

HDPE 열유도 상분리막의 상분리와 그에 따른 미세구조제어

정일용, 한명남, 차민환*
서울시립대학교 화학공학과
(mwcha@uos.ac.kr*)

Phase separation of Thermally Induced Phase Separation membrane and minute structure control with phase separation

Il Yong Jung, Myung Nam Han, Min Hwan Cha*
Dept. of Chem. Eng. University of Seoul
(mwcha@uos.ac.kr*)

1. 서론

고분자막을 이용한 분리기술은 높은 효율성과 에너지 절감 및 공정상의 편의성 때문에 의료분야, 공업분야 및 가정용으로까지 폭넓게 활용되고 있다. 특히 polyethylene 증공사막은 물리적 제조방법이기 때문에 불순물이 존재하지 않고 혈액적합성이 좋아 인공심폐기 등 의료용 재료로서 각광받는 분야이다. 또한, 결정성 고분자를 소재로 한 분리막은 일반적으로 내열성, 내약품성 및 유연성 등이 우수하여 기존 고분자 분리막의 단점으로 지적되고 있는 높은 온도나 부식성 약품 등의 분리공정에 적용 시 매우 유망하다. 최근 열유도 상분리공정을 이용한 분리막 제조 방법들이 연구되어져 왔으며 이러한 방법들은 높은 다공성을 얻을 수 있다. 본 연구에서는 열유도 상분리법을 이용하여 제조되는 분리막의 구조 변화를 열역학 및 속도론적 관점에서 고찰하였다. Polyethylene과 희석제로서 soybean oil을 model system으로 하였다. 고분자/희석제 system의 상변화의 종류에 따라 다양한 형태의 분리막 구조가 얻어졌다. 분리막의 구조에 영향을 미치는 변수로는 고분자/희석제간의 interaction parameter, 희석제의 분자 크기, 용액의 조성, 냉각 조건, 희석제의 결정화 온도와 die temperature, draft ratio 등의 spinning 조건 등이며, 각 변수의 역할을 전자현미경을 사용하여 규명하였다.

2. 이론

열유도상분리를 이용한 막제조 공정을 설명하기 위하여 equilibrium thermodynamic 고찰과 equilibrium 상분리도를 사용하였다. 결정화가 가능한 고분자 희석제의 2성분계에 대하여 고분자의 용융점은 아래식과 같은 혼합물조성과 관계가 있다.

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = \frac{RV_u}{\Delta H_u V_d} (\Phi_d - x\Phi_d^2) \quad (1)$$

T_m = melting temperature of the crystalline polymer in solution

T_m^0 = melting temperature of the pure crystalline polymer

V_d = molar volume of the diluent

V_u = molar volume of the repeat unit

ΔH_u = the heat of fusion for the repeat unit

Φ_d = the volume fraction of the diluent

x = the Flory-Huggins interaction parameter

(1)식을 T_m 에 대하여 풀면

$$T_m = \frac{1}{\frac{R}{\Delta H_u} \frac{V_u}{V_d} (\Phi_d - \chi \Phi_d^2) + \frac{1}{T_m^0}} \quad (2)$$

이식을 T_m 을 Φ_d 의 함수로서 표현하면 melting point depression curve로 나타낼 수 있는데 각각 균일한 단일상과 비균일한 이상 지역의 경계를 나타내고 있으며 세 개의 다른 interaction 세기를 갖는 희석제에 대해 표현되어진다.

(2)식에서와 같이 고분자와 희석제간의 interaction은 phase diagram의 형태를 결정하고 상분리 mechanism은 phase diagram에 의해 설명된다. 열역학적인 interaction에 의해 열유도상분리공정에서는 다음의 두가지 상분리가 일어난다. 상분리의 종류에는 고체-액체- 및 액체-액체 상분리가 있다. 고체-액체 상분리는 보통 결정성 고분자 혹은 결정성 희석제가 균일 용액으로부터 냉각에 의하여 결정화가 이루어짐으로써 상분리가 일어나는 것이며 액체-액체 상분리는 균일 용액의 냉각 시 고분자/희석제계의 열역학적 불안정성에 의하여 액체 상태에서 polymer-lean phase와 polymer rich phase로 분리하는 것이다. 이런 혼합계의 상분리 과정을 활용하면 중공사막의 미세공의 형태, 분포, 크기등을 조절할 수 있다.

3. 실험

3.1. 고분자와 희석제

본 연구에서 사용한 polymer는 (주)유공의 high density polyethylene(MI= 1.2 g/10min)을 사용하였고 diluent로는 soybean oil을 사용하였다. 그리고 희석제를 제거하기 위한 추출제로서는 n-hexanes을 사용하였다.

3.2. 실험장치

본 실험의 실험장치는 Fig 1과 같은 압출 장치를 사용하였다. polyethylene과 희석제 사이의 높은 점도차로 인하여 균일한 혼합이 이루어지기 어렵기 때문에 먼저 균일한 혼합물을 얻기 위하여 vessel reactor type의 압출 장치를 설계 제작하였다. 약 3liter 용량의 반응기의 외부 표면에 band heater를 설치하였으며 과열 방지를 위하여 히터와 반응기 사이에 oil jacket를 설치하였다. 균일한 혼합상을 얻기 위하여 mixing blade를 장착했으며 반응기 내부의 온도를 측정하기 위하여 온도계를 삽입하였으며 고분자의 열분해를 막기 위하여 질소를 purging 할 수 있도록 하였다. 고분자를 노즐로 압출하기 위하여 반응기와 노즐 사이에 정밀한 metering pump를 설치하여 공급되는 고분자의 양을 일정하게 공급되도록 하였다. 그리고 본 연구에 사용한 노즐은 tube-in-orifice type을 사용하였고 tube의 ID = 6mm, OD = 11mm 였다. 또한 노즐의 내부 중앙에는 질소를 공급하는 라인을 설치하였고, 질소의 공급량에 따라 중공사막의 dimension 변화가 커지기 때문에 미세한 질소의 유량조절이 가능하도록 microvalve를 질소 bomb와 노즐 사이에 설치하였다.

3.3. 실험범위

TIPS 공정중 액체-액체 상분리와 고분자 조성에 따른 분리막의 구조 변화를 알아보기 위해 고분자와 희석제의 비율을 각각 40wt%, 60wt%와 35wt%, 65wt%로 설정하였고 cooling rate에 대한 영향을 조사하기 위해 고분자 조성이 40wt%에서 노즐의 높이를 45cm, 68cm, 91cm, 108cm로 변화시켰으며 고분자 조성이 35wt%에서 사출 온도를 측정된 결정화 온도보다 높은 160, 150, 140, 130, 120으로 변화시켰고 coagulation bath의 온도는 일정하게 고정시켰다. 또 winder의 속도를 18.7m/min과 34.0m/min으로 변화시켜 Take-up speed에 따른 분리막의 구조변화도 조사하였다.

4. 결과 및 고찰

본 연구에서는 HDPE와 soybean oil을 재료로한 열유도 상분리법에 의해 중공사 분리막을 제조하고 여러 변수에 의한 분리막의 구조변화에 대해 조사하였다. 제조된 분리막의 구조는 전자현미경을 통해 관찰한 결과 Fig 2에서 노즐의 높이가 증가할수록 또, Fig 3에서는 노즐의 온도가 낮을수록 미세공의 형성이 잘 이루어짐을 알 수 있다. 노즐과 coagulation bath와의 거리가 증가하면 cooling 속도가 길어지기 때문에 결정성장이 노즐의 온도가 낮아질수록 spinneret 내에서 packing density가 커져 핵성장이 빨라 신속히 결정화가 이루어지게 되어 pore 형성에 유리하기 때문이다. 그리고 Fig 4에서 고분자의 조성이 낮을수록 미세공이 더 많이 이루어졌는데 그것은 diluent과 많을수록 void volume 부분이 커지기 때문에 미세공이 더 잘 형성된다. 또 Fig 5에서 Take-up speed가 클수록 미세공의 크기가 커지는 것을 알 수 있는데 이것은 연신의 효과로 인해 축 방향으로 배향도가 증가하기 때문이다.

결과적으로 HDPE와 soybean oil system으로 중공사분리막을 제조 시에 분리막의 구조에 영향을 줄 수 있는 변수들의 영향에 대해 알아보았고 기공크기, 다공도가 다양한 중공사분리막을 얻을 수 있었다.

5. 참고문헌

1. Castro, A.J., U.S. Patent 4,247,498. assigned to Akzona, Inc (Jan. 27, 1980)
2. D. R. Lloyd, KINZER, and H. S. TSENG, *J. Memb. Sci.*, **52**, 239(1990).
3. M. Mulder, "*Basic Principles of Membrane Technology*", Kluwer Academic Publishers(1991)
4. Jae-Jin Kim, Jeong Rim Hwang, Un Young Kim, and Sung Soo Kim, *MEMBRANE*, 19(4), 242-249 (1994)
5. 김성철외, "막분리기초", 자유아카데미,(1996)

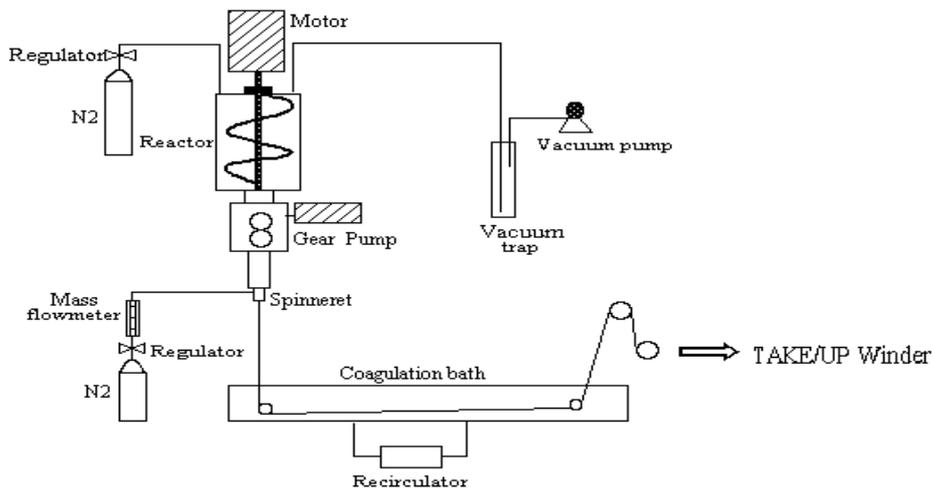
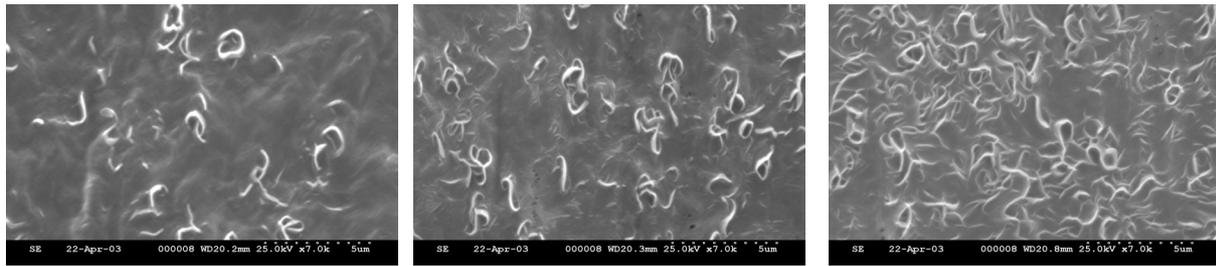


Fig 1. Hollow fiber spinning apparatus

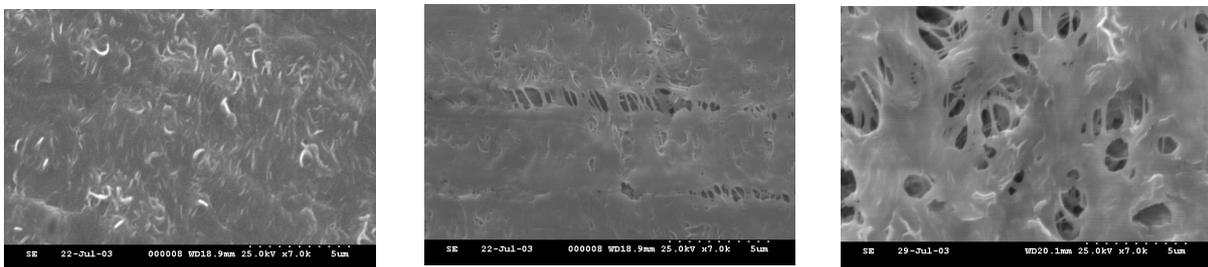


a: 45cm

b: 68cm

d: 108cm

Fig 2. Structure depending on height of nozzle (nozzle temp.: 130°C, speed: 40m/min)



a: 160°C

b: 140°C

c: 120°C

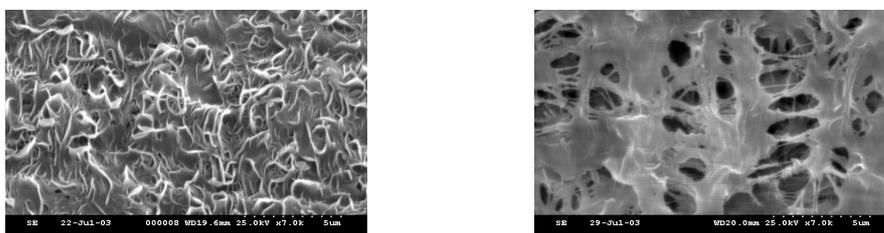
Fig 3. Structure depending on temperature of nozzle (nozzle height: 108cm, speed: 34m/min)



a: 40wt%

b: 35wt%

Fig 4. Structure depending on polymer concentration (nozzle temp:130°C, speed:34m/min)



a: 18.6m/min

b: 34.0m/min

Fig 5. Structure depending on take-up speed (nozzle temp:120°C, concentration: 35wt%)