

열유도상분리 공정을 이용한 PVDF 미세다공성 분리막의 제조

허치행, 김성수, 김진호*
경희대학교 환경응용화학대학, (주)KMS*

Preparation of Microporous PVDF Membrane by Thermally-Induced Phase Separation Process

Chi Haeng Heo, Sung Soo Kim, Jin Ho Kim*
College of Environment and Applied Chemistry, KyungHee University
KMS Co., Ltd.*

1. 서론

다양한 소재 및 제조방법을 이용한 미세다공성 고분자 분리막들이 개발되어 한외여과막 및 정밀여과막 등의 용도로 사용되고 있다. . 여러 분리막 소재 중 PVDF 분리막은 투과성능이 우수하고 기계적 강도 및 열적, 화학적 내성이 우수하여 새로운 분리막 재료로서 각광을 받고 있다. 특히 polysulfone, polyethersulfone, PE 및 PP 등 기존의 소재들이 살균 등의 목적으로 사용되어 물 속에 잔존하는 염소에 대하여 취약한 반면 PVDF막은 아주 우수한 내염소성을 가지고 있어 수처리막 소재로서는 가장 적합한 소재로 평가되고 있다. 현재 상품화 되어 있는 PVDF막은 상온에서 PVDF resin을 적절한 용매에 용해시킨 후 이를 비용매 속에서 침전시킴으로써 다공성 구조를 얻는 비용매유도 상전이법(Nonsolvent-induced phase separation, NIPS)으로 제조되고 있다. 열유도 상분리법(Thermally-induced phase separation, TIPS)은 고분자를 적절한 희석제와 용융 혼합하여 균일한 용융액을 만든 후 이를 성형하고 냉각시켜 상분리를 유도함으로써 다공성 구조를 갖게 하는 공정으로서 NIPS 공정과 비교할 때 비교적 적은 인자들을 조절함으로써 pore의 크기를 쉽게 조절할 수 있고 열역학적 및 속도론적으로 분석이 용이하다. 또한 결정화 이후 연신에 의한 고분자의 배향을 유도함으로써 비교적 높은 물리적 강도를 얻을 수 있을 뿐 아니라 다공도 및 기공크기 분포의 균일성이 우수한 분리막을 얻을 수 있다.

본 연구에서는 열유도 상분리 공정을 이용하여 PVDF 증공사형 분리막을 제조하기 위한 기초 실험으로써 dibutyl phthalate(DBP), glycerol triacetate(GTA)등의 희석제

를 선정하여 이들이 PVDF 분리막의 구조에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 이론

열유도 상분리 공정은 고분자의 용융점을 상회하는 온도에서 고분자를 미세하게 분산시킬 수 있는 희석제와 melt-blending하여 균일한 homogeneous phase의 용융액을 만들고 이를 원하는 막의 형태로 성형한 후 가해진 열을 제거하여 냉각시킴으로써 액-액 상분리 또는 고-액 상분리 공정과 같은 상분리를 일으키며, 희석제를 적당한 추출제로 추출함으로써 이 부분이 고분자 matrix내에서 void volume이 되고, 그 결과 고분자 matrix 전체적으로 다공성이 부여된다. 또한 냉각속도를 조절해 줌으로써 상분리 domain의 크기를 조절 할 수 있으므로 최종적으로 기공 크기를 조절 할 수 있다.

3. 실험

고분자 분리막을 제조하기 위하여 고분자는 poly(vinylidene) fluoride(PVDF, Solef 1012)를 사용하였다. 희석제로는 dibutyl phthalate(DBP, Yakuri pure chemical Co., Ltd.)와 glycerol triacetate(GTA, Yakuri pure chemical Co., Ltd.)를 사용하였다. 추출제로는 1,1-dichloro-1-fluoroethane(HCFC-141b, Korfron chemical Co., Ltd.)를 사용하였다.

분리막을 제조하기 위하여 적당한 양의 PVDF와 희석제를 vessel-type의 mixing tank에 넣어 약 200℃의 고온에서 6시간동안 용융시킨후 tube-in-orifice type의 spinneret을 통해 공기중으로 방사하였다. 공기 중에서 고화된 중공사막은 coagulation bath를 거쳐 권취되었으며, coagulation은 물을 이용하였다. Fiber 내부의 희석제를 추출시키기 위하여 추출제에 8시간동안 방치한 후 120℃의 오븐에서 annealing 시켰다.

상 분리를 관찰하기 위하여 광학현미경과 hot stage(Mettler toledo, FP90 and FP82HR)를 사용하였다. 분리막의 구조적 특성을 관찰하기 위하여 SEM을 사용하였다.

4. 결과 및 토론

PVDF/DBP system에 대하여 각 조성 별로 200 °C에서 10 °C/min 의 속도로 냉각 하면서 상분리 온도를 측정하였다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 PVDF/DBP system의 경우 용액의 불안정성에 의한 liquid-liquid phase separation은 없고 PVDF의 결정화에 의한 solid-liquid phase separation 만 있는 것으로 확인되었다. 열분석 및 광학분석의 결과를 비교하여 보면 광학분석의 경우가 상분리를 조기에 포착할 수 있으며 그 결과 3~5 °C 정도 높은 결정화 온도를 나타내었다.

Fig. 2에는 200 °C에서 서로 다른 냉각 조건을 적용하여 제조한 sample의 구조를 나타내었다. 냉각 속도가 빨라질수록 구정의 크기가 작아지면서 lacy한 구조가 얻어진 반면 냉각속도가 늦어지면 구정이 성장한 구조를 보이고 있다.

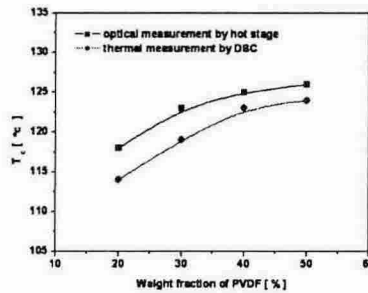


Fig 1. Phase diagram of PVDF/DBP system determined at a scanning rate of 10°C/min

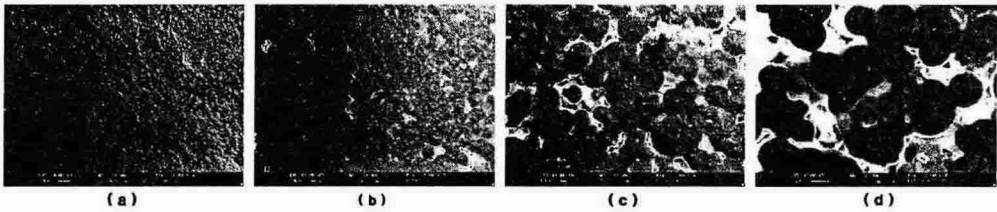


Fig 2. Structure of PVDF membrane from 30 wt% PVDF in DBP at different cooling condintions

(a) quenching from 200°C to 45°C water, (b) cooling from 200°C to atmosphere, (c) cooling at 10°C/min from 200°C to 45°C, (d) cooling at 1°C/min from 200°C to 45°C/min

PVDF/GTA system에 대하여도 같은 실험을 수행하였고 PVDF/DBP system과 유사한 결과를 얻었다 (Figs. 3 and 4)

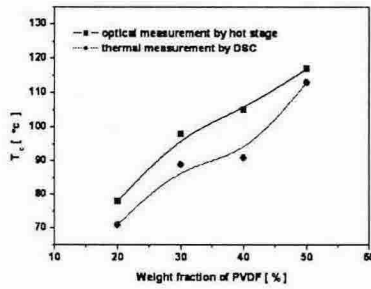


Fig 3. Phase diagram of PVDF/GTA system determined at a scanning rate of 10°C/min

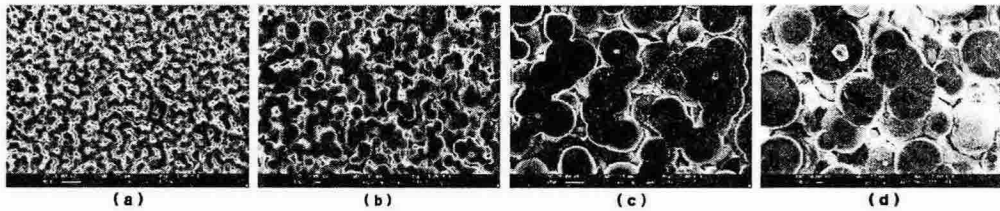


Fig 4. Structure of PVDF membrane from 30 wt% PVDF in GTA at different cooling condintions

(a) quenching from 200°C to 45°C water, (b) cooling from 200°C to atmosphere, (c) cooling at 10°C/min from 200°C to 45°C, (d) cooling at 1°C/min from 200°C to 45°C/min

5. 참고문헌

1. Mengxian Shang, Hideto Matsuyama, Masaaki Teramoto, Douglas R. Lloyd, Noboru Kubota, Preparation and membrane performance of poly(ethylene-co-vinyl alcohol) hollow fiber membrane via thermally induced phase separation, polymer 44(2003) 7441-7447
2. Douglas R. Lloyd, Kinzer, Kevin E, H.S.Tseng, Microporous membrane formation via thermally induced phase separation. I. Solid-Liquid phase separation, J. Mem Sci. 52(1990)239-261
3. Douglas R. Lloyd, Sung Soo Kim, Kevin E, Kinzer, Microporous membrane formation via thermally-induced phase separation. II. Liquid-liquid phase separation, J. Mem Sci. 64(1991)1-11
4. Sung Soo Kim, Douglas R. Lloyd, Microporous membrane formation via therm

- ally-induced phase separation. III. Effect of thermodynamic interactions on the structure of isotactic polypropylene membranes, *J. Mem Sci.* 64(1991)13-29
5. Michael R. Caplan, Chung-Yuan Chiang, Douglas R. Lloyd, Larry Y. Yen, Formation of microporous Teflon PFA membranes via thermally induced phase separation, *J. Mem Sci.* 130(1997)219-237