

용융방사와 연신에 의한 미세다공성 Polypropylene 중공사막

권영돈 · 장태석 · 김재진 · 김은영
한국과학기술연구원 분리막연구실
(1990년 1월 15일 접수)

Microporous Polypropylene Hollow Fiber Membranes by Melt Spinning and Drawing

Young-Don Kwon, 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 January 15, 1990)

요약 : Tube-in orifice 형의 방사구금과 용융방사방치를 통해 폴리프로필렌 중공사를 제조한 후, 아닐링, 연신 및 열처리 공정을 통해 미세다공성을 부여하였다. 방사조건 및 방사 후처리 조건이 미세다공성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 중공사막의 전자현미경 관찰과 bubble point법을 시행하였다. 180~200°C에서 방사된 중공사막의 다공성이 우수하였으며, 방사속도가 빠를수록 드래프트 비가 증가할 수록 중공사막의 다공성이 증가하는 경향을 보였다. 중공사의 결정성을 높이기 위해 120~150°C에서 아닐링을 실시하였다. 1회 연신시 100% 내외의 연신비에서 다공성이 증가하였고, 연신 및 열처리 횟수가 많을수록 증가하였다. 이 때 생성된 미세공은 중공사 길이 방향으로 길이 0.3 μ m, 폭 0.05~0.1 μ m의 슬릿상이었다.

Abstract : Polypropylene hollow fiber was prepared through the melt spinning apparatus to which a tube-in-orifice type nozzle was fixed, and then annealing, drawing and heat treatment processes were followed to give it microporosity. The effects of the spinning conditions and the post-treatment conditions on the microporosity were investigated by the observation of the hollow fiber membrane surfaces with scanning electron microscope and the bubble point test method. The porosity was good in the hollow fibers spun at the nozzle temperature range of 180~200°C, and increased with increasing spinning speed and increasing draft ratio. Annealing was carried out at the temperature range of 120~150°C to enhance the crystallinity of the hollow fiber. The porosity was excellent with 100% drawing in the case of the single drawing, and augmented with the multiplicity of drawings and heat treatments. The formed pores took the shape of the slits which were 0.3 μ m long and 0.05~0.1 μ m wide in the axial direction of the hollow fiber.

서 론

현재 미세다공성 폴리올레핀 중공사막을 만드는 방법은 크게 용매를 사용한 열유도 상분리법^{1,2}과 용융방사와 연신^{3,4}에 의한 기계적 방법으로 나눌 수 있다. 이 중 용융방사법은 다공성과 미세공의 크기가 다소 떨어지지만 대량생산이 가능하고, 용매를 사용하지 않아 불순물이 전혀 존재하지 않으므로 그다지 큰 다공성이 요구되지 않는 인공심폐기 등에 유리하다. 폴리프로필렌은 폴리에틸렌과 더불어 용융방사에 의한 중공사막 제조^{5~9}에 많이 쓰이는 재료로서 ① 소수성 ② 미세공이 슬릿상인 점 ③ 기계적 강도가 우수하다는 특징을 갖고 있어 의료 및 공업분야^{10~13}에 폭 넓게 이용되고 있다.

용융방사시 폴리프로필렌 중공사는 방사구금의 내벽과 외벽에서 전단응력을 받고, 방사 후 결정화되기 이전에 높은 드래프트에 의해 공칭응력(normal stress)을 받게된다. 폴리프로필렌은 용융상태에서 응력이 없을 때는 구정의 결정형태를 형성하지만, 응력이 커지면 구정의 편평화가 일어나서 응력방향에 수직한 라멜라(lamella) 결정구조를 갖게 된다. 이와같이 라멜라 결정구조를 가진 중공사를 상온에서 연신하면 라멜라 결정은 무정형 영역에 비하여 상대적으로 안정하므로 무정형 영역만 연신되어 라멜라 결정이 피브릴(fibril)로 연결되는 Fig. 1의 구조를 갖게 되며, 피브릴 사이에 연신방향과 평행한 슬릿상의 미세공이 생성된다.⁷

본 연구에서는 용융방사와 연신에 의한 미세다공성 중공사막 제조시에 여러가지 제조공정 조건이 중공사막의 미세공 생성에 미치는 영향을 조사하였고, 미세다공성이 최대가 되는 조건을 비교 검토하였다.

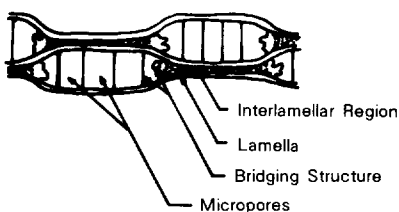


Fig. 1. Formation of pores between lamellae.

실 험

재 료

폴리프로필렌은 대한유화공업주식회사의 유화 폴리프로 5016H (상품명)을 사용하였다. 이 폴리프로필렌은 분자량이 작고(M.W. = 20~25만) 유동성이 크며, melt flow index는 15이다.

방사장치

폴리프로필렌 중공사를 용융방사하기 위하여 일본 ABE engineering Co. Ltd.의 Polymer Mate 1-X 용융방사 장치를 사용하였고, Fig. 2와 같은 cross flow 형의 냉각장치와 노즐온도 저하를 방지하기 위한 스크린을 부착하였다. Fig. 3은 이 실험에서 사용한 방사구금이다. 방사직후 높은 드래프트가 요구되므로 내경과 외경이 큰 노즐을 사용하였다.

중공사막의 제조공정 및 조건

본 실험에서 사용한 미세다공성 폴리프로필렌 중

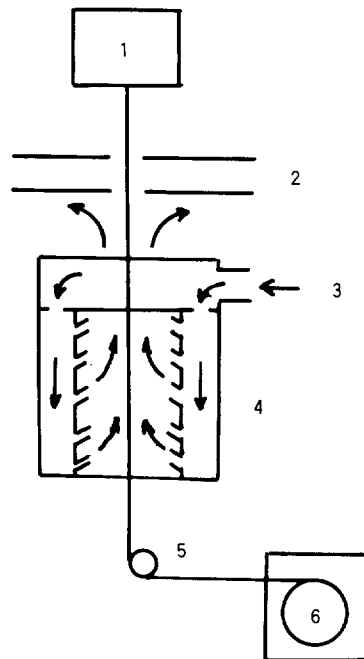


Fig. 2. Cross flow type quenching apparatus : (1) spinneret, (2) screen, (3) cooling air, (4) quenching box, (5) guide, (6) winder.

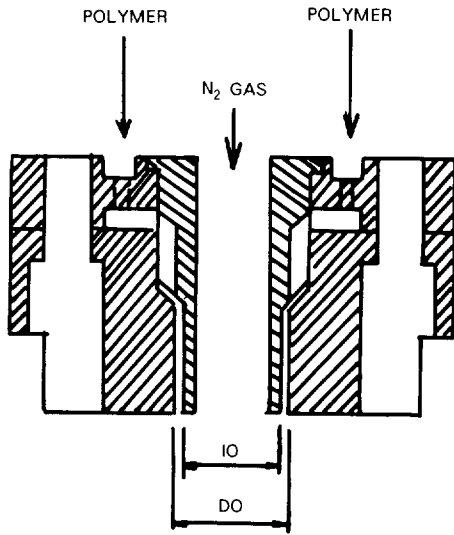


Fig. 3. Spinning nozzle.

공사막의 제조공정은 Fig. 4와 같다.

중공사막 제조시 각각의 제막조건들은 민감하게 최종 중공사막의 구조와 다공성에 상호 연관되어 작용하므로 수 많은 인자들을 적절히 상호보완하여 최적 조건을 잡는 것이 중요하다. 본 실험에서 제막 공정에서의 인자들과 조건들을 정리하면 다음과 같다.

- (1) 폴리프로필렌 원료의 물성 ; 고정(MI=15)
- (2) 방사구금의 크기——외경 ; 10, 15mm
내경 ; 9, 12, 13mm
- (3) 방사구금의 L/D ; 고정(1.5~1.6)
- (4) 방사 선속도 ; 7~77cm/min
- (5) 방사온도 ; 180, 190, 200, 230℃
- (6) 중공 내 질소기체 주입속도 ; 고정
- (7) 냉각거리 ; 0.6m, 2.5m
- (8) 드래프트 비 ; 200~2,000

$$\text{드래프트 비} = \frac{\text{권취속도}}{\text{방사선속도}}$$

- (9) 아닐링 온도 ; 120~150℃
- (10) 연신비 ; 50~200%
- (11) 연신온도 ; 고정(상온)
- (12) 열처리 온도 ; 아닐링 온도~용융점

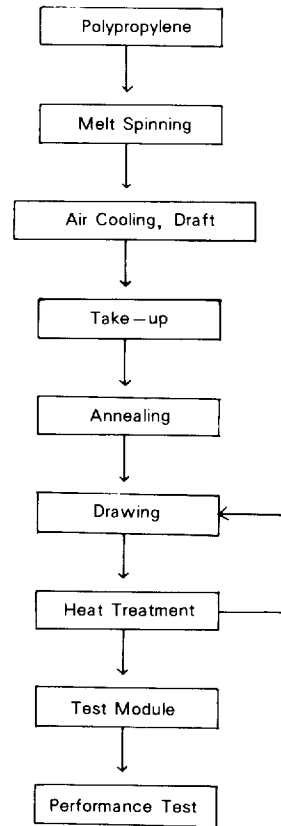


Fig. 4. Preparation process for polypropylene hollow fiber membrane.

- (13) 열처리 시간 ; 1~20분
- (14) 연신 횟수 ; 1~5회
- (15) 열처리 횟수 ; 1~5회

미세공의 평가

전자현미경 관찰 : 제조된 중공사막에 생성된 미세공을 직접 확인하기 위하여 15,000~30,000배의 배율로 전자현미경으로 관찰하였다. 이 중공사막은 용융방사로 제조되어 내벽과 외벽의 구조는 거의 같으므로 여기서는 외벽촬영을 실시하였다.

Bubble Point 측정 : 전자현미경에 의하여 미세공의 존재를 확인하는 방법이 미세공의 크기와 존재여부의 증명에 가장 직접적인 방법이 될 수 있으나, 조사되는 범위가 너무 한정되어 있으므로 미세공의 크기의 간접측정과 다공성과 미세공 분포의 균일도

를 알아보기 위하여 bubble point 측정을 시행하였다. 기체와 액체사이 계면에 위치한 다공성막의 기체 쪽에 압력을 가했을 때 막의 미세공을 통한 기포의 발생은 미세공에 가해진 기체의 압력이 기체와 액체 사이의 표면장력을 능가하였을 때 가능하며, 이때 기포가 처음으로 발생하는 bubble point 압력과 미세공 직경의 곱은 표면장력에 비례하므로 미세공이 작으면 bubble point 압력이 높고, 미세공이 크면 bubble point 압력이 낮다. bubble point를 측정하기 위하여 한쪽은 완전히 막히고, 다른 한쪽은 공기가 중공사막 내부로 들어갈 수 있도록 test module을 만든 후 Fig. 5와 같은 장치에 고정시켰다. 공기 밸브를 조금씩 열어주면서 기포가 나오기 시작할 때의 공기압을 읽었다.

결과 및 고찰

방사조건의 영향

방사온도 : Table 1은 제조조건이 거의 동일한 시료들의 방사온도와 bubble point의 관계를 나타낸 것이다. 180~190℃에서 방사한 중공사가 230℃에서 방사한 경우보다 낮은 bubble point를 보였다. 즉, 방사온도가 낮은 경우에 미세공의 크기가 커짐을 추정할 수 있었다. 방사온도가 낮으면 짧은 거리에서

냉각이 가능하므로 드래프트되는 길이가 짧아져 배향도가 커지고, 중공사의 외표면과 내표면에서의 냉각속도 차이가 줄어들어 동일한 구조를 가질 수 있다. 이와 같은 이유로 방사온도가 낮을 수록 후처리 공정인 연신 후에 다공성이 큰 중공사막을 얻을 수 있다.

방사속도 : Table 2는 방사속도에 따른 bubble point 값의 변화를 나타낸 것으로 방사속도가 커지면 bubble point가 낮아진다. 이는 방사속도가 커지면 노즐 내에서 고분자가 받게 되는 전단응력이 커져 분자쇄의 배향도와 결정화도가 좋아지고 따라서 연신 후 큰 미세공이 생기기 때문으로 생각된다. 한편

Table 1. Comparison of Spinning Temperature and Bubble Point

Conditions*			Bubble Point (kg/cm ²)
Spinning Temp.(℃)	Draft Ratio	Annealing Temp.(℃)	
180	330	140	0.2
180	345	140	0.3
190	345	140	0.15
190	345	153	0.3
200	350	140	0.2
230	340	140	0.5
230	320	140	0.5

*Nozzle : OD= 10mm, ID=9mm

Spinning speed : 77cm/min

Draw ratio : 100%

Table 2. Comparison of Spinning Speed and Bubble Point

Conditions*			Bubble Point (kg/cm ²)
Spinning Speed(cm/min)	Spinning Temp.(℃)	Cooling Height(cm)	
31	230	250	1.5
77	230	250	0.5
59	190	60	2.0
77	190	60	0.2

*Nozzle : OD= 10mm, ID=9mm

Draw ratio : 100%

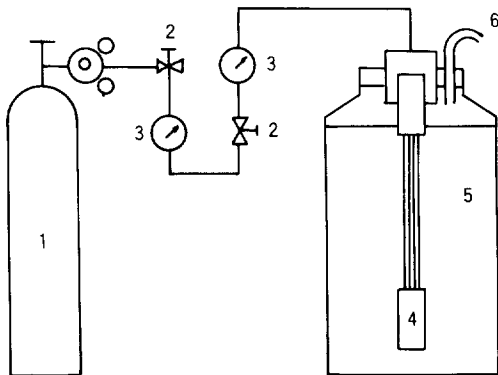


Fig. 5. Bubble point test apparatus : (1) air bomb, (2) cock, (3) pressure gauge, (4) test module, (5) water, (6) permeated air.

방사온도가 낮은 경우 방사속도 변화에 대한 bubble point 변화의 폭이 커지는데 이는 방사온도가 낮을 수록 점도가 커져 전단응력이 커졌기 때문으로 사료 된다.

냉각속도 : 방사 후 짧은 거리 내에서 냉각이 이루어지면 드리프트 길이가 짧아져 배향도가 증가하고 중공사막의 다공성 향상에 기여한다. 냉각속도는 냉각거리보다는 냉각장치가 의한 영향이 더 크므로 보다 강력하고 효율적인 냉각장치가 필요하다. 공기냉각은 중공사의 방사방향과 반대되는 cross flow 형 냉각방식을 채택하고, 노즐의 온도저하를 막는 장치도 함께 설계하는 것이 좋다.

드래프트비 : Fig. 6은 방사시 드래프트 비가 증가함에 따라 bubble point가 낮아지는 경향을 도시한 것이다. 이와같은 현상은 두가지 이유로 설명할 수 있는데 첫째로 모든 방사조건이 같은 경우에 드래프트 비가 큰 중공사는 막이 얇아져 공기에 대한 막저항이 작아지기 때문이고, 둘째는 드래프트 비가 커지면 중공사의 결정화도가 높아지므로 연신 후 생성되는 중공사막의 미세공의 크기가 커지고 서로 융착되어 미세공이 소멸되는 경우가 적어지기 때문이다.

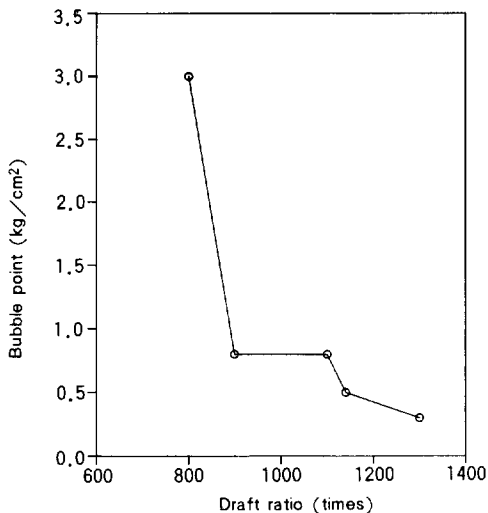


Fig. 6. Effect of draft ratio on bubble point : spinning temp., 230°C; annealing temp., 140-150°C; draw ratio, 100%.

방사 후처리 조건의 영향

아닐링 온도 : 방사된 중공사의 결정성을 높이기 위해 80~160°C에서 5분 이상 아닐링을 실시하였다. 80~110°C에서 아닐링한 중공사는 연신시 벙킹이 발생하였고, 150°C 이상에서 처리한 중공사는 용융이 일어나 적당하지 않았다. Fig. 7은 아닐링 온도가 높을수록 bubble point가 낮아지는, 즉 미세공의 크기가 커지는 경향을 나타낸 것이다.

연신비 : 연신은 결정성이 높은 중공사에 미세공을 부여하기 위한 공정이다. Fig. 8에서 연신비가 커짐에 따라 bubble point가 감소하는 경향을 나타낸다. 즉, 연신비가 커지면 미세공의 크기는 증가한다. 그러나 1회 연신시 연신비가 너무 커지면 미세공이 융착하여 다공성이 감소하고, 연신비가 너무 작은 경우에는 미세공의 생성이 미처 이루어지지 못하므로 큰 다공성을 기대하기 어렵다. 본 실험에서 bubble point로 확인한 연신비의 최적치는 약 100% 내외이다.

열처리 : 아닐링을 거친 중공사는 탄성회복율이

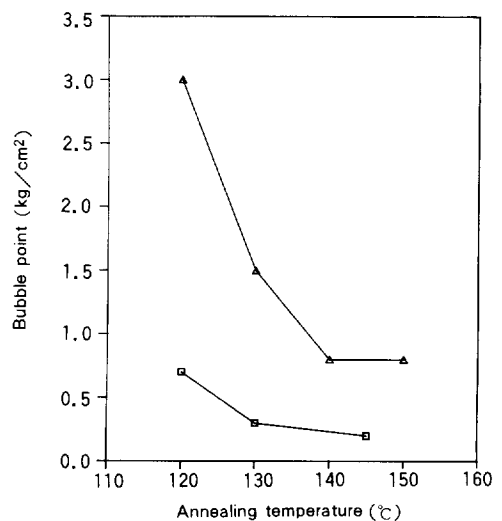


Fig. 7. Effect of annealing temperature on bubble point : (△) spinning temp., 230°C; spinning speed, 13cm/min; draft ratio, 800; draw ratio, 50-50% twice. (□) spinning temp., 230°C; spinning speed, 11cm/min; draft ratio, 1400; draw ratio, 30-30-50% three times.

50~80%에 이르기 때문에, 연신된 중공사의 장력을 제거하면 중공사는 거의 원래의 길이로 되돌아 가고 생성된 미세공도 다시 막혀버린다. 따라서 생성된 미세공의 형태와 전체 중공사의 형태를 유지하기 위해서 열처리를 해 주어야 한다. 열처리 온도는 아닐링 온도보다 5~20°C 이상이 적당하다. 아닐링 온도보다 낮은 온도에서는 충분한 형태안정성을 줄 수 없고, 너무 높은 온도에서는 융착에 의해 미세공이 막혀 버리기 때문이다. 열처리 시간은 5분 이상하여야 한다.

중복연신 : Fig. 9는 100% 1회 연신, 30-30-50% 3회 연신, 30-30-30-30-26%의 5회 연신한 시료에 대한 bubble point의 변화를 보여준다. 연신 횟수가 증가함에 따라 bubble point가 낮아지는 현상이 뚜렷하다. 이는 최종 연신비가 큰 것에도 이유가 있으며 각 연신 후 시행된 열처리에 의하여 미세공이 유지되고 그 미세공이 다시 연신되어 크기가 증가한다는 것으로 설명할 수 있다.

전자현미경 관찰

Fig. 10은 1회~5회 중복연신해서 얻은 폴리프로

필렌 중공사막의 외벽면 전자현미경 사진이다. 1회 연신의 경우 작지만 미세공이 발생하였고, 2회 연신의 경우 아직 다공성이 증가하지는 않았으나 미세공이 커졌으며 3회, 5회 연신의 경우 슬릿상의 미세공 크기가 현저히 커지고 다공성이 급속히 증가하였으며 기공 크기 및 분포의 균일성도 증가하였다. 5회 연신의 미세공의 크기는 길이 0.3 μ m, 폭 0.05~0.1 μ m 정도이다.

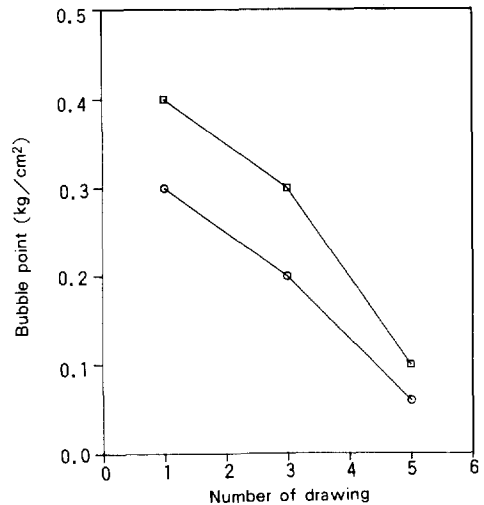


Fig. 9. Effect of number of drawing on bubble point : (○) spinning temp., 190°C; spinning speed, 77cm/min; draft ratio, 345; annealing temp., 140°C; (□) spinning temp., 180°C; spinning speed, 77cm/min; draft ratio, 320; annealing temp., 120°C.

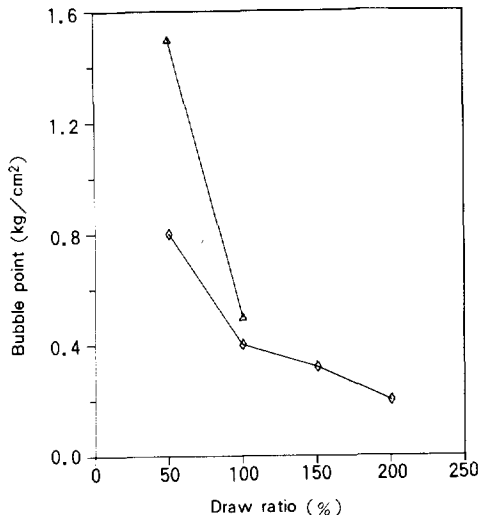
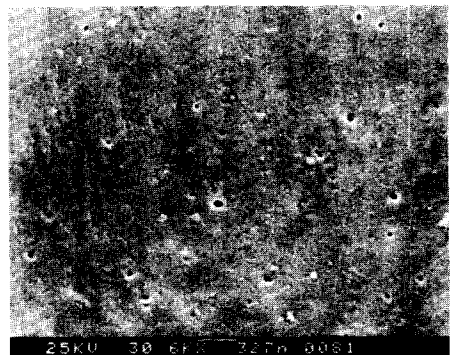
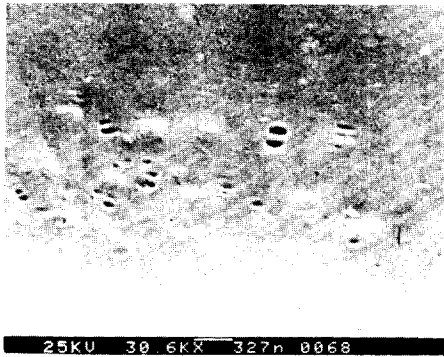


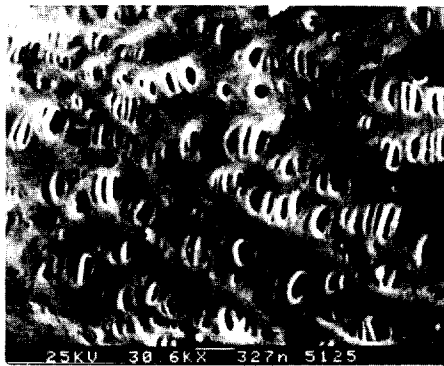
Fig. 8. Effect of draw ratio on bubble point : (◇) spinning temp., 180°C; spinning speed, 77cm/min; draft ratio, 320; annealing temp., 120°C; (△) spinning temp., 230°C; spinning speed, 13cm/min; draft ratio, 1140; annealing temp., 150°C.



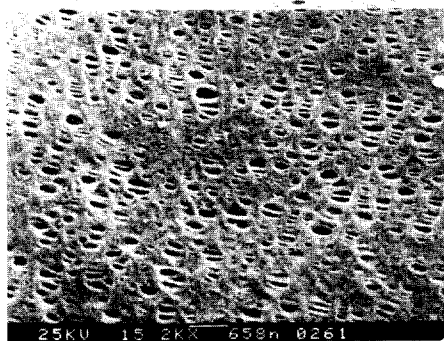
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 10. The surfaces of the hollow fibers prepared by (a) single drawing, (b) twice, (c) three times ($\times 30,000$), (d) five times ($\times 15,000$).

결 론

용융지수 15인 폴리프로필렌을 원료로 하여 용융 방사과 연신을 통해 중공사막을 제조한 후, 성능평가로 부터 얻은 결론은 다음과 같다.

방사온도는 용융과탄이 일어나지 않는 범위 내에서 낮을수록 중공사막의 다공성이 우수해지며, 제조가 쉬워진다. 본 실험에서 최적 방사온도는 $180 \sim 200^\circ\text{C}$ 정도로 평가 되었다. 드래프트 비는 방사속도와 서로 보완작용을 하는 것으로 보이며 드래프트 비가 커질수록 미세공이 증가했다. 아닐링은 140°C 내외에서 5분 이상 행하여야만 충분한 결정구조의 안정성을 얻을 수 있었다.

방사 후처리 공정 중, 연신 횟수는 많을 수록 미세공의 크기와 다공성의 증가를 나타냈으며, 연신비는 1회 연신의 경우 100% 내외가 적당하였고 그 이상의 연신공정을 행할 때는 30% 정도가 적당하였다. 연신 후 열처리는 생성된 미세공의 고정과 고탄성 중공사의 형태 안정성을 부여한다. 열처리 온도는 아닐링 온도 이상 용융온도 이하에서 하여야 한다.

후 기 : 본 연구는 과학기술처에서 시행한 1988년도 특정연구 개발사업 연구결과의 일부임.

참 고 문 헌

1. U. S. patent 4,708,799 (1987).
2. Terumo Kabushiki Kaisha, U. S. patent 4,708,800 (1987).
3. Mitsubishi Rayon Co., U. S. patent 4,055,696 (1979).
4. Mitsubishi Rayon Co., U. S. patent 4,530,809 (1985).
5. V. G. Baranov, S. Y. Frenkel, V. I. Gromov, T. I. Volkov, and R. S. Zurabian, *J. Polym. Sci. Part C*, **38**, 61 (1972).
6. T. Kitao, S. Ohya, J. Furukawa, and S. Yamashita, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **11**, 1091 (1973).
7. T. Tagawa and K. Ogura, *J. Polym. Sci. Polym.*

- Phys. Ed.*, **18**, 971 (1980).
8. V. G. Baranov, T. I. Volkov, G. S. Farshyan, and S. Y. Frenkel, *J. Polym. Sci. Part C*, **30**, 305 (1970).
 9. K. Sakaoku and A. Peterlin, *J. Polym. Sci., Part A-2*, **9**, 895 (1971).
 10. 人工臓器, **14**, 1637 (1985).
 11. F. Valdes, H. Harasaki, J. Meserko, H. Kambic, P. Malchesky, L. Golding, and Y. Nose, *Trans. Am. Soc. Artif. Intern. Organs*, **27**, 270 (1981).
 12. T. Tsuji, K. Suma, K. Tanishita, H. Fukazawa, M. Kanno, H. Hasegawa, and A. Takahashi, *Trans. Am. Soc. Artif. Intern. Organs*, **27**, 280 (1981).
 13. 人工臓器, **8**, 602 (1979).