

용융방사와 연신에 의한 미세다공성 Polyethylene 중공사막의 배향 및 결정화도와 막성능에 대한 고찰

장 태 석 · 김 재 진 · 김 은 영

한국과학기술연구원 분리막연구실

(1991년 6월 5일 접수)

A Study on the Orientation and Crystallinity and Membrane Performance of Microporous Polyethylene Hollow Fiber Membranes by Melt Spinning and Drawing

Tae-Seok Jang, Jae-Jin Kim, and Un Young Kim

Membrane Lab., Korea Institute of Science and Technology, P. O. Box 131, Cheongryang, Seoul, 130-650, Korea

(Received June 5, 1991)

요 약 : Tube-in-orifice형 방사구금이 설치된 용융방사 장치를 통해 폴리에틸렌 중공사를 제조한 후, 열처리, 연신 및 열고정 공정을 통해 미세다공성을 부여하였다. 제조조건 중 드래프트비, 방사온도, 아닐링 공정 등이 중공사의 배향도, 결정화도 및 중공사막의 bubble point에 미치는 영향을 조사하였다. 전자현미경에 의한 표면관찰결과 미세공은 망상구조를 가지며 직경이 약 $0.3 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 였다. 배향도와 결정화도가 높은 중공사인 경우에 막의 기공이 크고 다공도가 우수하였다.

Abstract : Polyethylene hollow fibers were prepared by a melt spinning apparatus with a tube-in-orifice type nozzle. After annealing treatment, the undrawn fiber was drawn and received heat-set to give microporosity. The effects of processing conditions such as draft ratio, spinning temperature, and annealing condition on the fiber properties such as orientation, crystallinity and bubble point were investigated. The preliminary results showed that the micropores have net-like structure with the range of the diameter about $0.3 \sim 0.5 \mu\text{m}$ and the hollow fibers showed relatively good membrane performance when the crystallinity and the molecular orientation in fiber are high.

서 론

기능성 분리막을 이용한 분리막기술은 상변화를 동반하지 않는 경제적이고 조작이 간편한 분리기술로서 각광받고 있는 기술분야이다. 예를들면, 해수

담수화, 초순수제조, 기체분리, 바이오센서 등의 분야, 혈액투석, 혈장분리, 인공폐 등의 의료분야에의 응용연구와 실용화 연구가 진행되고 있다.¹

폴리에틸렌,² 폴리프로필렌^{3,4} 등의 폴리올레핀을 용융방사할 때 방사온도, 드래프트비(권취선속도/노

줄에서의 토출선속도), 냉각속도 등을 제어하면, 결정배향화가 진행된 미연신사를 얻을 수 있다. 이때 생성되는 미세결정은 Keller 등⁵이 제시한 “row structure” 모델(c축이 섬유방향으로 배향하고, a, b 축이 그와 직각배향으로 배향한 2차원 구정의 적층 구조 모델)과 동일한 라멜라 적층구조를 갖게 된다. 미연신사를 상온에서 연신하면, 연신시 동반되는 응력은 구조적으로 약한 부분(비결정 부분이나 라멜라 내부의 불완전 결정부분)에 집중되어, 이곳이 개열하기 시작하고 이것들이 연신방향으로 늘어나 결국 라멜라 결정층이 피브릴로 연결되는 모양을 갖게 되며, 슬릿모양의 미세공이 발생된다.⁶⁻⁸ 연신된 섬유는 비교적 큰 탄성회복을 나타내므로 이로인한 미세공의 소멸을 방지하기 위해 열고정을 해주어 형태 안정성을 부여하며, 잔류응력이 제거됨으로써 생성된 미세공이 확장되는 효과가 있다.

본고에서는 용융방사와 연신에 의한 미세다공성 폴리에틸렌 중공사막의 제조공정을 확립하고, 각 제조 조건이 중공사의 구조적 특성에 미치는 영향과 연신된 중공사막의 막성능(기공의 크기와 다공도)에 미치는 영향을 조사하였으며, 미세다공성이 최대가 되는 조건을 비교 검토하였다.

실 험

재 료

폴리에틸렌은 대한유화공업주식회사의 유화 하이덴 M690(상품명)을 사용하였다. 이 폴리에틸렌은 고밀도 폴리에틸렌이며 유동성이 크고 용융지수 12 g/10 min(190℃), 밀도 0.963 g/cm³, 융점 129℃, 연화점 125℃, 열변형온도 67℃, 흡수율 0.01% 이하이다.

방사장치⁴

폴리에틸렌 중공사를 용융방사하기 위하여 일본 ABE Engineering Co. Ltd.의 Polymer Mate 1-X 용융방사 장치를 사용하였다. 여기에는 수지의 양을 일정하게 공급시켜주는 기어펌프가 설치되어 있으며, cross-flow 방식의 냉각장치와 이로인한 노즐의

온도저하를 방지하기 위한 스크린을 부착하였다. 높은 드래프트비에서도 200~300 μm의 내경을 갖는 중공사를 방사하기 위해서 외경 15 mm, 내경 12 mm의 tube-in-orifice형 노즐을 제작하여 설치하였다.

중공사막의 제조공정

본 실험에서 사용한 미세다공성 폴리에틸렌 중공사막의 제조공정은 Fig. 1과 같다. 용융방사시 방사 온도(노즐부분)는 160~230℃, 토출선속도는 9~15 cm/min.로 변화시켰으며 이때 방사압력은 기어펌프 앞에서 50~100 kgf/cm², 기어펌프를 지나 노즐 부분 앞에서 30~50 kgf/cm²였다. 냉각거리는 약 60 cm이고, 드래프트비는 1200~2500까지 변화시켰다. 방사된 중공사를 보빈에 감은채 100℃의 오븐에서 30분간 열처리(annealing)하여 결정성을 높여주었다. 이 중공사를 상온에서 30-30-50%로 3회에 걸쳐 총 154% 연신하여 미세공을 발생시켰으며 매

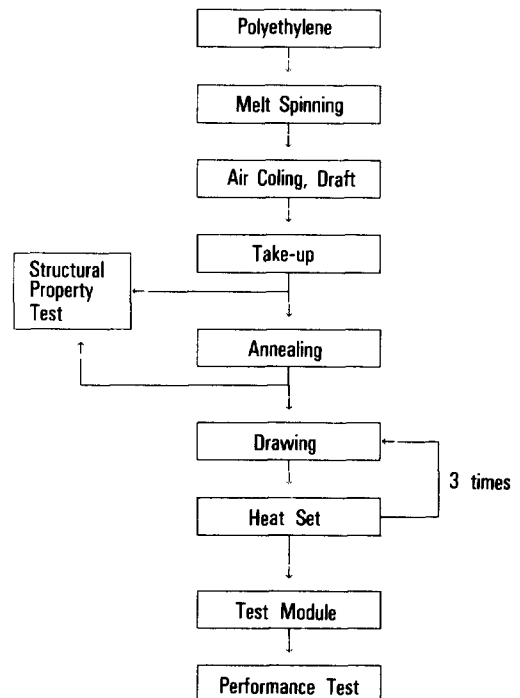


Fig. 1. Preparation process for polyethylene hollow fiber membrane.

회 연신후에 110°C에서 30초간 열고정(heat set)하여 발생된 미세공의 형태 안정성을 유지하였다.

배향도, 결정화도 측정

방사된 중공사의 배향도를 조사하기 위해서 복굴절율과 FWHM(Full Width at Half Maximum)을 측정하였다. 편광현미경으로 위상차를 구하고 중공사의 두께로 나누어 복굴절을 Δn 을 계산하였다. 또한 X-선 회절기(Rigaku RAD-C, 150 mA, 40KV)를 이용하여 섬유시료 측정법으로 FWHM을 측정하였다. X-선 감지기를 회절각도 $2\theta = 21.2^\circ$ (폴리에틸렌의 X-선 회절 무늬에서 가장 강한 피크가 나타나는 각도)로 고정시키고, 섬유시료를 방위각 방향으로 360° 회전시켰다. 이때 나타나는 피크의 최대 높이의 절반되는 곳의 피크폭이 바로 FWHM이며, 배향이 잘 되어 있는 시료일수록 작은 값을 나타낸다.

결정화도는 밀도법으로 계산하였다. 밀도구배관은 ASTM D1501-85에 따라 에탄올-물 계로 밀도범위 $0.8 \sim 1.0 \text{ g/cm}^3$ 로 만들었으며, 중공사 시료는 길이 방향으로 반쪽씩 절개하여 액에 쉽게 젖을 수 있게 하였다.

성능 평가⁹

중공사막 5-10 가닥을 모아 양 끝을 짧은 구리관 속에 넣고 에폭시로 한 쪽은 완전히 막히고, 다른 한쪽은 공기가 유입될 수 있도록 포팅하여 시험용

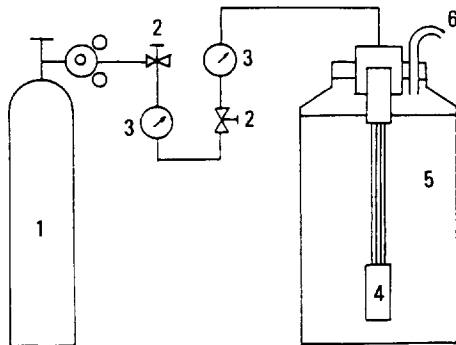


Fig. 2. Bubble point test apparatus : 1) air bomb, 2) cock, 3) pressure gauge, 4) test module, 5) 30% ethanol solution, 6) permeated air.

모듈을 만들고, 이를 Fig. 2에 보이는 bubble point 측정장치에 설치하였다. 측정용액은 30부피% 에탄올 수용액을 사용하였다. 모듈을 용액에 침지시킨 후 5분 후에 공기밸브를 서서히 열면서 중공사막 밖으로 첫번째 공기 방울이 나오는 순간의 압력을 눈으로 읽어 bubble point로 삼았다.

미세공의 모양과 크기를 살펴보기 위해 중공사막의 표면을 금으로 코팅한 후 전자현미경(Hitachi S-2500C)을 이용하여 10,000~30,000배로 관찰하였다.

결과 및 고찰

중공사의 배향도, 결정화도

Bierenbaum 등¹⁰이 제시한 연신에 의한 미세공의 발생기구와 마찬가지로 중공사막의 다공도는 연신전 중공사의 배향도 및 결정화도 등 그 구조적 특성에 크게 좌우되었다. 이들 배향도 및 결정화도는 수지의 분자량 및 화학적 구조 등 물질자체의 성질에 따라서도 변화하겠지만, 드래프트비, 방사온도, 열처리의 유무 등 공정조건에 의해 크게 영향을 받음을 알 수 있었다.

Fig. 3은 드래프트비에 따른 복굴절율의 변화를 나타낸 것으로서, 드래프트비가 커감에 따라 중공사의 배향도가 커지는 것(복굴절율이 커지는 것)을 알 수 있다. 마찬가지로 Fig. 4는 X-선 회절기를 이용하여 중공사의 FWHM을 측정한 것으로서, 드래프트비가 커감에 따라 FWHM이 작아지는, 즉 배향도가 커지는 경향을 나타낸다. 일반적으로 복굴절율은 섬유의 결정 및 비결정 영역의 모든 부분에서의 분자배향도를 의미하며, X-선법에 의한 FWHM은 고분자 결정의 배향도에 관계하므로, 드래프트비가 큰 중공사는 결정영역에서의 배향도가 크다는 것을 의미한다. Fig. 5는 방사온도 변화에 따른 중공사의 복굴절율 변화를 살펴본 것으로서, 낮은 온도에서 방사한 중공사가 높은 온도에서 방사한 중공사보다 큰 배향도(큰 복굴절율)를 가지는 경향이 있다. 낮은 방사 온도에서는 수지의 점도가 높아져 노즐의 벽면

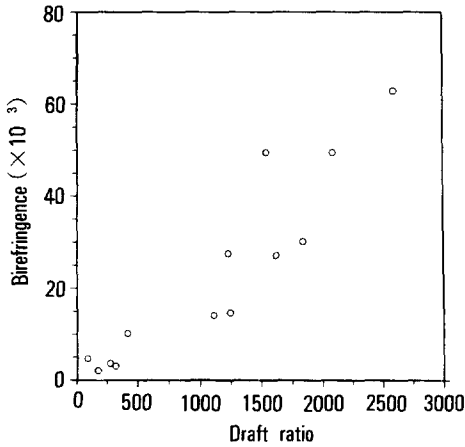


Fig. 3. The effect of draft ratio on the birefringence of the polyethylene hollow fibers (spinning temperature 220°C, spinning speed 9-15 cm/min.).

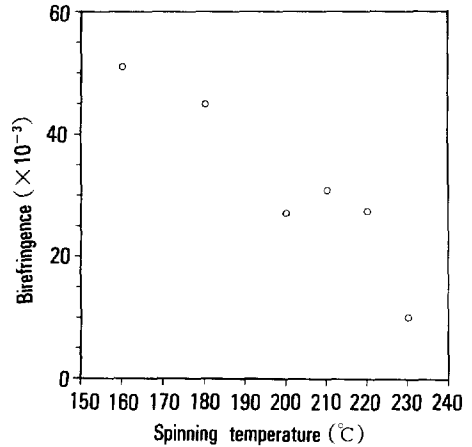


Fig. 5. The effect of spinning temperature on the birefringence of the polyethylene hollow fibers (spinning speed 12.3 cm/min. and draft ratio 1500~1700).

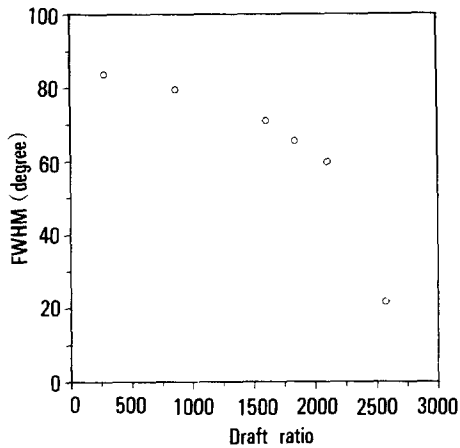


Fig. 4. The effect of draft ratio on the FWHM (full width at half maximum) of the polyethylene hollow fibers. (spinning temperature 220°C, spinning speed 12.3 cm/min.).

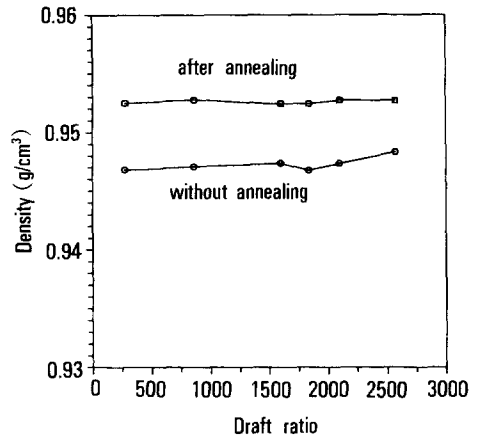


Fig. 6. The effect of draft ratio on the density of the polyethylene hollow fibers (spinning temperature 220°C, spinning speed 12.3 cm/min.).

에서 보다 많은 전단응력을 받게 되는데 이로 인해 배향도가 증가된 것으로 추측된다.

물질의 결정화도를 비교적 쉽고 정확하게 측정할 수 있는 방법은 밀도측정법이다. 드래프트비 변화에 따른 밀도변화를 Fig. 6에 나타내었다. 드래프트비의 변화에 대해 밀도의 변화는 그리 크지 않았으나, 각 중공사를 100°C에서 30분간 열처리한 후에는 밀

도가 모두 증가되는, 즉 결정화도가 증가된 모습을 나타냈다. 이러한 현상은 중공사 방사시 결정으로 완전히 성장하지 못했던 부분들이 열처리과정을 통해 분자 재배치가 일어나면서 결정으로 자라났기 때문인 것으로 생각된다. 열처리 온도는 110°C 이상에서는 부분적으로 용융이 시작되며, 80°C 미만에서는 열처리의 효과가 적어진다. 측정된 밀도값으로 부터 식 (1)에 의해 계산된 결정화도¹¹는 열처리하기 전

에는 66-67%, 열처리한 후에는 69-70%이었다.

$$\omega_c = \frac{1/\rho - 1/\rho_a}{1/\rho_c - 1/\rho_a} \quad (1)$$

단, ρ : 측정치

ρ_a : 비결정 영역의 밀도(0.853 g/cm³)¹¹

ρ_c : 결정영역의 밀도(1.004 g/cm³)¹¹

ω_c : 결정성 영역의 무게분율

Fig. 7은 방사온도 변화에 따른 밀도 변화를 나타낸 그림으로서 방사온도가 낮은 경우 밀도가 약간 크게 나타났지만 주목할 만한 큰 차이는 관찰되지 않았다.

이상의 관찰에서 중공사의 배향도는 드래프트비, 방사온도에 따라 크게 좌우되며, 결정화도는 열처리 후에 향상되었다. 따라서 배향도와 결정화도가 높은 중공사를 방사하기 위해서는 2000이상의 높은 드래프트비와 160°C 이하의 낮은 방사온도에서 방사한 후 열처리를 해주어야 한다.

중공사막의 성능평가

중공사막의 기공의 크기와 다공도를 평가하기 위해 bubble point 시험을 실시하였다. 시험용 모듈을 측정용액에 담그면 다공성막을 사이에 두고 기체와

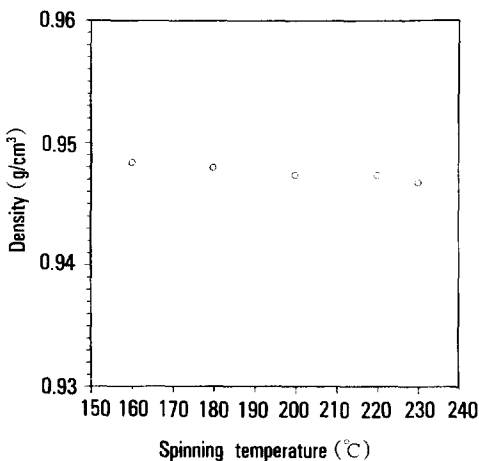


Fig. 7. The effect of spinning temperature on the density of the polyethylene hollow fibers (spinning speed 12.3 cm/min., draft ratio 1500~1700).

액체의 계면이 형성되는데, 기체 쪽에 압력을 가하면 기체의 압력이 기체와 액체사이의 표면장력을 능가했을 때 미세공을 통해 기포가 발생한다. 이때 기포가 처음으로 발생하는 압력(bubble point)은 미세공 직경에 반비례하고 표면장력에 비례한다. 따라서 미세공이 작으면 bubble point가 높고, 미세공이 크면 bubble point가 낮다.¹² 폴리에틸렌은 물에 잘 젖지 않는 성질 때문에 물이 미세공 내부까지 침투하지 못하여 낮은 압력으로도 공기방울이 나오기 시작하지만, 에탄올속에서는 에탄올이 망상구조를 가진 미세공 깊숙히 침투해 들어오기 때문에 공기로 이를 밀어내려면 높은 압력이 걸리게 된다. 이때 10기압 이상의 고압이 걸리면 측정이 용이하지 않다. 따라서 모듈의 안전성과 중공사막들의 bubble point가 서로 비교하기 적당한 범위에 들게 하기 위해 30% 에탄올 수용액을 측정용액으로 사용하였다.⁹ 측정용액이 중공사막의 미세공으로 침투해 평형을 이루는 시간을 고려하여 침지후 약 5분 후 bubble point 측정을 시작하였다.⁹

Fig. 8은 드래프트비 변화에 대한 bubble point의 변화를, Fig. 9는 방사온도 변화에 대한 bubble point의 변화를 나타낸 그림으로서, 드래프트비가 크고, 방사온도가 낮은 조건에서 방사한(배향도가 큰) 중공사가 bubble point가 낮은(기공이 큰) 중공사막이 되는 것을 알 수 있다. 한편, 열처리하지 않은(결정화도가 낮은) 중공사는 연신 후에도 미세공이 잘 발생하지 않아 bubble point 측정이 곤란하였다. 이와같은 결과를 앞서 살펴본 중공사의 배향도, 결정화도와 연결시켜보면, 배향도가 높고 결정화도가 큰 중공사에서의 미세공 발생이 보다 활발하다는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 결정성 고분자의 연신에 의한 미세공 발생 원리와의 부합되는 것으로서, 라멜라 결정이 섬유축과 수직인 방향으로 보다 많이 배향되어있을 때 직경이 큰 미세공을 만들 수 있는 것이다.

열고정은 발생한 미세공이 탄성회복에 의해 소멸되는 것을 방지하기 위한 공정으로서 이미 미세공이 발생한 후의 처리이며 연신상태에서 열고정처리를

해주지 않으면 미세공이 소멸되어 bubble point측정이 곤란하였다.

Fig. 10은 중공사막의 표면을 전자현미경으로 촬영한 사진이다. 사진 (a)는 230℃에서 방사된 중공사로부터 얻어진 중공사막으로서, 라멜라 결정층의 흔적이 뚜렷하지 않고 미세공도 그다지 많이 발생하지 못한 모습이다. 사진 (b)는 210℃에서 방사된 경우로서, 주름모양의 라멜라 결정층의 모습이 나타나

며 이 층들 사이에서 피브릴로 연결된 미세공이 생기기 시작했다. 사진 (c), (d)는 160℃에서 방사된 경우로서, 라멜라 층간의 간격이 더욱 벌어져 미세공의 크기가 매우 커졌으며 막 전체에 고르게 분포하고 있음을 알 수 있다. 표면에 나타난 이러한 망상구조의 미세공은 중공사 내벽에 까지 미로를 따라 연결되어 있는 것으로 생각된다. 미세공의 직경은 약 0.3-0.5 μm 였다.

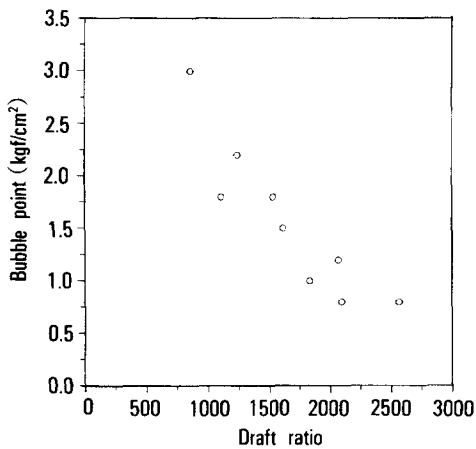


Fig. 8. The effect of draft ratio on the bubble point of the polyethylene hollow fiber membranes(spinning temperature 160~230℃).

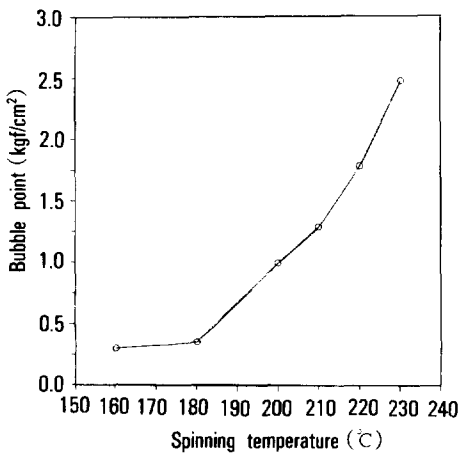


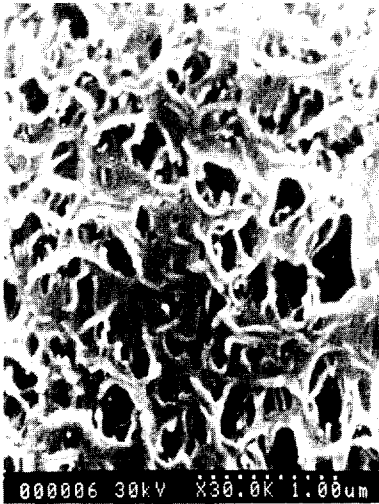
Fig. 9. The effect of spinning temperature on the bubble point of the polyethylene hollow fiber membranes(draft ratio 1500~1700).



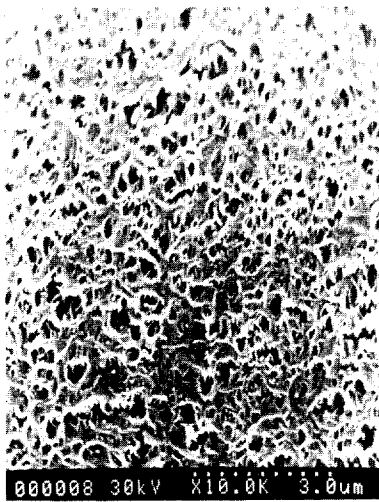
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 10. Scanning electron microscopy of the surface of the polyethylene hollow fiber membranes made from the hollow fibers spun (a) at 230°C, (b) at 210°C, (c)(d) at 160°C (draft ratio 1500~1700, draw ratio 150%). (a) $\times 20,000$ (b)(c) $\times 30,000$ (d) $\times 10,000$.

결 론

용융지수 12인 고밀도 폴리에틸렌을 용융방사하고 상온에서 연신하여 미세다공성 중공사막을 제조하였다. 드래프트비가 높을 수록 중공사의 배향도가 증

가하였으며 방사온도는 160~180°C로 낮을 수록 배향도가 증가하였으나 결정화도에는 크게 영향을 미치지 않았다. 중공사의 결정화도는 100°C에서 30분간 열처리해 준 경우가 처리하지 않았을 경우보다 약 3~4% 증가하였다. 중공사막의 bubble point는 드래프트비가 클수록, 방사온도가 낮을수록 낮게 나타났다. 즉, 배향도와 결정화도가 높은 중공사를 연신하여 만든 중공사막의 미세공이 더욱 크고 많이 발생되었다. 미세공은 망상구조로서 내벽과 외벽을 관통하며 그 크기는 0.3~0.5 μm 였다.

감사: 시료의 X-선 회절분석에 많은 도움을 주신 한양대학교 섬유공학과 임승순교수 연구실에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. 吉田完爾, 高分子, **37**(2), 142 (1988).
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. 권영돈, 장태석, 김재진, 김은영, 폴리머, **14**(2), 170 (1990).
5. A. Keller and M. J. Marchin, *J. Macromol. Sci. B1*, 41 (1967).
6. T. Tagawa and K. Ogura, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **18**, 971 (1980).
7. S. L. Caron, *J. Polymer Sci. Macro. Rev.*, **11**, 209 (1976).
8. B. Cayrol, *J. Polymer Sci. Phys.* **12**, 2169 (1974).
9. 장태석, 김재진, 김은영, 화학공학, 인쇄중 (1991).
10. H. S. Bierenbaum, R. B. Isaacson, M. L. Druiin, and S. G. Plovan, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop.*, **13**(1), 2 (1974).
11. H. F. Mark(Ed.), "Encyclopedia of polymer science and engineering", 2nd ed., John Wiley & Sons, N. Y., vol. 4, p 483 (1987).
12. ASTM F316-80, E128-61.