

용융방사조건과 후처리가 중공사막 제조용 폴리프로필렌 중공사의 배향 및 결정화에 미치는 영향

장 태 석 · 김 재 진 · 권 영 돈 · 김 은 영
한국과학기술연구원 분리막연구실
(1991년 1월 9일 접수)

Effects of Melt Spinning Conditions and Post-Treatment on the Orientation and Crystallization of Polypropylene Hollow Fiber for Membranes

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

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

(Received January 9, 1991)

요 약 : 폴리프로필렌을 tube-in-orifice형 노즐을 통해 용융방사한 후 아닐링처리하여 결정성 폴리프로필렌 중공사를 제조하였다. 이 때 드래프트비, 방사온도, 방사속도 및 아닐링처리온도 등의 중공사 제조조건이 중공사의 배향도 및 결정화도에 미치는 영향을 조사하기 위하여 중공사의 인장강도, 복굴절율, 밀도, 광각 X선 측정을 실시하였다. 드래프트비가 증가할 수록 배향도와 결정화도가 증가하였으며, 190~200°C에서 방사한 중공사가 더 높은 온도에서 방사한 경우보다 배향도가 높았다. 아닐링처리 후에 배향도는 큰 변화가 없었으나 결정화도는 현저히 증가되었다. 중공사를 연신-열처리과정을 거쳐 중공사막을 만들고 막성능을 평가해 본 결과 배향도와 결정화도가 큰 중공사막의 기공크기와 다공도가 증가하였다. 생성되는 기공은 길이 0.3 μ m, 폭 0.1 μ m 정도의 슬릿 모양이며, 중공사의 내벽과 외벽의 구조가 거의 같았다.

Abstract : The crystalline polypropylene hollow fibers were prepared by melt-spinning of polypropylene through a tube-in-orifice type nozzle and annealing process. Tensile strength, birefringence, density, and wide angle X-ray diffraction pattern of the hollow fibers were obtained for determining the effect of the preparation conditions such as draft ratio, spinning temperature, spinning speed, and annealing temperature on the degree of orientation and the crystallinity of the hollow fibers. The higher the draft ratio was, the more the orientation and the crystallinity increased. The hollow fiber spun at 190~200°C had higher degree of orientation than one spun at the higher temperature. After annealing process, the crystallinity was much increased while the degree of orientation was little changed. The hollow fiber membranes were made through drawing and heat treating the hollow fibers, and their performance was measured. The hollow fiber membranes which had higher degree of orientation and higher crystallinity showed better performance. The scanning electron microscopy showed

that the both sides of the hollow fiber membrane had the similar structure of pores and the pores had the shape of slit which was 0.3 μm long, and 0.1 μm wide.

서 론

최근 분리막에 대한 관심과 연구가 증대되면서 그 응용분야가 확대되고 있고, 막소재와 제조방법이 다양화되면서 의료분야와 공업분야에서 급속히 실용화가 추진되고 있다. 폴리프로필렌은 혈액적합성이 우수하며 결정성이 높아 고다공성막을 형성할 수 있고, 특히 용융방사와 연신법^{1,2}에 의해 제조된 폴리프로필렌 중공사막은 물리적 방법에 의해 제조되므로 불순물이 존재하지 않아 인공심폐기^{3,4} 등 의료분야에 쓰이고 있다.

폴리프로필렌이나 폴리에틸렌 등의 결정성 고분자를 용융상태에서 노즐을 통해 압출방사하고 냉각시키면 분자쇄가 섬유축방향으로 배향하고, 이때 배향도가 커질수록 섬유축과 더욱 수직인 라멜라(lamella) 결정층이 형성된다. 이렇게 제조된 결정 배향성 미연신사를 저온에서 연신시키면 라멜라층 사이에 있는 무정형층이 개열하면서 슬릿모양의 미세공이 생성된다.^{5,6} 따라서 다공성이 큰 중공사막을 제조하기 위해서는 중공사 방사시 섬유축과 수직인 라멜라 결정층을 많이 생성시키는 것이 중요하다. 이를 위해서는 용융방사시 중공사의 결정생성^{7,8}에 영향을 미칠 수 있는 방사온도, 드래프트비, 아닐링 처리 등

여러가지 방사조건에 대한 고찰이 필요하며 각 제조조건이 최종 막성능에 어떠한 영향을 미치는지 연구되어야 한다(Fig. 1).

본 연구에서는 폴리프로필렌 중공사의 용융방사시 각 제조조건이 중공사의 배향도 및 결정화도에 미치는 영향을 조사하였고, 또한 방사된 중공사를 연신하여 얻어지는 중공사막의 성능^{9,10}과의 관계를 조사하여 미세다공성이 최대가 되는 조건을 비교 검토하였다.

실 험

폴리프로필렌 중공사막의 제조

폴리프로필렌은 대한유화 공업주식회사의 유화포리프로 5016H (Melt Index 15)를 사용하였다. 폴리프로필렌 중공사를 방사하기 위하여 일본 ABE engineering사의 Polymer Mate 1-X 용융방사장치를 사용하였고, 노즐은 외경 10mm, 내경 9mm인 것을 사용하여 중공사의 내벽과 외벽에서 많은 전단응력을 받게 하였으며, 방사선속도는 저속인 경우와 고속인 경우를 비교하기 위해 38.0과 76.6cm/min로 조절하였다. 방사온도는 180~240 $^{\circ}\text{C}$ 까지 변화시켜 그 영향을 관찰하였고, 중공내 질소를 일정속도로

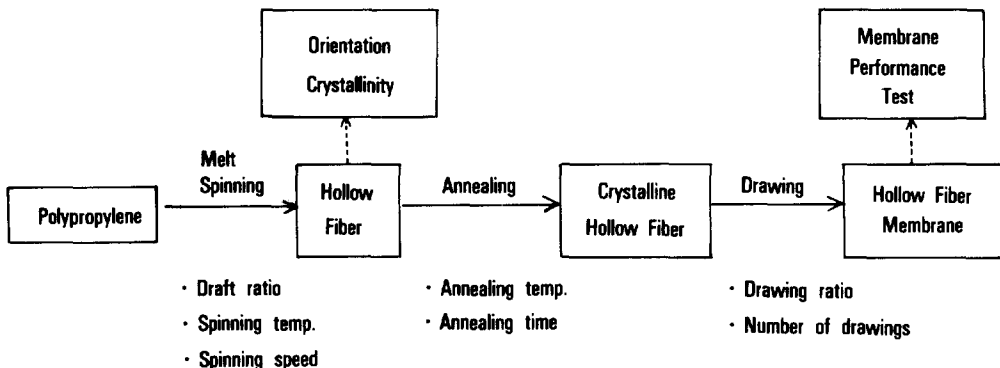


Fig. 1. Preparation process for polypropylene hollow fiber membrane.

주입시켜 중공사 내부를 냉각하고 중공사의 외형을 유지하였다. 중공사의 배향도는 짧은 거리에서 드래프트비를 높일수록 좋아지므로 냉각거리는 60cm로 고정하고 드래프트비는 220~740까지 변화시켰다. 이 때 중공사가 충분히 냉각되지 않아 guide roller에 붙어버리거나 원형단면이 찌그러지는 현상을 방지하기 위하여 냉각장치를 설치하였다.

방사된 중공사는 결정성을 높여주기 위해 아닐링 처리를 하였다. 처리온도는 60~140°C로 변화시켰고 30분간 처리하였다. 결정성 중공사를 상온에서 연신하면 섬유축과 평행한 슬릿모양의 미세공이 발생하게 된다. 이 때 생성되는 미세공의 크기와 다공성도는 연신비와 연신횟수에 따라 영향을 받는데 본 실험에서는 3회에 걸쳐 30-30-50%로 최종 150% 연신하였으며 각 연신 후에는 생성된 미세공에 형태안정성을 부여하기 위해 150°C에서 1분씩 열처리하였다.

중공사의 배향도 및 결정화도 측정

인장강도 : 중공사의 인장강도 측정을 위해 Instron사의 Model 4201을 이용하였으며 각 시료를 5회씩 측정하여 평균을 내었다. 중공사는 드래프트비에 따라 단면적이 변하므로 광학현미경으로 각 시료의 단면촬영을 통하여 단면적을 계산하였다.

밀도측정 : 밀도구배관은 ASTM D 1501-85의 방법에 따라 에탄올-물계로 밀도범위 0.8-1.0 g/cm³로 만들었으며, 항온조에 넣어 온도를 23°C로 유지하였다. 시료는 5~10 mm 길이로 자르고, 중공사의 길이방향으로 반쪽씩 절개하여 액에 쉽게 젖을 수 있게 하였다. 준비된 시료를 밀도구배관에 가만히 넣은 후 24시간 방치하여 충분히 안정된 후의 값을 읽었다.

복굴절율 : 중공사를 길이 1 cm, 폭 1 mm 정도로 잘라 슬라이드 글라스위에 놓고 그 위에 커버글라스로 고정한 후 필터를 낀 편광현미경으로 위상차를 측정하였다. 각 시료의 배향도를 상대비교하기 위해 위상차를 각 시료의 두께로 나누어 주어야 한다. 각 시료의 두께는 중공사의 단면을 광학현미경으로 사진촬영하여 측정하였다.

X선 촬영 : 중공사의 배향도-중공사를 평행되게 잘 감아 자동각도계(automatic goniometer)에 고정시키고 2θ를 17°로 고정하고 시료를 방위각 방향으로 회전시키며 X선의 회절강도를 기록하였다. 이때 나타나는 피크의 폭이 작을수록 결정배향도는 증가되었음을 의미한다.

중공사막 표면의 전자현미경 촬영

중공사막에 생성된 미세공의 모양과 크기, 다공성 등을 살펴보기 위하여 전자현미경 촬영을 실시하였다. 전자현미경은 일본 Akashi Seisakusho Ltd.의 ISI DS 130을 사용했으며 시료는 금으로 코팅하여 30,000배로 촬영하였다. 중공사 내벽과 외벽의 구조를 비교하기 위해 중공사를 길이방향으로 잘라 내벽 촬영도 실시하였다.

결과 및 고찰

중공사의 배향도

방사조건에 대한 중공사의 배향도를 비교하기 위해서 인장강도, 복굴절율, X선회절 등을 측정하였다. Fig. 2는 드래프트비 변화에 따른 복굴절율의 변화를 도시한 것으로, 드래프트비가 커질수록 복굴절율이 증가하는, 즉, 배향도가 증가하는 경향을 나타내었다. Fig. 3은 방사조건이 같은 중공사의 아닐

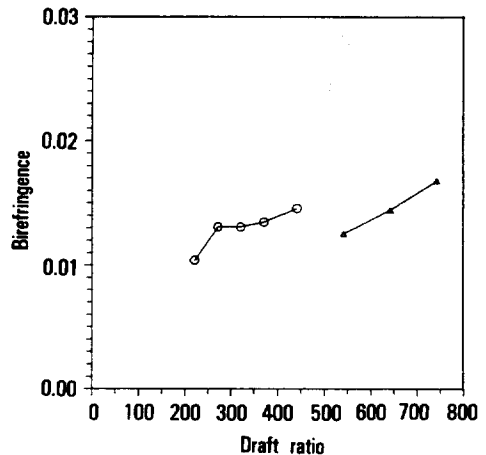


Fig. 2. Effect of draft ratio on birefringence (spinning speed ; ○ 76.6 cm/min, △ 38 cm/min).

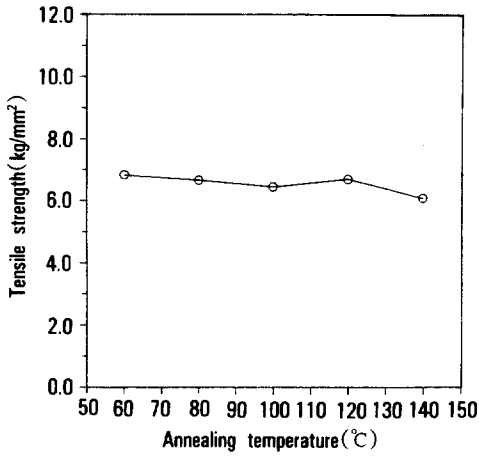


Fig. 3. Effect of annealing temperature on tensile strength.

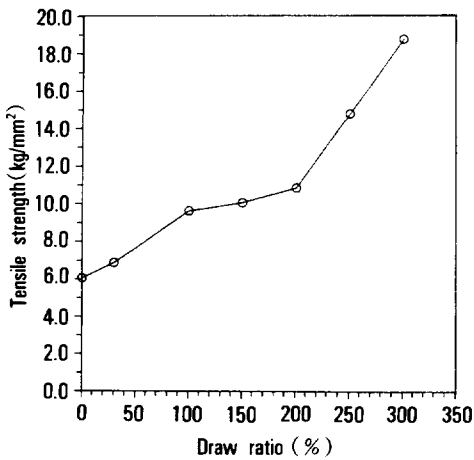
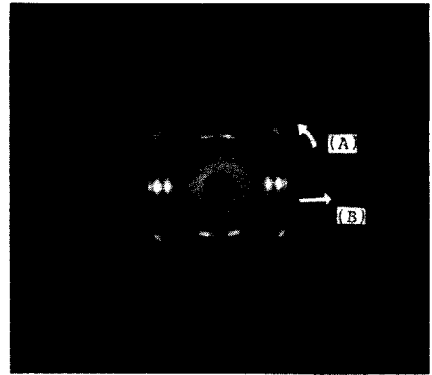


Fig. 4. Effect of draw ratio on tensile strength.

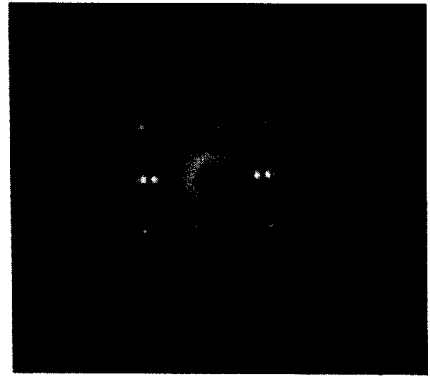
링온도 변화에 따른 인장강도의 영향을 나타낸 것으로, 인장강도에 큰 영향이 없음을 알 수 있다.

Fig. 4는 연신비 변화에 따른 인장강도 변화를 나타낸 것으로 연신비 증가에 따라 인장강도도 증가하는 경향을 나타내었으며, 배향도의 증가에 따른 것으로 해석된다.

폴리프로필렌 중공사의 결정 배향성은 Fig. 5와 같은 중공사의 X선회절 사진으로도 비교할 수 있다. X선회절사진에서 결정의 배향도가 좋을수록 초승달 모양의 원호가 짧게 나타난다. 드래프트비가 220인 중공사(Fig. 5a) 보다 740인 중공사(Fig. 5b)가 짧



(a) draft ratio : 220



(b) draft ratio : 740

Fig. 5. Wide angle X-ray diffraction pattern.

은 원호를 나타내므로, 드래프트비가 큰 중공사의 배향도가 더 좋은 것을 알 수 있다.

배향도를 좀 더 정확한 수치로 나타내 주기 위해 FWHM(Full Width of Half Maximum)을 측정하였다. X선감지기를 2θ가 17°(폴리프로필렌의 X선회절 무늬에서 가장 강한 피크가 나타나는 각도) 되는 곳에 고정시킨 후 시료를 자동각도기에 고정시켜 방위 각 방향(Fig. 5a에서 A방향)으로 360° 회전시키면 Fig. 6과 같은 피크가 나타나는데, 이 피크의 최대 높이의 절반되는 곳의 피크폭이 바로 FWHM이다. 배향이 잘 되어있는 시료일수록 이 피크의 폭은 작아지고 강도는 강하게 나타하므로 FWHM의 값은 작아진다. Fig. 7은 중공사의 방사온도 변화에 따른 FWHM의 변화를 나타내는 것이다. 방사온도 190~

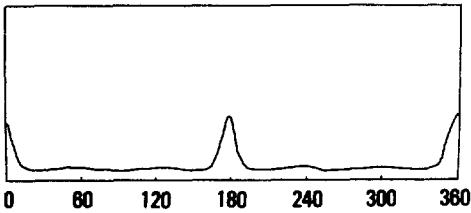


Fig. 6. Azimuthal variation of $2\theta = 17^\circ$ for the hollow fiber.

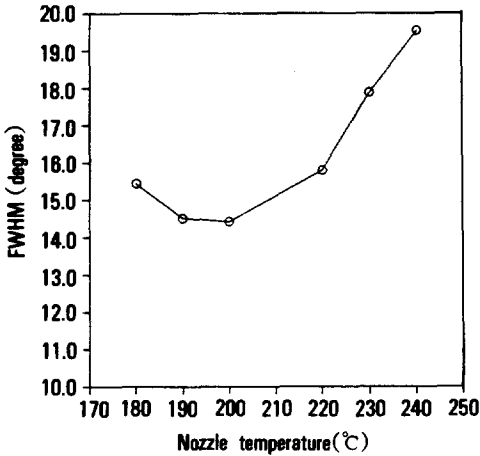


Fig. 7. Effect of spinning temperature on full width of half maximum.

200°C에서 방사한 경우가 배향도가 높은 것으로 나타났다. 이는 낮은 방사온도에서는 폴리프로필렌의 점도가 높아지면서 노즐의 벽면에서 전단응력을 많이 받게되어 배향도가 증가된 것으로 생각된다.¹¹

배향도와 막성능과의 관계

중공사의 배향도 측정시험의 결과를 종합해 보면, 방사조건으로서 드래프트비의 증가, 낮은 방사온도(190~200°C)는 중공사의 배향도 증가에 크게 기여함을 알 수 있다. 한편 앞서 발표했던 연구결과⁹에 의하면 위와같은 방사조건에서 제조된 중공사막은 막성능(기공크기와 다공도)이 크게 나타났다. 이 두 가지 결과를 연결시켜 보면, 드래프트비와 연신비의 증가, 적당한 방사온도(190~200°C)는 중공사의 배향도를 증가시켜주며 배향도가 큰 중공사는 후처리 과정을 거친 중공사막의 다공성 향상에 크게 기여함을 알 수 있다.

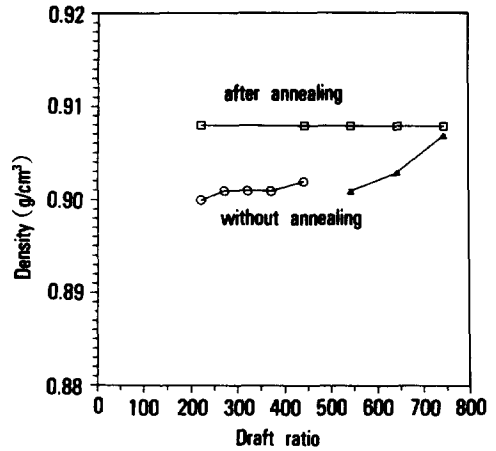


Fig. 8. Effect of draft ratio on density(spinning speed : ○ 76.6 cm/min, △ 38 cm/min(without annealing) : □ after annealing 140°C, 30min).

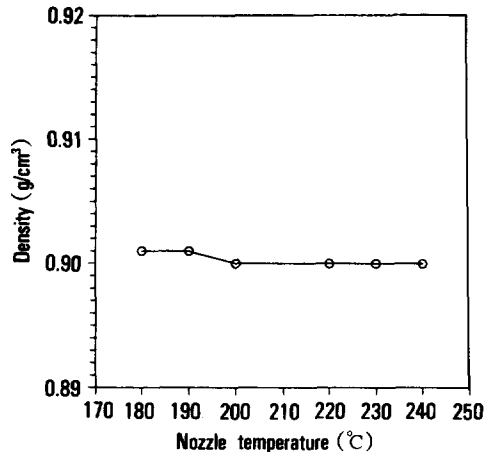


Fig. 9. Effect of spinning temperature on density.

중공사의 결정화도

결정성 고분자의 결정화도를 측정하는 방법에는 대표적으로 밀도법, 열분석법, X선회절법, 적외선 분광법, 핵자기공명법 등이 있으나,¹² 본 실험에서는 이 중에서 가장 널리 쓰이고 신뢰성이 큰 방법으로 밀도법과 X선회절법을 이용하여 폴리프로필렌 중공사의 결정화도를 구하였다.

Fig. 8,9는 드래프트비 및 방사온도와 밀도와의 관계를 나타낸 것이다. 드래프트비가 증가함에 따라 밀도는 커지며, 아닐링 후에는 모든 중공사의 밀도가

증가되는 경향이 뚜렷했다. 그러나 방사온도의 변화에 대해서는 밀도의 변화가 크지 않았다. 측정된 밀도로 부터 결정화도를 계산하는 관계식은 다음과 같다.

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

단, ρ ; 측정치

ρ_a ; 비결정영역의 밀도(0.853 g/cm³)

ρ_c ; 결정영역의 밀도(0.946 g/cm³)

ω_c ; 결정성영역의 무게분율

계산 결과 아닐링 전 중공사의 결정화도는 53~56% 정도이며, 아닐링 후에는 62% 정도였다.

결정화도와 막성능과의 관계

밀도법을 이용한 결정화도 측정결과, 폴리프로필렌 중공사의 결정화에 가장 큰 영향을 미치는 것은 아닐링처리인 것으로 생각된다. 즉, 아닐링과정을 통해 폴리프로필렌의 분자 재배치가 일어나고 결정화도도 증가되는 것이다. 아닐링처리 온도는 폴리프로필렌의 용융온도(150~160°C) 미만에서 높을수록 좋으며 처리시간도 길수록 좋다. 이 결과를 아닐링 온도와 막성능과의 관계를 고찰했던 연구결과⁹와 연결시켜보면, 고온에서의 아닐링처리는 폴리프로필렌 중공사의 결정화도를 높여주며, 결정화도가 큰 중공사는 연신과정을 거친 후 최종적인 막성능이 향상됨을 알 수 있다.

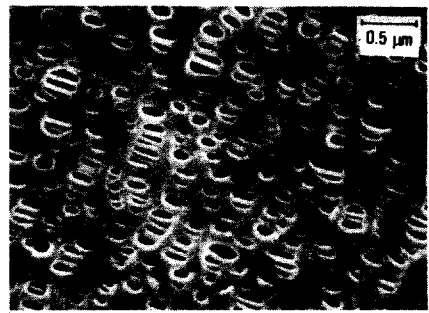
드래프트나 연신에 의해서도 결정화도가 다소 증가되는 경향을 볼 수 있는데 이는 분자배향에 의한 분자 규칙성 증대에 기인하는 것으로 추측된다.

중공사막의 표면

Fig. 10은 본 실험에서 제조한 폴리프로필렌 중공사막의 내벽과 외벽을 전자현미경으로 촬영한 사진이다. 이 중공사는 용융방사로 제조되고 노즐의 구조가 중공사의 내벽과 외벽에 같은 응력을 주게 되어 있으므로 연신 후 발생하는 미세공의 구조도 거의 같다. 각 중공사막은 중공사를 140°C에서 30분간 아닐링 처리한 후 30-30-50%씩 총 153%를 3회에 걸쳐 연신 및 열처리(150°C, 30min)하여 제조하였다.



(a) The inside



(b) The outside

Fig. 10. Scanning electron micrographs of the hollow fiber membrane(×30,000).

전자현미경 사진을 관찰하면 이 때 생성되는 미세공은 섬유축 방향과 평행하고, 길이 0.3μm, 폭 0.05~0.1 μm의 슬릿 모양임을 알 수 있다.

결 론

용융방사와 연신법에 의한 미세다공성 폴리프로필렌 중공사막을 제조하였으며, 이 때 각 제막조건이 중공사의 섬유내부구조에 미치는 영향을 조사하기 위해 섬유의 배향도와 결정화도를 조사할 수 있는 여러가지 측정을 실시하였다.

드래프트비와 연신비가 증가할수록 중공사의 배향도도 증가하였으며, 190~200°C에서 방사한 중공사가 더 높은 온도에서 방사한 중공사보다 배향도가 높았다. 하지만 아닐링처리는 배향도에 큰 영향을 미치지 않았다.

중공사를 고온(140°C 내외)에서 아닐링처리하여 주면 결정화도가 현저히 증가되었다. 드래프트비가 커지면 결정화도도 조금씩 증가하는 경향을 나타내었다.

드래프트비와 연신비를 증가시키고, 아닐링처리를 해주면 중공사막의 막성능이 우수해진다. 즉, 배향도와 결정화도가 높을수록 중공사막의 기공의 크기 및 다공도가 커지는 것을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. K. Kamada, S. Minami, and K. Yoshida (Mitsubishi Rayon Co.), U. S. patent 4,055,696 (1977).
2. M. Shindo, T. Yamamoto, O. Fukunaga, and H. Yamamori (Mitsubishi Rayon Co.), U. S. patent 4,530,809 (1985).
3. 森皎一郎, 採擇弘道, 長谷川博, 人工臟器, 8(6), 602 (1979).
4. F. Valdes, H. Harasaki, J. Meserko, H. Kambic, P. Malchesky, L. Golding, and Y. Nose, *Trans. Am. Soc. Artif. Intern. Organs*, 27,270 (1981).
5. 吉田晴彦, 機能材料, 14 (1987).
6. H. S. Bierenbaum, R. B. Isaacson, M. L. Druin and S. G. Plovan, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.*, 13(1), 2 (1974).
7. T. Tagawa and K. Ogura, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 18, 971 (1980).
8. K. Sakaoku and A. Peterlin, *J. Polym. Sci., Part A-2*, 9, 895 (1971).
9. 권영돈, 장태석, 김재진, 김은영, 폴리머, 14(2), 170 (1990).
10. 장태석, 김재진, 김은영, 화학공학, 투고 (1991).
11. H. F. Mark(Ed.), "Encyclopedia of polymer science and engineering", 2nd ed., John Wiley & Sons, N. Y., Vol. 10, p. 619 (1987).
12. H. F. Mark(Ed.), "Encyclopedia of polymer science and engineering", 2nd ed., John Wiley & Sons, N. Y., Vol. 4, p. 483 (1987).