

이축연신 PTFE 막 제조 공정에 관한 연구(I)

신 흥 철** · 김 성 철** · 조 을 룡*

*한국기술교육대학교 응용화학공학과, ** (주)이비에스아이
(2007년 2월 28일 접수, 2007년 4월 3일 수정 및 채택)

A Study of Bi-Axial Stretching Process for the PTFE Membrane(I)

Hong Chul Shin**, Sung Chul Kim**, and Ur Ryong Cho*

**Dept. of Applied Chemical Engineering, Korea University of Technology and Education, Cheonan 330-708, South Korea*

***EBSI. Corp., 7-20, Songdo-Dong, Yeonsu-Gu, Incheon 406-840, South Korea
(Received February 28, 2007, Revised & Accepted April 3, 2007)*

요 약 : 이축 연신에 의한 폴리테트라플루오르에틸렌(PTFE) 막을 제조하기 위한 공정 조건을 확립하기 위하여 상용화되는 PTFE 막 및 PTFE 미세 분말을 선택하였다. 막 제조공정에 사용되기 위해 PTFE 미세 분말은 전처리 되었고, 첨가제와 혼합되었으며, 혼합물의 숙성, 페이스트 압출 공정, 칼렌더 가공 공정 등이 수행되었고 막의 두께 및 기공크기와 다공성을 측정하였다. 기계적 물성을 강화하기 위하여 시료의 후처리가 실시되었고, PTFE 막 제조공정을 위한 페이스트 압출 공정에서의 PTFE 분말과 첨가제의 혼합비, 숙성 시간, 숙성 온도, 압력 등에 관한 공정 조건이 확립되었고, 기공크기(pore size)와 다공성(porosity)을 조절할 수 있는 이축연신 공정에 대한 최적공정 조건도 확립하였다.

ABSTRACT : A few of polytetrafluoroethylene(PTFE) membranes and PTFE fine powders were analyzed to choose an optimum resin. The bi-axial stretching process was developed to set up the foundation of the preparation process and control the pore size and porosity of PTFE membrane. The pretreatment of PTFE fine powder used in the preparation process for PTFE was needed. The mixing of additives, the ripening of mixture, paste extrusion process of ripening powder, calendering process and the bi-axial process were conducted for controlling pore size, porosity and thickness of membrane. The aftertreatment which strengthened the mechanical properties was necessary. The control of pore size and porosity of the membrane were determined. The ratio of PTFE fine powder and additives at the paste extrusion process, the ripening time, the ripening temperature and the parameters of temperature and pressure at the paste extrusion process were optimized.

Keywords : polytetrafluoroethylene(PTFE), membrane, biaxial stretching process, pore size, porosity

I. 서 론

최근 액체 분리용 정밀, 초정밀 막은 폐수처리 등과 같은 환경적인 요구 외에도 산업체에서의 다

양한 분리막 재료로 응용이 가능하기 때문에 많은 연구가 진행되고 있다.¹ 현재 액체 분리용 정밀, 초정밀 막은 무기재료를 사용한 무기막과 유기재료(고분자)를 사용한 유기막으로 크게 양분되고 있다.² 무기막의 경우 그 안정성과 성능은 우수하나 비싼 가격과 취약한 내충격성으로 인해 유기막의

* 대표저자(e-mail : urcho@kut.ac.kr)

이용이 더 선호되고 있다. 액체 분리막의 재료로 사용되는 고분자는 다양하다. 그러나 막이 적용되는 분야에 따라 막의 재질이 결정되어야 한다. 일반적으로 고분자막은 무기막에 비해 가격이 저렴하고 취급이 용이한 반면, 산·염기나 고온, 고압의 작업 환경에서의 적용이 제한을 받는 단점을 가지고 있다. 따라서 열적, 화학적, 기계적 안정성이 우수한 고분자를 소재로 한 막의 개발이 필연적이다. 이러한 이유로 현재 고분자막의 소재로 가장 적합하다고 판단되는 것이 polytetrafluoroethylene (PTFE)이다.³

PTFE는 타 고분자 재료에 비해 열적, 화학적, 기계적 안정성이 뛰어나서 일반적인 고분자막이 사용되기 힘든 분야에서 기존의 무기막을 대체할 수 있는 고부가가치의 막이라 할 수 있다. PTFE 막은 고체/액체 분리 및 정화를 위해 액체 정밀여과 시스템에 다양하게 적용된다.⁴ 특히, 화학약품 정화 공정을 위한 반도체 산업분야에 사용되고 있으며, 살균을 위한 의약 산업에도 사용되고 있다. 이러한 PTFE 막의 장점은 높은 유속율과 낮은 압력손실 특성을 가지며, 고체 유지 능력이 높고, 내열성이 뛰어나며 강한 산이나 염기 등과 같은 화학적인 액체의 정화와 살균 여과에 대하여 뛰어난 안정성을 가지고 있다.⁵ PTFE 막은 친수성이기 때문에, 에어로졸 샘플링(aerosol sampling), 공기 벤팅(air venting)과 기체여과, 특히 수증기를 함유한 환경하에서 유용하다.

정밀여과막을 제조하는 공정으로는 결정성 고분자 필름이나 증공사 등을 잡아 당겨 다공성을 부여하는 연신 공정을 들 수 있다. 결정성 고분자 내의 비결정성 부분이 결정성 부분에 비하여 약하기 때문에 이 부분에서 연신이 일어나며 기공이 형성되게 된다. 또한 연신이 일어나면서 연신 방향으로 아주 미세한 fibril들도 생겨난다.^{6,7} 연신막은 매우 높은 다공성을 가지며 다공도가 90%까지도 가능한 것으로 알려져 있다.⁸ 또한 원래의 필름 자체가 균일하면 전체적으로 연신이 균일하게 일어나므로 규칙적인 기공 및 균일한 기공크기 분포를 갖게 된다. 연신공정은 용매나 비용매, 첨가제 및 추출제 등을 사용하지 않는 공정이므로 정밀 여과막

자체의 청결성을 유지할 수 있어서 의료용 분리막의 제조에 적합하다. 또한 결정성 고분자를 소재로 하고 있기 때문에 여타의 고분자 소재를 사용한 막보다 산이나 부식성용액, 유기용매 및 고온용액의 처리에도 유리하다.

본 연구에서는 현재 사용되는 수입산 PTFE 막 및 PTFE 미세 분말의 특성을 분석하여 실험에 사용될 수지를 선정하였으며 PTFE 막 제조공정의 기초를 확립함은 물론 더 나아가 기공크기(pore size)와 다공성(porosity)을 조절할 수 있는 이축연신 PTFE 막 제조 공정에 대해 연구하고 최적 공정 조건을 확립하였다.

II. 실험

1. 재 료

본 실험에서는 PTFE 미세 분말 수지로써 결정성이 좋은 6J(Dupont, USA)를 사용하였고, 첨가제인 윤활제는 Isopar-G를 사용하였다. 연신된 샘플의 성능평가 비교를 위해 상용화되고 있는 GE Osmnics Inc. 의 0.45 μm PTFE 막을 사용하였다.

2. 이축연신 PTFE 막 제조공정

PTFE 막 연신 제조 공정에 관하여 현재까지 문헌상으로 알려진 바가 없어서 기존에 알려진 PTFE sealing tape의 연신 제조공정을 기초로 하여 이축연신 PTFE 막 제조공정을 설계하였다. PTFE 막 제조공정은 PTFE 미세 분말의 변형을 막고 습기를 제거하는 전처리단계, PTFE 미세 분말과 첨가제를 혼합하는 과정, 혼합 숙성하는 단계, profile을 압출하는 paste 압출과정, 압출된 profile을 flat sheet로 변형시키는 칼렌더 가공 과정, PTFE 막의 기공을 형성하는 이축연신과정, 완성된 PTFE 막의 후 가공 처리과정 등으로 나눌 수 있다.^{9,11}

PTFE 막 제조공정은 크게 전반부의 전 처리과정과 후반부의 이축연신과정으로 나눌 수 있으며 Figure 1에 모식도를 나타내었다.

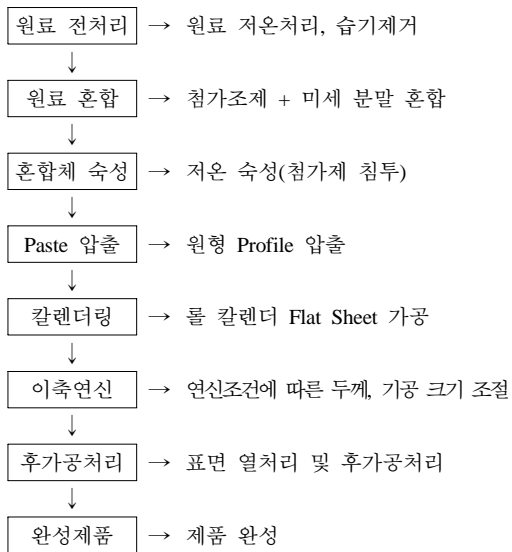


Figure 1. Manufacturing process of PTFE membrane.

Table 1. Factors of Paste Extrusion

실험 변수	실험 조건
첨가조제의 혼합비율 (wt%)	5~35 wt% (5 wt%)
숙성 시간 (hr)	6~48 hr (12 hr)
숙성 온도 (°C)	10~70 °C (10 °C)
압출 온도 (°C)	10~70 °C (10 °C)

3. 압출 조건 실험

원료의 전처리 과정은 PTFE 미세 분말을 온도 15 °C 이하, 습도 30% 이하의 조건에서 약 30일 이상 전처리하여 PTFE 미세 분말 간의 영킴이나 변형을 줄이고 수분을 충분히 제거하여준다.^{12,13} 원료의 혼합은 PTFE 미세 분말의 질량을 기준으로 첨가조제인 윤활제(Isopar-G)를 전자저울을 이용하여 함량비가 5~35 wt%로 각 5 wt%씩 증가시켜 paste 압출압력 변화와 profile의 밀도 변화를 관찰하였다.^{14,15} 혼합체의 숙성은 드라이 오븐을 이용하여 온도(10 °C~70 °C, 각 10 °C)와 숙성 시간(6 hr~48 hr, 각 12 hr)의 변화에 따른 압출압력의 변화를 관찰하였다. 페이스트 압출기(CTC-PM-EX)를 사용하였으며 칼렌더는 롤 칼렌더(CTC-PM-RC-02)를 사용하였다.¹⁶ 압출 공정 조건은 Table 1에 나타내었다.

Table 2. Factors of Bi-axial Stretching Process

실험 변수	1차 연신	2차 연신
연신 온도 (°C)	100~300 °C	50~250 °C
연신 속도 (M/min)	5~25 M/min	5~25 M/min
연신 비율 (%)	100~500%	100~500%

4. 이축연신 조건 실험

전처리 공정의 최적화 조건을 기본으로 후반부 이축연신 실험을 실시하였다. 이축연신에서의 실험 변수는 연신온도가 1차 연신에서 100 °C~300 °C, 2차 연신에서 50 °C~250 °C이었고 연신속도는 1차 연신에서 5 M/min~25 M/min, 2차 연신에서 5 M/min~25 M/min, 연신비율은 1차 연신에서 100%~500%, 2차 연신에서 100%~500%의 변화에 따른 기공크기와 다공성의 변화를 관찰하였으며, PTFE 막의 표면 분석을 위해 SEM(Hitachi S-3000H)을 사용하여 시중에서 판매되는 0.45 μm PTFE 막(GE Osmonics Inc.)과 비교하였다. 이축연신 실험에 사용된 기기는 각각 Stretching Machine(CTC-PM-SM-01), Expanding Machine(CTC-PM-EM)-01이었다. 이축연신 공정 조건은 Table 2에 나타내었다.

Ⅲ. 결과 및 고찰

1. 압출조건 실험결과

혼합비와 압출압력의 관계 실험은 상온 25 °C에서 24시간 숙성하였으며, 압출온도는 상온 25 °C에서 실시하였다. 시험 결과 Figure 2에서 혼합비가 5%일 때 압출압력은 약 500 MPa이었으며 profile의 밀도는 약 3.0 g/cm³를 나타내었다. 첨가조제 혼합비가 증가함에 따라 압출압력이 점차 감소하였으며 profile의 밀도 역시 점차 감소하였다. 첨가제의 혼합비가 25%일 때 압출압력은 250 MPa과 밀도는 2.1 g/cm³를 나타내었다.

혼합체의 숙성온도와 압출압력의 관계 실험¹⁹은 첨가제의 혼합비는 25%, 숙성시간은 24 hr, 압출온도 25 °C에서 실시하였다. 결과는 Figure 3과 같으며 숙성온도가 점차 증가함에 따라 압출압력이 점

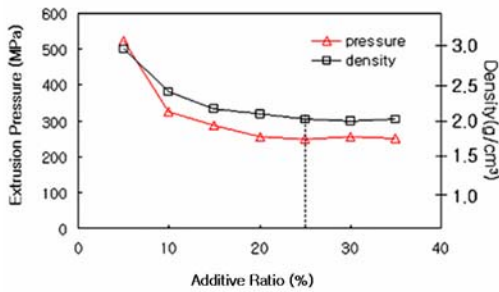


Figure 2. Extrusion pressure and density as a function of additive ratios.

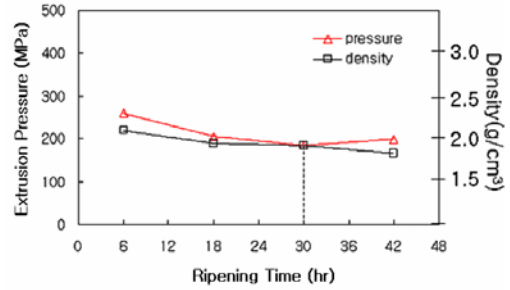


Figure 4. Extrusion pressure and density as a function of ripening time.

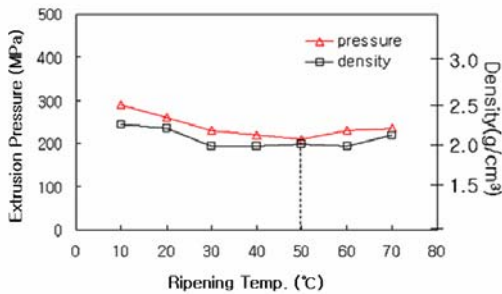


Figure 3. Extrusion pressure and density as a function of ripening temperature.

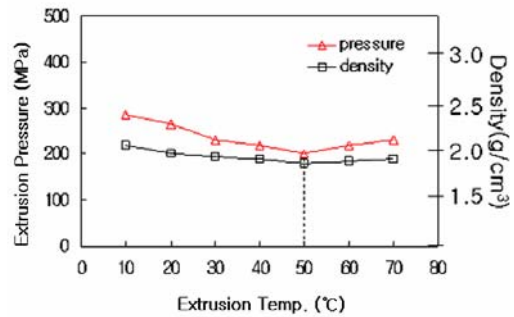


Figure 5. Extrusion pressure and density as a function of extrusion temperature.

차 감소하여 50 °C에서 최소압력 210 MPa, profile의 밀도는 1.9 g/cm³를 나타내었다. 하지만 50 °C이상의 온도에서는 압출압력 및 밀도가 다소 증가함을 보였다. 이는 고온에서 첨가조제의 증발에 의한 손실 때문으로 보여 진다.

숙성 시간과 압출압력과의 관계 실험은 Figure 4에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 초기 6시간 숙성에서는 압출압력이 260 MPa이었으나 숙성 시간이 점차 증가하여 30시간의 경우 최저 압출압력인 185 MPa을 나타내었다. Profile 밀도의 경우는 시간이 증가함에 따라 점차 감소함을 나타내었다. 실험조건은 첨가제 혼합비 25% 숙성온도 50 °C, 압출온도 25 °C이었다.

Figure 5에서 압출온도와 압출압력과의 관계 실험에서는 역시 온도가 점차 증가함에 따라 압출압력이 감소하여 압출온도 50 °C의 경우 가장 낮은 200 MPa의 압출압력과 1.9 g/cm³의 밀도를 보였다. 압출온도가 50 °C 이상에서는 압출압력이 다소 증가함을 알 수 있었다. 이는 온도가 증가함에 따라 첨

가조제가 손실되는 영향으로 판단되었다. 실험결과를 종합할 때 최적 압출조건은 첨가조제의 혼합비가 25%, 숙성온도 50 °C, 숙성시간 30 hr, 압출온도 50 °C를 나타내었다. 이상의 최적 조건을 기본으로 이축연신에서 기공크기와 다공성을 관찰하였다.

2. 이축연신 실험결과

이축연신의 실험은 1차 연신과 2차 연신으로 구분하였으며, 연신온도, 연신비율, 연신속도에 따른 PTFE 막의 기공크기와 다공성의 변화를 관찰하였다. 먼저 연신온도와 기공크기/다공성의 실험 결과는 Figure 6에 나타내었다. 1차 연신에서 기공크기는 연신 온도가 증가함에 따라 증가하여 250 °C에서 0.18 μm를 나타내었으며 300 °C에서는 0.15 μm로 다소 감소함을 보였다. 다공성의 경우 연신온도가 증가함에 따라 점차 50%까지 증가함을 알 수 있었다. 2차 연신의 경우 100 °C~200 °C까지 온도의 증가에 따라 기공크기와 다공성이 증가함을 볼

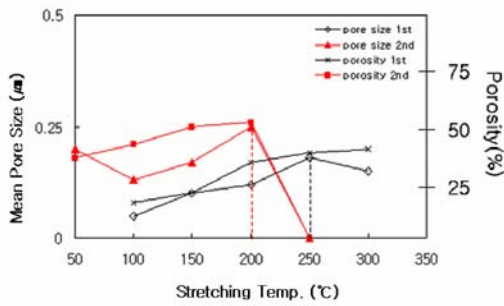


Figure 6. Pore size and porosity as a function of stretching temperature.

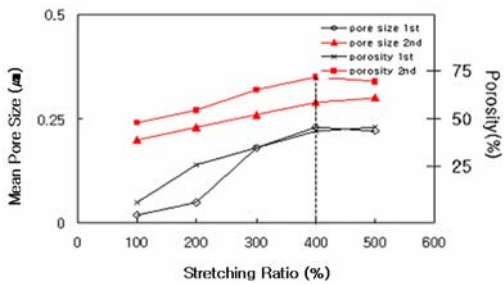


Figure 7. Pore size and porosity as a function of stretching ratios.

수 있었다. 2차 연신온도 50 °C에서 기공크기 0.2 μm는 저온으로 인해 조직 간의 fibril 생성이 다소 미흡하기 때문이다. 250 °C에서는 고온으로 인한 찢어짐 현상이 발생하였다. 연신비율과 연신속도는 1차, 2차 각각 300%와 10 M/min에서 실시하였다.

연신비율과 기공크기/다공성의 실험결과는 Figure 7과 같다. 실험조건은 연신온도가 1차 연신 250 °C, 2차 연신 200 °C와 연신속도는 1, 2차 각각 10 M/min으로 실시하였다. 1차 연신에서 연신비율이 100%에서 500%로 증가함에 따라 기공크기는 0.02 μm에서 0.22 μm까지 증가하였고 다공성은 10%에서 45%까지 증가함을 알 수 있었다. 특히 1차 연신의 경우 200% 이하에서는 연신이 거의 일어나지 않음을 알 수 있었다. 2차 연신의 경우 연신비율이 증가함에 따라 기공크기는 0.02 μm에서 0.35 μm까지 증가하였으며, 다공성의 경우 45%에서 73%까지 증가함을 알 수 있었다. 연신비율은 1차, 2차 연신 모두 400% 연신에서 가장 양호한 결과를 보였다.

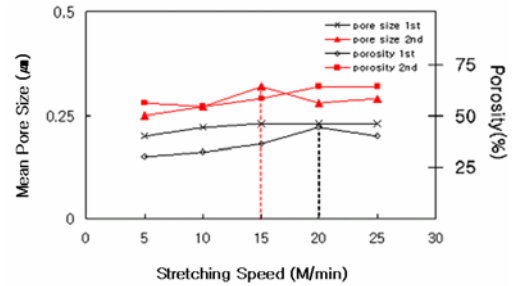


Figure 8. Pore size and porosity as a function of stretching speed.

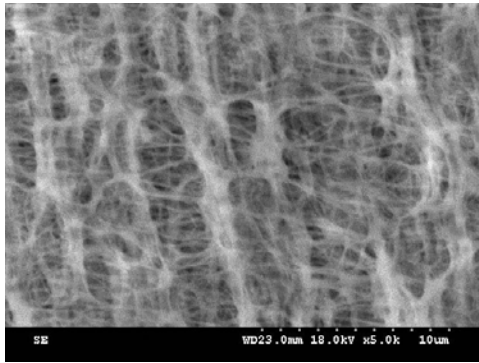
연신속도와 기공크기/다공성의 관계 실험에서는 1차 연신의 경우 20 M/min에서 기공크기가 0.23 μm를 나타내었으며 다공성의 경우 30%~45%로 나타났다. 2차 연신의 경우 연신속도 15 M/min일 때 기공크기가 가장 높은 0.32 μm를 보였으며 다공성의 경우 연신 속도에 따라 점차 증가함을 나타내었다. 연신온도는 1차 연신 250 °C, 2차 연신 200 °C이며 연신 비율은 1차, 2차 각각 400%로 실시하였다. 결과는 Figure 8에 나타내었다.

3. 성능평가 결과

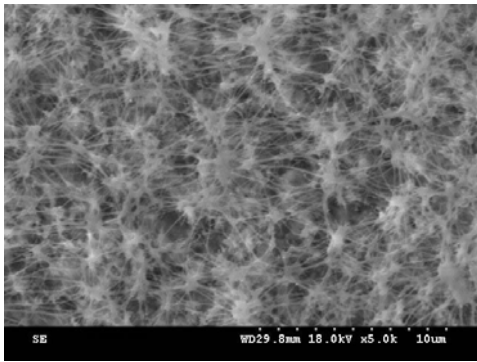
성능평가에 사용될 PTFE 막 시료(CTC 시료)는 압출 조건 실험에서의 압출최적조건과 이축연신 조건 실험에서의 이축연신조건을 최적조건을 기본으로 제작된 것이며, 성능평가 비교를 위해 상용화된 GE Osmonics Inc.의 0.45 μm PTFE 막을 사용하였다. CTC PTFE 막 시료 제조공정 조건은 Table 3과 같다.

Table 3. Best Conditions of Bi-axial Stretching Process

Processing Factor	Best Condition
첨가조제의 혼합비율 (wt%)	25
숙성 온도 (°C)	50
숙성 시간 (hr)	30
압출 온도 (°C)	50
연신 온도 (°C)	250, 200
연신율 (%)	400, 400
연신 속도 (M/min)	20, 15



(a)



(b)

Figure 9. SEM photographs of CTC sample(a) & GE Osmonics sample(b).

4. SEM 분석 결과

이축연신 PTFE 막의 표면 연신상태를 확인하기 위해 SEM을 이용하였다. SEM분석결과 Figure 9에서 확인할 수 있듯이 이축연신으로 인한 node의 형성이 명확하며 node 간의 fibril 형성이 뚜렷이 확인되었다. 또한 fibril의 형태도 미세한 그물구조임을 확인할 수 있었다. 반면 비교 시료의 경우 fibril의 형성은 뚜렷하게 확인할 수 있으나 node의 구분이 명확하지 않음을 알 수 있었다.

IV. 결 론

이축연신 PTFE 막 제조 공정에 사용되어질 수지를 선정 후 이축연신 제조공정 개발은 기존에 상

용되는 1축 연신 PTFE sealing tape 제조 공정을 기본으로 수행하였다. 이축연신 PTFE 막 제조 공정은 원료로 사용되어지는 PTFE 미세 분말의 전처리부터 시작으로 첨가조제와의 혼합, 혼합체의 숙성, 숙성된 분말의 paste 압출공정, 원형 profile을 flat sheet로 만드는 칼렌더 가공 공정 후 막의 기공크기와 다공성 및 막의 두께를 조절할 수 있는 이축연신공정, 완성된 PTFE 막의 물리적 성질을 보장하는 후처리 공정 등으로 나눌 수 있다. 이축연신 PTFE 막 제조공정의 변수는 각 단계별로 여러 가지가 있으나 본 연구에서는 PTFE 막의 기공크기와 다공성을 제어할 수 있는 공정에 초점을 맞추었다. 이런 실험을 위해 먼저 paste 압출공정의 최적화를 위한 PTFE 미세 분말과 첨가조제의 혼합비율, 혼합체의 숙성시간, 및 숙성온도, paste 압출의 온도와 압력관계의 변수를 확인할 수 있었으며, 1축 연신과 2축 연신 공정의 연신온도, 연신속도, 연신비율 등의 조건을 설정할 수 있었다.

이축연신 PTFE 막 제조 공정의 최적 조건은 첨가조제의 혼합비를 25 wt%, 숙성온도 및 시간은 50 °C, 이축연신 온도는 1차 연신과 2차 연신 각각 250 °C, 200 °C이며 이축연신 비율은 각각 400%, 연신 속도는 1차, 2차 각각 20 M/min, 15 M/min이었다. 이축연신 PTFE 막의 표면 연신 상태를 SEM으로 확인한 결과 이축연신으로 인한 node의 형성이 명확하며 node간의 fibril형성이 뚜렷하게 확인되었다.

참 고 문 헌

1. Y. S. Li, L. Yan, and C. B. Xiang, "Preparation of Poly(vinylidene fluoride) Ultrafiltration Membrane Modified by Nano-sized Alumina(Al_2O_3) and its Antifouling Research", *Polymer*, **46**(18), 7701 (2005).
2. P. Wang and Y. Yang. "Preparation and Characterizations of a New PS/ TiO_2 Hybrid Membranes by Sol-gel Process", *Polymer*, **47**(8), 2683 (2006).
3. K. Kurumada and Kitamura, "Structure Generation in PTFE Porous Membranes Induced by

- the Uniaxial and Biaxial Stretching Operations” *J. Membrane Sci.*, **149**, 51-57 (1998).
4. C. B. Xiao, “Polymer Membranes for Separating Organic Mixtures” *J. Appl. Polym. Sci.*, **101**(2), 1160 (2006).
 5. T. A. Blanchet, “Polytetrafluoroethylene”, Handbook of Thermoplastics : Marcel Dekker, NY(1997).
 6. Korea Membrane Society, “Membrane Separation-basic”, 자유아카데미, 1-20, 60-92 (1996).
 7. S. Ebnesajjad, “Fluoroplastics : Non-Melt Processible Fluoroplastics”, Plastics Design Library, vol. 1, William Andrew, NY(2000).
 8. C. C. Ho and A. L. Zydney, “Measurement of Membrane Pore Interconnectivity”, *J. Membrane Sci.*, **170**, 101-112 (2000).
 9. N. Davide and F. Morizio, “Porous Polytetrafluoroethylene Membrane”, EU patent 0,948,993 (1999).
 10. C. Rudolf and W. Burger, “Microporous Polytetrafluoroethylene Bodies with Filter”, US patent 6,218,000(2001).
 11. D. Newman and F. Morizio “Method of Preparing Porous Polytetrafluoroethylene Membrane”, US patent 6,103,172(2000).
 12. A. B. Ariawan, S. Ebnesajjad, and S. G. Hatzikiriakos, “Properties of Polytetrafluoroethylene (PTFE) Paste Extrudate”, *Polym. Eng. Sci.*, **42**, 1247 (2002).
 13. A. B. Ariawan, S. Ebnesajjad, and S. G. Hatzikiriakos, “Paste Extrusion of Polytetrafluoroethylene (PTFE) Fine Powder Resins”, *Canadian Chem. Eng. J.*, **80**, 1153 (2002).
 14. J. J. Benbow and J. Bridgwater, “Paste Flow and Extrusion”, Oxford Univ. Press, New York (1993).
 15. I. Ochoa and S. G. Hatzikiriakos, “Polytetrafluoro-ethylene(PTFE) Paste Performing : Viscosity and Surface Tension Effects”, *Powder Technol.*, **146**, 73 (2004).
 16. J. Bridgwater, “Paste Extrusion-an Overview”, Recent Advances in Chemical Engineering, Tata McGraw-Hill, New Delhi, (1989).