

열유도 상분리 공정에 의한 결정성 고분자 분리막 제조

유종범, 김성수

경희대학교 공과대학 화학공학과, 산학협력기술원 재료과학기술연구부

Preparation of semicrystalline polymeric membrane via thermally induced phase separation

Jong-Bum Ryu, Sung-Soo Kim

Dept. of Chemical Engineering,
Division of Materials Science and Technology, ILRI,
Kyung Hee University, Seoul, Korea

Abstract

Hollow fiber membranes with chemical and thermal resistances were prepared via thermally-induced phase separation process followed by stretching process from the semicrystalline polymers. Isotactic polypropylene was selected as a membrane material and soybean oil was as a diluent. Various operating parameters were examined in terms of their effects on the structure variation of the membrane, and were optimized. Melt viscosity of polymer-diluent solution influenced stretching of the membrane to affect the porosity and pore size of membrane. Lower coagulation bath temperature accelerated the formation of spherulite, and more stretching was performed. Draw ratio directly affected the stretching of the membrane and membrane prepared at higher draw ratio showed the higher flux and bigger pore size.

1. 서 론

국내 분리막 분야의 산업은 지난 3,4년 동안 급속히 발전하여 각종 공업용수 처리, 발전소용 용수처리, 및 식염제조 공정, 제약과 식품산업의 분리공정, 인공신장기용 막분리공정 등 여러 분야에

채택되고 있거나 그 응용이 기획되고 있다.

고분자 분리막을 제조하는 방법으로 소결법, 연신법, Tracking etching법 등이 있고 이중 현재 가장 보편적인 방법은 상변환법으로 용매와 비용매의 교환에 의한 고분자의 침전을 이용하는 용매교환법이다^{1)~3)}. 그러나 이 방법은 분리막 소재의

선택 시 고분자를 녹일 수 있는 용매의 부재로 인해 산업폐수나 각종 화학약품, 고온 폐수 등 열악한 조업 조건에 견딜만한 고분자 소재의 선택에 한계성을 드러내 왔다. 이에 따라 폴리올레핀계 고분자, 나일론계 고분자, 테프론계 고분자 및 방향족 축합계 고분자 등 내용매성, 내약품성 및 내열성 등이 탁월한 고분자를 소재로 하여 막 성능이 우수한 고분자 분리막 제조를 위해 열유도 상분리법이 고안되었다^{4),5)}.

일반적으로 열유도 상분리 공정은 고분자의 용융점을 상회하는 온도에서 고분자를 매우 미세하게 분산시킬 수 있는 희석제와 melt blending하여 균일한 단일상의 용융액을 만들고 이를 적당한 막의 형태로 성형한 후 가해진 열을 제거하여 냉각시킴으로써 상분리를 일으킨 후 희석제를 적당한 추출제로 추출함으로써 고분자 matrix내에 다공성을 부여하여 분리막을 제조하는 방법이다⁶⁾⁻¹¹⁾.

본 연구에서는 열유도 상분리 공정을 이용한 중공사막의 제조에 있어 최적의 조건을 확립하고 중공사막의 구조조절에 영향을 미치는 몇 가지 제조 변수를 조사하였다. 제조 변수로 고분자-희석제 용융액의 melt viscosity와 coagulation bath temperature,

draw ratio를 선정하여 이를 변화 시켜가며 막을 제조한 후 성능과 구조에 미치는 효과를 알아보았다

2. 실험방법 및 장치

2.1. 실험 물질

분리막 소재로 결정성 isotactic polypropylene을 선택하여 대한유화의 5012(MI=2.0g/10min)와 (주) 유공사의 H715F(MI=2.0g/10min)를 사용하였고 희석제로서 제일제당의 soybean oil을 사용하였다. Table. 1과 2에 사용된 고분자와 희석제의 특성을 나타내었다. 제조된 중공사막으로부터

Table 1 Physical properties of isotactic polypropylene

Isotactic polypropylene (iPP)	
Repeat unit	- (CH ₂ CH ₂ (CH ₃)) _n -
Melt index	2.0g/10min
Melting point (°C)	167 ~ 169 °C
Glass transition temperature, Tg	- 18 °C
Density (g/cm ³)	0.90 ~ 0.92
Refractive index (n _D ²⁰)	1.4900

Table 2 Physical properties of soybean oil

Soybean oil (SO)		구성 성분	조성 (%)
Company	Cheil-Jedang	Linoleic acid	50.7
Soluble in alcohol, ether, chloroform and freon, etc.		Oleic acid	28.0
Flash point	282°C	Linolenic acid	6.5
Autoign point	445°C	Palmitoleic acid	0.4
Melting point (°C)	22~31°C	Palmitic acid	9.8
Solidifying point (°C)	-15~18 °C	Stearic acid	0.9
Density (g/cm ³)	0.924~0.929 ³⁰⁾	Lauric acid	0.2
Refractive index (n _D ²⁰)	1.4760~1.4775	Myristic acid	0.1

터 희석제를 추출하기 위해 동연공업의 freon 141B를 사용하였고 tween 80(Aldrich Co.)을 사용하여 막의 표면 및 내부 기공을 친수화 시켰다. 60 vol.%의 ethanol 수용액을 사용하여 bubble point pressure를 측정하여 maximum pore size를 계산하였다.

2. 2. 중공사막의 제조

열유도 상분리법을 통해 PP 40 wt.%의 조성으로 중공사막을 제조하였다^{(4), (5)}. Fig. 1에 본 연구에서 사용한 vessel-type의 중공사막 제조장치의 모식도를 나타내었다. Mixing tank내에서 고분자와 희석제를 균일하게 melt blending 시킨 후 metering pump를 통해 용융액을 2.17ml/min의 일정한 속도로 spinneret으로 공급시켰다. 공급된 용융액을 tube-in-orifice type의 spinneret을 통해 공기중에 방사하였으며 이때 spinneret은 orifice의 직경 8mm, tube 내경 2mm, 외경 5mm로 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 90cm로 하였

고, spinneret에서 용융액의 방사속도와 take-up winder 속도의 비인 draw ratio를 395, 476, 527, 579로 변화시키며 막을 제조하였다.

본 연구에서는 중공사막의 구조 및 성능에 영향을 미치는 제조변수로서 고분자-희석제 용융액의 melt viscosity를 선정하였고 대한유화의 5012와 ㈜유공의 H715F를 사용하여 희석제로 사용한 soybean oil과 melt blending 시킨 후 Rheometrics (USA Rheometrics, RMS-800)를 이용하여 melt viscosity를 측정하였다. 상분리 속도의 영향을 알아보기 위해 coagulation bath temperature를 0°C, 60°C, 100°C로 변화 시키며 막을 제조하였고 coagulant로써 증류수를 사용하였다. 마지막으로 연신에 의한 영향을 알아보기 위해 draw ratio를 변화시켜 성능 및 구조변화를 조사하였다.

2. 3. 중공사막의 성능측정

제조된 중공사막의 구조 관찰을 위해 주사전자현미경(Leica, stereoscan 440, SEM)을 사용하였다. Water flux를 측정하기 위해 예폭시를 이용하여 길이 150mm의 PMMA tube에 중공사막 70가닥을 potting 하였다. 소수성인 PP 막에 친수성을 부여하기 위해 계면 활성제인 tween 80을 투과시켜 막의 표면 및 내부 기공을 30분간 친수화 시켜주었고 증류수로 다시 30분간 투과시켜 세척한 후 water flux를 측정하였다. 또한 bubble point pressure를 측정하여 중공사막 미세공의 최대 지름을 계산하였다. Bubble point pressure 측정을 위해 중공사막 다섯 가닥을 potting한 후 한쪽은 완전히 막고 다른 한쪽은 질소가스가 유입될 수 있도록 연결하였다. 친수화를 위하여 중공사막을 60 vol.%의 ethanol 수용액에 10분간 침지시킨 후 질소 valve를 서서히 열어 압력을 높여주다 중공사막의 기공을 통해 처음 bubble 생길 때의 질소압을 측정하였다. 식(1)의

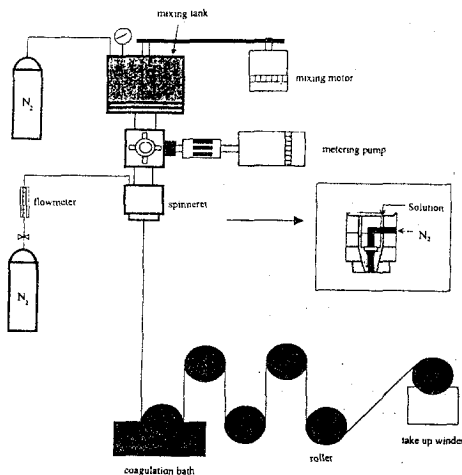


Fig. 1 Hollow fiber spinning apparatus

Young-Laplace equation을 통해 미세공의 최대 지름의 크기를 계산하였다^{12), 13)}.

$$D_{max} = 4\gamma \cos\theta / P \quad (1)$$

D_{max} = 최대 기공 지름 [μm]

γ = 표면장력 [dyne/cm]

θ = 접촉각 [$^{\circ}$]

P = bubble point pressure

3. 결과 및 고찰

3. 1. Melt viscosity의 영향

대한유화의 5012와 (주)유공의 H715F를 사용하여 희석제인 soybean oil을 melt blending 시킨 후 blending 온도부터 방사 온도까지인 200 $^{\circ}\text{C}$ 에서 160 $^{\circ}\text{C}$ 까지의 melt viscosity를 측정 한 결과 Fig. 2와 같이 H715F가 높게 나타났다. 두 제품을 사용하여 증공사막을 제조한 후 구조를 Fig. 3에 비교해 보았다. 두 제품 모두 잘 발달된 fibril 구조가 형성되었고 melt viscosity가 높은 H715F의 경우 높은 melt viscosity로 인해 연신 효과가 더욱

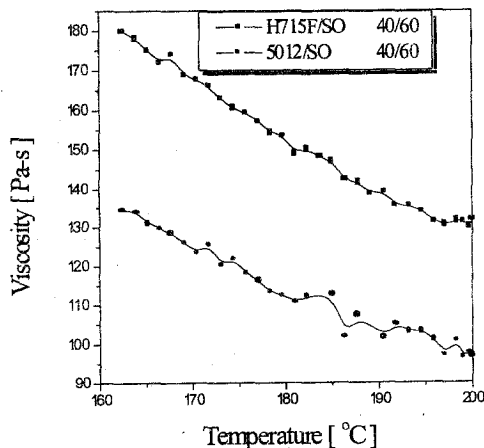


Fig. 2 Melt viscosity of each system

크게 나타나 기공 크기가 좀더 크게 형성되었고 fibril이 가늘게 형성되었다. 5012의 경우 melt viscosity가 낮아 가공성은 좋지 않았으나 좀 더 굵게 발달된 fibril이 형성되었다. 이러한 구조적 차이에 따라 Fig. 4에서와 같이 H715F가 5012에 비해 높은 water flux값을 가졌다.

3. 2. Coagulation bath temperature의 영향

상분리 속도의 조절을 위해 coagulant로써 물을 사용하여 그 온도를 0 $^{\circ}\text{C}$, 60 $^{\circ}\text{C}$, 100 $^{\circ}\text{C}$ 로 변화시켰으며 draw ratio는 572로 고정시켜 막을 제조한 후 성능 및 구조를 비교하였다. Fig. 5에 나타낸 바와 같이 coagulation bath temperature가 낮아짐에 따라 water flux가 증가하였으며 최대 기공 크기도 증가하였다. 높은 coagulation bath temperature에서는 상분리 속도가 길어져 작은 수의 spherulite가 크게 형성되어 연신의 효과가 크게 나타나지 못해 dense한 구조가 형성된다. 반면 coagulation bath temperature가 낮은 경우 핵생성이 가속화되어 보다 작고 많은 수의 spherulite가 형성되어 연신 시 미세공의 형성이 유리해진다. Fig. 6의 사진을 보면 coagulation bath temperature가 낮아짐에 따라 spherulite의 크기가 감소하고 기공 크기 및 다공도가 증가함을 알 수 있다.

3. 3. Draw ratio의 영향

Spinneret에서 용융액의 방사속도와 take-up winder 속도의 비인 draw ratio를 395, 476, 527, 579로 변화시켜 막을 제조하였다. 용융액의 방사속도를 일정하게 하고 take-up winder의 속도를 변화시켜 draw ratio를 조절하였다.

draw ratio를 증가시켜 줄수록 연신의 효과가 크게 나타나 기공크기 및 다공도는 증가한다.

Fig. 7을 보면 draw ratio가 증가함에 따라

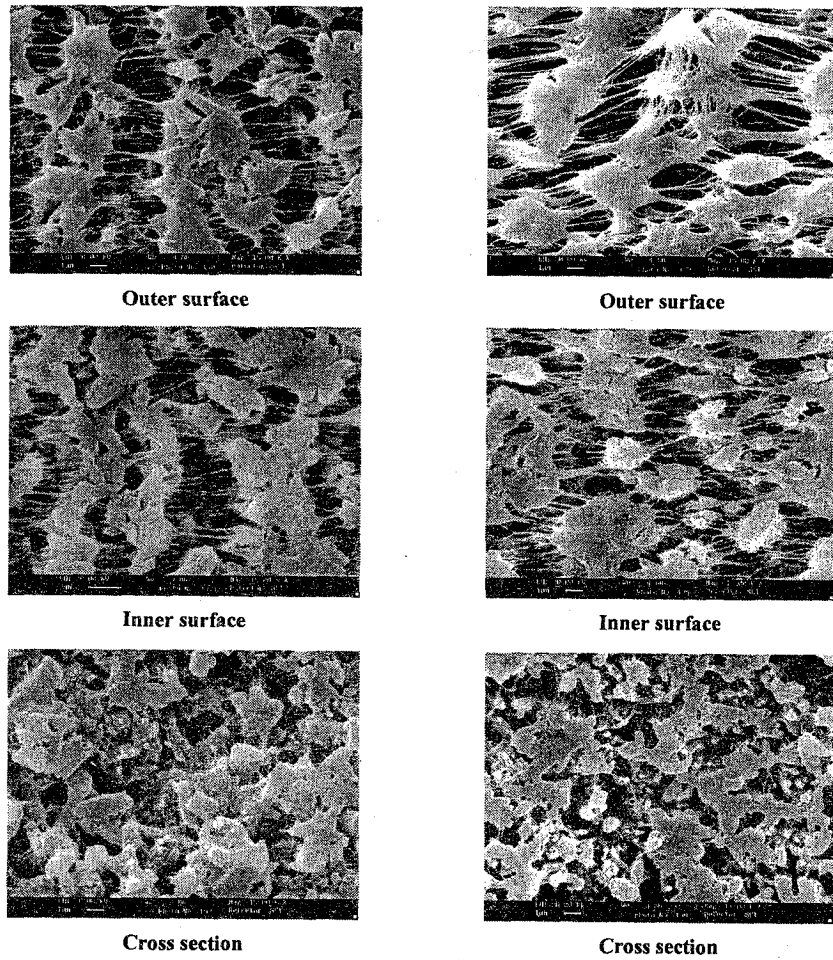


Fig. 3 Structure of hollow fiber membrane made with different melt viscosity

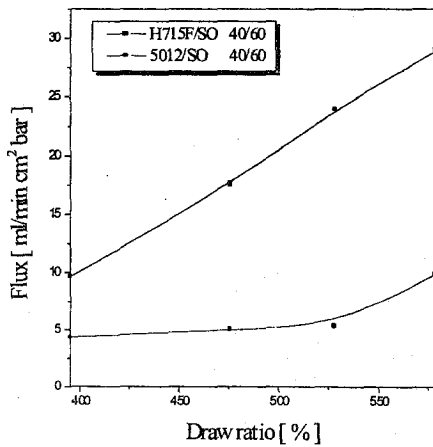


Fig. 4 Flux of hollow fiber membrane made with different melt viscosity

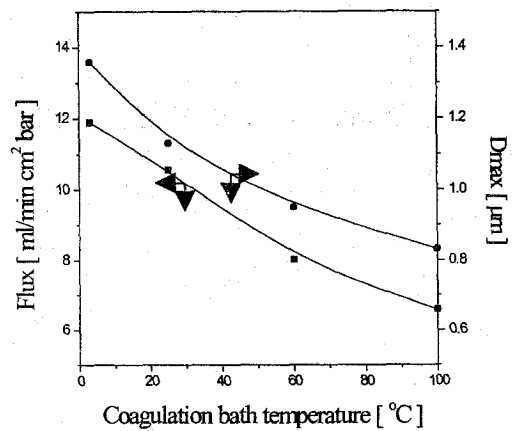
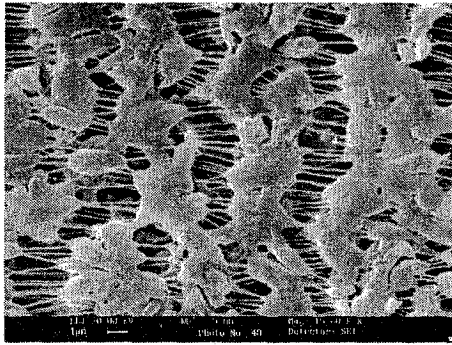
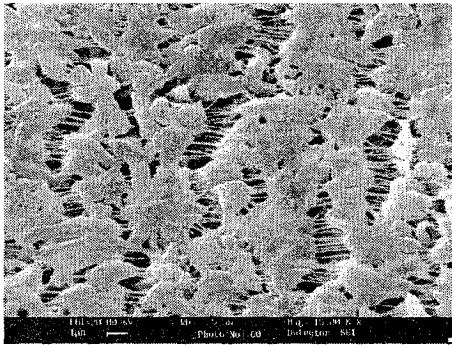


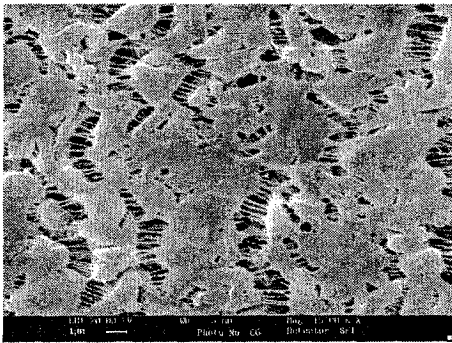
Fig. 5 Performance of hollow fiber membrane made with different coagulation bath temperature



Bath temp : 3 °C



Bath temp : 60 °C



Bath temp : 100 °C

Fig. 6 Outer surface of hollow fiber membrane made with different coagulation bath temperature

water flux 및 최대 기공 크기가 증가하였고 또한 Fig. 8에서의 같이 다공도가 증가하였으며 보다 큰 연신 효과에 의해 얇은 fibril이 형성되었다.

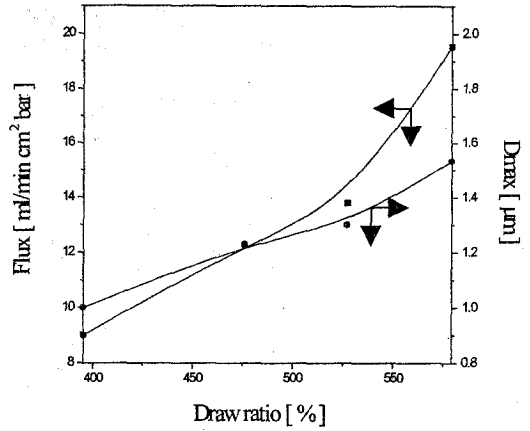


Fig. 7 Performance of hollow fiber membrane made with different draw ratio

4. 결 론

1) Melt viscosity가 높은 polypropylene을 사용함에 따라 연신의 효과가 크게 나타났으며 melt viscosity가 낮은 경우 보다 굵은 fibril이 형성되었다.

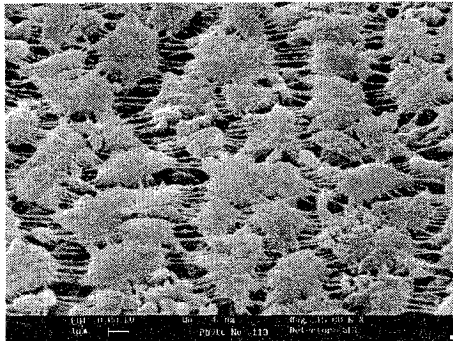
2) 상분리 속도의 조절을 위해 coagulation bath temperature를 변화시켜준 결과 낮은 coagulation bath temperature에서 핵생성 밀도가 증가함에 따라 핵생성이 가속화되어 연신에 의한 미세공의 형성이 증가하였다.

3) 밀도가 증가함에 따라 핵생성이 가속화 되어 연신에 의한 미세공의 형성이 증가하였다.

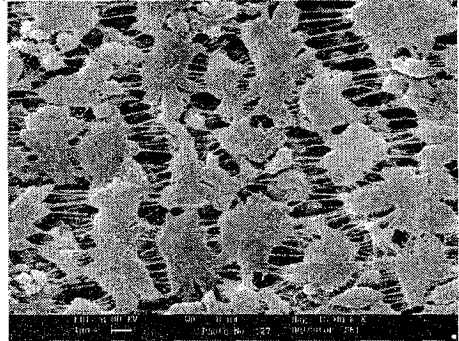
4) Spinneret에서 용융액의 방사속도와 take-up winder의 속도의 비인 draw ratio를 크게 할수록 연신 효과가 증대되어 기공크기 및 다공도가 증가하였고 이에 따라 water flux가 증가하였다.

참 고 문 헌

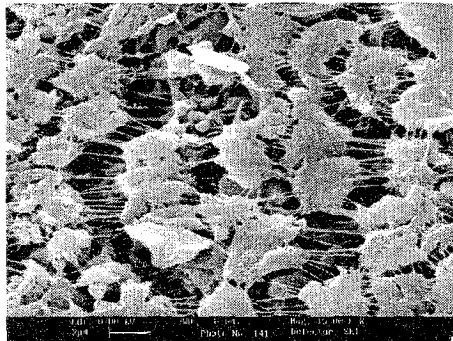
1. R. E. Kesting, "Synthetic Polymeric Membranes", John Wiley (1985)



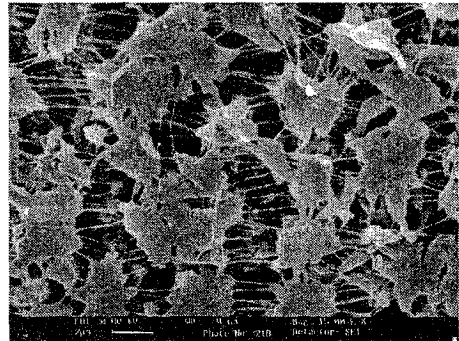
Draw ratio : 395



Draw ratio : 476



Draw ratio : 527



Draw ratio : 579

Fig. 8 Outer surface of hollow fiber membrane made with different draw ratio

2. M, Mulder, "Basic Principles of Membrane Technology", Kluwer Academic Publishers (1991) p. 59.
3. 김성철외, "막분리기초", 자유아카데미, (1996) p. 76.
4. Caneba, G. T. and D.S. Soong, *Macromolecules*, 18, 2538 (1985)
5. Castro, A. J., U.S. Patent 4, 247, 498, as- assigned to Akzona, Inc. (Jan. 27, 1980)
6. Lloyd, D. R., Barlow, J. W. and Kinzer, K. E., *AIChE Symposium Series* 261, 84, 28, (1989)
7. Lloyd, D. R., Kinzer, K. E. and Tseng, H. S., *J. Mem. Sci.*, 52, 239 (1990)
8. Lloyd, D. R., Kim, S. S. and Kinzer, K. E., *J. Mem. Sci.*, 64, 1 (1991)
9. Jae-Jin Kim, Jeong Rim Hwang, Un Young Kim, and Sung Soo Kim, *Membrane*, 19, 242 (1994)
10. Kenneth S. McGuire, Douglas R. Lloyd and Gordon B. A. Lim, *J. Mem. Sci.*, 79, 27 (1993)
11. S. Berghmans, H. Berghmans, H.E.H. Meijer, Spinning of hollow fiber via TIPS mechanism, *J. Mem. Sci.*, 116, 171 (1996)
12. Jae-Jin Kim, Tae-Seok Jang, Young-Don Kwon, Un young Kim, Sung Soo Kim, *J. Mem. Sci.*, 93, 209 (1994)

13. M. Mulder, "Basic Principles of Membrane Technology", Kluwer Academic Publishers (1991) p. 117.
14. J. H. Kim, M. S. Kang, I-S. Cho, and S. S. Kim, *Korea Polymer Journal*, 5(1), 44 (1997)
15. I-S. Cho, J. H. Kim, and S. S. Kim, *Korea Polymer Journal*, 5(3), 191 (1997)