

Polypropylene과 Polyethylene으로 구성된 기공성 고분자 소재의 여과특성

안병길 · 오경근 · 최용수 · 권오관

한국과학기술연구원 Tribology Center

(1998년 10월 7일 접수, 1998년 12월 20일 채택)

Filtration Characteristics of Polymeric Porous Materials Composed of Polypropylene and Polyethylene

Byeong-Gil Ahn, Kyeong-Keun Oh, Ung-Soo Choi, and Oh-Kwan Kwon

Tribology Center, KIST, Seoul 136-791, Korea

요 약

Polypropylene(PP)과 polyethylene(PE) 분체를 혼합하여 공기정화용 여과재로 사용하기 위한 기공성 고분자 소재를 압출 소결법으로 제조하였다. PP와 PE로 구성된 기공성 고분자 소재는 녹는점이 낮은 PE가 용융되어 PP를 결합시킨 구조임을 주사전자현미경(scanning electron microscope) 분석으로 관찰할 수 있었으며, 고분자 소재의 압출 소결시 압출기 다이 헤드의 온도, 압출 속도, PE의 용융지수 및 첨가량 변화 등에 따른 기공성 고분자 소재의 기계적 물성과 여과특성 변화를 시험하였다. 일정한 압출기 헤드 다이 온도와 압출 속도하에서 압출 소결법으로 제조된 기공성 고분자 소재의 여과효율이 PE의 첨가량과는 비례 관계를 나타내었으나 PE의 용융지수에는 반비례 관계를 나타냄을 관찰할 수 있었다. 압출 소결법으로 제조된 기공성 고분자 소재의 여과특성을 시험한 결과, PP와 PE로 구성된 기공성 고분자 소재가 공기정화용 여과재로 적용될 수 있음을 확인할 수 있었다.

ABSTRACT : The polymeric porous materials which consist of polypropylene(PP) and polyethylene(PE) powder were prepared to apply to the air purification systems by extrusion sintering method. SEM analysis showed that a composite polymeric porous structure made up of PP and PE was obtained, where PE was melted and adhered to PP because the melting temperature of PE was lower than that of PP. The filtration characteristics and mechanical properties of polymeric porous materials were investigated by varying the head die temperature of the extruder, extrusion velocity, and the melt index and quantity of PE. The filtration efficiency was proportional to the quantity of PE but inversely proportional to the melt index of PE. The polymeric porous materials composed of PP and PE, which was made by extrusion sintering method, was found to be suitable for the filter element of the air purification systems.

Keywords : extrusion sintering method, polymeric porous materials, filtration characteristics, filtration efficiency+

1. 서론

최근 전세계적으로 환경오염의 심각성이 급격하게 대두됨에 따라 유해 물질의 여과나 정화를 위한 기공성 소재에 대한 관심이 높아져 이의 제조 방법과 특성 평가에 대해 점차적으로 많은 연구가 진행되고 있다. 현재 고분자를 기본으로 하는 기공성 필터 소재의 제조 방법으로는 금형 소결 (moulding sintering)¹, 공기 압출 (pneumatic extrusion)², 고분자 발포 (polymer foaming)³ 및 압출 소결 (extrusion sintering)⁴ 등을 예로 들 수 있다. 이렇듯 다양한 제조 방법으로 성형된 기공성 고분자 소재는 내부 구조나 형태에 따라서 여러 가지의 여과 메커니즘을 나타낸다.⁵ 이러한 제조 방법 중에서 압출 소결법은 고분자 압출기를 이용하여 고분자 복합 분체를 압출기 헤드 다이 (head die) 형태의 기공성 소재로 소결 성형하는 제조공정을 말한다.⁶ 이러한 제조 공정은 압출기에 의한 연속적인 제조가 가능하기 때문에 기공성 고분자 소재의 생산 공정 중 생산성이 가장 우수한 제조 공정이라 할 수 있다. 압출기 헤드 다이 모양의 필터 소재가 연속적으로 생산되는 고분자 압출 소결 제조 공정은 금형 소결법과 비교할 때, 경제적인 면뿐만 아니라 기술적인 면에 있어서도 뛰어난 장점을 지니고 있다.

압출 소결법에 의해 제조된 기공성 고분자 소재의 내부 구조는 다른 제조 방법으로 만들어진 기공성 고분자 소재와 비교할 때, 형태학적으로 현저한 차이를 나타낸다. 이는 압출 과정에서 고분자 입자들이 심한 소성 변형을 일으킴으로써 복잡한 형태의 기공 구조를 나타내기 때문이며, 이러한 형태학적 구조의 차이는 기공성 소재의 여과특성상에서도 큰 차이를 야기시킨다. 따라서 본 연구에서는 압출 소결법을 이용하여 제조된 기공성 고분자 소재의 압출과정에서 발생하는 고분자 소재의 형태학적 변화와 이에 따른 여과특성 등을 연구하였다. 압출 소결법을 이용하여 기공성 고분자 소재를 제조할 경우, 연속적인 생산이 가능하고 결합제로 사용되는 저융점 고분자의 첨가량과 용융지수 (melt index) 등을 조절함으로써 기공성 고분자 소재의 평균기공크기와 기공율의 조절이 가능하다는 특징

을 가지고 있다. 이러한 특징을 지닌 압출 소결 기공성 고분자 소재의 제조를 위해서는 녹는점이 서로 다른 두 가지 이상의 고분자 분체로 이루어진 소재의 조성이 매우 중요하다.

본 연구에서는 녹는점이 다른 두 종류의 고분자 분체로 구성된 기공성 고분자 소재를 압출 소결 공정에 의해 제조하였으며, 제조된 기공성 고분자 소재의 형태학적 변화, 기계적 물성 및 여과특성 등을 헤드 다이의 온도, 압출 속도, 저융점 고분자 소재의 용융지수 및 첨가량 변화 등에 따라 고찰하였다. 또 필터 소재의 여과특성에 가장 큰 영향을 미치는 소재의 기공율과 평균기공크기를 mercury impulsometer와 bubble point tester로 측정하였다.

2. 실험

2.1 재료

압출 소결법에 의해 제조되는 기공성 고분자 소재는 서로 다른 용점을 갖는 두 가지의 고분자 소재로 구성된다. 본 연구에서는 PP 분체를 주재료로 선정하였으며, 소량의 PE 분체를 결합제로 첨가하였다. 실험에 사용된 PP는 (주)동양나일론에서 제조한 300P를 사용하였으며, PE는 (주)삼성종합화학에서 제조한 R900을 사용하였다. PP의 용융지수는 2 g/10min 이었으며, PE의 용융지수는 2, 4, 6, 8 g/10min의 4 가지 종류를 실험에 사용하였다. 압출 공정상에서 발생하는 마찰력을 감소시키기 위해 polypropylene(PP) wax (라이온 케미칼, L-C 502N, MW:2000, 한국)를 압출기의 마찰 감소제로 소량 첨가하였다. 압출 소결용 고분자 소재로 선정된 PP, PE 및 PP wax 등을 적당량으로 혼합한 후, 불 밑에서 24시간 동안 혼합하여 압출 소결용 고분자 혼합 분체를 준비하였다. 이상과 같은 고분자 혼합 분체를 이용하여 PE의 첨가량이 변화된 기공성 고분자 시편을 제조하였으며, 압출 소결용 고분자 분체의 혼합 조성을 Table 1에 나타내었다. 여과특성 실험에 사용한 여과시험용 분진은 KS 규격 (KS A 0090)에 규정된 여과시험용 분진(제15종)을 사용하였으며, 여과시험용 분진의 평균입자크기는 8.84 μm 이었다. 사용된 분진의 입도 분포를 Table 2에 나타내었다.

Table 1. The Composition of porous samples produced by extrusion sintering method

	Composition, (mass %)
1	PP 85% + PE 7% + PP wax 8%
2	PP 84% + PE 8% + PP wax 8%
3	PP 83% + PE 9% + PP wax 8%
4	PP 82% + PE 10% + PP wax 8%
5	PP 81% + PE 11% + PP wax 8%
6	PP 80% + PE 12% + PP wax 8%
7	PP 79% + PE 13% + PP wax 8%

Table 2. The particle size distribution of dust

particle size distribution (%)					mean particle size(μm)
1-5 μm	6-8 μm	11-20 μm	21-30 μm	above 31 μm	
59.6	19.3	16.5	2.2	2.4	8.84

2.2 실험장비

본 연구에서는 twin screw의 압출기 (대아기연, 한국)를 사용하였으며, 사용된 압출기 실린더의 직경과 길이는 각각 60 cm와 115 cm이다. 압출기 헤드 다이의 온도와 스크류의 압출 속도를 변화시켜가며 기공성 고분자 소재를 제조하였으며, 고분자 소재의 압출 소결 공정 개요도를 Fig. 1에 도시하였다.

일정한 압출 조건하에서 소재의 단면이 Fig. 2의 형태를 갖도록 압출기 헤드 다이를 제작하였으며, 압출 과정 중에 발생하는 기공성 소재의 형태학적 변화는 SEM을 이용하여 관찰하였다. 본 연구에서 제조한 필터 소재의 여과성능 시험을 위

해 필터성능시험기에 대한 KS 규격 (KS B 6141)중에서 형식 3의 규정에 준하는 여과 시험기를 제작하였으며, 그 개요도를 Fig. 3에 도시하였다. 아울러 여과시험용 필터 소재들의 여과면적은 0.104860 m^2 이 되도록 일정하게 제작하였다. KS 규격의 공조용 필터 성능시험기를 이용하여 필터 소재의 여과특성인 압력손실과 여과효율 등을 측정하였다.

필터 소재의 평균기공크기를 측정하기 위해 bubble point tester (Porous Materials Inc., PMI Mercury Porosimeter, U.S.A)를 사용하였으며, 필터소재의 기공율은 mercury impulsemeter (Porous Materials Inc., PMI Capillary Flow Porometer, U.S.A)를 사용하여 측정하였다.

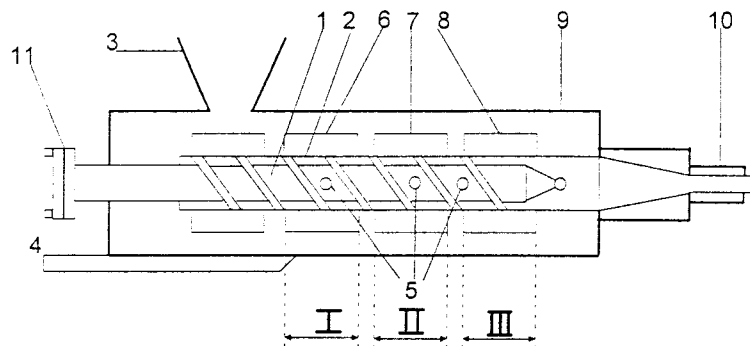


Figure 1. Schematic diagram of twin screw extruder for extrusion sintering method (1:screw, 2:cylinder, 3:charging funnel, 4:inlet section with cooling, 5:measuring converters, 6-8:zones of the cylinder, I-III:heating, 9:body, 10:head die, 11:drive).

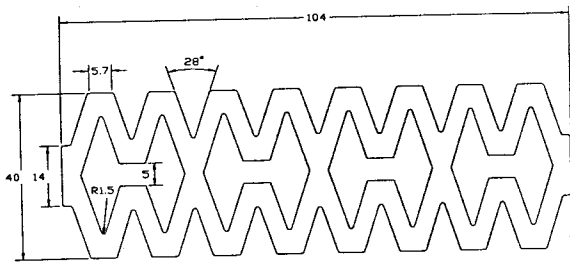


Figure 2. Cross-sectional schematic diagram of polymeric porous material.

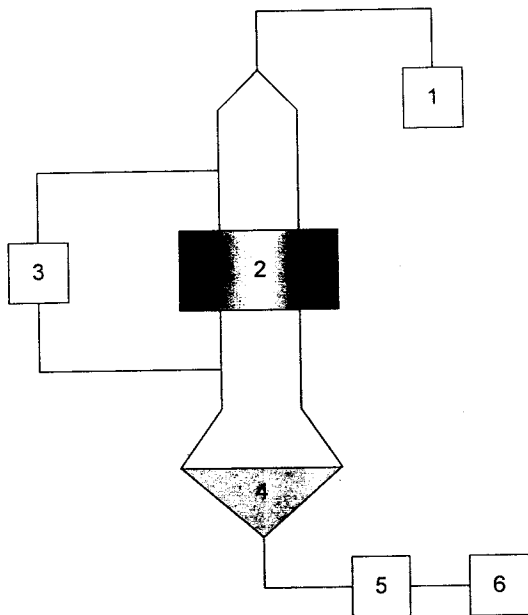


Figure 3. The schematic diagram of air-filter tester

(1:dust generator, 2:filter element, 3:digital manometer, 4:absolute filter, 5:thermister, 6:fan).

2.3 실험방법

필터 소재에 있어서 여과특성을 결정하는 중요한 요소 중의 하나가 압력손실이며, 그러한 압력손실을 결정하는 요인은 필터 소재의 평균기공크기와 밀접한 관계가 있다. 필터 소재의 기공율은 mercury impulsemeter를 사용하여 측정하였다.

본 실험에서 제조한 기공성 고분자 소재의 여과특성 시험은 일정한 압출기 헤드 다이의 온도와 압출 속도하에서, 결합제로 사용한 PE의 용융지수

와 첨가량을 변화시켜가며 그에 따른 기공성 고분자 소재의 여과효율 및 압력손실 변화 등을 측정하였다. 여과효율은 다음과 같은 방법으로 계산하였다.⁷

$$\eta (\%) = \frac{I - I'}{I} \quad (1)$$

η : 여과효율

I : 투입된 분진의 총 질량

I' : 필터 소재를 통과한 분진의 질량.

시험용 분진의 첨가량은 1분당 0.5 g씩 투여하였으며, 1회 시험에서의 총 분진 첨가량은 20 g으로 하여 여과효율을 측정하였다. 여과효율 시험중의 공기 유속은 시험 초기에 3.93 m/sec로 일정하게 조정하였으며, 여과시험중 분진의 투여량이 20 g이 되면 여과시험을 중지하고 그 때까지의 여과효율을 측정하였다.

압력손실의 측정은 여과효율 시험과 같이 동반하여 측정하였으며, 필터 소재 전·후의 압력을 측정하여 필터 소재의 압력손실을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 고분자 입자의 형태학적 변화 및 기공의 구조

압출 소결법에 적용되기 위한 고분자 원료의 선행 조건은 분체의 형태이다. 실험에 사용된 PP, PE 및 PP wax 각각의 분체 형태를 SEM으로 관찰하였으며, 이를 Figure 4에 나타내었다. Figure 4에서 보면, PP의 평균입자크기는 약 500 μm 이며 결합제로 사용된 PE는 약 120 μm 입을 관찰할 수 있다.

압출 소결법으로 제조한 기공성 고분자 소재의 표면과 파괴 단면에서의 형태학적인 기공의 특징을 SEM으로 관찰하여 Figure 5와 6에 각각 나타내었다. Figure 5와 6에서 보면, 일정한 PE의 용융지수하에서 PE의 첨가량이 증가할수록 기공성 소재의 기공 크기 및 기공율이 감소하는 경향을 보이고 있음을 SEM 사진으로부터 관찰할 수 있다. 이

는 PP 입자 사이로 용융되는 PE의 양이 증가함으로써 기공의 크기 및 기공율이 감소되기 때문이라 사료된다. 압출 소결법에 있어서 기공성 고분자 소

재의 기공 구조는 PE에 의해 결합된 PP 입자들 사이의 공간이므로 PE의 첨가량과 용융지수에 의해 결정된다는 것을 알 수 있다.

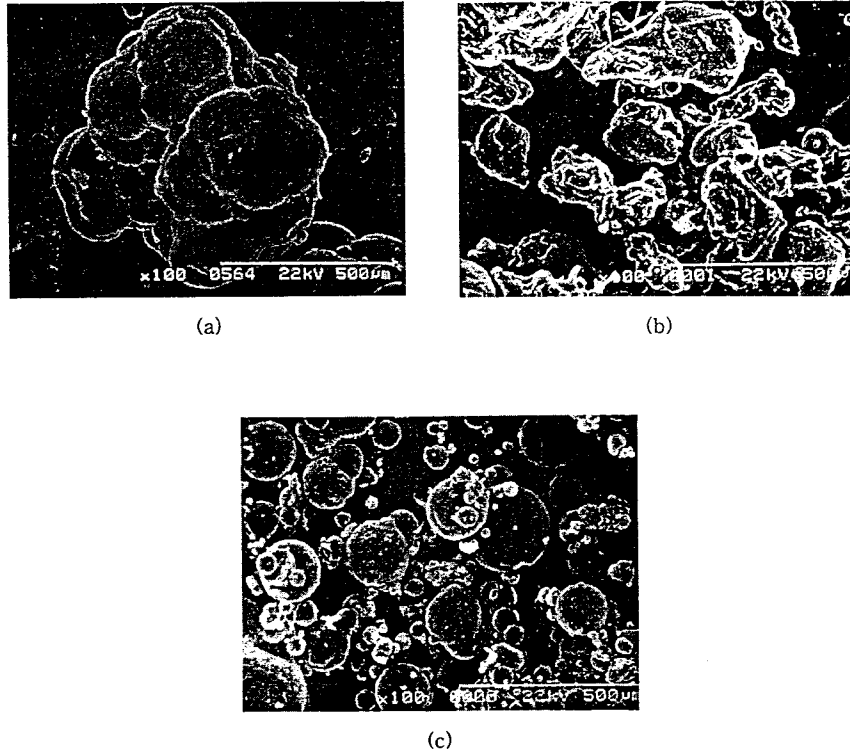


Figure 4. SEM photographs of raw materials ; (a) PP, (b) PE, (c) PP wax.

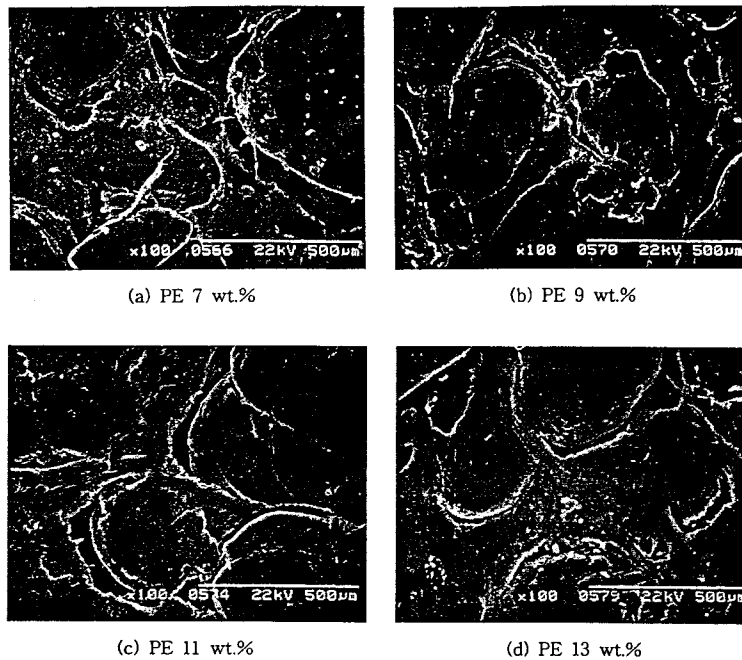


Figure 5. SEM photographs of polymeric porous materials (surface part).

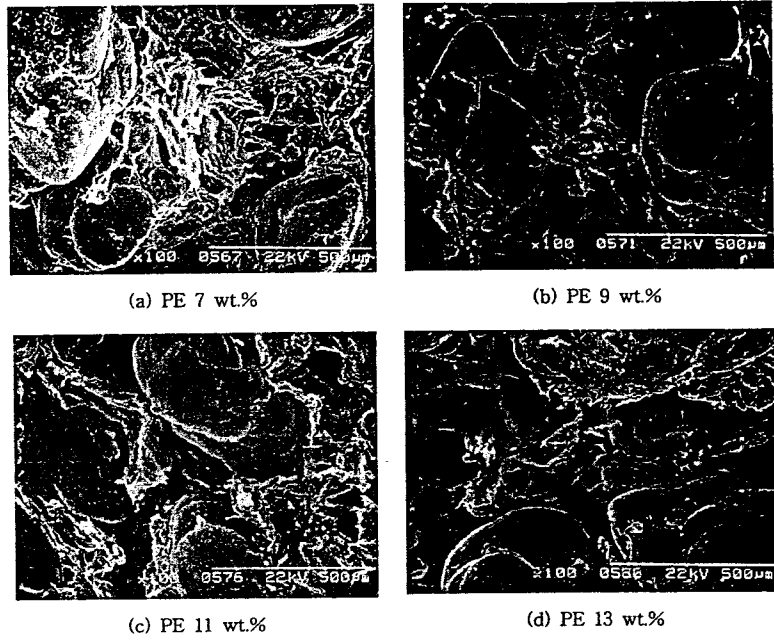


Figure 6. SEM photographs of polymeric porous materials (fracture parts).

3.2 기계적 물성 측정

Figure 7은 PE의 첨가량과 용융지수, 압출기 헤드 다이 온도 및 압출 속도 등의 변화에 따른 기공성 고분자 소재의 인장 강도를 측정하여 그래프로 나타낸 것이다. Figure 7의 (a)에서 보면, 결합제인 PE의 첨가량과 용융지수가 증가할수록 그에 따른 필터 소재의 인장 강도는 증가하는 것으로 나타났다. 이는 결합제로 첨가된 PE의 용융량과 용융정도가 증가할수록 PP 입자 사이의 공간, 즉 기공의 크기 및 기공율이 감소함으로써 발생하는 시편의 밀도 증가에 기인되는 현상이라 사료된다. Figure 7의 (b)에서 보면, 압출기 헤드 다이의 온도가 증가함에 따라 필터 소재의 인장 강도는 증가하였으나 압출 속도가 증가하면 인장 강도는 감소함을 관찰할 수 있다.

이상으로부터 압출 소결법으로 제조된 기공성 고분자 소재에서 결합제인 PE의 첨가량과 용융지수, 압출기 헤드 다이의 온도 및 압출 속도 등이 기공성 소재의 기계적 물성과 밀접한 관계가 있다는 것을 관찰할 수 있다.

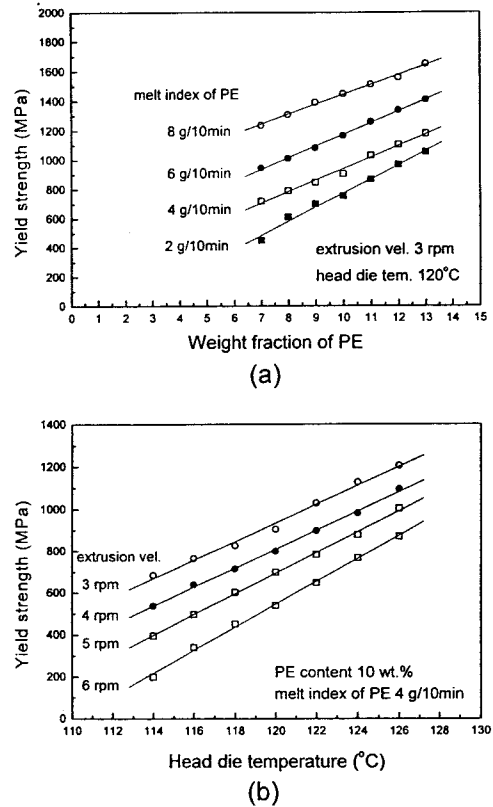


Figure 7. Ultimate tensile strength of polymeric porous materials (a) yield strength vs. wt.% of PE, (b) yield strength vs. head die temp.

3.3 평균기공크기 및 기공율

필터 소재의 압력손실 특성에 가장 큰 영향을 미치는 필터 소재의 기공율과 평균기공크기를 Table 1에 나타낸 조성에 따라 mercury impulse-meter와 bubble point tester로 측정하였으며, 그 결과를 Figure 8과 Figure 9에 각각 도시하였다. 그래프에서 보면, 일정한 압출기 헤드 다이 온도와 압출 속도하에서 결합제인 PE의 첨가량과 용융지수가 증가할수록 기공성 고분자 소재의 기공율과 평균기공크기는 모두 감소함을 관찰할 수 있다. 이는 결합제로 사용된 PE의 용융량이 증가함에 따라 PP 입자들 사이의 공간이 감소됨으로써 기공성 고분자 소재의 평균기공크기와 기공율이 감소되는 것이라 사료된다. 이상과 같이 기공성 고분자 소재의 기공율과 평균기공크기를 측정된 결과, 압출 소결시 결합제인 PE의 첨가량 변화에 따른 기공성 고분자 소재의 형태학적 변화를 관찰한 Figure 5와 6의 결과와 일치하는 경향을 나타내고 있음을 알 수 있다.

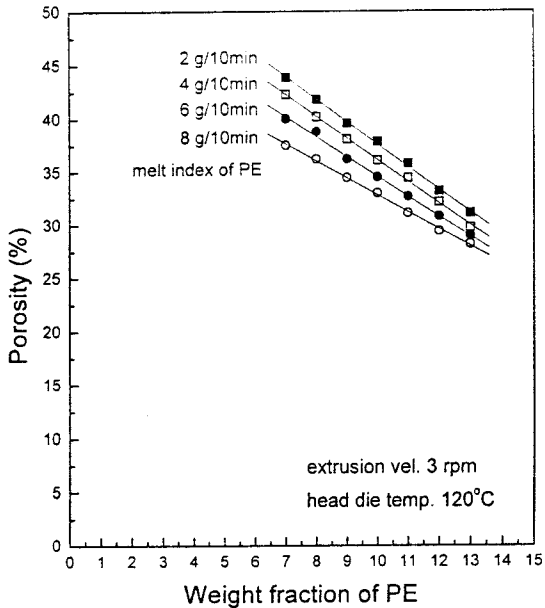


Figure 8. Correlation between the porosity and the weight fraction of PE.

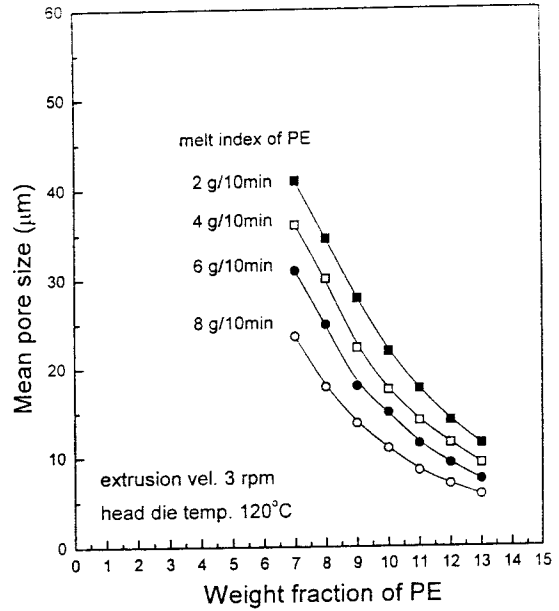


Figure 9. Correlation between the mean pore size and the fraction of PE.

3.4 압력손실 측정

필터 소재의 압력손실은 여과효율과 더불어 필터 소재의 가장 중요한 여과특성중의 하나이다. 기공성 고분자 소재의 결합제로 사용된 PE의 용융 지수와 첨가량 변화에 따른 기공성 고분자 소재의 압력손실을 분진의 첨가량을 변화시켜가며 측정하였으며, 그 결과를 Figure 10에 도시하였다. 그래프에서 보면, 결합제인 PE의 첨가량이 증가할수록 분진 투입에 의한 필터 소재의 압력손실이 높게 측정됨을 관찰할 수 있으며, 이러한 결과는 기공성 고분자 소재의 평균기공크기와 기공율 측정 결과인 Figure 8, 9의 결과와 유사하게 나타나는 현상이라 할 수 있다. 분진의 첨가량이 증가할수록 필터 소재의 압력손실이 급격하게 증가하였으나 분진의 첨가량이 8g 이상이 되면, 압력손실의 증가율이 현저히 감소하는 경향을 나타내고 있다. 이는 시험용 분진이 기공성 고분자 소재의 기공을 막는 눈막힘(clogging) 현상이 발생되기 때문이라 사료된다. 결

합제인 PE의 첨가량이 증가할수록 기공성 고분자 소재의 압력손실이 증가하는 경향을 나타내고 있는데, 이는 필터 소재의 기공율과 평균기공크기가 감소하기 때문에 나타나는 현상이다.

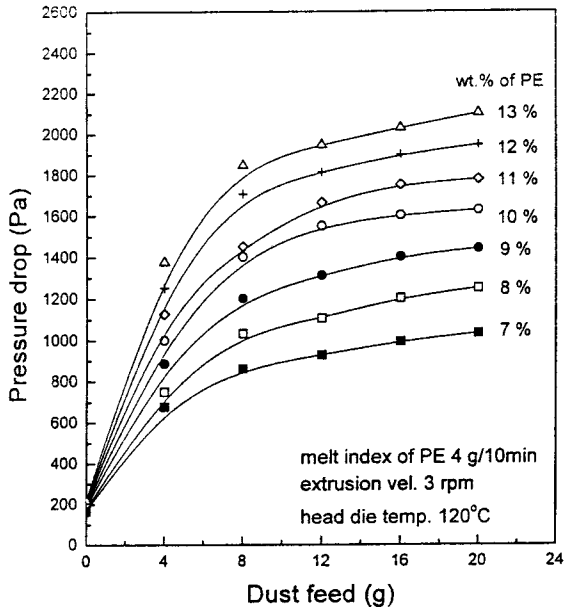


Figure 10. Correlation between the pressure drop and the dust feed.

3.5 여과효율 측정

여과효율 시험은 압력손실 시험과 동시에 수행하였으며, 일정한 압출 속도 (3 rpm)와 압출기 헤드 다이 온도 (120°C) 하에서 결합제인 PE의 용융지수와 첨가량 변화에 따른 기공성 고분자 소재의 여과효율 변화를 측정하였다. 기공성 고분자 소재의 여과효율은 식 (1)에 의해 계산하였으며, Figure 11은 결합제인 PE의 용융지수와 첨가량 변화에 따른 필터 소재의 여과효율 변화를 도시한 것이다. Figure 11에서 보면, 결합제인 PE의 첨가량과 용융지수가 증가할수록 기공성 고분자 소재의 여과효율이 증가하는 경향을 나타내고 있음을 알 수 있다. 이는 기공성 고분자 소재의 여과효율이 필터 소재의 기공율과 평균기공크기에 큰 영향을 받기

때문에 나타나는 현상으로 앞 절에서의 실험 결과와 유사한 경향을 나타내는 현상이라 할 수 있다. 본 실험에서 측정된 압출 소결 기공성 고분자 소재의 여과효율은 최대 97%까지 측정되었다. 이러한 여과효율의 측정 결과는 압출 소결법으로 제조한 기공성 고분자 소재가 공기정화용 여과재로서 사용이 가능함을 보여주는 것이라 할 수 있다.

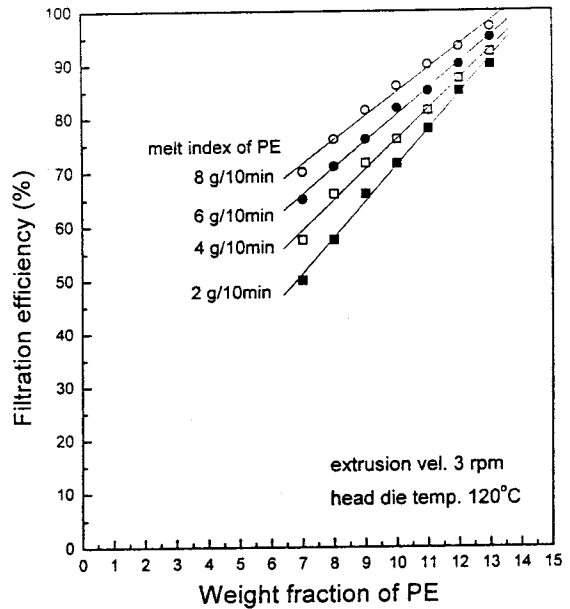


Figure 11. Filtration efficiency of polymeric porous materials on the weight fraction of PE.

4. 결론

본 연구에서는 기공성 고분자 소재를 압출 소결법에 의해 연속 생산 방식으로 제조한 후, 공기정화기의 여과재로 적용하기 위한 여과특성 시험을 수행하여 다음과 같은 연구 결과를 얻었다.

1. 압출 소결법으로 제조한 기공성 고분자 소재의 형태학적 변화를 관찰한 결과, 압출 소결시 PP 입자의 형태학적 변화는 거의 발생되지 않았으나 결합제인 PE 입자의 경우에는 심한 소성 변형이 발생되었다.

2. 기공성 고분자 소재의 평균기공크기와 기공율은 결합제인 PE의 용융지수와 첨가량에 반비례함을 알 수 있었다.

3. 결합제인 PE의 용융지수와 첨가량, 압출기 헤드 다이의 온도가 증가함에 따라 기공성 고분자 소재의 인장 강도가 증가하는 경향을 나타냈으며, 이는 PE의 용융양이 증가함으로써 나타나는 필터 소재의 기공율 감소에 기인된 결과이다.

4. 일정한 PE의 용융지수하에서 PE의 첨가량이 증가할수록 기공성 고분자 소재의 압력손실과 분진투입에 대한 여과효율이 증가하였으며, 이는 소재의 평균기공크기와 기공율이 감소하기 때문에 나타나는 현상이다.

5. 압출 소결법으로 제조한 기공성 고분자 소재의 여과특성은 결합제인 PE의 용융지수와 첨가량, 압출기 헤드 다이의 온도 및 압출 속도 등과 밀접한 관계가 있음을 알 수 있었으며, 아울러 압출 소결법으로 제조한 기공성 고분자 소재가 공기정화용 여과소재로써 사용이 가능함을 관찰할 수 있었다.

5. Dickenson, C. : "Filter and Filtration Handbook", Elsevier Science Publishers LTD. pp. 50 (1992).

6. 이기수, 안병길, 최응수, 윤호규, 문탁진, Polymer (Korea), Vol. 21, No. 6, pp. 1022-1028 (1997).

7. Orr, C. : "Filtration Principles and Practices", Marcel Dekker, Inc., pp. 3 (1977).

참 고 문 헌

1. Herding, K., and Walter, C. : German Patent, 3413213, B01D, (1984).
2. Pinchuk, L. S., Goldade, V. A., and Gromyko, Yu. V., "Magnetic Fibrous Polymer Material for Ultrafine Filtration of Liquids", 6th World Filtration Congress, Nagoya, Japan, pp. 940 (1993).
3. Gorodestskaya, R. K., and Gracheva, L. I., "Use of Elastic Polyurethane Foam as a Filtering and Sorbing Material", Chemical Industry, No. 11, (653), pp. 13~18 (Rus.) (1991).
4. Koslow, E. E. : U. S. Patent, 5331037, C08k, (1994).