

고밀도 폴리에틸렌/초고분자량 폴리에틸렌 블렌드로 제조한 미세다공성 증공사막

남주영 · 최승은 · 이광희[†] · 장문석* · 김진호* · 임순호**

인하대학교 화공생명공학부, 기능성신소재연구센터, *한국분리막,

**한국과학기술연구원 재료연구부, 고분자하이브리드연구센터

(2002년 12월 17일 접수, 2003년 5월 20일 채택)

Microporous Hollow Fiber Membrane Prepared from High Density Polyethylene/Ultra High Molecular Weight Polyethylene Blend

Joo Young Nam, Seung Eun Choi, Kwang Hee Lee[†],
Moon Seog Jang*, Jin Ho Kim*, and Soon Ho Lim**

Center for Advanced Functional Polymers, School of Chemical Science and Engineering,
Inha University, 253 Yonghyun-dong, Nam-gu, Incheon 402-751, Korea

*Korea Membrane Separation, Yongin Gyunggi 234, Korea

**Polymer Hybrid Research Center, Materials Science and Technology Division, KIST,
P.O.BOX 131, Cheongryang, Seoul 130-650, Korea

[†]e-mail : polylee@inha.ac.kr

(Received December 17, 2002; accepted May 20, 2003)

초록 : 고밀도 폴리에틸렌 (HDPE)과 초고분자량 폴리에틸렌 (UHMWPE)을 혼합하여 증공사막을 제조하고, 이의 형태구조와 물성 변화를 조사하였다. 분자량 측정과 FT-IR을 이용한 분석 결과, 상품화된 증공사막 (Sterapore)은 고분자량의 HDPE로 제조되었으며, 표면은 친수성 고분자인 비닐 알코올/비닐 아세테이트 공중합체로 코팅되어 높은 수투과도를 갖는 이유를 규명하였다. HDPE/UHMWPE 블렌드에서 UHMWPE의 혼합 한계 조성비는 10 wt% 이하이며, UHMWPE의 분산성을 높이기 위하여 혼합과정에서 광유를 도입하여야 할 것으로 판단되었다. 제조된 HDPE/UHMWPE 블렌드 증공사의 기계적 물성과 막 구조는 Sterapore와 유사하였다.

ABSTRACT : Hollow fiber was prepared from the blend of a high density polyethylene (HDPE)/ultra high molecular weight polyethylene (UHMWPE). The changes in the morphology and mechanical property of the hollow fiber were investigated. The commercial product (Sterapore), having a high water permeability, was analyzed with viscosity measurement and FT-IR. The molecular weight of Sterapore was very high and its surface was coated with a vinyl alcohol/vinyl acetate copolymer. The content of UHMWPE in the HDPE/UHMWPE blend was limited below 10 wt%. In order to improve the dispersion of UHMWPE, a mineral oil should be introduced in the blend. The morphology and mechanical property of the hollow fiber of HDPE/UHMWPE blend were similar to those of the commercial product.

Keywords : HDPE/UHMWPE blend, water permeability, hollow fiber.

1. 서론

최근 분리막에 대한 관심이 증대되면서 막 소재와 제조방법 등이 다양화되고 응용분야도 급속히 확대되고 있

다. 특히 기능성 분리막을 이용한 분리기술은 상변화를 동반하지 않으며 경제적이고 조작이 간편하기 때문에 해수담수화를 비롯하여 초순수제조, 기체분리, 바이오센서, 혈액투석, 혈장분리, 인공폐 등의 분야에서 응용

과 실용화 연구가 활발하게 진행되고 있다.¹

폴리에틸렌이나² 폴리프로필렌을³ 용융방사하고 냉각시키면 분자쇄가 섬유축 방향으로 배향된 결정상의 미연신사를 얻을 수 있다. 미연신사의 결정구조는 Keller 등이⁴ 제시한 “row structure” 모델 (c 축이 섬유축 방향으로 배향하고, a, b축이 그와 수직을 이루는 라멜라 적층 구조)을 따르며, 미연신사를 저온에서 연신을 할 경우에는 구조적으로 약한 부분인 라멜라 층 사이에 응력이 집중되어 개열이 일어난다. 개열 부위는 연신비에 따라 늘어나서 최종적으로는 라멜라 결정층이 피브릴로 연결된 슬릿모양의 미세공을 형성한다.^{5,9} 따라서 다공성이 큰 중공사막을 제조하기 위해서는 방사과정에서 섬유축과 수직인 라멜라 결정층을 많이 생성시키는 것이 중요하며, 내구성이 우수한 중공사막을 제조하기 위해서는 라멜라 층 사이를 연결하는 피브릴의 형성을 적절히 제어해야 한다. 연신된 섬유는 비교적 큰 탄성회복을 나타내기 때문에 생성된 미세공의 소멸을 방지하기 위해서는 열고정을 통하여 잔류 응력을 제거해야 한다. 수처리용 폴리올레핀 중공사막은 높은 수투과도가 필수적이다. 수투과도를 높이기 위해서는 일반적으로 물과 친화성이 있는 물질로 젖음처리 (wetting treatment)하거나,¹⁰ 친수성 단량체를 광중합 또는 플라즈마중합을 통하여 중공사막 표면에 도입한다.¹²

본 연구에서는 높은 수투과도를 가지는 중공사막인 Mitsubishi Rayon Co.의 Sterapore를 분석하였고, 이를 기초로 내구성과 수투과도가 우수한 공중공사막을 제조하고자 하였다. 이를 위하여 고밀도 폴리에틸렌 (HDPE) 및 HDPE/초고분자량 폴리에틸렌 (UHMWPE) 블렌드의 중공사막을 제조하였으며, 이의 구조와 물성을 상호 비교하였다.

2. 실험

재료. 호남석유화학에서 생산하는 두 종류의 HDPE (2200J, 6010B 등급)와 일본 Mitsubishi사에서 생산하는 UHMWPE (Mipelon)을 사용하였다. 혼합 시 UHMWPE의 분산성을 높이기 위하여 광유 (대정화학의 paraffin liquid)를 사용하였다.

혼합. Bau-tech사의 BA-19 co-rotating 이축압출기를 이용하여 조성이 다른 HDPE/UHMWPE 블렌드를 제조하였다. 압출기 온도는 260 °C, 스크루 rpm은 100이었다. 용융압출시킨 혼합물은 수냉시킨 후 펠렛으로 만들었다.

분석. Sterapore의 표면 코팅 물질을 분석하기 위하여 시료를 데칼린에 용해시킨 후 부유물을 여과하여 진공 건조하였다. 부유물의 IR 스펙트럼은 Perkin-Elmer 2000

Spectrometer를 사용하여 얻었다.

형태구조. 블렌드 시료와 공중공사막의 형태구조를 광학 현미경과 SEM을 이용하여 비교 분석하였다.

3. 결과 및 토론

Sterapore 분석. 실험에 사용한 HDPE와 UHMWPE 및 Sterapore의 고유점도 ($[\eta]$)와 분자량 (M_w)은 Table 1과 같다. 고유점도는 시료를 데칼린에 용해시킨 후 135 °C에서 측정하였으며, 분자량은 다음 식을 따라 계산하였다.¹³

$$[\eta] = 6.77 \times 10^{-4} M_w^{0.67}$$

Sterapore의 분자량은 HDPE 보다는 크고, UHMWPE 보다는 작았다.

Figure 1은 Sterapore 표면의 SEM 사진이다. 약 0.4 μm 정도의 기공이 라멜라 층 사이에 형성되며, 라멜라 층 간에는 규칙적인 피브릴 구조가 발현됨을 볼 수 있다. 따라서 Sterapore의 경우, 상대적으로 높은 분자량을 가지는 분자쇄가 라멜라층 사이에 무정형 상태로 존재하다가 연신에 의한 개열과정에서 피브릴 구조를 형성하는 것으로 생각된다. Figure 2는 Sterapore의 DSC 승온곡선으로, 133.5 °C와 145 °C에서 두 개의 용융피이크를 보여준다. 133.5 °C 용융피이크는 순수-HDPE와 일치하며, 145 °C 용융피이크는 UHMWPE의 것과 일치한다.

Table 1. Intrinsic Viscosity and Molecular Weight of PE Samples

PE	Sterapore	2200J	6010B	Mipelon
$[\eta]$	3.60	0.79	1.13	5.12
M_w	4.0×10^5	3.7×10^4	6.4×10^4	6.2×10^5

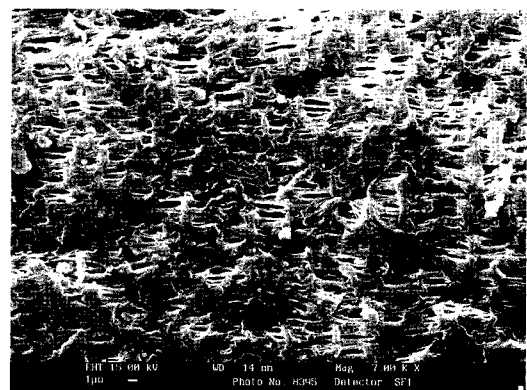


Figure 1. SEM image of Sterapore.

다. 이는 Sterapore가 HDPE와 UHMWPE의 블렌드일 가능성을 시사하는 것이다. 가공성이 낮은 UHMWPE를 HDPE에 혼합하는 이유로, 첫째, 연결 분자의 수를 증가 시킴으로써 개열과정에서 보다 많은 응력 집중점을 제공하고, 둘째, 피브릴 형성을 용이하게 함으로써 기공의 형태 안정성과 중공사막의 기계적 강도를 향상시키는 점을 생각할 수 있다. Figure 3은 Sterapore의 응력-변형 곡선이다. 항복점 이후 인장강도가 선형적으로 증가하는 전형적이 강탄성 특성을 보인다. 이러한 특성을 보이는 중공사막은 기공 함량이 높다고 보고된 바 있다.⁹

점도측정을 하기 위해 Sterapore를 데칼린에 용해시키는 중, 섬유 상의 부유물이 관찰되었다. 부유물을 FT-IR로 분석해 본 결과 (Figure 4), 친수성 고분자인 비닐 알코올/비닐 아세테이트 공중합체와 동일한 특성피크가 3400 cm⁻¹와 1050 cm⁻¹에서 나타났다. 따라서 Sterapore는 높은 기공도와 함께 친수성 고분자를 중공사 표면에 코팅함으로써 수투과도를 향상시킨 것으로 생각된다.

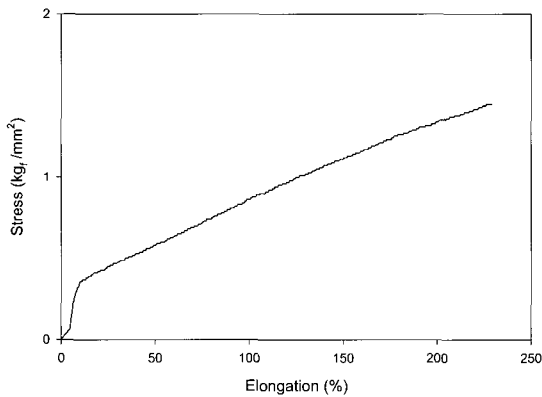


Figure 3. Stress-strain curve of Sterapore.

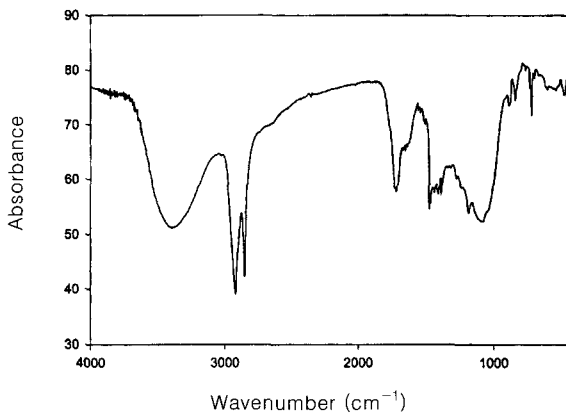


Figure 4. FT-IR spectrum for the surface coating material of Sterapore.

이상의 분석 결과로 볼 때, 수투과도와 내구성이 우수한 중공사막을 제조하기 위해서는 분자량이 큰 폴리에틸렌을 일반 등급의 폴리에틸렌과 혼합하여 중공사막을 제조해야 하며, 중공사막 표면에는 친수성 고분자를 도입해야 할 것으로 판단된다.

HDPE 중공사막 제조. Figure 5는 2200J 등급 HDPE로 미연신 중공사를 만든 후, 120 °C에서 연신시킨 시료의 표면 SEM 사진이다 (본 논문에서는 미연신 중공사 제조조건 및 기공 형성을 위한 연신조건에 대한 자세한 데이터는 (주) 한국분리막의 요청으로 기술하지 않았으나, Figure 5는 기공 형성을 최대화할 수 있는 공정조건 하에서 제조된 중공사막의 표면 형태구조이다). 섬유축에 수직방향으로 배열된 라멜라 적층과 비교적 잘 형성된 기공을 볼 수 있다. 그러나 라멜라 층 사이의 피브릴은 매우 불규칙적이며, 형태 또한 완전하지 못하다. 기공 크기도 Sterapore보다 작은 0.2 μm 수준이다. Figure 6은 HDPE 중공사막의 응력-변형 곡선이다. 항복강도는 Sterapore와 비슷하나 강탄성 특성은 보이

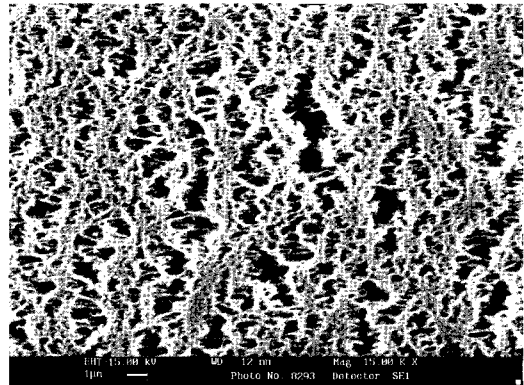


Figure 5. SEM image of HDPE hollow fiber.

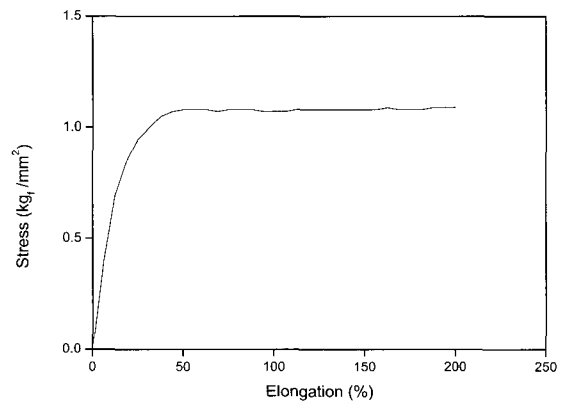


Figure 6. Stress-strain curve of HDPE hollow fiber.

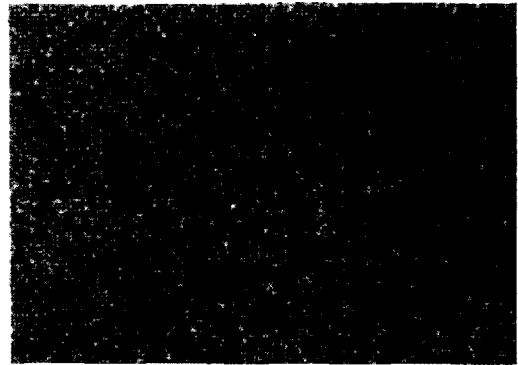
지 않는다. 이는 기공 생성 시, 라멜라 층 간에 피브릴이 잘 형성되지 않았음을 의미한다. 제조한 중공사막의 수투과도는 흡입압력 9 cmHg에서 100 LHM (liter/hour · meter²) 정도로, 동일 조건에서 480 LHM 수준인 Sterapore에 비하여 낮았다. 따라서 기공을 크게 하여 수투과도가 높은 중공사막을 제조하기 위해서는 미연신사의 라멜라 적층구조를 섬유축에 수직인 방향으로 보다 많이 배열시켜야 할 것이며, 우수한 기계적 물성 및 기공 안정성을 부여하기 위해서는 규칙적인 피브릴 구조를 라멜라 층 사이에 생성시켜야 할 것이다. 이러한 구조적 제한조건은 HDPE에 UHMWPE를 혼합함으로써 만족시킬 수 있는 것으로 생각된다.

HDPE/UHMWPE 혼합. Figure 7 (a)는 분자량이 서로 다른 HDPE를 조성비 2200J/6010B = 85/15로 혼합한 시료의 편광현미경 사진이다. 분자량의 차이가 크지 않은 경우에는 혼련 상태가 양호하였다. 그러나 2200J/UHMWPE = 85/15, 93/7로 혼합한 시료에서는 (Figure 7 (b)와 (c)) 혼련 상태가 매우 불량하여 UHMWPE 입자들이 서로 뭉쳐져 있는 것 (사진 상에서 어둡게 나타난 부위)을 볼 수 있다. Figure 7 (b)와 (c)를 비교해 보면, UHMWPE 함량이 감소함에 따라 분산 입자의 크기와 수가 크게 줄어 들었다. 따라서 방사가 가능한 혼합물의 UHMWPE 한계 조성비는 10 wt% 이하일 것으로 추정된다.

UHMWPE의 혼련성을 향상시키기 위하여 본 연구에서는 다음과 같은 세가지 혼련 방식을 적용하였다.

- (1) 이축압출기로 일차 제조한 HDPE/UHMWPE 블렌드 펠릿을 재차 혼련하는 방식.
- (2) 이축압출기에 HDPE, UHMWPE 외에 광유를 추가하여 혼련하는 방식.
- (3) 이축압출기로 UHMWPE/광유 블렌드 펠릿을 제조한 후, 헥산을 사용하여 펠릿 내 광유를 추출한 다음, 이 펠릿과 HDPE를 혼련하는 방식.

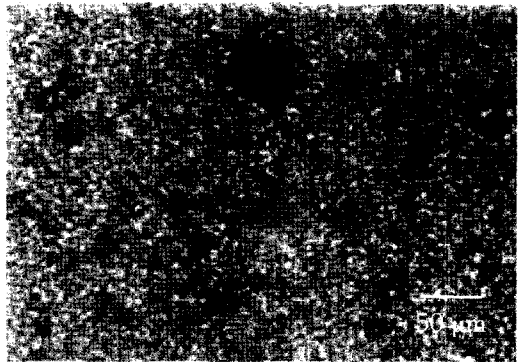
방식 (1)은 사용한 이축압출기의 *L/D* 비의 제한 때문에 충분한 혼련이 일어나지 않았을 가능성을 확인하기 위한 것이며, 방식 (2)는 광유가 가소제 역할을 하여 UHMWPE의 사슬엉킴을 완화시킴으로써 HDPE와의 혼련성을 증대시키고자 적용한 것이다. 방식 (2)의 경우에는 블렌드 계가 광유를 포함하기 때문에 중공사막을 제조하기 위해서는 방사 또는 연신 후에 추가로 추출공정을 거쳐야 한다. 이러한 문제점을 개선하고자 방식 (3)을 선정하였다. 방식 (3)에서 기대할 수 있는 이점은 다음과 같다. 첫째, 광유는 UHMWPE에 대하여 가소제 역할을 하여 사슬엉킴을 감소시킴으로써 후차적인 혼합 시 HDPE와의 혼련성을 증대시킨다. 둘째, UHMWPE/광유 혼합 펠릿은 괴상으로 추출이 용이하며, 광유를 포함하는 블렌드



(a)



(b)

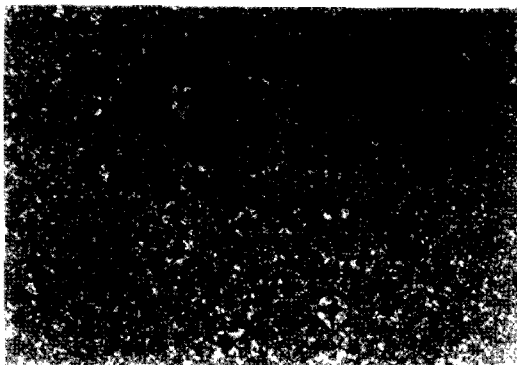


(c)

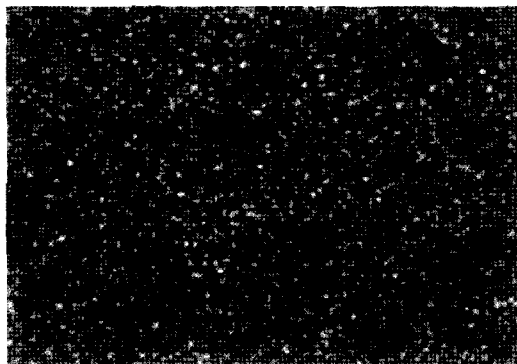
Figure 7. Optical micrographs of various blends. (a) 2200J/6010B = 85/15, (b) 2200J/UHMWPE = 85/15, and (c) 2200J/UHMWPE = 93/7.

계에 고려해야 하는 방사, 연신, 추출공정 상의 변수들을 단순화시킬 수 있다.

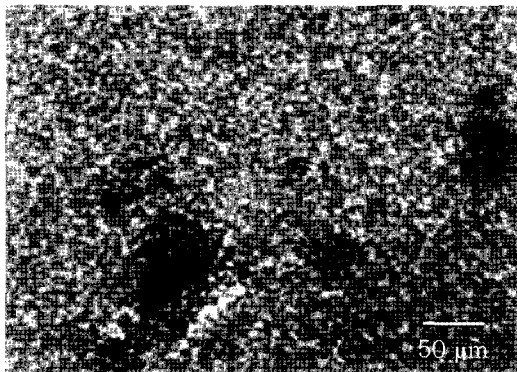
Figure 8 (a)는 방식 (1)로 제조한 조성비 2200J/UHMWPE = 93/7 블렌드를 180 °C에서 용융시킨 후, 80 °C에서 등온 결정화시킨 시료의 편광 현미경 사진이다. 재혼련한 경우에도 UHMWPE 입자들이 관찰되나, 1차 혼련보다는



(a)



(b)



(c)

Figure 8. Optical micrographs of the blend samples prepared by (a) method (1), (b) method (2), and (c) method (3).

입자의 크기와 수가 현저하게 감소하였다. 방식 (2)로 제조한 블렌드 (Figure 8 (b))는 방식 (1)에 비하여 혼련 상태가 크게 개선되었으나, 방식 (3)의 경우 (Figure 8 (c))에는 기대와는 달리 혼련 상태가 매우 불량하였다. 이는 광유의 일차적인 도입으로 UHMWPE의 사슬얽힘은 억제할 수 있었으나, 재용융시 HDPE와의 혼합에 앞서 사슬얽힘이 다시 심화됨으로써 혼련이 제대로 일어나지 않

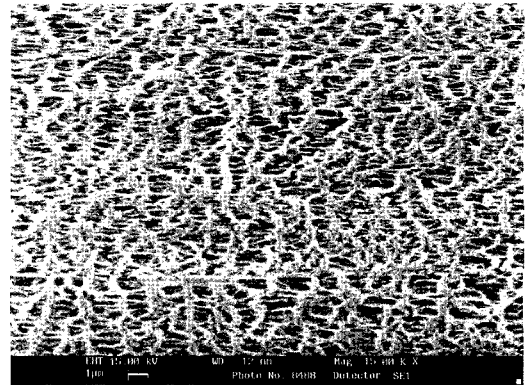


Figure 9. SEM image of HDPE/UHMWPE blend hollow fiber.

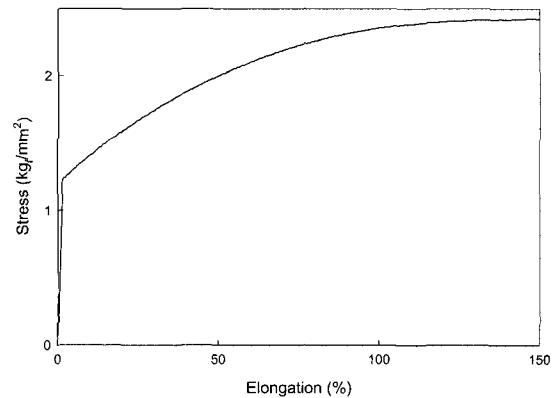


Figure 10. Stress-strain curve of HDPE/UHMWPE blend hollow fiber.

았기 때문이다.

HDPE/UHMWPE 블렌드 중공사막. Figure 9는 Figure 8 (b)에 상응하는 블렌드로 미연신 중공사막을 제조한 후, 120 °C에서 연신시킨 시료의 표면 SEM 사진이다. 라멜라 적층이 섬유축에 수직방향으로 배열되어 있고 기공도 많이 생성되었다. 라멜라 층 사이의 피브릴은 UHMWPE의 도입으로 비교적 잘 형성되었으나, 피브릴 두께는 Sterapore보다 작았고, 기공 크기 또한 Sterapore 보다 작은 약 0.5 μm 수준이었다. 따라서 HDPE/UHMWPE 블렌드로 제조한 중공사막의 수투과도 역시 흡입 압력 9 cmHg에서 480 LHM (liter/hour · meter²)인 Sterapore에 비하여 낮은 180 LHM 수준이었다. Figure 10은 HDPE/UHMWPE 블렌드 중공사막의 응력-변형 곡선이다. 항복 강도는 Sterapore 보다 높으나, 강탄성 특성은 보이지 않는다. 즉 UHMWPE의 도입이 중공사막의 기계적 강도는 증가시켰지만, 라멜라 층 사이의 피브릴을 강탄성 특성을 보일 수준까지 성장시키지는 못했다. 이러한 이유로는 첫째, 혼련 상의 문제로 UHMWPE 도입량이 10 wt%

이하로 제한됨에 따라 연결 분자의 생성을 유도하는 고분자량 폴리에틸렌 분자쇄의 양이 충분하지 않고, 둘째, 피브릴 생성과 기공 형성을 지배하는 미연신사의 결정구조를 최적화할 수 있는 공정조건을 아직 찾지 못했을 가능성을 들 수 있다. 현재로서는 재료 입수가 어려우나 가능하다면 HDPE/UHMWPE 블렌드와 같이 분자량 분포가 bi-modal하지 않고 가우스 분포를 가지면서도 평균분자량이 일반 등급의 HDPE 보다 크고, 고분자량의 분자쇄 분율이 상대적으로 많은 폴리에틸렌을 사용할 경우에는 보다 우수한 기계적 물성과 수투과도를 가지는 중공사막의 제조가 가능하리라 사료된다.

4. 결론

HDPE와 UHMWPE를 혼합하여 중공사막을 제조하고, 이의 형태구조와 물성의 변화를 조사한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) HDPE와 UHMWPE의 단순 혼합은 혼련 상태가 매우 불량하였다. 방사가 가능하기 위해서는 UHMWPE의 사슬얽힘을 완화시킬 수 있는 가소제를 블렌드계에 도입하여 혼련성을 증대시켜야만 한다.

수투과도가 높고 우수한 기계적 물성을 가지는 중공사막을 제조하기 위해서는 미연신사의 라멜라 적층구조를 섬유축에 수직인 방향으로 배열시켜야 하며, 연신에 따라서는 라멜라 층 사이의 피브릴 구조가 규칙적으로 발현될 수 있도록 결정구조를 제어해야 한다.

미연신사의 결정구조를 지배하는 가장 중요한 인자는 폴리에틸렌의 분자량과 분자량 분포로 생각된다. 따라서 HDPE/UHMWPE 블렌드와 같이 분자량 분포가 bi-modal하지 않고 가우스 분포를 가지면서도 평균분자량이

일반 등급의 HDPE보다 크고, 고분자량의 분자쇄 분율이 상대적으로 많은 폴리에틸렌을 사용할 경우에는 보다 우수한 중공사막의 제조가 가능할 것이다.

감사의 글 : 본 연구는 차세대소재성형기술개발사업(21세기 프론티어 연구개발사업)의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

References

1. F. Valdes, H. Harasaki, J. Meserko, H. Kambic, P. Malchesky, L. Golding, and Y. Nose, *Trans. Am. Soc. Artif. Intern. Organs*, **27**, 270 (1981).
2. Mizuo Shindo (Mitsubishi Rayon Co.), U.S. Patent 4,530,809 (1985).
3. Kensuke Kamada (Mitsubishi Rayon Co.), U.S. Patent 4,055,696 (1977).
4. A. Keller and M. J. Marchin, *J. Macromol. Sci.*, **B1**, 41 (1967).
5. T. Tagawa and K. Ogura, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **18**, 971 (1980).
6. S. L. Caron, *J. Polym. Sci. Macro. Rev.*, **11**, 209 (1976).
7. B. Cayrol, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **12**, 2169 (1974).
8. T. Sarada, L. C. Sawyer, and M. I. Ostler, *J. Membr. Sci.*, **19**, 97 (1983).
9. B. S. Sprague, *J. Macromol. Sci.-Phys.*, **B8**, 157 (1973).
10. Japanese Patent Laid-Open No. 153872 (1979).
11. Japanese Patent Laid-Open No. 38333 (1981).
12. Jun Kamo U. S. Patent 5,294,338 (1994).
13. Q. Wu, X. Wang, W. Gao, Y. Hu, and Z. Qi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **80**, 2154 (2001).