

## 고내열성 다공막에 관한 연구

김 성 수  
경희대학교 화학공학과

### High Temperature-Resistant Membranes

Sung Soo Kim  
Dept. of Chemical Engineering, Kyung Hee Univ.

#### ABSTRACT

Basic studies for developing the materials of temperature-resistant membranes were performed. Heat distortion temperatures (HDT) of the selected polymers were measured by using an apparatus manufactured according to ASTM specifications. HDT of each polymer was 124° C for HDPE, 167 °C for PP, 187 °C for nylon-11, and 176 °C for nylon-12. Onset of HDT of each polymer was 100 °C for HDPE, 150 °C for PP, 160 °C for nylon-11, 160 °C for nylon-12. These results were satisfactory in terms of their usage as temperature-resistant membranes. Basic studies of thermally-induced phase separation (TIPS) process were performed. The scanning electron microscopy study showed that the sample formed the open cell structure when they were subject to the slow cooling, and formed the lacy structure when quenched.

#### I. 서 론

효과적인 물질 분리와 아울러 증류, 흡착, 추출, 재결정 등 다량의 에너지가 소모되는 재래식 분리 공정을 대체할 에너지 절약형 첨단 분리 공정으로 등장한 고분자막 기술은, 고분자막의 기능 중 선택분리라는 중요한 단위공정 이외에도 효율적인 물질투과기능 및 유전공학적 조작기법에 의한 막 내부의 반응기능 등이 속속 개발됨으로 인하여, 화학 및 환경공업, 의

료 및 바이오텍공업, 식품공업 등에 이르기까지 그 산업적 수요가 날로 확대되고 있다.

고분자막의 산업적 요구가 다종 다양한 면으로 커짐에 따라 다공성 고분자막을 이용한 처리대상환경 가운데는 고온 고압 공정 및 심한 유해성이 있는 공업 및 농업폐수, 독성 산업폐기물의 처리 등 매우 열악한 조업 환경들이 제시되고 있다. 이들 가운데 특별히 고내열성 및 내화학적 특성을 지닌 다공성 고분자막의 소재

및 이를 이용한 막 제조 기술의 개발은 시급히 해결해야 할 주요 기술부분이다.

이들 열악한 환경에 대한 처리방법으로 고분자막이 새롭게 제시되고 있는 것은, 앞서의 언급과 마찬가지로 고내열성 다공막을 이용한 분리막 공정이 기존의 재래식 방법들에 비하여 에너지 절약형 및 공간 절약형, 그리고 비교적 간단한 설비 등의 장점을 갖고 있기 때문이다. 고분자막기술은 재래식 방법을 손쉽게 대체하여 막대한 산업적, 경제적 이득을 창출할 수 있으므로 이에 대한 잠재적 수요는 매우 크다. 최근들어 각종 엔지니어링 플라스틱의 개발이 가속화되고 있는 추세에 부응하여 고내열성 및 내화학적 특성을 지닌 고분자막의 연구 및 개발 여건은 매우 성숙되어 있다 할 수 있다.

현재 각종 산업에서 물질의 고효율 분리 및 정제에 사용되고 있는 다공성 고분자분리막은 일반적으로 solvent casting법이라고 불리우는 습식상분리법 (wet inversion method)에 의해 제조되고 있다<sup>(1)</sup>. Solvent casting법에 의한 고분자막 제조기술은 고도의 투과성 및 선택성을 갖는 고기능성 고분자다공막의 제조에 있어서 혁신적인 방법이다. 그러나 막의 성능면에서 재현성 발현을 위해서는 막의 제조과정 상 매우 까다로운 제조환경의 조성 및 주의가 요망된다. 또한 내열성, 내화학성 및 가공성이 뛰어난 소재성능을 가진 고기능성 고분자를 고분자막의 소재로 하여 solvent casting법에 적용하려면, 해당 고분자에 적합한 용매의 선택에서 제약을 받는 경우가 흔히 있다. 따라서 이와같은 경우에 있어서는 solvent casting법에 의한 고분자 다공막의 성형이 어렵다고 할 수 있다.

Solvent casting 법의 뒤를 이어 고안된 고분

자 다공막의 제조기술로서 용융방사 및 연신법 (melt spinning and cold-stretching, MSCS)이 있다<sup>(2-3)</sup>. MSCS 공정은 고분자막의 제조과정 상 용매를 사용하지 않고 물리적 방법만을 채택하므로, solvent casting법이 갖고 있는 제조과정 상의 몇가지 한계를 어느 정도 극복 할 수 있다.

그러나 MSCS 공정으로 제조된 고분자막은 막의 다공성 및 막내의 미세공의 크기가 다소 떨어지고 막내부의 기공크기 및 모양의 균일한 조절이 어려우며, 따라서 기공크기분포 (pore size distribution)가 대체로 완만하다. MSCS 막을 혈액산화기 (blood oxygenator)나 혈장분리기 (plasma separator) 등에 적용하였을 때, 혈액단백질에 물리적 손상을 줄 수 있을 것으로 알려졌다.

따라서 최근에 이르러 폴리에틸렌계 고분자, 나일론계 고분자, 테프론계 고분자 및 방향족 축합계 고분자 등 내열성 및 내화학성 등이 탁월한 고분자를 소재로 하여, 막성능이 극히 우수한 다공성 고분자 분리막 제조공정의 고안이 요구되고 있다. 이에 부응하여 신소재 첨단기술로 등장하게 된 것이 열유도 상분리법 (thermally-induced phase separation, TIPS)에 의한 다공성 고분자 분리막의 제조 기술이다<sup>(4-7)</sup>.

TIPS 공정은 고분자의 용융점을 상회하는 온도에서 고분자를 매우 미세하게 분산시킬 수 있는 희석제 (diluent, 혹은 latent solvent)와 고분자를 melt-blending 하여 균일한 single-phase 의 용액을 만들고 이를 적당한 막의 형태로 성형한 후, 가해진 열을 제거하여 냉각시킴에 따라 polymer-rich phase와 polymer-poor phase로 구성되는 불균일한

two-phase system으로 상분리를 일으키는 방법이다. 이때 polymer-poor phase를 차지하고 있는 회석제를 적당한 추출제로 추출하면 이 부분이 고분자 matrix 내에서 void가 되고, 그 결과 고분자 matrix 전체적으로 다공성이 부여된다 (7-9).

TIPS 공정의 특성 상 고분자소재 선택은 내열성, 내화학적, 및 가공성 등이 탁월하면서도 적당한 용매 부재의 이유로 solvent casting 공정에서 채택이 불가능하였던 고분자들을 소재로 사용할 수 있다. 본 연구에서는 내열성이 탁월한 고분자소재들 가운데 가공성이 우수한 소재로서 polyolefin 계 고분자 중에서 고밀도 polyethylene (HDPE)와 polypropylene (PP)을, polyamide 계 고분자로 nylon-11과 nylon-12를 각각 선택하였다. Polyolefin 계 고분자는 적절한 용매가 없어서 solvent casting법에 의한 분리막 소재로 이용될 수 없었으나, 범용성 수지로서 내열성, 내화학적 및 가공성 등이 뛰어나 여러 산업분야에서 필수적으로 사용되어오고 있는 소재이다.

Polyolefin 계 소재중 특히 HDPE와 PP는 화학적으로 매우 안정하고 가공성이 탁월한 범용성 소재이다. 또한 전형적인 소수성 소재이므로 HDPE나 PP로 다공성 막을 제조 하였을 때 막내에 형성된 기공을 통한 물의 투과가 어렵다는 특성을 가지고 있다. 따라서 막내부의 기공을 통해 물과 기체를 접촉시켜 물속에 있는 용존기체 성분과 외부기체 간 상호 교환이 가능하다. 이와같은 특성을 이용한 것이 Ichikawa<sup>(10)</sup> 등에 의해 개발된 PP 중공사막 (hollow fiber membrane)을 이용한 혈액산화기 (blood oxygenator)이다.

Polyamide 계 소재 가운데 nylon-11과

nylon-12는 엔지니어링 소재로 널리 사용되어 온 nylon-6, nylon-6,6 등에 비해서 내열적 성질이 크게 뒤지지 않으면서 내화학적 성질이 크게 향상된 신소재이다. 수분 흡수율에 있어서도 nylon-11과 nylon-12는 nylon-6와 nylon-6,6보다 비교적 낮아서 신소재로서 여러 가지 고부가가치적인 용도가 기대되는 바, 본 연구가 그의 한 예를 제시하고 있다.

## II. 실험

### 실험재료

본 연구에서는 대한유화공업주식회사의 HDPE와 PP를, Aldrich사의 nylon-11과 nylon-12를 사용하였다. Table 1과 Table 2에는 각각 본 연구에서 사용된 polyolefin 계와 polyamide 계 고분자소재의 몇 가지 주요 성질들이 요약되어 있다<sup>(11-13)</sup>.

### Compression molding에 의한 시편제작<sup>(14)</sup>

본 연구에서 TIPS 고분자 다공막 소재로 선택한 HDPE, PP, nylon-11, nylon-12 등에 대한 내열성, 내화학적 및 기계적 성질을 조사하기 위해, Fred S. Carver 사의 hot press (2646-54X)를 사용하여 Fig. 1과 같은 모양의 고분자 소재 시편을 compression molding 방법으로 제작하였다. Fig. 1의 mold는 ASTM D882에 의거, stainless steel plate (sus 304)를 재질로 하여 제작하였다. 이 mold를 사용하여 제조되는 고분자 시편은 시편전체 두께가 허용오차범위 5% 이내에서 0.5 mm이며, 시편 중앙의 parallel한 부분의 길이는 50 mm, 허용오차범위 이내에서 폭이 10 mm가 되게 하

Table 1. Physical properties of HDPE and PP

Properties	HDPE	PP
Tensile strength (MPa)	18.6-30.3	35.5
Tensile modulus (MPa)		1380
Elongation to break (%)	100-1000	varies
Heat deflection temperature (° C) / 4.5 Kg / 18 Kg	65-93 -	101 55
Melting temperature (° C)	130	164
Water absorption, 24hr(%)	-	<0.03
Structure	$[-CH_2CH_2-]_n$	$[-CH_2CH(CH_3)-]_n$

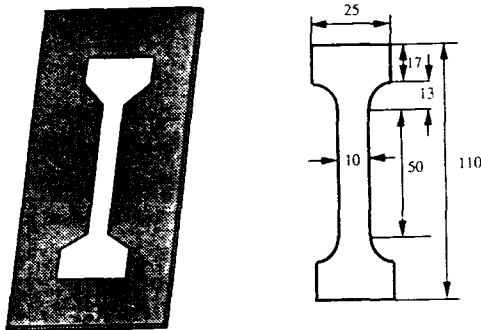


Fig.1 Mold for preparation of specimens by compression molding

였다. 한편 parallel 한 부분의 width to thickness ratio 는 20이다.

Compression molding에 의한 고분자시편 제조에 앞서 각 고분자소재에 대하여 90°C로 조절된 진공 오븐내에서 24시간 동안 진공처리 함으로써 전처리를 행하였다. Compression

molding 에서는 molding하고자 하는 고분자소재가 수분을 함유하고 있으면, 만들어진 시편 내부에 기포를 형성할 우려가 높다. 특히 본 연구에서 채택된 nylon-11과 nylon-12 등은 이들이 갖고있는 amide bond로 인해 수분함유의 가능성이 매우 크므로, 이들을 compression molding 하기 전에 반드시 진공건조시켜야 한다.

전처리로써 진공건조된 각 고분자소재들을 hot press에 loading 하기 전에 hot press 내의 상하 2개의 platen의 온도를 molding하고자 하는 고분자의 melting point를 상회하는 온도로 pre-heating하였다. Pre-heating된 hot press의 platen 위에 고분자소재를 시편 mold와 함께 loading하였다. Sample-loading이 끝나면 곧바로 hot press의 plunger를 상승시켜 2개의 pre-heating된 platen 간의 거리를 가능한 한 좁히고 이 위치에서 이미 설정된 platen의 온

Table 2. Physical properties of Nylon-11, Nylon-12

Properties	Nylon-11	Nylon-12
Tensile strength (MPa)	54	52
Tensile modulus (MPa)	1730	2200
Elongation to break (%)	330	250
Heat deflection temperature (° C)		
/ 4.5 Kg	149	140
/ 18 Kg	54	51
Melting temperature (° C)	198	178
Water absorption, 24hr(%)	1.1	1.55
Structure	$[-NH(CH_2)_{10}CO-]_n$	$[-NH(CH_2)_{11}CO-]_n$

도로 loading된 고분자소재를 melting시킨다.

Hot press에 loading된 고분자가 melting되었음을 확인한 후, hot press plunger를 약 10 ton의 압력으로 2-3 분간 고분자소재를 compression molding하였다. Molding을 끝낸 후 10 ton의 압력을 그대로 유지한 상태에서 platen에 가해진 열을 차단하고 platen에 냉각수를 연결하여 molding된 고분자소재가 충분히 식을 때까지 platen을 냉각시킨 후 고분자시편을 얻었다. 각 고분자소재에 따라 compression molding에 관한 각종 조건을 Table 3에 나타냈다.

#### 열변형온도 장치 제작 및 측정

고분자소재의 내열성을 판정하는 방법 중의 하나로 열변형온도 (heat distortion temperature, HDT) 측정이 있으며, HDT는 고분자소재의 연화온도와 매우 밀접한 관계를 갖

는다. HDT는 고분자소재에 일정한 하중을 준 상태에서 고분자가 변형을 시작하는 온도를 말한다.

관련 규정인 ASTM D1637에 따르면 고분자소재의 HDT는 고분자 시편에 50 psi (345 kPa)의 tensile stress를 가한 상태에서 시편의 길이가 열변형 전에 비해 2 % extension 혹은 shrinkage 되는 온도를 가리킨다. 본 연구에서는 고내열성 다공막의 재료로 채택된 고분자소재들의 HDT 측정을 통한 내열성 조사를 위하여, ASTM D1637에 의거, HDT 측정 장치를 Fig. 2와 같이 제작하였다.

Fig. 2의 모든 part들은 stainless steel로 제작되었다. 먼저 Fig. 1의 mold로 제작한 고분자시편을 Fig. 2에서와 같이 stainless steel tube 내의 fixed grip과 movable grip에 고정하였다. Grip의 고분자시편과 접하는 면에는 scratch를 주어 시편에 작용된 tensile stress로 인해 시편이 grip으로부터 sliding되지 않도록 하였다. 다

Table 3. Conditions for Compression molding

Condition Polymer	Melting Point (° C)	Hot press Pre - Heating		Compression Molding		
		Temp. (° C)	Time (min)	Prs. (ton)	Temp. (° C)	Time (min)
HDPE	130	170	10	10	170	3
PP	164	210	10	10	210	3
Nylon-11	198	230	10	10	230	3
Nylon-12	178	210	10	10	210	3

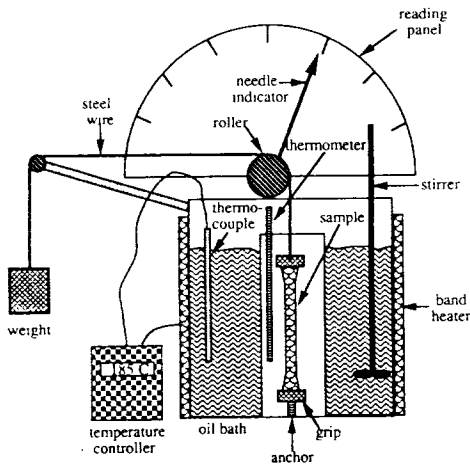


Fig.2 Apparatus for measurement of heat distortion temperature

음으로 steel wire를 통하여, 시편에 가해지는 tensile stress로서 50 psi 에 해당하는 추를 시편에 작용시켰다.

고분자시편과 추가 연결된 stainless steel tube를 상온의 oil bath에 넣어 bath의 온도를 bath를 싸고 있는 band heater와 oil bath 내에

있는 thermocouple을 이용하여 올려 주었다. 이후 1분 간격으로 bath의 온도와 stainless tube 내의 온도 및 reading panel의 indicator를 읽어 나가다가 예상되는 HDT 온도 부근에 가서는 측정간격을 대폭 줄여 측정의 정확도에 만전을 기하였다.

HDT는 앞서의 언급대로 변형 전 시편 길이에 대한 2% extension 혹은 shrinkage를 일으키는 온도이다. 따라서 본 연구에서는 측정코자 하는 고분자시편의 변형 전 길이가 50 mm이므로 가열에 의해 이의 2%인 1 mm의 변형이 reading panel 상에서 읽혀질 때의 온도를 해당 고분자시편의 HDT로 하였다. 한편 본 실험의 신뢰도 제고를 도모하고자 동종의 고분자시편에 대하여 위와 같은 HDT 실험을 3회 반복하였다.

열유도 상분리 공정에 의한 평막 제조 및 막구조 관찰

TIPS 공정으로 고분자 다공막을 제조하였다. 먼저, 고분자/회석제 혼합시료를 준비한 후, 이

를 Mettler FP82 hot stage 상에 올려 놓고 시료를 melting하여 두 개의 cover glass 사이에서 평막 형태의 고분자용액을 제조하였다.

고형화된 TIPS 평막을 freon113에 24시간 침지하여 TIPS 평막 내에 남아있는 회석제를 추출 제거하였다.

회석제가 제거된 TIPS 평막에 대한 구조를 Hitachi S-510 주사형 전자현미경 (scanning electron microscope, SEM)를 사용하여 관찰하였다. TIPS 평막의 단면 관찰을 위하여 TIPS 평막을 액체 질소 중에서 freeze-fracture하였다. TIPS 평막 시편을 SEM stub에 올려놓고 gold-coating 한 후 관찰하였다.

### III. 결과 및 고찰

고내열성 다공막의 소재로서 본 연구에서 채택한 HDPE, PP, nylon-11, nylon-12의 내열적 특성을 알아보았다. ASTM D1637 규정에 의거하여 측정하고자 하는 고분자시편에 50 psi의 인장력을 가하는 가운데, HDT 측정 시편 길이 50 mm 에 대한 2 % extension 혹은 shrinkage에 해당하는 변형길이가 1 mm이다. 따라서 고분자시편에 1 mm의 변형을 발생케 하는 온도를 찾아 HDT로 읽었다.

Fig. 3으로부터 Fig. 6까지 본 연구의 다공막 소재인 네 가지 고분자 각각의 HDT 측정치가 나타나 있다. 각 소재 모두 가열에 따른 shrinkage는 일어나지 않고 extension만 일어났다. 또한 각 소재의 HDT는 모두 해당 고분자의 melting point 직전에서 형성되었다. 이와 같은 이유로 HDT 측정 과정에서 각 고분자시편에서는 HDT를 떠난 직후 실질적인 고분자의 melting이 발생 하면서 시편에 걸린 인장력

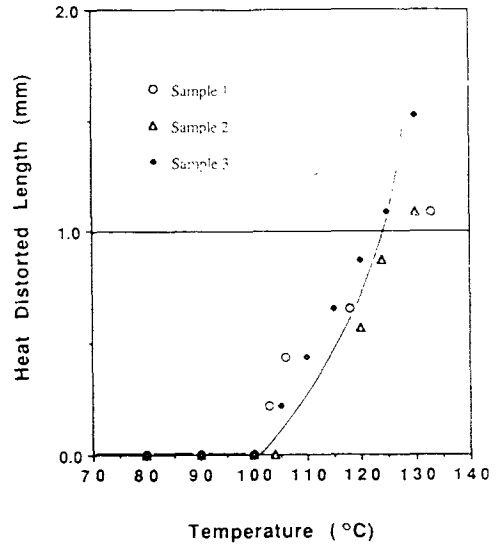


Fig.3 Heat distortion temperature of HDPE

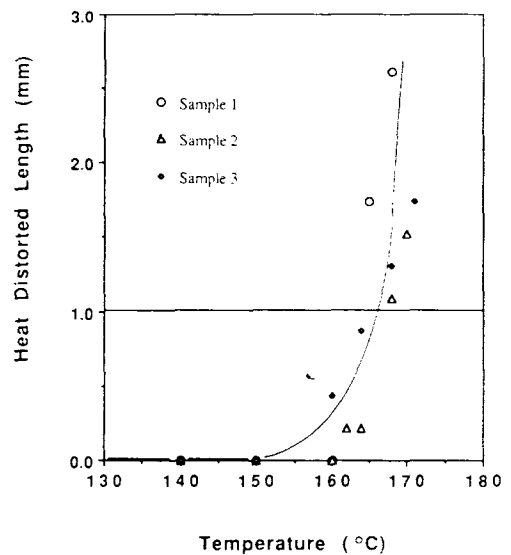


Fig.4 Heat distortion temperature of PP

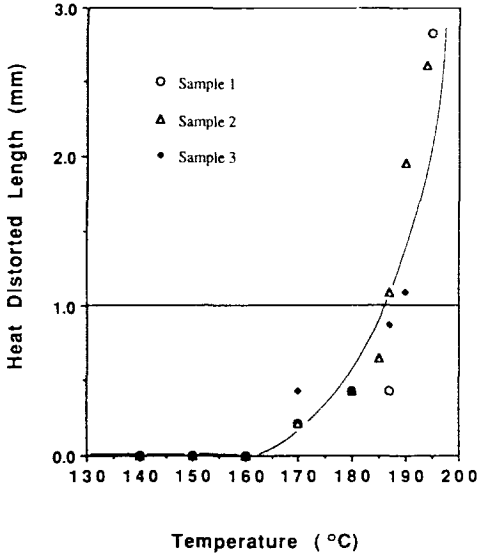


Fig.5 Heat distortion temperature of Nylon-11

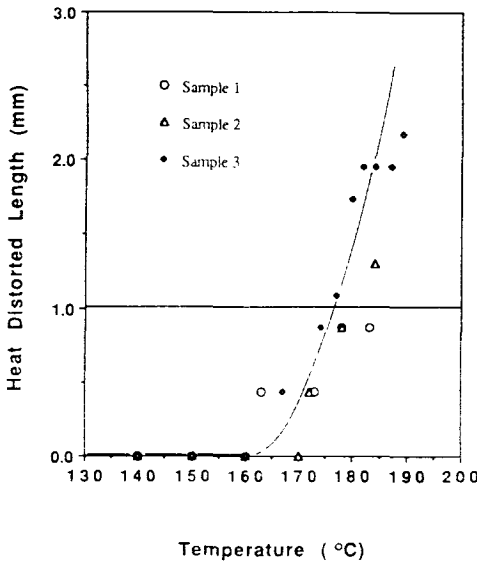


Fig.6 Heat distortion temperature of Nylon-12

을 견디지 못하고 끊어져 나갔다.

HDPE 는 약 100 °C 부근부터 고분자시편 내에서 변형이 일어나기 시작하여 melting point와 약 6 °C 격차를 둔 124 °C 부근에서 HDT가 측정되었다. 같은 polyolefin 계인 PP 를 150 °C 부근에서의 변형을 시작으로 167 °C 부근에서 HDT가 측정되었다.

한편 polyamide 계로 먼저 nylon-11은 변형 시작온도가 약 160 °C이며 HDT는 187 °C 부근에서 측정되었고, nylon-12는 160 °C 부근에서 변형되기 시작하여 HDT가 176 °C 부근에서 측정되었다. 이상으로 볼 때 고분자소재의 HDT는 해당 고분자의 melting point와 매우 근접함을 알 수 있다. 한편 변형 시작온도를 중심으로 볼 때 고분자소재의 실제 응용면이 강조된 연속 사용온도 (continuous usage temperature)로서 HDPE는 대략 100 °C 이하로 제한하면 무방하며, PP의 경우는 HDPE보다 약간 높여서 연속사용온도 150 °C를 상한으로 보아야 할 것이다. Polyamide 계로 nylon-11은 연속사용온도를 160 °C로 설정하고 nylon-12는 160 °C 이하로 하는 것이 바람직할 것으로 사료된다.

제조된 TIPS 고분자막의 단면구조를 PP 평막을 중심으로 관찰하였다. PP/soybean oil system으로부터 제조한 막의 단면 구조를 Fig. 7과 Fig. 8에 수록하였다. 냉각속도를 저속냉각 (분당 10° C)과 급속냉각 (quenching) 두 가지로 조절하였는데, 저속냉각에서 보다 치밀한 구조가 확인되었다.

분당 10° C의 저속냉각을 통하여 얻은 PP 막의 단면은 저속냉각에 따른 open cell 구조로 형성되어 있고, 저속냉각에 따른 PP/회석계



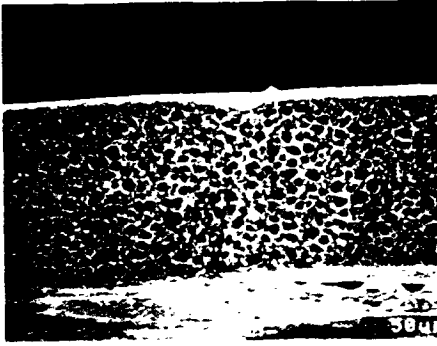


Fig.7 Cross sectional view of the membrane slow cooled from PP / soybean oil system ( $\times 300$ )

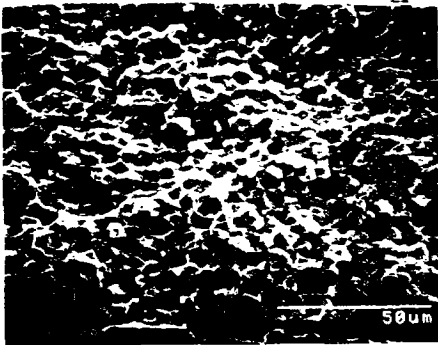


Fig.8 Cross sectional view of the membrane quenched from PP / soybean oil system ( $\times 300$ )

system 은 system의 phase가 L-L 상분리 곡선에 도달하면서 PP-rich phase와 PP-poor phase로 상분리되면서 시작된다고 할 수 있다. 이후 각 phase는 system의 냉각이 계속됨에 따라 상분리 곡선을 따라 이동하다가 편평한 PP 결정화 곡선을 만나게된다. 이후 system은 nucleation and growth mechanism에 의하여 domain을 형성하면서 PP의 결정화는 계속된

다. 이 domain이 성장하여 open cell을 형성하고, 동시에 PP 결정화의 진전으로 형성된, PP spherulite가 성장하던 open cell 구조를 포획함에 따라 포획된 open cell 구조는 더이상 자라지 못하고 Fig. 7과 같은 구조를 이룬다고 할 수 있다.

한편 냉각조건을 급속냉각으로 처리한 경우 open cell 구조는 전혀 생성 되지않았으며 미세한 PP spherulite로 이루어진 구조를 하고 있었다. 이와같은 구조는 system의 고속냉각에 따라 spinodal decomposition과 PP의 급격한 결정화가 동시에 일어나면서 Fig. 8과 같은 미세한 spherulite를 형성하는 것으로 볼 수 있다.

#### IV. 결 론

고분자 분리막 제조의 첨단기술인 열유도 상분리 (TIPS)공정에 의해 고내열성 다공막을 개발하기 위한 기초조사를 행하였다. 본 연구에서는 기능성고분자 중에서 내열성, 내화학성, 그리고 TIPS 공정에 적합한 가공성 등을 검토하여 주요 고분자소재로 고밀도 polyethylene (HDPE), polypropylene(PP), nylon-11 및 nylon-12 를 선별하였다.

상기 네가지 고분자소재의 내열성 검토를 위하여 heat distortion temperature (HDT)를 측정하였다. HDT의 측정과 더불어 변형 시작온도의 조사를 통하여 각 고분자소재의 실제용용면에서 필수적인 연속사용온도 (continuous usage temperature)도 조사하였다.

또한 본 연구에서는 TIPS 공정으로 제조된 고분자막의 단면을 전자현미경적으로 관찰하여 다공도를 확인함으로써, 차기연구에서 진행될 고분자막 제조에 대한 TIPS 공정 도입의 가능성을 제시하였다.

## 참 고 문 헌

1. R.E.Kesting, "Synthetic Polymeric Membranes", John Wiley and Sons, New York (1973)
2. Mitsubishi Rayon Co., U. S. Patent 4,055,696 (1979)
3. Mitsubishi Rayon Co., U. S. Patent 4,530,809 (1985)
4. A.J. Castro, U. S. Patent 4,247,498 (1981)
5. G.H.Shipmann, U.S.Patent 4,539,256 (1985)
6. W.C.Hiatt, G.H.Vitzthum, K.B.Wagner, K.Gerlach, and C.Josefiak, "Materials Science of Synthetic Membranes", D.R.Lloyd Ed., ACS Symposium Series No.269, American Chemical Society, Washington (1985)
7. D.R.Lloyd, J.W.Barlow, and K.E.Kinzer, AIChE Symposium Series 261,84,28 (1989)
8. D.R.Lloyd, K.E.Kinzer, and H.S.Tseug, J. Membrane Sci., 52, 239 (1990)
9. D.R.Lloyd, S.S.Kim, and K.E.Kinzer J. Membrane Sci. 64,1 (1991)
10. T.Ichikawa, K.Takahara, K.Shimoda, Y.Seita, and M.Emi, U.S.Patent 4,708,800 (1987)
11. "Polymer Handbook", J.Brandrup and E.H.Immergut(Eds.) John Wiley & Sons (1989)
12. "Handbook of Plastic Materials and Technology", Irvin, I.Rubin(Ed.), John Wiley & Sons (1990)
13. "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", (H.F.Mark etc, Eds.) John Wiley & Sons (1989)