

## 연신공정을 이용한 Polyethylene 미세 다공성 Hollow Fiber Membrane의 제조에 관한 연구

김현일, 김성수, 김진호\*

경희대학교 공과대학 화학공학과, 한국분리막\*

## Preparation of Microporous Polyethylene Hollow Fiber Membrane via Stretching Process

Hyun Il Kim, Sung Soo Kim, Jin Ho Kim\*

Department of chemical Engineering, Kyung-Hee university,  
Korea Membrane Separation\*

### 1. 서론

고분자막을 이용한 분리기술은 높은 효율성과 에너지 절감 및 공정상의 편의성 때문에 의료분야, 공업분야 및 가정용으로까지 폭넓게 활용되고 있다. 특히, 용융 방사와 연신법에 의한 polyethylene 중공사막은 물리적 제조방법이기 때문에 불순물이 존재하지 않고 혈액적합성이 좋아 인공심폐기 등 의료용 재료로서 각광받는 분야이다. 또한, 결정성 고분자를 소재로 한 분리막은 일반적으로 내열성, 내약품성 및 유연성 등이 우수하여 기존 고분자 분리막의 단점으로 지적되고 있는 높은 온도나 부식성 약품 등의 분리공정에 적용 시 매우 유망한 것으로 알려져 있다. 최근 열유도 상분리공정 단독 혹은 연신법과의 복합공정을 이용하여 분리막을 제조하는 방법들이 연구되어져 왔다. 이러한 방법들은 높은 다공성을 얻을 수 있는 장점이 있으나 제조특성상 매우 높은 강도를 구현하기는 힘들다. 반면 희석제 없이 연신공정만을 적용할 경우 최대 1,000%까지 연신비를 부여하여 분자사슬을 연신축 방향으로 효과적으로 배향시킬 수 있기 때문에 상기의 방법에 비해 매우 높은 강도를 구현할 수 있는 등의 장점이 있다. 본 연구에서는 결정성 고분자인 폴리올레핀계의 고분자인 polyethylene을 사용하여 연신공정을 통한 다공도 및 강도가 매우 높은 막을 제조하였으며 이 때 die temperature, draft ratio등의 spinning 조건과 후처리 공정으로 annealing과 연신조건에 따른 영향을 살펴보았다.

## 2. 이론

Polyethylene 등의 결정성 고분자를 용융상태로 노즐을 통해 압출방사하고 냉각시키면 분자쇄가 섬유축 방향으로 배향되고 이때 배향도가 커질수록 섬유축과 더욱 수직한 lamella 결정층이 형성된다. 이처럼 섬유축과 lamella 결정층이 수직으로 배열되어 있는 미연신사를 연신시키면 lamella 층과 무정형이 개열되면서 슬릿모양의 미세공이 생성된다. 그러므로 다공성이 좋은 중공사막을 제조하기 위해서는 중공사의 방사 시 섬유축과 수직한 lamella 결정층을 많이 생성시키는 것이 중요하다. 이는 용융방사 시 중공사의 결정생성에 영향을 미칠 수 있는 방사온도, 드래프트비 등 여러 가지 방사조건에 의해 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 또한, 후처리 과정으로 연신전에 열처리를 통해 중공사의 배향도, 결정화도 등을 적절히 조절함으로써 연신비, 다공도, 기공크기를 조절할 수 있다.

## 3. 실험

본 연구에 사용된 polyethylene(PE)는 호남석유화학의 6010BP(MI=0.3, 0.7)를 사용하였으며, 첨가제 없이 single screw extruder를 사용해 압출 방사하여 중공사를 제조하였다. 제조된 중공사는 적정 조건에서 열처리 후 자체 제작한 연신장치를 사용하여 일축 연신하였다. 중공사의 결정화도 및 특성을 조사하기 위해 소각 X-선 산란 분석기(Small Angle X-Ray Scattering, SAXS)와 DSC를 사용하였으며 fiber의 강도를 알아보기 위해 tensile strength를 UTM를 사용해 측정하였다. 중공사의 배향도를 알아보기 위해 복굴절률을 측정하였다.

## 4. 결과 및 토론

중공사의 방사 시 노즐의 온도에 따른 영향을 살펴본 결과 노즐의 온도가 증가할수록 강도가 증가하는 경향을 나타내었는데 그 결과를 그림 1에 나타내었다. 이는 결정영역인 lamella층이 두꺼워지고 배향성 커지기 때문으로 생각된다. 그림 2에 나타낸바와 같이 노즐의 온도가 증가할수록 제조된 분리막의 pore size 및 porosity가 증가하는 결과와 일치한다고 할 수 있다. 분리막 제조 공정 중 후처리 공정인 열처리 조건에 따른 중공사의 특성과 분리막의 구조를 살펴본 결과를 그림 3에 나타내었다. 열처리 시간이 증가함에 따라 배향성이 증가함을 관찰할 수 있었으며 높은 온도에서 열처리 한 경우가 lamella thickness 및 배향성이 상대적으로 더 높아짐을 알 수 있었다. 이는 비결정영역의 고분자 사슬들이 결정영역으로 참가하면서 재배향되기 때문으로 열처리 온도가 높을수록 재배향 속도 및 정도가 큰 것으로 생각된다.

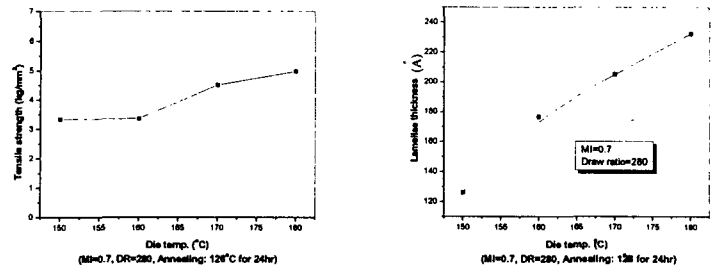


Fig. 1 Effect of die temperature on tensile strength and lamella thickness

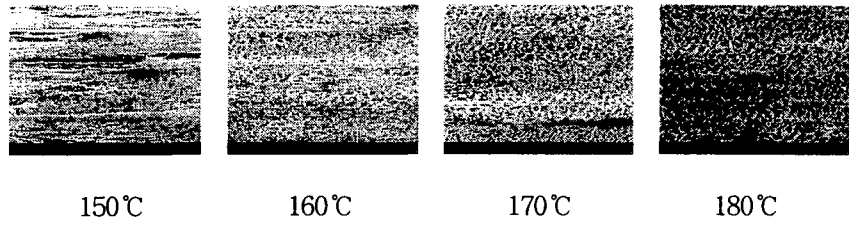


Fig. 3 SEM images of PE membrane depending on die temperature.

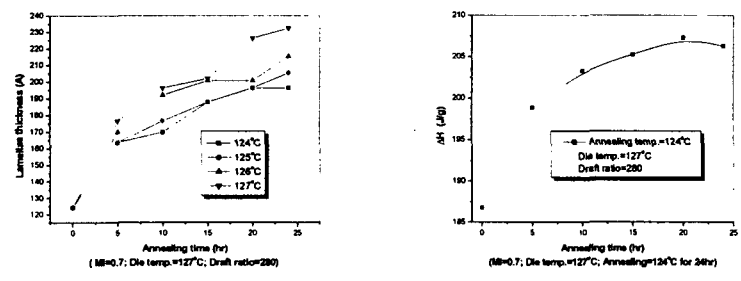


Fig. 3 Effect of annealing conditions on lamella thickness and crystallinity.

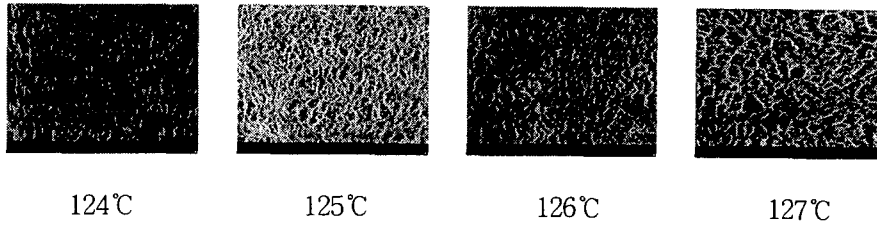


Fig. 4 SEM images of PE membrane depending on annealing temperature.

## 5. 참고문헌

1. Z. Tadmor, C.G. Gogos, "Principles of Polymer Processing" John Wiley & Sons, (1979).
2. M. Shindo, T. Yamamoto, O. Fukunaga, H. Yamamori, "Process for making microporous polyethylene hollow fibers" U.S. patent 4,530,809 (1985).
3. T. Ichikawa, K. Takahara, K. Shimoda, Y. Seita, M. Emi, "Hollow fiber membrane and method for manufacture thereof" U.S. patent 4,708,800 (1988).
4. 권영돈, 장태석, 김재진, 김은영, 폴리머, 14(2), 170 (1990)