 선정하여 두가지 희석제에 대한 실험을 병행하여 실시하였다. 한편 추출제로는 동연공업의 freon 113을 사용하였고 coagulant로 사용된 acetone은 덕산(주)의 제품을 사용하였다. 또한 분획분자량을 측정하기 위한 test solute로서 dextran(SIGMA)을 사용하였다.

### 2.2 중공사막의 제조

용융방사법을 이용한 미세다공성 PP 중공사막을 제조하기 위하여 vessel extrusion type 제조장치를 자체 제작하였다. Fig. 1은 제조장치의 모식도이다. 압력 1 Kg/cm<sup>2</sup>과 온도 220℃의 mixing tank 내에서 3시간 동안 melt blending된 용융액이 25.6g/min의 속도로 spinneret에 공급되고 spinneret을 나온 중공사막은 공기중에서 서서히 냉각되어지다가 coagulation bath 내에서 급격히 고화된 후 상분리 과정을 완료하게 된다. Spinneret의 온도는 PP의 melting point를 상회하는 165℃~175℃ 사이에서 조절하며 조성에 따라 최적 온도를 결정하였다. 제조된 hollow fiber는 최종적으로 polypropylene 중에 분산되어 있는 희석제를 제거한 후 상온이나 40℃의 convection oven에서 12hr 이상 건조시켜 잔류 추출제를 제거하였다.

제조변수에 의한 구조변화를 알아보기 위해 PP/DOP 30wt%와 40wt%의 초기조성을 갖는 sample을 제조하였고 quench depth에 의한 효과는 coagulation bath의 온도를 10℃, 20℃, 40℃, 60℃로 높혀가며 실험하였다. 이때 coagulant로서 물을 사용하였고 PP/DOP 30wt%의 sample을 이용하였다. coagulant로는 freon, acetone, water, SO(30)/freon(70), water(30)/acetone(70)을 사용하였고 PP/SO 40wt% sample로 실험을 하였다. 한편 연신에 의한 효과를 알아보기 위하여 희석제를 추출하기 이전과 추출한 이후의 경우를 연신을 거치지 않은 경우와 상호 비교하여 보았다.

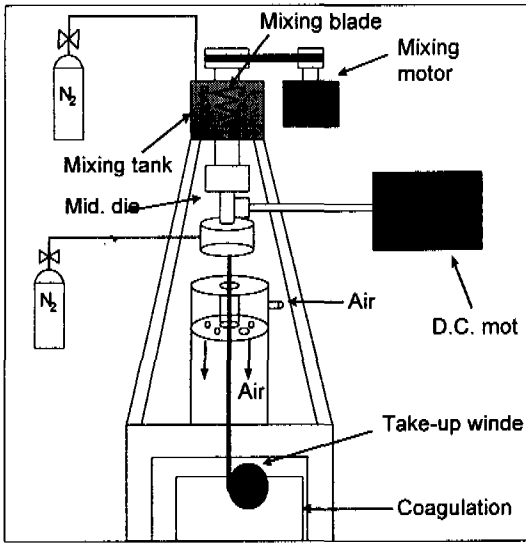


Fig. 1 A schematic drawing of hollow fiber spinning apparatus

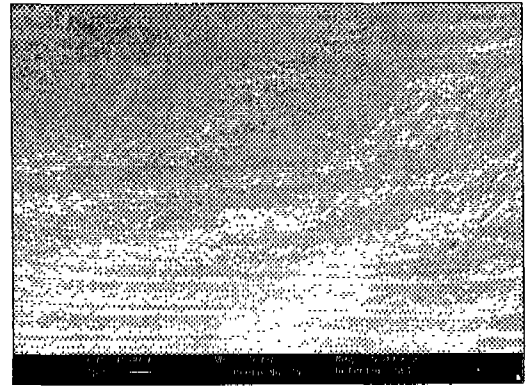
### 2.3 성능평가

길이 150mm인 acryl tube 형태의 module에 epoxy를 이용하여 potting을 하였으며, PP가 소수성 고분자이므로 계면활성제인 tween 80(Aldrich)을 이용하여 표면 및 막내부를 친수화 시켜 주었다. 분획분자량을 측정하기 위해서 38,900~2,000,000MW를 가지는 dextran 수용액을 feed side로 공급하여 back pressure regulator를 조절하며 shell side로 투과된 수용액의 RI 값을 Jasco사의 RI detector(RI-930)를 이용하여 측정한 후 농도 및 rejection을 계산하였다.

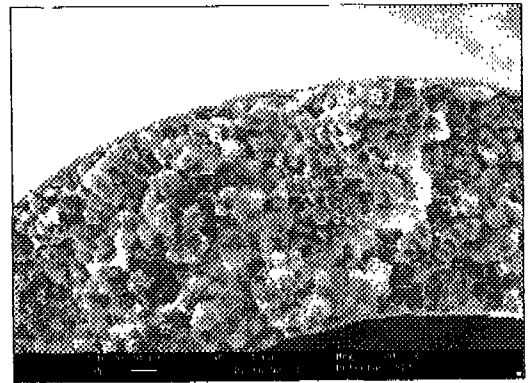
## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 고분자 초기조성에 의한 효과

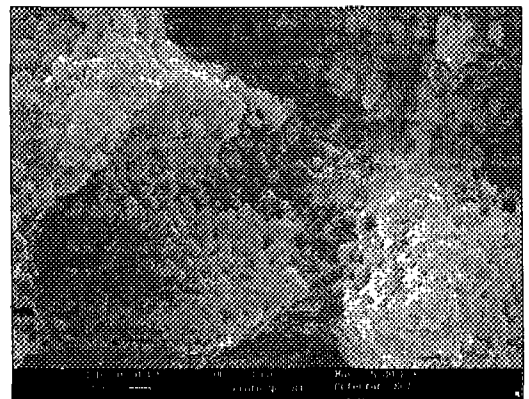
Fig. 2와 Fig. 3의 SEM 사진을 통해 전반적으로 solid-liquid 상분리에 의해 매우 치밀한 spherulite structure가 얻어졌음을 알 수 있는데 그 이유는 spinneret으로부터 coagulation bath 까지의 거리가 짧아 liquid-liquid 상분리 지역내



(a)

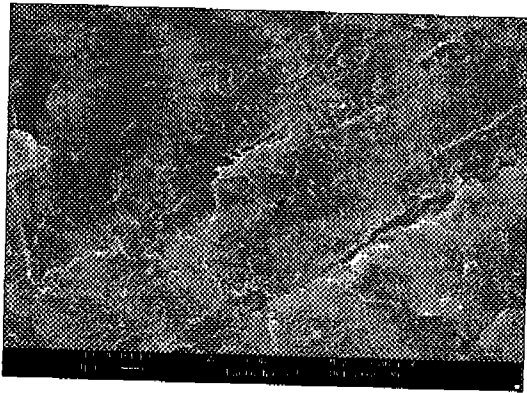


(b)

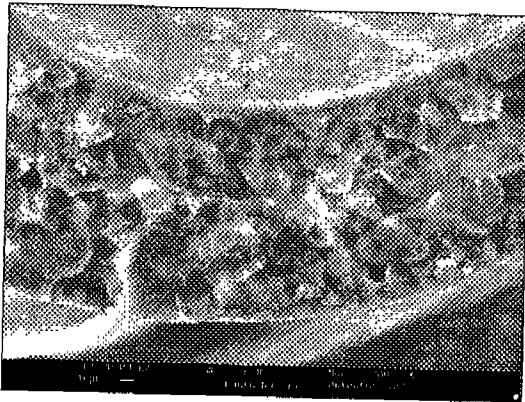


(c)

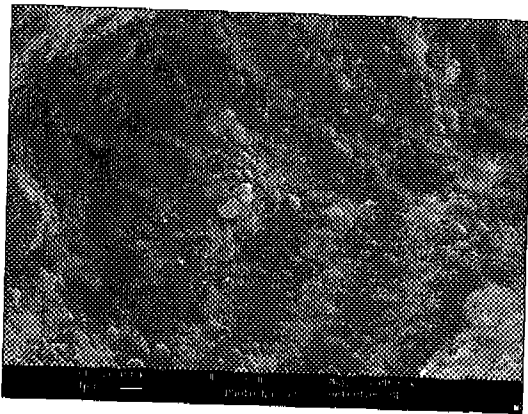
Fig. 2 Structures of 30 wt% PP/DOP hollow fiber membranes made at the room temperature (a: outer surface, b: cross-section, c: enlarged cross-section)



(a)



(b)



(c)

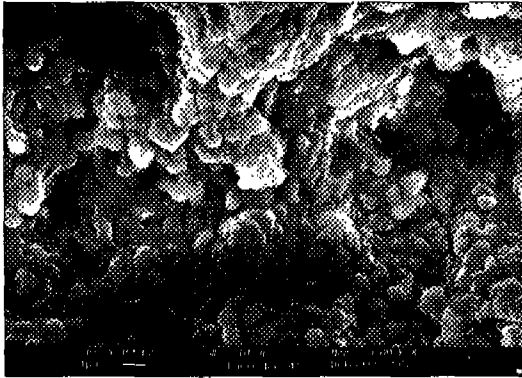
Fig. 3 Structures of 30 wt% PP/DOP hollow fiber membranes made at the room temperature (a: outer surface, b: cross-section, c: enlarged cross-section)

에서 coarsening 효과를 크게 받지 못하고 급히 solid-liquid 상분리 지역으로 온도가 하락하기 때문이다. 단면사진을 보면 막의 내, 외부에 10 $\mu$ m 정도의 매우 치밀하게 보이는 skin 층이 생성되어 있는것을 볼 수 있다. 표면쪽은 직경 coagulant에 닿기 때문에 닿자마자 고분자의 결정화가 일어나고 회석제는 고분자 결정의 spherulite 사이에 포획되어 성장을 할 수 없게 된다. 따라서 outer surface 부근에 더욱 치밀한 구조가 생성되게 되었다. 이러한 skin 층은 결국 증공사막의 최종적인 분획 성능을 결정할 뿐만 아니라 수직 방향으로 놓았을때 orientation과 더불어 fiber를 지탱할 수 있는 지지력을 제공하므로 증공사막 제조에 있어서 매우 중요하게 고려되어야 할 부분이다. 또한 PP 30wt%와 40wt%의 두 조성에 대하여 모두 치밀한 구조가 얻어졌지만 각각의 outer surface와 cross-section의 사진으로부터 polymer의 조성이 낮은 30wt%가 40wt%보다 더 높은 porosity를 가지고 있음을 알 수 있었다.

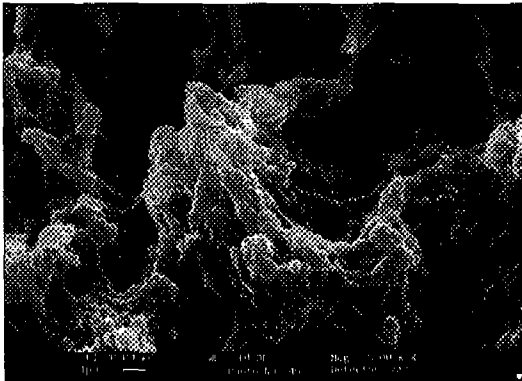
### 3.2 Coagulation bath의 온도에 의한 효과

30wt% PP/DOP system의 경우 solid-liquid 상분리 지역인 10 $^{\circ}$ C와 20 $^{\circ}$ C로 곧바로 온도를 떨어뜨리게 되면 급랭에 의해 매우 치밀한 막이 생성된 반면 quenching bath의 온도를 각각 40 $^{\circ}$ C와 60 $^{\circ}$ C로 상승시켰을 경우 quenching depth가 작아져 cooling rate가 감소하므로 liquid-liquid 상분리 지역을 거치는 시간이 10 $^{\circ}$ C와 20 $^{\circ}$ C에 비해 비교적 길어지게 되어 cell growth에 의해 pore size가 증가하게 된다. Fig. 4의 SEM 사진을 보면 10 $^{\circ}$ C와 20 $^{\circ}$ C sample에서는 고분자의 결정들이 서로 다닥다닥 응집되어 있어 그 사이에 별로 pore들이 존재하지 않는 spherulite structure를 나타내고 있지만, 40 $^{\circ}$ C와 60 $^{\circ}$ C sample에서는 micro pore들이 매우 고르게 분산된 cellular structure를 관찰할 수 있다. Fig. 5는 온도변화에 따른 rejection과 분획분자량의 관계를 나타내고있다. Coagulant의 온도가 높아짐에 따라 rejection은 적어지고 분획분자량은 커진다는 것을 알 수 있었다. 또한 Fig. 6은 분자량 2,000,000의 Dextran을 test solute로 사용하여

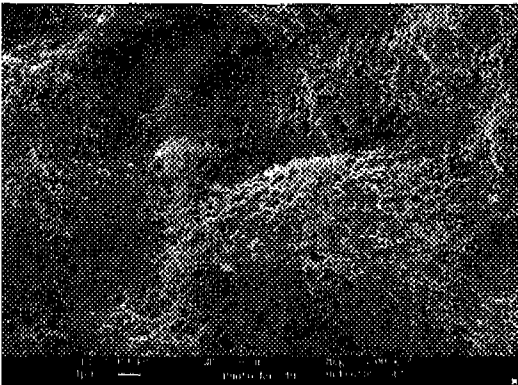
rejection을 측정하고 물로 flux를 측정한 결과인데 예상했던 바와 같이 온도가 상승할수록 rejection은 감소하고 flux는 증가하는 경향을 보였다.



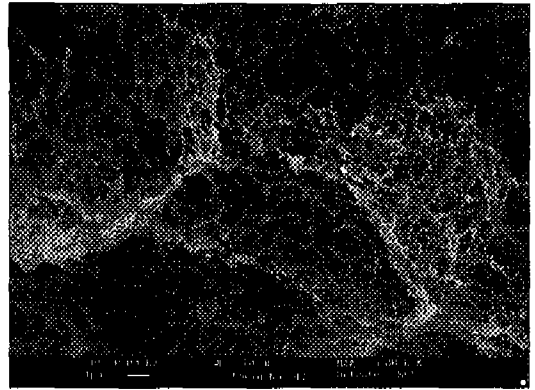
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 4 Cross-sectional images of the hollow fiber membranes with different coagulation bath temperature(a: 10°C, b: 20°C, c: 40°C, d: 60°C)

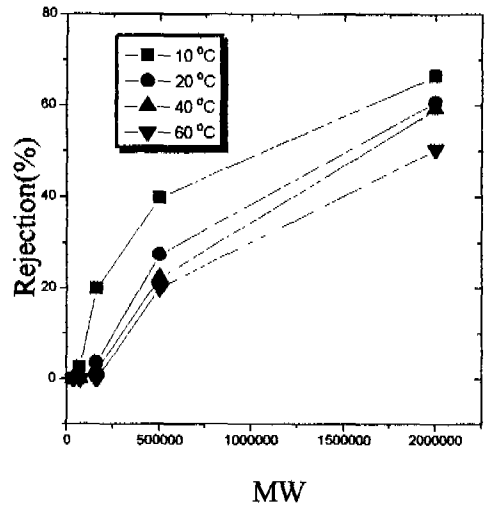


Fig. 5 Rejection and MWCO of the hollow fiber membranes with different coagulation bath temperature

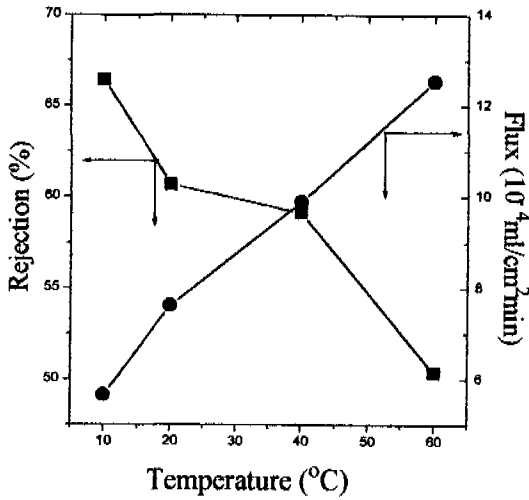
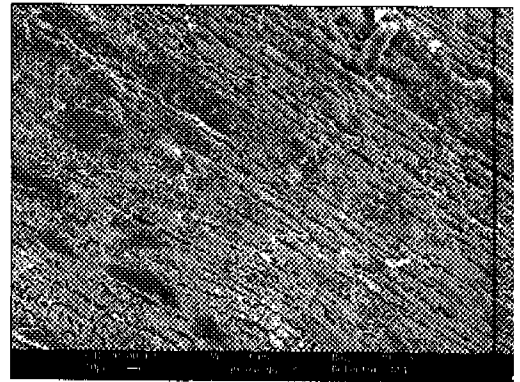


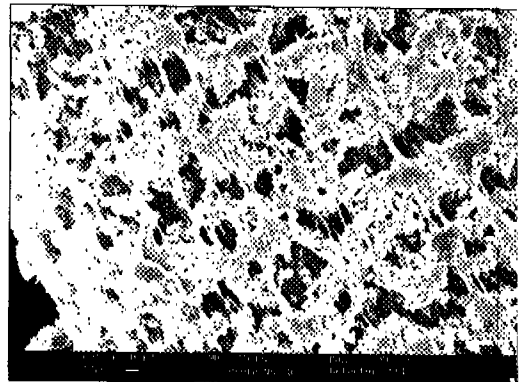
Fig. 6 Rejection and flux variation with the increase of the coagulation bath temperature

### 3.3 연신공정에 의한 효과

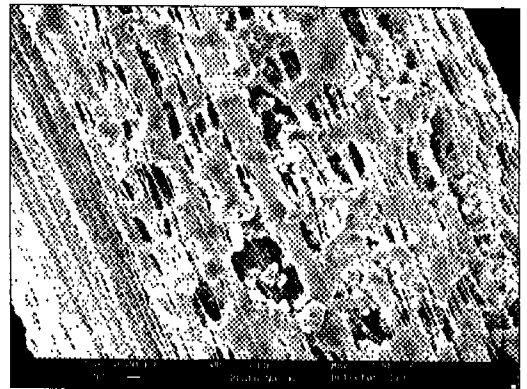
Fig. 7을 통해 구체적으로 살펴보면 추출제를 추출하기 이전에 연신을 한 경우와 PP 증공사막으로부터 soybean oil이 완전히 추출되고 난 후에 연신을 한 경우에는 비결정질 부분의 얇은 fibril들이 연신 방향으로 늘어서 있고 매우 큰 지름을 갖는 pore들이 생성되었으나 연신을 하지 않은 경우는 표면이 매우 치밀하고 porosity가 상당히 떨어지는 것을 알 수 있었다. 그러나 추출제를 추출하기 이전과 추출한 이후의 두가지 연신 mode에 대해서는 그다지 큰 차이점을 발견할 수 없었다. Fig. 8을 보면 연신공정을 거치지 않는 경우는 연신공정을 거친 두가지 mode에 비해 훨씬 높은 bubble point pressure를 나타내었다. 따라서 bubble point pressure에 의해 결정되는 최대 기공 지름(Dmax)은 연신을 하지 않은 경우가 연신공정을 거친 두 공정에 비해 낮은 수치를 나타냄을 알 수 있었다.



(a)



(b)



(c)

Fig. 7 Outer surface images of the hollow fiber membranes (a: not stretched, b: stretched before diluent extraction, c: stretched after diluent extraction)

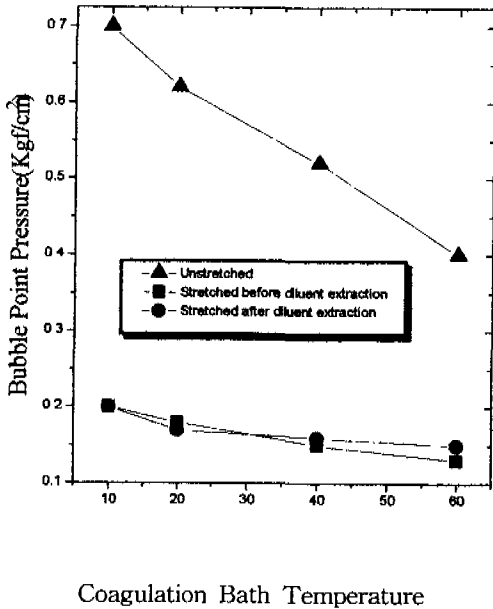
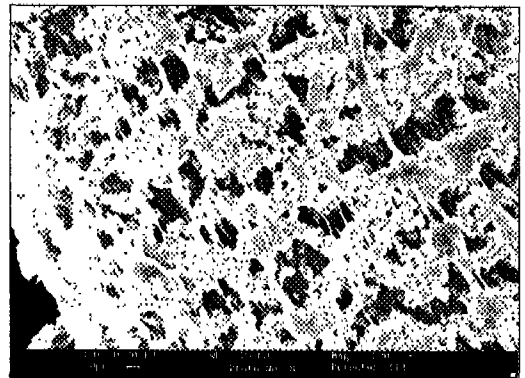


Fig. 8 Bubble point pressure variation with the stretching modes

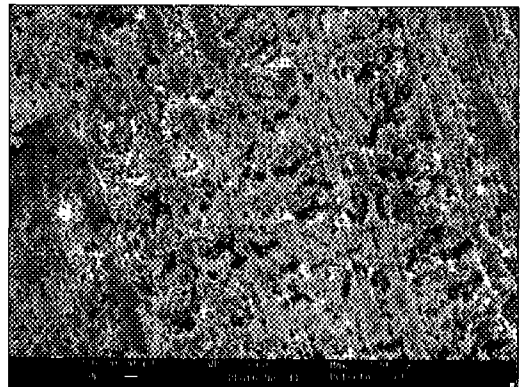
### 3.4 Coagulant의 종류에 따른 효과

Coagulant의 변화는 막의 inner surface보다는 outer surface에 상당한 영향을 끼쳤다. Fig. 9와 Fig. 10은 상온에서 coagulant를 바꿔가며 30wt% 중공사막을 제조한 후 50% 연신한 사진이다. 회석제와 상용성이 거의 없는 water/ acetone, acetone, water를 coagulant로 사용한 경우는 연신을 했음에도 불구하고 outer surface로부터 거의 다공성을 발견할 수 없었으나 회석제인 SO와 상용성이 좋은 freon을 사용했을 경우에는 어느정도 다공이 생성되었으며 SO/freon인 경우엔 매우 큰 open cell 구조를 얻었다. 한편 순수 freon과 acetone만으로 quenching하였을 때는 take up winder에 감기는 fiber들이 서로 엉겨 붙어서 떼어낼 때 막을 손상시킬 우려가 있으므로 그중 붙지않은 fiber들만 골라서 test를 했으며 실제 공정에 적용시킬 경우 상당한 어려움이 있을 것으로 생각된다. 그러나 SO/freon과 water/acetone의 경우엔 fiber들이 서로 붙는 문제가 해결되었고 그중 SO/freon의 경우는 표면의 다공성이 가장 크고 좋은 결과가 얻어졌다.

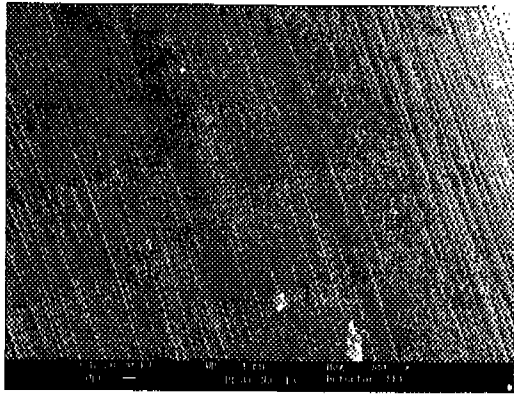
Inner surface의 경우엔 coagulant에 직접 접촉하지 않기 때문에 coagulant의 변화에 따라 크게 영향을 받지 않고 coagulant에 상관없이 거의 일정한 구조를 가지고 있었다. Coagulant의 종류에 따라 얻어진 flux 및 bubble point pressure와 Dmax를 표 1에 나타내었다. SO/freon인 경우는 가장 높은 flux와 가장 낮은 bubble point pressure를 나타내었으며 회석제와 상용성이 가장 낮은 물의 경우에는 가장 낮은 flux와 가장 높은 bubble pressure를 나타내었다. 분획분자량과 MWCO의 관계는 Fig. 11에 나타내었다. 따라서 가장 적합한 coagulant는 SO/freon임을 알 수 있었다.



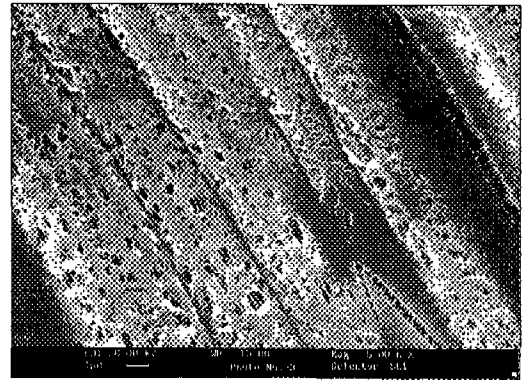
(a)



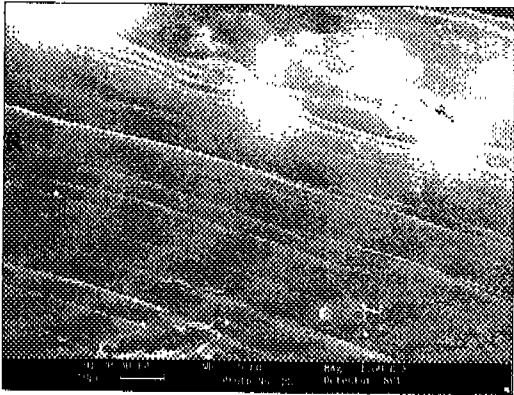
(b)



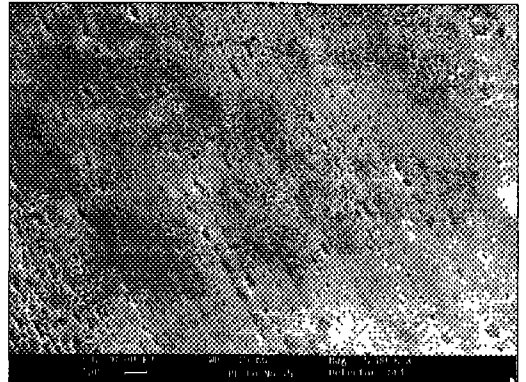
(a)



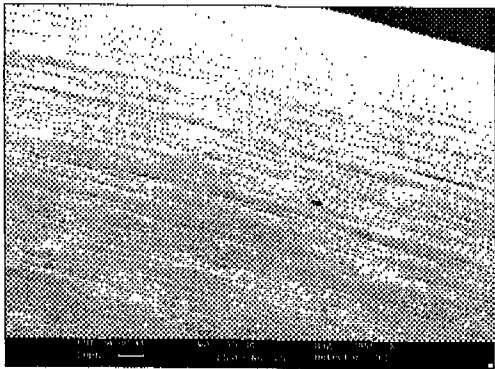
(b)



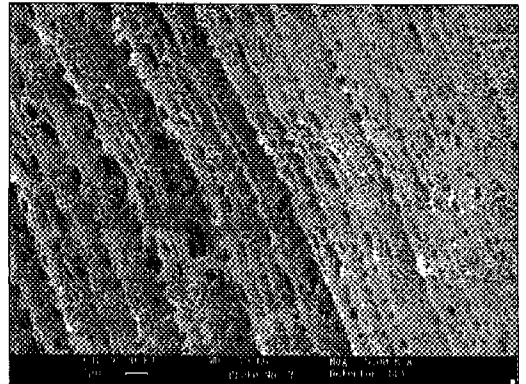
(c)



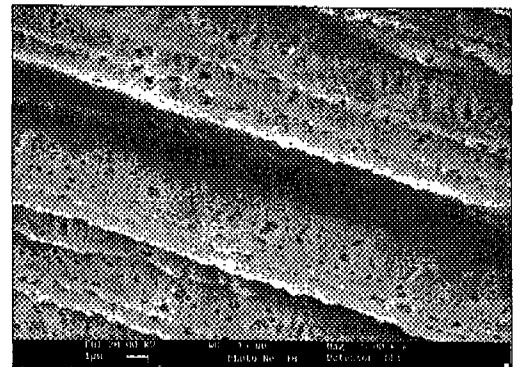
(d)



(e)



(f)



(g)

Fig. 9 Outer surface images of the hollow fiber membranes with different coagulants (a: SO(30)/freon(70), b: freon, c: acetone, d: water(30)/acetone(70), e: water)



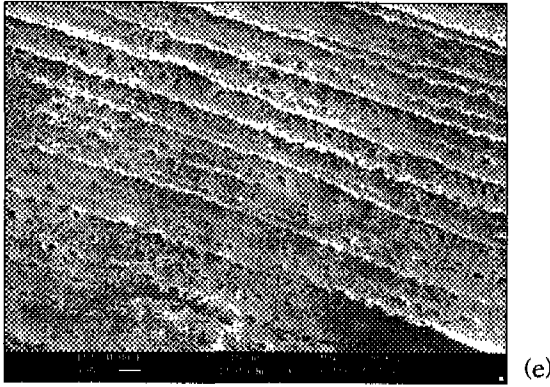


Fig. 10 Inner surface images of the hollow fiber membranes made at different coagulants (a: SO(30)/freon(70), b: freon, c:acetone, d: water(30)/acetone(70), e: water)

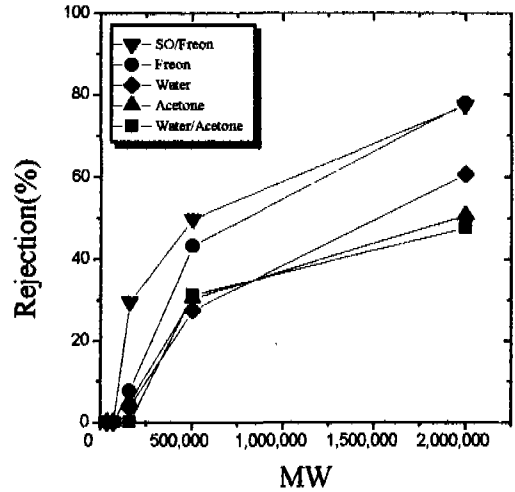


Fig. 11 Rejection and MWCO of the hollow fiber membranes with different coagulant

Table 1 Result according to the kinds of the coagulants

content coagulant	Flux(ml/cm <sup>2</sup> min)	Bubble point pressure (Kgf/cm <sup>2</sup> )	D <sub>max</sub> (μm)
SO(30)/Freon (70)	2.66 × 10 <sup>-3</sup>	0.36	3.25
Freon	2.58 × 10 <sup>-3</sup>	0.37	3.17
Acetone	2.04 × 10 <sup>-3</sup>	0.39	3.0
Water(30)/Ac etone(70)	2.10 × 10 <sup>-3</sup>	0.40	2.94
Water	1.5 × 10 <sup>-3</sup>	0.62	1.89

#### 4. 결론

고분자와 회석제의 용융액 중에 녹아있는 고분자의 초기조성이 증가할수록 porosity는 감소하였다. 또한 coagulation bath의 온도가 높을수록 cooling rate가 감소하여 liquid-liquid phase separation 지역에 머무는 시간이 길어지므로 회석제가 성장할 수 있는 시간을 더 많이 제공하게 되어 구조적으로 볼 때 cellular structure에

더욱 근접했고 pore size도 컸으며 성능면에서 볼 때 rejection은 감소하고 flux는 증가하였다. Coagulant의 효과는 회석제와 상용성이 좋은 coagulant일수록 outer surface의 porosity가 큰 막을 얻었으며 연신에 의한 효과도 더욱 좋은 것으로 나타났다. 반면 inner surface의 경우에는 coagulant와 직접 접촉하지 않기 때문에 coagulant에 의해서 그다지 영향을 받지 않았다. Bubble point pressure를 측정한 결과 회석제와 상용성이 좋은 SO/freon의 경우 가장 낮은 값을 나타내었고 가장 높은 flux를 얻은 반면 회석제와 상용성이 제일나쁜 water의 경우 가장 높은 bubble point pressure와 가장 낮은 flux를 나타내었다. 한편 flux가 높을수록 rejection은 낮은 것이 일반적인 경향인데 SO/freon의 경우 flux가 가장 높았음에도 불구하고 rejection에 있어서도 가장 높아 선택도가 좋은 결과를 나타내었다. 따라서 가장좋은 coagulant는 SO/freon임을 알 수 있었다. 연신공정은 막의 porosity와 pore size를 향상시켰다. 또한 연신공정을 거치게 되면 막의 porosity와 pore size가 증가함을 알 수 있다. 그러나 회석제를 추출하기 전과 추출한 후의 두가지 연신 mode에 있어서는 차이점을 발견할 수 없었다.

## 5. 참고문헌

1. J.J. Kim, J.R. Hwang, U.Y. Kim and S.S. Kim, *J. Membrane Sci.* 108, 32 (1995)
2. M. Mulder, "Basic Principles of Membrane Technology", Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 1991, 56
3. Takahara, U.S. Patent 5, 102, 590 (1992)
4. Sieta, U.S. Patent 5, 354, 470 (1994)
5. Kopp, U.S. Patent 5, 395, 570 (1995)
6. G.T. Caneba and D.S. Soong, *Macromolecules*, 18, 2358 (1985)
7. G.T. Caneba and D.S. Soong, *Macromolecules*, 18, 2545 (1985)
8. Blahoslav Sedlacek, "Synthetic Polymeric Membranes" Walter de Gruyter, Berlin, Newyork, 1987, 219-226
9. P.M. Bungay, H.K. Lonsdale, and M.N. de Pinho, "Synthetic Membranes: Science, Engineering and Applications" NATO ASI series, series C: Mathematical and Physical Science Vol. 181, 42-47
10. Jae-Jin Kim, Jeong Rim Hwang, Un Young Kim, and Sung Soo Kim, "Membrane Formation via Thermally Induced Phase Separation from Polypropylene/Fatty Acids Systems" *Membrane*, 19(4), 242-249, (1994)
11. S. Berghmans, H. Berghmans, H.E.H. Meijer, "Spinning of hollow fibers via the TIPS mechanism" *J. of Membrane Sci.* 116, 171-189, (1996)
12. Satoshi Nago, Yukio Mizutani, "Microporous polypropylene hollow fibers with double layers" *J. of membrane Sci.*, 116, 1-7, (1996)
13. Kevin E. Kinzer, H.S. Tseng, D.R. Lloyd "Microporous Membrane Formation via Thermally Induced Phase Separation, I. Solid-Liquid Phase Separation" *J. of Membrane Sci.*, 52, (1990), 239-261
14. D.R. Lloyd, Sung Soo Kim, and Kevin E. Kinzer "Microporous Membrane Formation via Thermally Induced Phase Separation, II. Liquid-Liquid Phase Separation" *J. of Membrane Sci.*, 64, (1990), 1-11