

연신 공정 조업변수에 따른 폴리프로필렌 중공사막의 구조 변화

이규호 · 김진호 · 송기국 · 김성수[†]

경희대학교 환경응용화학대학

(2006년 1월 6일 접수, 2006년 3월 10일 채택)

Structure Variation of Polypropylene Hollow Fiber Membrane with Operation Parameters in Stretching Process

Gyu Ho Lee, Jinho Kim, Kigook Song, and Sung Soo Kim[†]

College of Environment and Applied Chemistry, Kyung Hee University,

Sochondong 1, Kiheunggu, Yongin City, Gyeonggi-do 449-701, Korea

(Received January 6, 2006; accepted March 10, 2006)

초록 : 본 연구에서는 폴리프로필렌을 소재로 열유도 상분리 공정과 연신공정을 적용한 복합공정을 통하여 중공사막을 제조하였다. 희석제로는 soybean oil을 사용하였고 구정의 조절을 위하여 benzoic acid를 기핵제로 사용하여 연신용 전구체를 제조하였고 이를 연신하여 다공성 중공사막을 제조하였다. 연신공정에서 연신율과 변형속도의 영향을 조사하였는데 연신율이 높을 때는 미세공의 크기가 커지면서 불균일한 미세공이 생성되었고 변형속도가 높을 때는 균일한 크기의 미세공 분포도를 보이며 미세공의 크기가 커졌다. 연신율이 증가할수록 고분자 사슬의 배향도가 높아지면서 인장강도가 향상되었고 변형속도가 높아지면서 결정성 영역의 고분자 사슬의 배향도는 변하지 않았으나, 무정형 영역의 고분자 사슬 배향도가 낮아지면서 전체적인 중공사막의 인장강도는 저하되었으며 상대적으로 약한 spherulite를 연결하는 micro-fibril이 끊어지면서 미세공의 병합이 이루어져 원형의 기공이 형성되었다.

Abstract : Hybrid process of thermally-induced phase separation and stretching was developed for the preparation of microporous polypropylene hollow fiber membranes. Precursor for stretching was prepared by using soybean oil as a diluent and benzoic acid as a nucleating agent for the spherulite control and it was stretched for the microporous hollow fiber membrane. The effects of stretching ratio and deformation rate for stretching process were investigated. Increase of stretching ratio resulted in the greater pore size with nonuniform size distribution. Higher deformation rate also increased the pore size with uniform size distribution. Stretching ratio was closely related with the orientation of polymer chain and increased the mechanical strength of the fiber. Increase of deformation rate had little effects on the orientation of crystalline phase, and decreased the orientation of amorphous phase which caused the decrease of tensile strength of the fiber and broke the micro-fibrils connecting spherulites to form a circular pore shape.

Keywords : stretching, melt spinning, polypropylene, microporous membranes, hollow fiber.

서 론

고분자 분리막을 수처리 분야에 적용할 때 그 한계점이 종종 드러나게 되는데 특히 산업폐수를 처리해야 하는 경우에 폐수 중의 유기용매 등 각종 화학약품과 접촉을 하거나 고온 폐수 등 열악한 조업 조건에서 고분자 분리막이 손상되어 원래의 기능을 상실하게 되는 경우가 있다. 따라서 분리막 공정을 산업폐수 처리 혹은 기타 열악한 조업조건에 화학공정에 적용하기 위해서는 내약품성 및 내열성이 뛰어난 고분자 분리막의 제조가 필수적이다.¹ 최근에 폴리올레핀계 고분자, 나일론계 고분자, 테프론계 고분자 및 방향족 축합계 고분자 등 내용매성, 내약품성 및 내열성 등이 탁월한 고분자를 소재로 하여 막 성능이 우수한 다공성 고분자 분리막을 제조하기 위한 열유도 상분리법과 연신공정이 개발되어 사용되고 있다.²⁴

열유도 상분리 공정과 연신공정은 단독 공정으로도 미세다공구조

를 형성할 수 있는 방법들이며 현재 개별공정을 이용한 제품들이 개발되어 있다. 열유도 상분리법에서는 고분자와 희석제를 고온에서 용융 혼합하여 성형한 후 이를 냉각시키면서 상분리를 유도하고 최종적으로 사용되었던 희석제를 추출하는 과정을 통하여 고분자의 매트릭스 내에 미세다공 구조를 형성한다.³⁵⁷ 연신공정에서는 라멜라와 라멜라 사이에 존재하는 비결정 영역을 개열시킴으로써 미세다공구조를 형성하게 된다.⁴⁸

열유도 상분리법을 적용하여 제조된 중공사막의 구조는 결정화 영역인 구정(spherulite)과 무정형 영역으로 나누어진다. 폴리프로필렌과 희석제인 soybean oil의 이성분계 용융액을 방사하면서 냉각시킬 경우, 매우 고속으로 권취할 경우를 제외하면 높은 희석제 농도에 기인하여 연신에 의한 전단력이 고분자 매트릭스 내에서 충분히 전달이 되지 않는다. 따라서 row nucleated lamella 구조를 가지기가 어려우며 보통의 경우 고분자 사슬들은 핵(nuclei)을 중심으로 동심원 방향으로 성장하는 구정을 생성한다. 이 경우 구정의 내부는 상대적으로 높은 밀도를 가지며 polymer rich phase를 이루는 한편 구정과 구정 사이의 영역은 주

[†]To whom correspondence should be addressed. E-mail: sungkim@khu.ac.kr

로 구정을 이루는 결정영역으로부터 밀려나온 soybean oil 등으로 채워지며 polymer lean-phase를 이루게 된다. 이 때 polymer lean-phase로부터 희석제를 추출하게 되면 기공을 얻어낼 수 있다.

한편 단순 연신법에 의한 분리막 제조시 희석제를 포함하지 않은 폴리올레핀계 결정성 고분자가 용융상태에서 결정상태로 전이가 될 경우에는 비교적 낮은 권취속도에서도 연신에 의한 전단력이 매우 크게 작용을 해서 고분자사슬은 응력이 가해진 방향과 수직으로 성장해 나가는 row nucleated lamella를 형성하게 된다.^{9,12} 이러한 라멜라들 사이의 지역에는 미처 결정화에 참여하지 못한 비결정 영역이 존재하게 된다. 냉연신 공정은 상대적으로 강도가 취약한 비결정 영역에 미세 크레이즈(microcraze)를 생성하기 위해 수행되며 열연신 공정에서는 미세 크레이즈가 생성된 부분을 점차 개열시키면서 매우 다공성이 큰 구조를 형성시키게 된다.^{9,13,14}

본 연구에서는 일차적으로 폴리프로필렌을 적정한 희석제와 용융혼합한 후 열유도 상분리공정을 적용하여 다공성 전구체를 제조하고 연신공정을 추가적으로 부여함으로써 미세다공성 중공사막을 제조하였다. 열유도 상분리 공정에서 중공사막의 구조와 성능에 영향을 미치는 적정 기핵제를 선정하였고 연신공정의 여러가지 변수 중 연신율과 변형속도를 변화시켜 중공사막의 기본적인 구조, 배향특성, 기계적 성질 및 중공사막의 성능 간의 상관관계를 알아보았다.¹⁵⁻¹⁷

실 험

시약 및 재료 결정성 고분자로서 내열성, 내약품성, 기계적 물성이 우수한 isotactic polypropylene(iPP)을 막의 소재로 선택하였고 제막 가공성 및 연신성을 고려하여 MI=2.0 g/10 min인 대한유화의 5012 제품을 사용하였다. 희석제로는 제일제당의 soybean oil을 사용하였으며 구정의 형성에 영향을 미치는 기핵제로는 benzoic acid(Aldrich Co.)를 사용하였다. 가공성 및 다공성 구조 형성을 고려하여 iPP와 soybean oil을 중량비로 45대 55로 혼합하였고, 기핵제인 benzoic acid는 전체 중량 대비 1%를 soybean oil과 미리 혼합하여 사용하였다. 성형 후 희석제인 soybean oil을 추출하기 위해 추출제를 사용하였는데 희석제에 대해 강한 용해력을 가지며 고분자 매트릭스에 손상을 입히지 않고 제거가 용이하도록 강한 휘발성을 지니고 있는 동연 공업의 프레온 141B를 사용하였다.

중공사막의 제조 Figure 1에 나타난 바와 같이 vessel-type의 중공사막 제조장치를 사용하여 용융방사에 의하여 중공사막을 제조하였다. 혼합탱크 내부에는 균일한 용융혼합액을 얻기 위해 이중 나선형의 회전날개를 장착하였고 고분자의 산화를 방지하기 위해서 혼합탱크 상단으로 질소를 주입하였으며 혼합탱크 상부에 압력계를 부착하여 내부에서 일어나는 압력변화를 관찰하였다. 혼합탱크와 방사 노즐 사이에는 정량펌프를 설치하여 용융혼합액이 3.4 mL/min의 일정한 공급속도로 방사노즐로 이송되도록 하였다. 이송된 용융혼합액은 tube-in-orifice type의 노즐을 통하여 방사하였으며 이때 노즐의 내부 중앙에 있는 질소 라인을 통해 일정 유량의 질소가 유입되면서 중공을 형성하게 된다.

공기 중에서 고화된 중공사막은 25 °C의 물로 채워진 응고조를 거쳐 cold drawing 단계를 거친 다음 권취되었으며 다양한 범위의 권취율이 적용되었다. 권취된 중공사막은 Figure 2에 나타난 연신장치를 사용하여 연신되었는데, 고온 chamber 양쪽에 롤러를 설치하여 hot stretching 공정을 수행하였으며 chamber의 온도는 75 °C로 고정하였

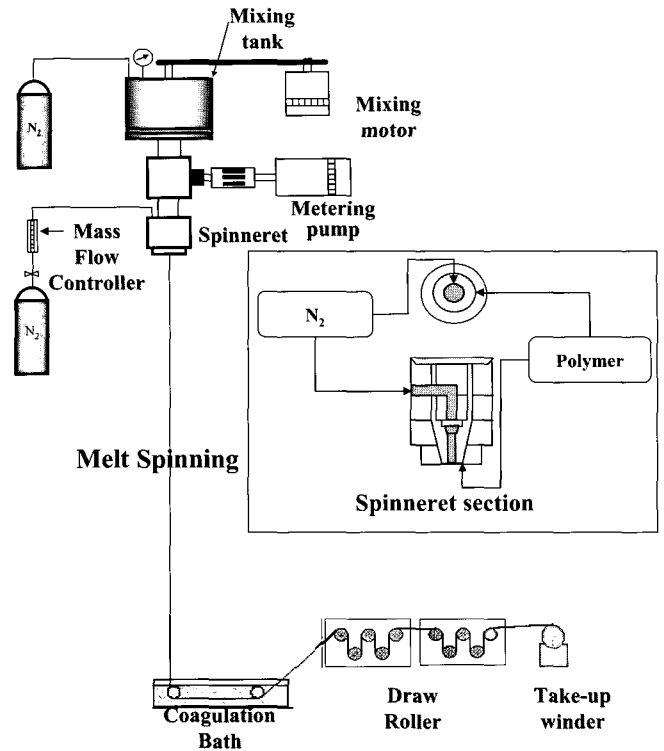


Figure 1. Melt spinning apparatus.

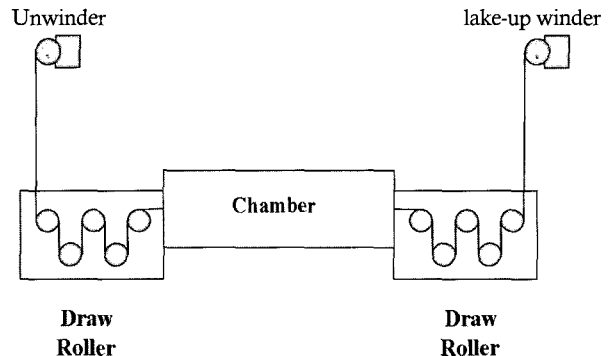


Figure 2. Hot stretching apparatus.

고 첫번째 롤러와 두번째 롤러의 속도를 변화시켜 가며 연신을 하여 중공사막을 제조하였다. 제조된 중공사막은 24시간 동안 추출제에 침지시켜 희석제를 추출하였다.

분석. 분리막을 이루는 고분자 매트릭스 내의 배향특성을 알아보기 위하여 적외선분광계(FTIR spectroscopy System 2000, Perkin-Elmer)를 이용하여 분석하였다. 희석제까지 완전히 제거된 중공사막 5가닥을 홀더에 수직인 방향으로 서로 평행하게 고정시킨 후 이를 FTIR에 장착시켜 측정을 하였다. 이때 편광판(KRS-5 wire grid polarizer)을 이용하여 중공사막의 연신 방향과 수직 또는 평행으로 IR beam을 편광시켜 직교된 방향에 대한 스펙트럼을 얻었다.

중공사막의 표면 다공 구조를 관찰하기 위해 중공사막의 표면을 주사전자 현미경(Stereoscan 440 Leica)을 이용하여 관찰하였고 영상분석기(Image-Pro plus, Media Cybernetics)를 사용하여 중공사막 내부 표면

의 평균 미세공 크기와 분포도, 미세공의 종횡비(aspect ratio)를 계산하였다.

모듈제작 및 성능 측정. 증공사막의 성능을 확인하기 위해 공기 투과량을 측정하였는데 이를 위하여 길이 150 mm의 PMMA 튜브에 증공사막 30 가닥을 에폭시로 고정화시키는 방법으로 모듈을 제작하여 사용하였다. 공기의 투과 방식은 dead-end filtration type을 이용하였고 공급압력은 0.5 bar로 고정시킨 후 약 1분간 측정하였다.

증공사막의 기계적 성질의 변화를 알아보기 위해 UTM(5844, Instron Co.)을 사용하여 인장강도를 측정하였다. 측정에 사용되는 샘플의 길이는 30 mm이었고 crosshead speed는 50 mm/min으로 설정하였다. 동일한 조건의 샘플을 평균 7회 측정하여 평균값을 인장강도로 하였다.

결과 및 토론

용융방사공정을 통하여 생성된 전구체에서는, 구멍이 지배적인 구조를 이루므로 매우 낮은 배향성을 갖지만 이후 연신공정을 거치게 되면 구멍의 형태가 변형되면서 연신방향으로의 배향성이 바뀔 것으로 예측되어 polarized FTIR spectroscopy를 이용한 dichroic ratio를 측정하였다. Dichroic ratio는 한 방향으로 연신된 고분자 사슬들의 배향 정도를 나타내며 식 (1)과 같이 표시된다.

$$D = \frac{A_{//}}{A_{\perp}} \tag{1}$$

$A_{//}$: 연신방향에 대하여 평행한 편광에 의한 흡수
 A_{\perp} : 연신방향에 대하여 수직인 편광에 의한 흡수

고분자 사슬에 의한 IR beam의 흡수는 주어진 진동 운동의 transition dipole의 변화량에 비례하기 때문에 편광이 된 beam을 사용할 경우, 진동 운동의 transition moment가 beam의 편광방향과 평행일 때 최대의 흡수가 일어나게 되고 수직일 때는 흡수가 일어나지 않게 된다.^{18,20}

배향 함수인 Hermans orientation function, f 는 식 (2)와 같이 표시된다.

$$f = \frac{(D-1)(D_0+2)}{(D+2)(D_0-1)} \tag{2}$$

D_0 : 완전하게 배향이 된 고분자 사슬의 dichroic ratio

식 (3)은 연신된 고분자 사슬들과 연신방향 사이의 평균각도와 dichroic ratio의 관계를 나타낸 것이다.

$$D_0 = 2\cot^2 \alpha \tag{3}$$

α : transition moment 방향과 사슬축 방향과의 각도

배향 함수 f 는 식 (4)와 같이 표시될 수 있다.

$$f = \frac{3(\cos^2 \theta) - 1}{2} \tag{4}$$

θ : 고분자 사슬들과 연신방향 사이의 평균각도

배향 함수 f 는 -1/2에서 1까지 변하는데 $f=1$ 은 고분자 사슬들이

완전하게 연신방향으로 배향이 되었을 때를 의미하고, $f=-1/2$ 은 고분자 사슬들이 완전하게 연신축에 수직인 상태이다. 만약 고분자 사슬들이 전혀 배향이 되지 않은 상태이면 f 는 0의 값을 가지며 이러한 시료로부터 얻어진 IR 피크들은 dichroism을 나타내지 않게 된다. IR 스펙트럼에서 각 피크들은 선택적으로 각 상에서 나타나므로 각 상에 해당하는 IR band들을 선택하여 각 상에서의 연신에 따른 사슬들의 배향 정도를 알아보았다.

연신공정에 의해 제조된 증공사막은 연신에 따른 고분자 사슬의 배향으로 인해 dichroism을 보이게 된다. IR 스펙트럼에서 폴리프로필렌의 아이소타틱도와 결정도의 측정에 많이 사용되는 998 cm^{-1} band와 974 cm^{-1} band를 사용하여 결정상과 무정형상의 분자들의 배향 정도를 구하는데 사용하였다. 998 cm^{-1} band는 적어도 iPP의 반복 단위가 10~11개 이상이 3₁ helix 구조로 연결되어야 나타나며 결정상의 배향함수를 구하는데 적용이 된다. 974 cm^{-1} band는 3₁ helix 구조로 연결된 iPP의 반복 단위가 4개 이상이 연결되면 나타나므로 결정과 무정형 상태를 모두 포함하는 average phase를 나타내며 이 피크를 이용하여 무정형 상태의 배향 함수를 구하는데 사용하였다. 스펙트럼에서 998, 974 cm^{-1} 의 경우 연신축과 수평으로 편광이 된 상태에서 얻은 스펙트럼의 피크 강도가 더 높게 나오고, 899 cm^{-1} 의 경우 연신축과 수직으로 편광된 상태에서 얻은 스펙트럼의 피크 강도가 더 높게 나왔다.

Figure 3에 연신 조건 변화에 따른 dichroic ratio 변화를 나타내었다. 연신율이 증가하는 경우 결정성 영역을 나타내는 998 cm^{-1} 피크와 결정상과 무정형상의 배향도를 동시에 나타내는 974 cm^{-1} 피크 모두 증가하는 경향을 보였다. 변형속도(deformation rate)란 시간에 따른 연신정도를 나타내며 변형속도에 따른 변화를 살펴보면 결정성 영역의 dichroic ratio는 일정한 경향을 보이나 증공사막 전체의 고분자 사슬의 dichroic ratio는 변형속도가 증가할수록 감소하였다. 즉 너무 급격하게 연신을 하게 되면 상대적으로 강도가 낮은 무정형상에서는 오히려

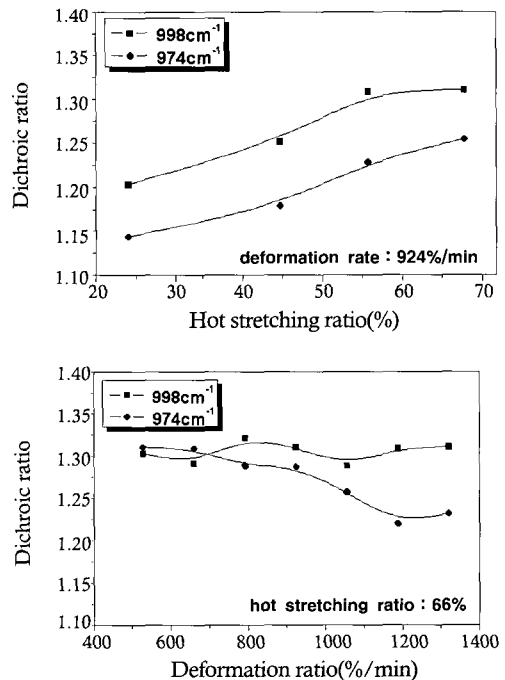


Figure 3. IR dichroic ratio changes with hot stretching ratio and deformation rate at characteristic bands.

려 분자 사슬의 파단에 의하여 배향이 깨짐을 알 수 있었다. 실험적으로 얻은 974 cm^{-1} band의 dichroic ratio를 식 (2)에 대입한 후 연신조건에 따른 배향 함수를 계산하여 Figure 4에 나타내었다. 식 (3)을 이용하기

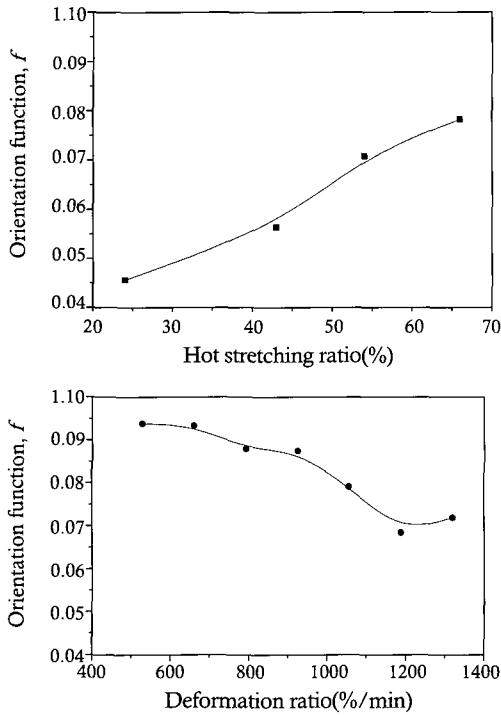


Figure 4. Orientation function changes with hot stretching ratio and deformation rate at 974 cm^{-1} .

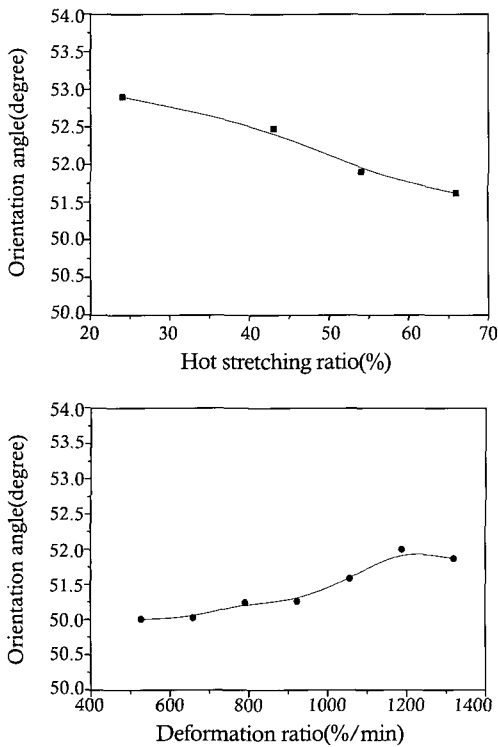


Figure 5. Orientation angle changes with hot stretching ratio and deformation rate at characteristic band at 974 cm^{-1} .

위한 각 진동 운동의 transition moment와 사슬축과의 각도 α 는 998 cm^{-1} band의 경우 0° 를 974 cm^{-1} band의 경우 18° 를 적용하였다.¹⁹ Figure 5는 Figure 4의 배향 함수를 식 (3)을 이용하여 연신축과 고분자 사슬이 이루는 평균 각도를 나타내는 orientation angle을 나타낸 것이다. 연신율이 증가하면서 고분자 사슬의 배향 정도를 나타내는 배향 함수가 증가하고 고분자 사슬과 연신축이 이루는 각도는 작아지는 것을 볼 수 있다. 즉 중공사막내의 고분자 사슬이 연신율이 증가할수록 연신축으로 배향되는 것을 확인할 수 있었다.

TIPS 공정을 통해 기본적인 미세공의 생성이 이루어지고 연신공정을 통해 전구체 전체의 다공도가 증가하고, 미세공의 크기가 커지는 것을 확인하였다. 미세공 크기의 증가가 이루어지면서 fibril 구조가 발달한 것을 알 수 있다.

Figure 6은 열유도상분리법을 이용한 용융방사 공정으로 전구체를 제조한 후 연신공정을 적용하면서 연신율의 변화에 따른 중공사막 표

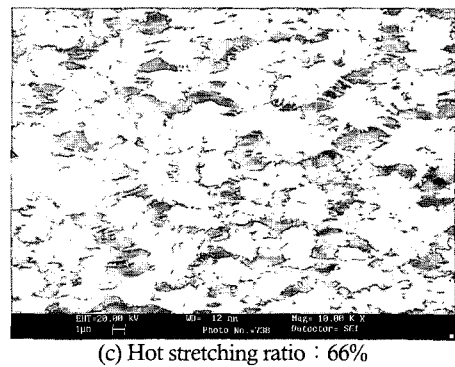
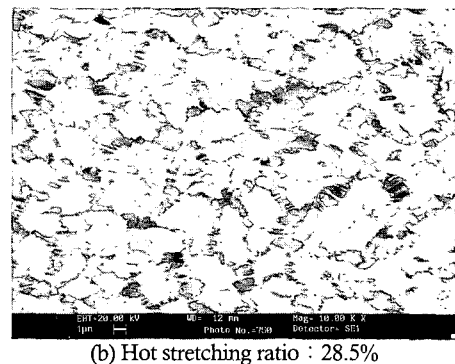
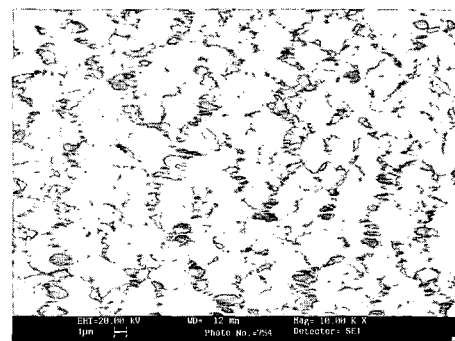


Figure 6. Surface image change with hot stretching ratio at deformation rate of $528\%/min$.

면 구조의 변화를 나타낸 것이다. 연신율이 작은 Figure 6(a)와 연신율이 큰 (b), (c)를 비교해보면 연신율이 클수록 연신공정에 의한 다공도가 향상되고 기공의 크기는 증대되는 것을 확인하였다. 또한 fibril 구조가 더욱 발달하는 것도 발견할 수 있었다. Figure 7은 변형속도에 따른 중공사막 표면구조의 변화를 나타낸 것이다. 변형속도가 높은 Figure 7(b)를 살펴보면 중공사막의 fibril 구조가 파괴된 것을 확인할 수 있었다.

중공사막 표면의 미세공의 크기 분포와 분포 경향을 측정하기 위해 표면 모폴로지를 영상분석기를 이용해 분석하였다. Figure 8과 Figure 9는 평균 미세공 크기와 미세공의 분포도인 polydispersity index를 나타낸 것이다. 영상분석기의 결과값을 통해 식 (5)를 이용

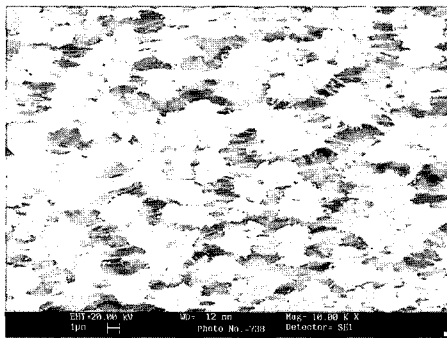
하여 polydispersity index를 계산하였다.

$$\text{Polydispersity index} = \frac{\sum N_i D_i^2 / \sum N_i D_i}{\sum N_i D_i / \sum N_i} \quad (5)$$

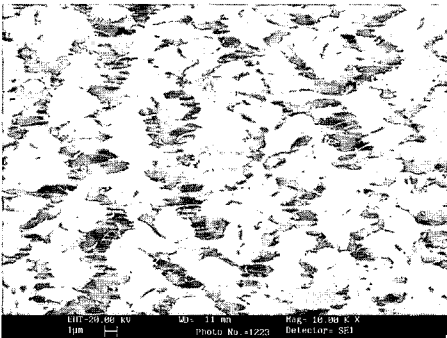
D_i : Pore diameter

N_i : D_i 의 크기를 갖는 미세공의 수

Figure 8을 보면 연신율이 증가하면서 미세공의 크기가 증가하고 polydispersity index도 증가하여 불균일한 미세공 분포를 나타내고 있다. 반면 변형속도에 따른 미세공 크기와 polydispersity의 관계를 나타내는 Figure 9를 보면 변형속도가 증가하면서 polydispersity가 낮아져 미세공의 크기가 커지면서 균일한 분포를 보이는 경향을 보이



(a) Deformation rate : 528%/min



(b) Deformation rate : 1320%/min

Figure 7. Surface image change with deformation rate at hot stretching ratio of 66%.

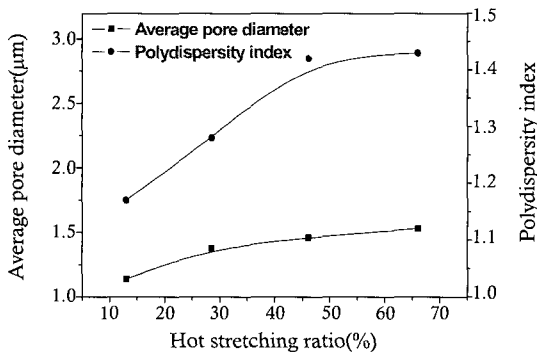


Figure 8. Average pore size and distribution change with hot stretching ratio at deformation rate of 924%/min.

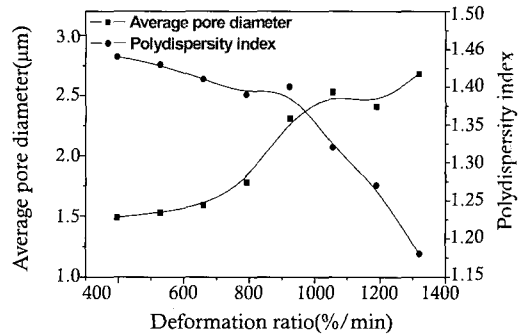


Figure 9. Average pore size and distribution change with deformation rate at hot stretching ratio of 66%.

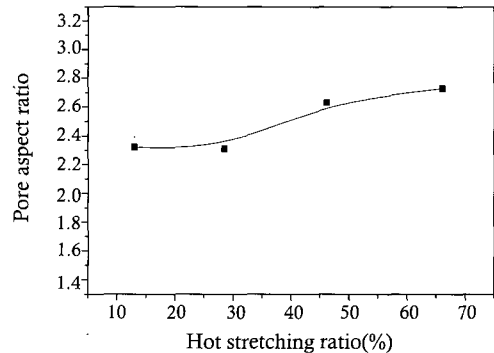


Figure 10. Pore aspect ratio change by hot stretching ratio at deformation rate of 528%/min.

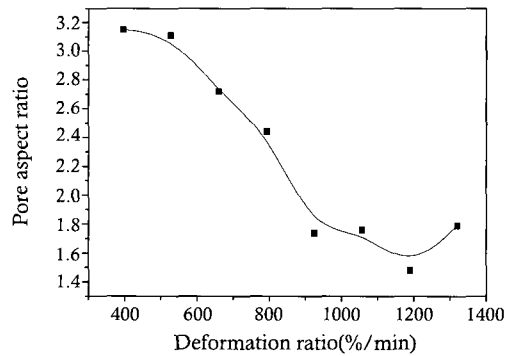


Figure 11. Pore aspect ratio change by deformation rate at hot stretching ratio of 66%.

고 있다. Figure 10과 Figure 11은 연신공정이 미세공의 형태에 미치는 영향을 나타내고 있다. 미세공 종횡비는 미세공의 장축과 단축의 비율로 미세공이 완전한 원일 때의 값은 1이고, 타원일수록 값이 커진다. Figure 10에서는 연신율이 증가할수록 미세공의 형태가 타원형에 가까워지는 경향을 보이고 Figure 11에서는 변형속도가 높아질수록 미세공의 형태가 원에 가까워지는 경향을 보이고 있다.

Figure 8과 Figure 10의 경향성을 보면 연신율이 높아질수록 타원의 장축이 증가하여 미세공의 평균 지름이 증가하는 것을 알 수 있다. 변형속도에 관한 변화를 나타내는 Figure 9와 Figure 11을 보면 변형속도가 높아질수록 미세공의 크기가 커지면서 형태가 원에 가까워지는 것을 확인할 수 있는데, Figure 7(b)를 관찰하면 중공사막 표면 구조의 fibril의 일부가 파괴된 것을 확인할 수 있다. 미세공의 형태가 변형속도가 높아지면서 미세공 전체의 크기가 커진 것이 아니라 fibril 구조의 파괴로 인한 미세공의 병합으로 인해 미세공의 크기가 증가하고 주로 미세공의 단축간의 경계를 이루는 fibril의 파괴로 인해 미세공의 형태가 원에 가까워진 것을 알 수 있다.

용융방사공정과 연신공정의 복합공정에서 조건 변화로 인한 고분자 구조와 중공사막 표면 구조의 변화가 중공사막의 기계적 강도와 투과성능에 미치는 영향을 알아보았다. Figure 12는 연신율의 변화에 따라 막의 투과성능인 공기의 투과유량의 변화를 나타낸 것이다. 연신율이 증가할수록 미세공 크기가 커지면서 투과성능이 향상되는 것을 알 수 있다. Figure 13은 변형속도의 변화에 따른 막의 투과성능을 나타낸 것으로 미세공의 병합으로 인한 미세공 크기의 성장으로 인해 투과성능이 향상되었다.

Figure 14는 연신율에 따른 인장강도를 나타낸 그래프이다. 중공사

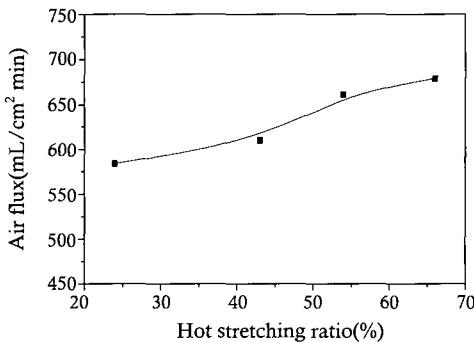


Figure 12. Air flux of hollow fiber membranes with different hot stretching ratio at deformation rate of 924%/min (TMP : 0.5 bar).

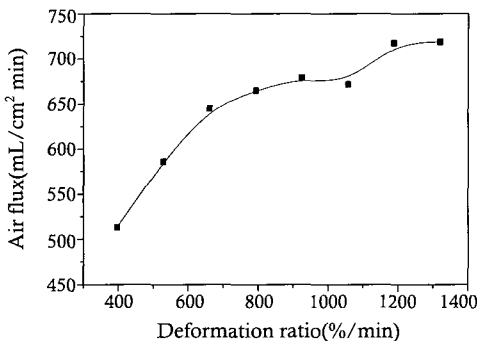


Figure 13. Air flux of hollow fiber membranes with different deformation rate at hot stretching ratio of 66% (TMP : 0.5 bar).

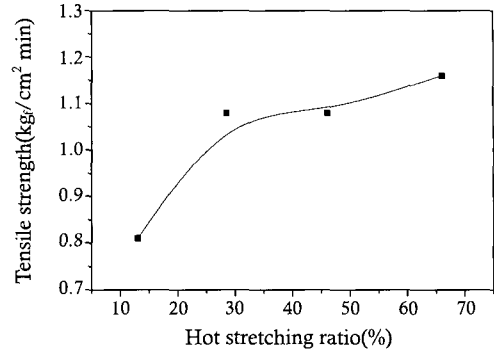


Figure 14. Tensile strength of hollow fiber membranes with different hot stretching ratio at deformation rate of 528%/min (crosshead speed : 50 mm/min).

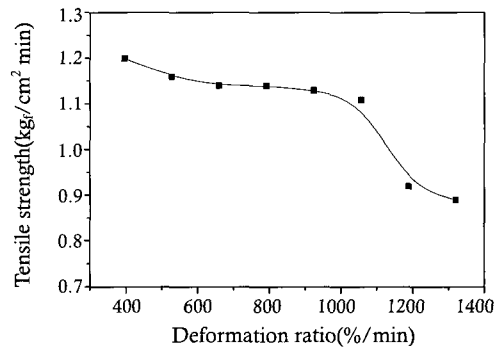


Figure 15. Tensile strength of hollow fiber membrane with different deformation rate at stretching ratio of 66% (crosshead speed : 50 mm/min).

막 내의 결정 영역과 무정형 영역의 고분자 사슬들이 연신율이 증가하면서 연신축 방향으로 배향도가 높아진 결과 중공사막의 기계적 강도인 인장강도가 높아진 것을 확인할 수 있다. 또한 Figure 15를 살펴보면 변형속도가 일정 속도 이상일 경우 급격히 fibril 구조가 붕괴되면서 기계적 강도가 약화되는 것을 확인할 수 있다.

결론

본 연구에서는 열유도상분리법을 이용한 용융방사공정으로 다공성 전구체를 제조한 후 이를 연신공정을 거쳐 다공성을 향상시키는 복합공정을 개발하였다. 연신공정의 조업조건 중 연신율과 변형속도를 조절하여 연신공정이 중공사막의 배향도와 구조 및 성능에 미치는 영향과 중공사막의 기본적인 구조인자와 성능, 기계적 성질간의 상관관계를 확인하였다.

변형속도가 낮을 때는 중공사막의 고분자 구조에서 무정형 영역의 고분자 사슬 배향도가 높았으며 변형속도가 증가하면서 결정성 영역의 고분자 사슬의 배향도는 변하지 않았으나 무정형 영역의 고분자 사슬의 배향도가 감소하는 것을 확인하였다. 연신율과 변형속도가 커질수록 미세공의 크기가 증가하였으며 중공사막 표면 구조를 분석한 결과 연신공정을 통해 중공사막의 미세공 크기와 다공도가 향상되는 것을 알 수 있었다. 연신율이 높을 때는 미세공의 크기가 커지면서 불균일한 미세공이 생성되었고 변형속도가 높을 때는 균일한 크기의 미세공 분포도를 보이며 미세공의 크기가 커졌다.

연신율이 높고 변형속도가 낮을 때는 증공사막의 기계적 강도가 우수하였다. 연신율이 높을수록 고분자 사슬의 배향도가 높아지면서 인장강도가 향상되었고 변형속도가 높아지면서 결정성 영역의 고분자 사슬의 배향도는 변하지 않았으나, 무정형 영역의 고분자 사슬 배향도가 낮아지면서 전체적인 증공사막의 인장강도는 저하되었다.

변형속도가 높을 때는 원형의 미세공을 얻을 수 있었으며 변형속도가 높아지면서 무정형 영역의 고분자 사슬 배향도가 낮아지고 상대적으로 약한 spherulite를 연결하는 micro-fibril이 끊어지면서 미세공의 병합이 이루어졌다. 미세공 단축의 경계를 이루는 micro-fibril 구조가 파괴되면서 미세공 크기는 커지고, 미세공의 형태는 원형에 가까워졌다.

참 고 문 헌

1. R. W. Baker, *Membrane Technology and Applications*, McGraw-Hill, New York, 2000.
2. T. Matsuura, *Synthetic Membranes and Membrane Separation Processes*, CRC Press, New York, 1994.
3. D. R. Lloyd, S. S. Kim, and K. E. Kinzer, *J. Membrane Sci.*, **64**, 1 (1991).
4. J.-J. Kim, J. R. Hwang, U. Y. Kim, and S. S. Kim, *J. Membrane Sci.*, **108**, 25 (1995).
5. S. S. Kim and D. R. Lloyd, *Polymer*, **33**, 1047 (1992).
6. H. Matsuyama, M. Teramoto, M. Kuwana, and Y. Kitamura, *Polymer*, **41**, 8673 (2000).
7. A. Laxminarayan, K. S. McGuire, S. S. Kim, and D. R. Lloyd, *Polymer*, **35**, 3060 (1994).
8. P. van de Witte, P. J. Dijkstra, J. W. A. van den Berg, and J. Feijen, *J. Membrane Sci.*, **117**, 1 (1996).
9. Z. Tadmor, *Principles of Polymer Processing*, John Wiley & Sons, New York, 1979.
10. P. Schmidt, J. Baldrian, J. Scudla, J. Dybal, M. Raab, and K. J. Eichhorn, *Polymer*, **42**, 5321 (2001).
11. O. K. Risnes, R. R. Mather, and A. Neville, *Polymer*, **44**, 89 (2003).
12. M. Ishikawa, K. Ushui, and Y. Kondo, *Polymer*, **37**, 5375 (1996).
13. A. D. Drozdov and J. deClaville Christiansen, *Polymer*, **43**, 4745 (2002).
14. L. Poussin, Y. A. Bertin, J. Parisot, and C. Brassy, *Polymer*, **39**, 4261 (1998).
15. J. M. Samon, J. M. Schultz, and B. S. Hsiao, *Polymer*, **41**, 2169 (2000).
16. Z. Bartczak and E. Martuscelli, *Polymer*, **38**, 4139 (1997).
17. B. Gu, Q. Du, and Y. Yang, *J. Membrane Sci.*, **164**, 59 (2000).
18. D. L. Pavia, G. M. Lampman, and G. S. Kriz, *Introduction to spectroscopy*, 3rd ed., Harcourt College Publishers, New York, 2001.
19. J. H. Ok and K. Song, *Polymer(Korea)*, **20**, 1042 (1996).
20. S. Quintana, P. Schmidt, J. Dybal, J. Kratochvil, J. M. Pastor, and J. C. Merino, *Polymer*, **43**, 5187 (2002).