

## 일반강연 II-4

### 폴리프로필렌 중공사막의 용융방사

김진호, 강민수, 김성수  
경희대학교 공과대학 화학공학과

#### 1. 서론

다공성 고분자 분리막을 제조하는 방법으로 기존의 용매교환법을 대신하여 내용매성, 내약품성 및 내열성이 매우 뛰어난 고분자를 소재로하여 다공성 고분자막을 만드는 열유도 상분리법 (Thermally Induced Phase Separation, TIPS)이 개발되었다. TIPS공정에서는 주로 고분자/희석제 system의 열역학적인 불안정성에 의하여 polymer-rich phase와 polymer-lean phase로 상이 분리되는 liquid-liquid phase separation과 결정성 고분자의 결정화에 의한 solid-liquid phase separation을 주로 상분리 mechanism으로 사용하고 있다. 따라서 위에 언급된 TIPS 이론에 근거한 melt spinning 공정에 의하여 PP 중공사막을 제조하였는데 wet spinning 공정에 의한 용매교환법에 비해 비교적 공정이 단순하고 다공도를 조절하기가 용이하며 구조 및 성능면에서도 높은 재현성을 가지고 있다. 또한 우수한 소재임에도 불구하고 적절한 용매의 부재로 용매교환법에서 사용할 수 없었던 폴리올레핀계, 나일론계, 방향족축합계 고분자를 사용할 수 있게 되어 소재의 폭이 넓어졌다는데에 가장 큰 장점이 있다. 본 연구에서는 PP 중공사막을 제조하기 위하여 먼저 용융 방사장치를 제작하였고 melt spinning 공정에 의해 막을 제조하는데 적합한 방사조건들을 확립한 후 결정된 방사조건에 의해 얻어진 PP 중공사막의 구조 및 성능에 영향을 미치는 인자들에 관하여 조사하였다.

#### 2. 실험

고분자 재료로서 (주)유공의 IPP-YUPRENE H206W와 H730F를 사용하였고 희석제로는 dioctylphthalate(DOP) 및 soybean oil (SO)을 사용하였다. 약 2 liter 용량의 회전식 반응기에 PP와 희석제를 넣고 질소 분위기 하에서 3시간 동안 melt blending하여 균일한 고분자 용융액을 만든 후 hollow를 만들어주기 위해 질소를 흘려주며 spinneret으로 공급하였다. 그 후 spinneret을 통해 제조된 hollow fiber를 공기 중에서 일차 냉각시킨 후 coagulation bath 내에서 냉각과 함께 권취의 과정을 동시에 수행한 다음 추출 및 건조의 과정을 거쳐서 제조를 완료하였다. 제조된 중공사막은 acryl tube에 epoxy로 potting하여 flux와 molecular weight cut-off를 측정하였으며 test solute로서 다양한 분자량의 polyethylene glycol(PEG)와 dextran을 사용하였고 이때 소수성 고분자인 PP를 친수화 시키기 위하여 tween 80(Aldrich)을 사용하였다. 또한 제조 변수로서 melt solution 내의 initial polymer composition, coagulation bath의 온도, coagulant의 종류, stretching 조건 등을 선정하여 각 제조변수에 따른 구조관찰과 성능측정을 실시하였다. 이때 중공사막의 내, 외면 및 단면구조의 관찰을 위해서는 SEM(Leica, stereoscan 440)을 사용하였으며 에탄올 30% 수용액 상에서 bubble point pressure를 측정하여 이로부터 최대 기공 지름을 구하였다.

#### 3. 결과 및 고찰

먼저 고분자와 희석제의 조성에 따른 구조변화를 관찰하였다. PP/DOP 30 wt%와 40wt%의 sample을 20℃ 상온의 물에 queching 시켰을 때 전반적으로 급랭에 의한 spherulite 구조가 얻어졌지만 단면사진을 통해 조성이 증가할수록 pore size 및 porosity가 감소한다는 것을 알 수 있었다. Coagulation bath의 온도를 높여가며 quenching depth에 의한 구조변화를 관찰한 결과 bath의 온도가 증가할수록 porosity와 flux가 증가하는 것을 알 수 있었다. 20℃ 상온의 freon, SO/freon, acetone, water/acetone, water 등을 coagulant로서 사용하였는데 희석제와 상용성이 좋은 coagulant일수록 flux가 높게 나타났고 bubble point pressure는 작게 나타났다. 또한 연신율이 막의 porosity를 향상시킬 뿐 아니라 막의 구조 및 성능, 기계적 강도를 결정하는 데 상당히 중요한 역할을 하고 있음이 확인되었으나 희석제를 추출하기 이전에 연신을 한 것과 희석제를 추출한 이후에 추출을 한 두가지 mode에 대해서는 큰 차이를 나타내지 않았다.

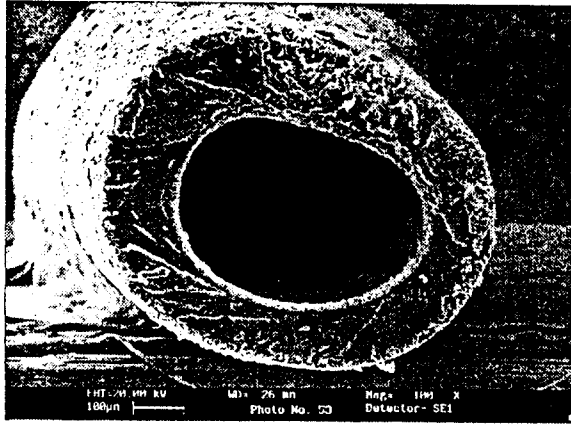


Fig. 1 Overview of the Hollow Fiber Membrane made at the room temperature with a water as a coagulant

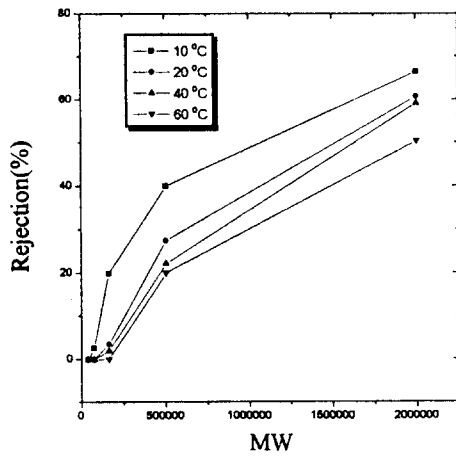


Fig. 2 Rejection and MWCO of the hollow fiber membrane made at the different coagulation bath temperature

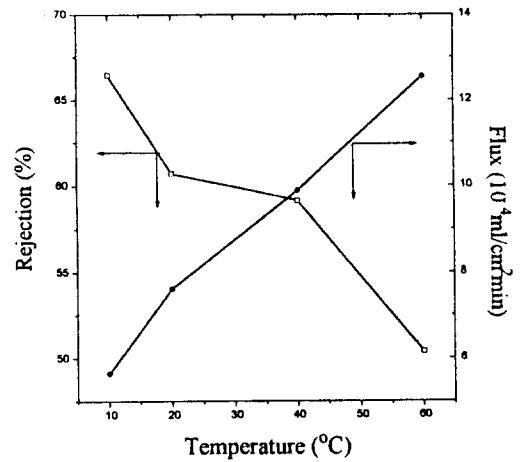


Fig. 3 Rejection and Flux according to the increase of the coagulation bath temperature (rejection : MW 2,000,000 Dextran, flux : water)

#### 4. 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
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)