

미세다공성 폴리프로필렌 중공사막의 다공도 측정

장태석 · 김재진 · 김은영

한국과학기술연구원 분리막연구실
(1991년 1월 14일 접수, 1991년 7월 23일 채택)

Porosity Measurements of the Microporous Polypropylene Hollow Fiber Membrane

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 14 January 1991; accepted 23 July 1991)

요 약

용융방사와 연신법에 의해 미세다공성 폴리프로필렌 중공사막을 제조하였다. 제조된 중공사막의 다공도를 측정하기 위해 bubble point 측정, 전자현미경에 의한 내·외벽 촬영, image analyzer, mercury porosimeter를 이용한 미세공의 면적분율 및 부피분율 측정 등을 실시하였다. 중공사막의 bubble point는 30% 에탄올 수용액 속에서 1.5 kg/cm^2 이었다. 미세공은 슬릿모양으로 섬유축에 나란히 배열되어 있고, 일정한 줄무늬를 가지고 막전체에 고르게 분포되어 있었다. 중공사의 내벽과 외벽의 미세공은 비슷한 구조를 가지고 있으며 각각의 면적분율은 30-40%였다. 미세공의 크기별 분포는 정규분포와 비슷한 경향을 띠며, 미세공의 부피분율은 약 52%였다.

Abstract—Microporous polypropylene hollow fiber membrane was prepared by the melt spinning and cold-stretching method. In order to measure the porosity of the hollow fiber membrane, bubble point measurement and microscopy of the both sides of a hollow fiber were done, and the area fraction and the volume fraction of micropores were estimated through image analyzer and mercury porosimeter. The bubble point of the hollow fiber measured in 30%(v/v) aqueous ethanol solution was 1.5 kg/cm^2 . Slit-shaped micropores were evenly spread all over the hollow fiber membrane, and parallel to the fiber axis with a stripe pattern. The micropores of the inside and the outside of the hollow fiber membrane have the similar morphology and their area fractions were 30-40%. Pore size distribution was tend to be normal, and the total volume fraction of the micropores was about 52%.

1. 서 론

고분자막을 이용한 분리기술은 높은 효율성과 에너지 절감 및 공정상의 편의성 때문에 각 산업분야에서 폭 넓게 활용되고 있다. 최근에는 분리막의 소재와 제조방법이 다양화 되면서 의료분야, 공업분야 및 가정용으로

까지 그 용도가 확대되고 있다. 특히, 용융방사와 연신법 [1,2]에 의한 폴리프로필렌 중공사막은 불순물이 존재하지 않고 혈액적합성이 좋아 인공심폐기 [3,4] 등의 료용 재료로서 각광받고 있다.

분리막의 형태에는 튜브형, 중공사형, 평판형, 나선형 등이 있다. 이 중 중공사형 분리막은 단위용적당 막면

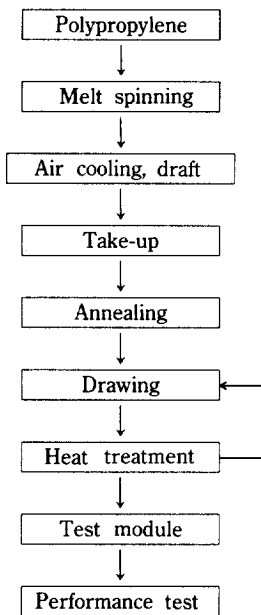


Fig. 1. Preparation process for polypropylene hollow fiber membrane.

적이 넓어, 모듈의 소형화가 가능하고, 교환이 쉬운 장점을 가지고 있다. 단위용적당 막면적은 튜브형, 나선형이 각각 100, 300 ft^2/ft^3 인데 비해 중공사형은 5,000 ft^2/ft^3 정도이다. 또 중공사형 막 자체가 내압성이 우수한 형태이므로 지지가 용이하다. 이처럼 중공사형 막은 많은 장점을 갖고 있어 다양한 소재와 제조방법이 연구되고 있다.

본 연구에서는 폴리프로필렌 중공사를 용융방사하고 연신하여 중공사막을 제조한 후 그 막성능을 평가하였다. 지금까지는 중공사형 막의 성능평가는 단순히 전자현미경에 의한 표면촬영이나 투과도(flux) 측정 등이 행하여져 왔으나 여기서는 보다 간편하고 정확한 다공성도를 나타낼 수 있는 방법으로 bubble point 측정, 전자현미경에 의한 내·외벽 촬영, image analyzer에 의한 미세공의 면적분율 측정, mercury porosimeter에 의한 미세공의 부피분율 측정 등을 실시하였다. 이와같은 방법에 의한 막성능 평가를 중공사막의 각 제조조건에 따른 막성능을 비교할 수 있는 자료가 되므로 최적의 막 제조조건을 잡을 수 있는 기초가 된다.

2. 실험

2-1. 폴리프로필렌 중공사막의 제조[5]

폴리프로필렌은 결정성 고분자로서 노즐을 통해 방사하면 분자쇄는 섬유축방향으로 배향하여 결정화한다

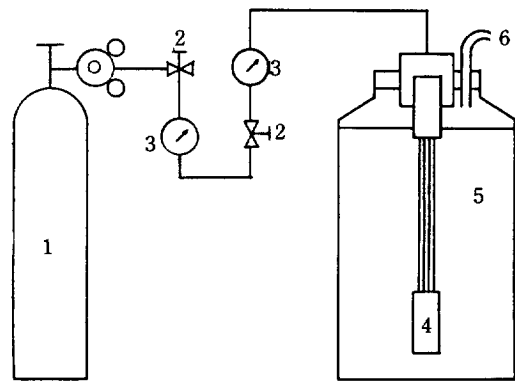


Fig. 2. Bubble point test apparatus.

- | | |
|-------------------|---------------------------|
| 1. Air bomb | 4. Test module |
| 2. Cock | 5. Water-ethanol solution |
| 3. Pressure gauge | 6. Permeated air |

[6, 7]. 이를 저온에서 연신하면 라멜라 결정의 개열이 발생하는데, 이 때 피브릴 사이에는 슬릿모양의 미세공이 형성된다[8, 9]. Fig. 1은 본 실험에서 사용한 미세다공성 폴리프로필렌 중공사막의 제조공정도이다.

폴리프로필렌은 대한유화 공업주식회사의 유화포르푸로 5016 H(Melt Index 15)를 사용하였고, 폴리프로필렌 중공사를 방사하기 위해서 일본 ABE engineering사의 Polymer Mate 1-X 용융방사기를 사용하였다. 중공사를 막으로 사용하기 위해서는 중공사 내부를 통과하는 유체의 압력손실이 적어야 하는데 이를 위해서는 중공사 내경이 200-300 μm 정도가 되어야 한다. 높은 드래프트비에서 이와 같이 큰 내경을 갖는 중공사를 방사하기 위해서는 보통의 섬유방사에서 사용되지 않는 큰 크기의 노즐을 필요로 한다. 따라서 본 실험에서는 외경 10 mm, 내경 9 mm의 tube-in-orifice형 노즐을 사용하였고, 드래프트비(방사속도와 권취속도의 비)는 220-740까지 변화시켰다.

방사된 중공사는 결정성을 높여주기 위해 140°C에서 30분간 아닐링 처리하였다. 이 결정성 중공사를 상온에서 연신하면 섬유축과 평행한 슬릿모양의 미세공이 발생하게 된다. 이 때 생성되는 미세공의 크기와 다공성도는 연신비와 연신횟수에 영향을 받는데, 본 실험에서는 3회에 걸쳐 30-30-50%로 최종 154% 연신하였으며, 각 연신 후에는 생성된 미세공에 형태안정성을 부여하기 위해 150°C에서 1분씩 열처리하였다.

2-2. 막성능 측정

2-2-1. Bubble Point 측정

제작된 중공사막의 최대 미세공의 크기와 다공도의 측정을 위하여 bubble point 시험을 실시하였다. 이를

위해 10가닥 정도의 중공사막을 에폭시 접착제로 potting하여 간단한 시험용모듈을 만든 후, 이를 Fig. 2에 보이는 bubble point 측정장치에 연결하였다. 밸브를 서서히 열면서 첫번째 기포가 중공사막을 통해 나오는 순간의 압력을 읽어 bubble point로 삼았다. 한편, 폴리프로필렌은 소수성으로 침지시간에 따라 압력값의 차이가 심하므로 각 침지시간별로 bubble point의 변화를 관찰하였다.

2-2-2. 표면장력·접촉각 측정

Bubble point 측정에 쓰인 여러 조성의 용액의 표면장력과, 이들 용액과 중공사막의 접촉각을 측정하기 위해 WET-TEK F100 Dynamic Contact Angle Balance를 사용하였다. 식 (1)은 표면장력(γ)과 접촉각(θ)의 관계식이다.

$$\cos\theta = mg/P\gamma \quad (1)$$

m : 시료무게(g)

g : 중력가속도(980 dyne/g)

P : 시료의 둘레길이(cm)

γ : 표면장력(dyne/cm)

먼저 bubble point 측정에 쓰일 물과 에탄올의 혼합용액을 몇 가지 조성별로 만들고, 표면을 알콜램프 불꽃으로 처리한 유리판을 이들 용액에 침지시키면 $\theta=0^\circ$ 라고 가정할 수 있고,

$$\cos\theta = \cos 0^\circ = 1 = mg/P\gamma \quad (2)$$

의 관계가 성립한다. 이 관계식으로부터 각 용액의 표면장력(γ)을 구하였다. 한편, 표면장력을 알고 있는 용액에 유리판 대신 폴리프로필렌 중공사막을 침지시키고 식 (1)에 의해 접촉각(θ)를 계산하였다.

2-2-3. 전자현미경 촬영

중공사막에 생성된 미세공의 모양과 크기, 다공성 등을 살펴보기 위해 중공사막의 내벽과 외벽 표면을 15,000배로 촬영하였다.

2-2-4. Image Analyzer

중공사막 표면의 미세공의 면적분율과 미세공의 크기별 분포를 알아보기 위해 image analyzer를 이용하였다. 전자현미경 사진만으로는 미세공의 암영구분이 명확하지 않아 트레이싱패이퍼에 사진을 그대로 모사해, 그리고 기공부분을 검게 칠해 암영을 뚜렷이 하였다. Bausch and Lomb사의 Omnicon 3500을 사용하였으며 각 자료는 내장된 프로그램에 의해 계산되었다.

2-2-5. Mercury Porosimeter

중공사막내의 미세공의 부피분율과 미세공의 크기별 분포를 살펴보기 위해 mercury porosimeter를 이

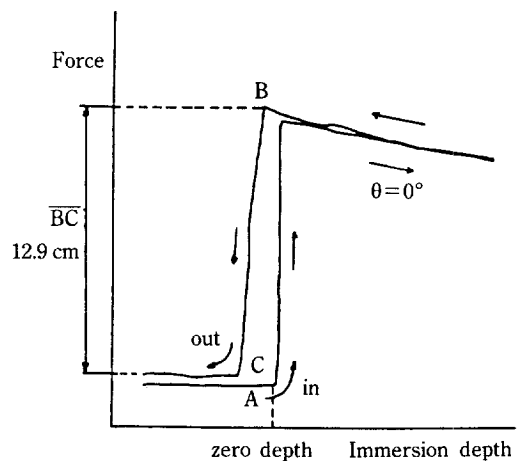


Fig. 3. X-Y graph of dynamic contact angle balance(wetting behavior of a standard flamed glass in water).

용하였다. 중공사막을 수은과 함께 chamber에 넣고 서서히 압력을 높이면 기공이 큰 곳부터 수은이 채워지게 된다. 압력이 증가함에 따라 수은이 채울 수 있는 기공의 크기를 연결하면 미세공의 부피크기별 분포를 구할 수 있다[10].

3. 결과 및 고찰

3-1. 용액의 표면장력과 중공사의 접촉각

폴리프로필렌은 소수성이므로 bubble point 측정시 용매로 물을 사용하면 매우 낮은 압력에서 첫 bubble이 발생하므로 중공사막들의 성능을 비교하기가 어려워진다. 또한 폴리프로필렌과 친화성이 좋은 순수한 에탄올만을 사용할 경우에는 에탄올이 미세공의 깊은 곳까지 침투하여 bubble point가 10기압 이상의 고압으로 올라가므로 측정시 중공사막이 파열될 위험성이 있다. 따라서 bubble point 측정시 물-에탄올의 혼합용액을 사용하여 bubble point 값이 측정 용이한 범위내에 들어 오도록 하였다.

Bubble point로부터 최대기공크기를 계산하려면 측정용액의 표면장력과 그 용액과 폴리프로필렌 중공사막과의 접촉각을 알아야 한다. 표면장력은 혼합용액의 조성에 따라 변화한다. Dynamic contact angle balance를 이용하여 표면장력을 측정하였다. Fig. 3은 불꽃으로 깨끗하게 처리한 유리판을 저울에 달아 물속에 담고 있을 때 저울의 무게변화를 나타낸 X-Y도표이다. 이 때 기록계는 100 mg의 무게변화시 3.6 cm를 움직인다. 그러므로 표면장력(γ)은 식 (2)로 계산할 수 있다.

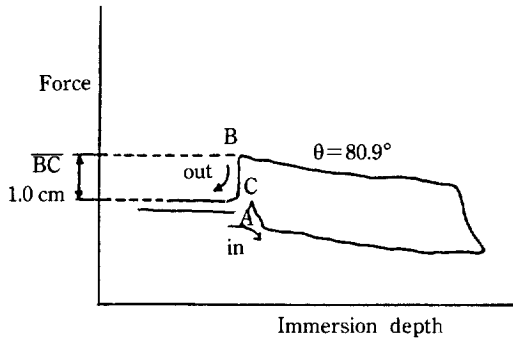


Fig. 4. X-Y graph of dynamic contact angle balance (wetting behavior of polypropylene hollow fiber in water).

Table 1. Surface tension of water-ethanol solutions and contact angle of the polypropylene hollow fiber

Solution	Surface tension γ (dyne/cm)	Contact angle of hollow fiber $\theta(^{\circ})$
Water	72.6	80.9
Et 05*	59.1	
Et 10	51.2	63.2
Et 20	42.2	51.0
Et 30	36.0	36.8
Et 40	31.5	23.7
Et 50	29.8	
Ethanol	23.1	3.02

*number means ethanol volume fraction

$$\gamma = \frac{m g}{p \cos \theta} = \frac{12.9 \times \frac{1}{36} \times 980}{4.84 \times \cos 0^{\circ}} = 72.6 \text{ dyne/cm}$$

각 용액과 폴리프로필렌 중공사막의 접촉각은 유리판 대신 중공사막을 저울에 매달아 표면장력 측정기와 같은 방법으로 조작한다. Fig. 4는 중공사막이 물속에 들어갈 때와 나올 때의 저울 눈금 변화를 나타낸 것이다. 여기서 10 mg 무게변화시 7.2 cm의 눈금변화가 일어났다. 식 (1)을 변형하여 접촉각을 계산하면

$$\theta = \cos^{-1} \frac{m g}{p \gamma} = \cos^{-1} \frac{1.0 \times \frac{1}{720} \times 980}{0.118 \times 72.6} = 80.9^{\circ}$$

같은 방식으로 각 조성별 혼합용액과 폴리프로필렌 중공사막의 접촉각을 측정한 결과가 Table 1이다. 에탄올의 조성이 커질수록 표면장력은 작아지고 폴리프로필렌과의 접촉각은 작아졌다.

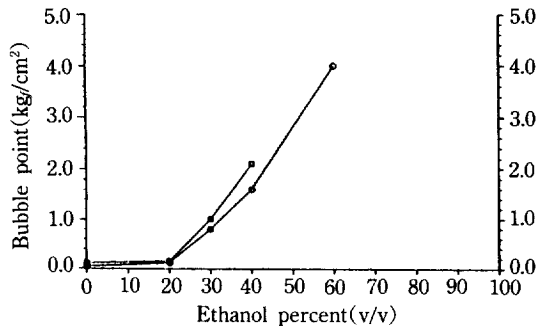


Fig. 5. Variation of the bubble point according to ethanol percent (□ HFM-1, ○ Celanese).

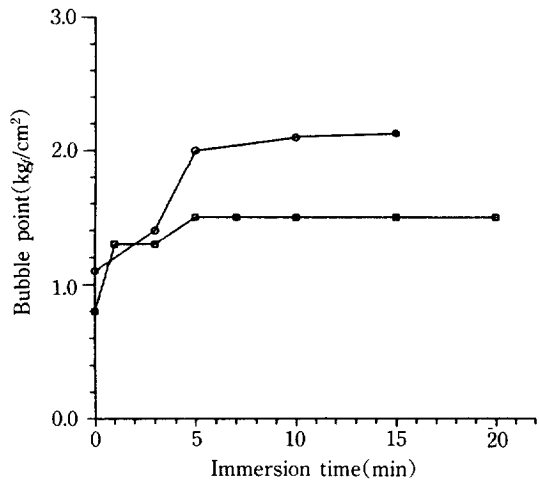


Fig. 6. Bubble point according to the immersion time in ethanol 30% solution (□ HFM-1, ○ Celanese).

3-2. 최대기공지름의 계산

Fig. 5는 여러 가지 조성의 에탄올 수용액에서 폴리프로필렌 중공사막의 bubble point 변화를 나타낸 것이다. 에탄올의 조성이 높을수록 폴리프로필렌과의 친화성이 좋아지므로 기공을 통해 나오는 공기방울의 크기도 작아지고 bubble point도 높아졌다. 본 실험에서 제조한 중공사막(sample code HFM-1)의 성능을 평가하기 위해 기존 상품인 Celanese사의 중공사막 성능도 함께 측정하였다. HFM-1의 성능과 기존 제품과의 성능차이가 그리 크지 않음을 알 수 있다. Bubble point 측정시 안정성을 고려하여 에탄올 조성이 60% 이상인 경우는 피하였다. 실제로 bubble point 측정에 쓰인 여러 가지 조성의 에탄올 용액중 에탄올 30% 수용액(v/v)이 측정에 가장 용이하였고, 시료간의 성능 비교가 가능하였다.

중공사막 모듈을 용액에 넣고 시간이 지나면 용액이

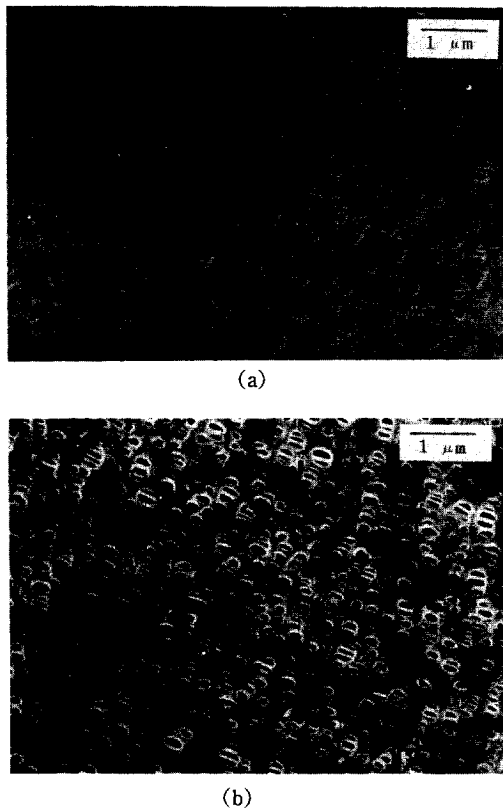


Fig. 7. The microscopy of (a) the inside and (b) the outside of the polypropylene hollow fiber membrane (HFM-1).

미세공 사이로 서서히 침투하여 bubble point가 더 높아지게 된다. 침지시간에 따른 bubble point의 변화를 Fig. 6에 나타내었다. HFM-1이나 Celanese사의 제품이 모두 처음에는 시간이 지남에 따라 bubble point가 높아지지만 약 5분후부터는 용액의 침투가 평형상태에 도달하여 더 이상 증가하지 않음을 알 수 있다.

이상에서 설정한 측정조건(에탄올 30%수용액, 침지 시간 5분)으로 본 실험에서 제조한 중공사막의 bubble point는 약 1.5 kg/cm^2 이었다. 측정된 bubble point로부터 중공사막의 최대기공크기를 계산할 수 있다(ASTM F316-80, E128-61).

$$D_{max} = \frac{3\gamma \cos\theta}{p} \quad (3)$$

D_{max} : 최대기공지름(μm)

γ : 액의 표면장력(dyne/cm)

p : bubble point(cmHg)

θ : 접촉각($^\circ$)

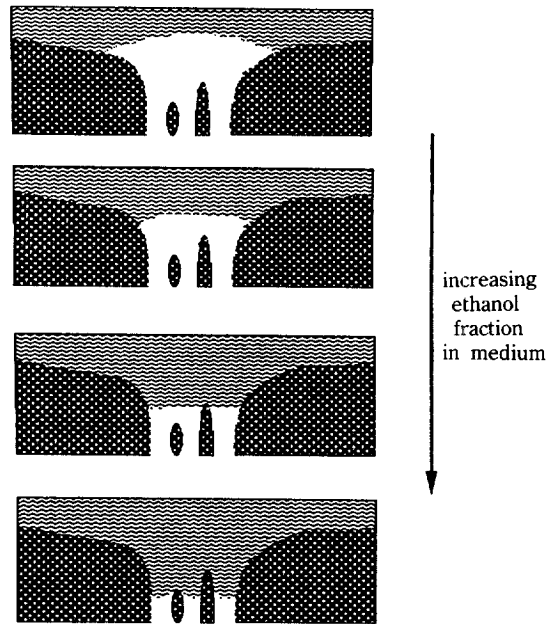


Fig. 8. Contacting modes of the bubble point test solutions and the hollow fiber membrane.

식 (3)은 원래 원통형 기공의 지름을 계산할 때 적용되는 식인데 본 시료는 슬릿모양의 미세공을 갖기 때문에, 위에서 계산된 최대기공지름은 슬릿모양의 미세공 단면과 동일한 면적을 갖는 원형 단면의 지름으로 생각하면 된다. HFM-1의 경우 $0.78 \mu\text{m}$ 의 지름을 갖는 것으로 계산되었다.

3-3. 전자현미경 촬영과 중공사막의 다공성

Fig. 7(a), (b)는 본 실험에서 제조한 폴리프로필렌 중공사막의 내벽과 외벽을 전자현미경으로 15,000배 촬영한 것이다. 이 중공사막은 용융방사로 제조되고 노즐의 구조가 중공사막의 내벽과 외벽에 같은 응력을 주게 되어 있으므로 연신후 발생하는 미세공의 구조도 거의 같다. 이 때 생성되는 미세공은 섬유축 방향과 평행하고, 길이 $0.3 \mu\text{m}$, 폭 $0.1 \mu\text{m}$ 의 슬릿모양이며 일정한 줄무늬를 가지고 막표면 전체에 고르게 분포되어 있음을 알 수 있다.

이 값은 bubble point로 계산된 크기와는 큰 차이를 나타내고 있는데, 이는 폴리프로필렌의 젖음성 차이 때문인 것으로 생각된다. Fig. 8은 폴리프로필렌 중공사막이 여러 조성의 측정용액과 이루는 계면을 모식적으로 그린 것으로서 에탄올 조성이 낮은 용액 속에서는 인접한 몇개의 미세공이 모여 하나의 커다란 미세공처럼 행동하는 것을 알 수 있다. 즉, bubble point로부터 계산된 미세공의 크기는 얇은 피브릴을 사이에 두고 인

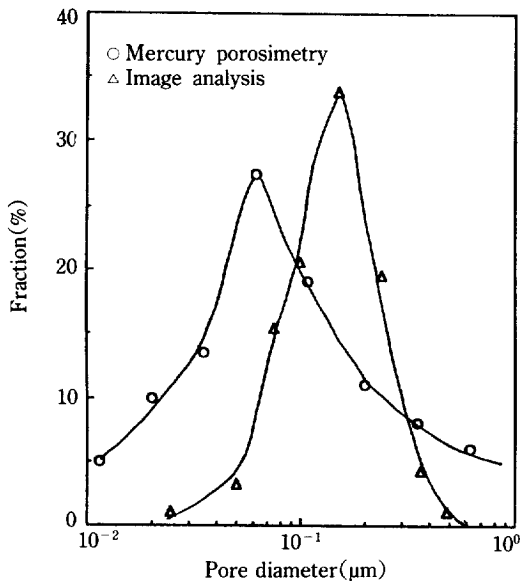


Fig. 9. Pore size distribution calculated by image analysis and mercury porosimetry method.

접해 있는 몇개의 미세공이 하나의 미세공처럼 행동하여 나온 값이다.

3-4. 미세공의 면적분율과 부피분율

촬영된 중공사막의 표면사진으로부터 미세공의 면적분율(전체 표면적에 대한 미세공의 면적비)을 측정하기 위해 image analyzer를 사용하였다. 그러나 전자현미경 사진은 미세공 경계의 암영이 뚜렷하지 않아 트레이싱 페이퍼에 사진을 복사해 그린 것을 사용하였다. HFM-1의 경우 내벽은 30%, 외벽은 40%의 다공도를 나타내었다. 한편, mercury porosimeter를 사용하여 중공사막의 bulk volume중의 미세공의 부피분율을 살펴보았다. HFM-1의 경우 미세공의 부피분율은 약 52.0%였다.

Fig. 9는 미세공의 크기별 분포를 나타낸 그림으로 정규분포 형태를 나타내고 있다. Image analyzer로 측정한 표면기공의 최대기공지름은 약 0.5 μm이었고, mercury porosimeter로 측정한 것은 약 0.6 μm 정도였다. 측정 결과가 측정방법에 따라 약간의 차이가 생기는 것은, 기공의 모서리가 작각이 아니기 때문에 사진촬영시 그림자가 생겨 실제 크기와 약간의 차이가 생길 수도 있기 때문이다. 한편, 미세공의 부피분율은 면적분율보다 큰 값을 나타내는데, 이것으로부터 중공사막에 내부에도 많은 미세공이 존재하고 있다는 사실을 알 수 있다.

4. 결 론

용융방사와 연신법에 의한 미세다공성 폴리프로필렌 중공사막을 제조한 후 최적의 제막 조건을 찾기 위한 기초작업으로 중공사막의 미세공의 크기와 다공성(porosity)을 측정하였으며 이로부터 얻은 결론은 다음과 같다.

(1) 폴리프로필렌 중공사막의 bubble point를 측정하였다. 폴리프로필렌은 소수성이므로 에탄올 30%(v/v) 수용액이 측정에 가장 용이하였다. 중공사막의 침지 시간이 길어질수록 bubble point는 커졌으며, 약 5분 후에 평형에 도달하였다. HFM-1의 bubble point는 1.5 kg/cm²였으며, 이로부터 계산된 최대기공지름은 0.78 μm였다.

(2) 전자현미경 촬영 결과 중공사막의 내벽과 외벽에 발생한 미세공의 구조는 거의 동일하였으며, 미세공은 길이 0.3 μm, 폭 0.1 μm의 슬릿모양으로 섬유축 방향으로 나란히 배열되어 있고, 일정한 줄무늬를 가지고 막 표면에 고르게 분포되어 있었다.

(3) Image analyzer로 표면사진을 분석한 결과 내벽과 외벽의 미세공 면적분율은 30-40%, 최대기공지름은 0.5 μm이었고, mercury porosimeter로 중공사막을 분석한 결과 미세공의 부피분율은 52.0%, 최대기공지름은 0.6 μm이었다. 미세공의 크기별 분포는 정규분포 형태를 나타내었다.

REFERENCES

1. Mitsubishi Rayon Co., U. S. Patent 4, 055, 696 (1979).
2. Mitsubishi Rayon Co., U. S. Patent 4, 530, 809 (1985).
3. 加茂 純: 人工臓器, 14(3), 1637(1985).
4. Valdes, F., Harasaki, H., Meserko, J., Kambic, H., Malchesky, P., Golding, L. and Nose, Y.: *Trans. Am. Soc. Artif. Intern. Organs*, 27, 270(1981).
5. Tagawa, T. and Ogura, K.: *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 18, 971(1980).
6. Baranov, V. G., Volkov, T. I., Farshyan, G. S. and Frenkel, S. Y.: *J. Polym. Sci., Part C*, 30, 305(1970).
7. 吉田晴彦: 機能材料, 14(1987).
8. Bierenbaum, H. S., Isaacson, R. B., Druin, M. L. and Pavan, S. G.: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.*, 13(1), 2(1974).
9. Smith, J. M.: "Chemical Engineering Kinetics", 2nd ed., McGraw-Hill, N. Y., 302-318(1970).