

용존산소 제거용 polyolefin계 중공사 분리막의 제조(I)
- 방사조건이 중공사분리막의 pore형성에 미치는 영향 -

김승일, 선향*, 이의소

인하대학교 섬유공학과, 산업자원부 기술표준원 화학부*

Preparation of polyolefin hollow fiber membrane for
removal of dissolved oxygen(I)
- Effect of spinning condition on formation of
micropores -

Seung il Kim, Hyang Sun* and Eui So Lee

Department of Textile Engineering, In-Ha University, Incheon, Korea
Chemical Science and Technology Department, Agency for Technology and
Standards, MOCIE*

1. 서 론

중공사형태의 분리막은 다른 형태의 분리막 즉, 편평형, 나선형에 비해 단위부피당 막면적이 크기 때문에 모듈의 소형 및 경량화가 가능하고 교환이 쉽다는 장점이 있어 상업적으로 다양한 용도에 이용되고 있다. 이는 주로 물속의 불순물들을 분리하는 용도로 사용되는데 최근에는 물속에 녹아있는 산소를 제거하는 목적으로 중공사분리막을 이용하기도 한다.

용존산소는 초순수의 제조에 있어서 반드시 제거해야 할 불순물중의 하나로써 반도체 산업에서는 세정수내의 용존산소가 Wafer에 산화층을 형성시켜 반도체의 성능을 저하시키고, 발전소나 보일러 등의 냉각수중의 용존산소는 배관을 부식시켜 수명을 단축시키기도 한다. 이러한 용존산소의 제거에는 몇가지 방법이 이용되고 있는데 가열식 또는 진공탑을 이용한 물리적인 방법과 Na_2SO_3 나 N_2H_4 를 이용하는 화학적 환원반응을 이용한 방법이 있다. 그러나 전자의 경우는 운전비용이 많이 들고 설비가 대형화되는 단점이 있고 후자는 처리수의 pH저하나 동합금의 용해부식 등 처리약품에 의한 피해를 동반하기 때문에 효율적이지 못하다. 최근에는 이를 대체하기 위해 고분자 분리막을 이용하여 용존산소를 제거하는 방법이 활발히 연구되고 있다.(1~3)

본 연구에서는 polyolefin계 수지를 사용하여 용존산소제거용 중공사 분리막을 제조하였고, 방사온도, 드래프트비, 냉각온도, 권취속도 등의 방사조건이 중공사의 미세공 형성에 미치는 영향에 대하여 살펴보았다.

2. 실험

2.1 Materials

본 실험에서는 상업화된 polypropylene(대한유화, 호남정유)을 용융지수별로 4종류 사용하였고, P.P보다 산소투과율이 뛰어난 TPX(poly-4-methylpentene-1, Mistui Chem. Co., Japan)를 함께 사용하였다. 사용된 수지의 특성을 Table 1에 정리하였다.

Table 1. Materials used for preparation of hollow fiber membrane

Maker		Grade	MI (g/10min)
P.P	Korea Petrochemical Ind. Co., Ltd	5012U	1.4
		5014	3.5
		5016H	15
	Honam Petrochemical Corp.	FR-152	10
TPX	Mitsui Chemical Co. (Japan)	RT18	26

2.2. 방사장치

폴리프로필렌을 방사하기 위하여 Figure 1과 같은 방사장치를 자체제작하여 사용하였다. 용융과정중 용융물의 fluctuation을 최소화하기 위하여 screw와 barrel을 수직으로 하여 설계하였으며 용융물을 정량공급하기 위하여 gear pump를 채용하였고 cross-flow형의 quencher를 사용하여 용융물을 급냉시킬 수 있도록 설계하였다. 또한 권취과정중 reel의 지름변화에 대한 권취속도의 오차를 줄이기 위하여 dancer arm을 이용하였다.

2.3. 제조조건

방사조건에 따른 pore형성의 변화를 살펴보기 위하여 방사온도, 방사속도, 냉각온도, draft ratio등을 변화시키며 실험을 진행하였다.

2.4. 미세공의 크기와 분포

미세공의 크기와 분포의 측정에는 PMI사의 Automated PermPorometer를 이용하였고 maximum pore size는 (1)식을 이용하여 구하였다.

$$d = \frac{C\tau}{p} \quad (1)$$

where d = maximum pore diameter(μm)

τ = surface tension of liquid(dynes/cm)

p = differential pressure

C = constant : 2860 when p is in Pa

2.15 when p is in mmHg

0.415 when p is in psi

또한 bubble point 실험에 사용된 액체는 기존의 수은대신 pore wick을 사용하였다.

2.5. 중공사의 외관 및 인장성질 측정

이온 코터(Giko Engineering)를 이용하여 백금을 중공사막에 코팅한 후 SEM(Hitachi, S-4200)사진을 촬영하였으며, Image analyzer를 이용하여 외경과 내경, 벽의 두께를 측정하였다. Instron(Japan Orientic Co., RTM 500)으로 절단강도, 신도를 측정하였다.

2.6. 결정화도 측정

밀도법과 DSC를 이용하여 중공사의 결정화도를 측정하였다. DSC를 이용한 방법에서는 각 시료들의 용융흡열량(ΔH_m)을 측정하고 100% crystalline crystal의 ΔH_m° 과 측정된 각 시료의 ΔH_m 으로부터 결정화도를 구하였다.

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^\circ}$$

isotactic polypropylene의 경우 ΔH_m° 는 138J/g이다.

3. 결과 및 고찰

중공사를 용융방사할때에는 매우 큰 전단력과 열이 수반되게 되는데 이러한 방사 조건에 따른 processing history는 고분자의 결정화 속도, 결정화도 및 분자의 배향에 큰 영향을 주게 되고 따라서 방사된 중공사의 물성에도 영향을 주게 되므로 이에 대한 연구가 필수적이다. Keller(3)에 의하면 polyethylene, polypropylene과 같은 polyolefin계 고분자를 용융방사할 때 생성되는 미세결정은 c축에 섬유방향으로 배향하고 a,b축이 그 직각방향으로 배향한 2차원 구정의 적층구조모델 즉, row structure 모델과 동일한 라멜라 적층구조를 갖는다. 미연신사를 상온에서 연신하면 연신시 동반되는 응력이 구조적으로 약한 부분인 비결정부분이나 라멜라 내부의 불완전결정부분에 집중되어 이곳이 개열하기 시작하고 이것들이 연신방향으로 늘어나 결국 라멜라 결정층이 피브릴로 연결되는 모양을 갖게 되고 슬릿모양의 미세공이 발생된다.(4~6)

방사온도를 변화시켜가며 중공사를 방사한 후 100%의 냉연신 후에 측정한 최대 미세공 크기의 변화를 살펴본 결과, 방사온도가 낮을수록 더 큰 미세공이 생성됨을 알 수 있었다. 이는 방사온도가 낮아지면 같은 냉각조건일 경우 짧은 거리에서도 효율적인 냉각이 가능해져 드래프트되는 길이가 짧아져 배향도가 커지고 따라서 연신 후에 다공성이 큰 중공사막을 얻을 수 있기 때문이라고 생각된다.

한편 방사속도가 증가함에 따라 생성되는 미세공의 크기가 커짐을 확인할 수 있었으며 이는 방사속도가 증가할 경우 노즐내에서 고분자가 받는 전단응력이 커져서 분자쇄의 배향도와 결정화도가 좋아지기 때문이라고 판단된다. 한편 방사후의 냉각효율이 좋을수록 더 큰 미세공이 생김을 알 수 있었다.

4. 결론

용존산소를 제거하기 위한 목적으로 polypropylene을 이용하여 중공사 분리막을

제조하였다. 방사조건을 변화시키면서 실험한 결과 방사온도가 낮을수록, 냉각효율이 좋을수록 중공사에 더 큰 미세공이 생성됨을 확인할 수 있었다. 그러나 용존산소를 제거할 때는 중공사의 미세공이 크게 되면 중공사에 가할 수 있는 최대압력이 낮아져 용존산소 제거효율이 떨어지므로 방사조건을 적절하게 조정하여 원하는 크기의 미세공을 가진 중공사막을 제조하여야 한다.

5. 참고문헌

- 1) M. S. L. Tai, Ivy Chua, K. Li, W. J. Ng and W. K. Teo, *J. Membrane. Sci.*, **87**, 99(1994).
- 2) S. R. Wicksramasinghe, M. J. Semmens and E. L. Cussler, *J. Membrane. Sci.*, **69**, 235(1992).
- 3) A. Keller and M. J. Marchin, *J. Macromol. Sci.*, **B1**, 41(1967).
- 4) T. Tagawa and K. Ogura, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **18**, 971(1980)
- 5) S. L. Caran, *J. Polym. Sci. Macro. Rev.* **11**, 209(1976)
- 6) B. Cayrol, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **12**, 2169(1974)

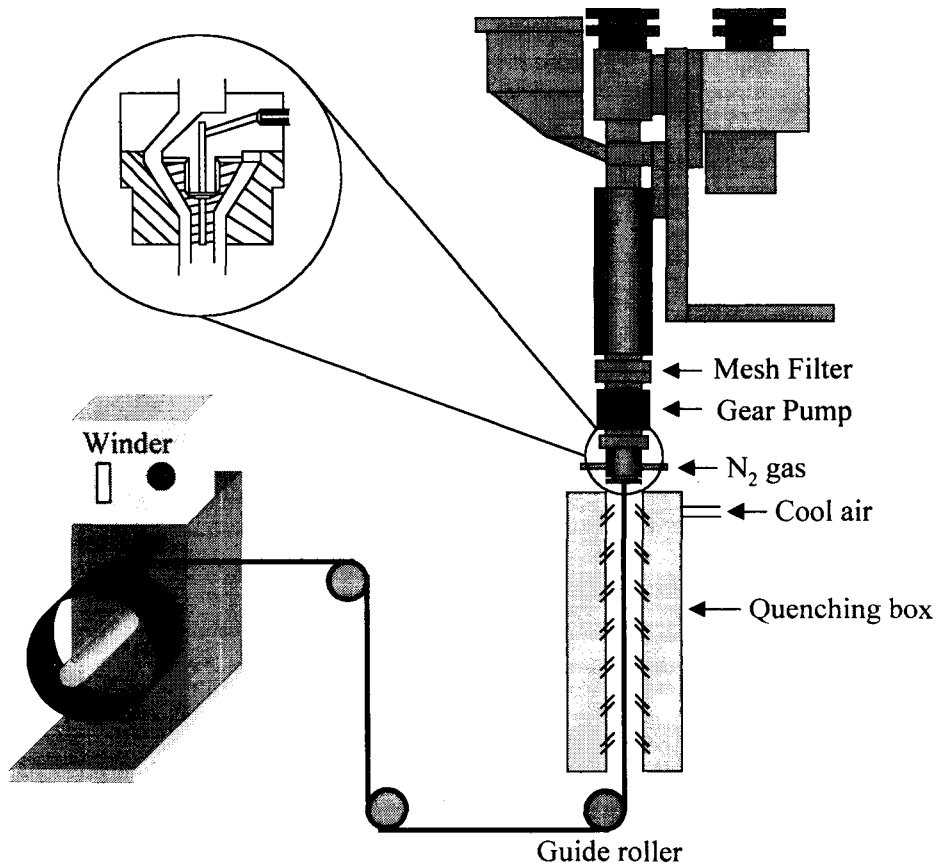


Figure 1. Schematic diagram of hollow fiber spinning apparatus.