

열유도상분리법 적용을 위한 PVDF-DBP 소재의 특성평가

김 세 중 · 이 정 우 · 남 상 용[†]

경상대학교 나노신소재융합공학과
(2016년 12월 18일 접수, 2016년 12월 21일 수정, 2016년 12월 22일 채택)

Characterization of PVDF-DBP Materials for Thermally Induced Phase Separation

Se Jong Kim, Jeong Woo Lee, and Sang Yong Nam[†]

Department of materials Engineering and Convergence Technology, Engineering Research Institute,
Gyeongsang National University, Jinju 52828, Korea

(Received December 18, 2016, Revised December 21, 2016, Accepted December 22, 2016)

요 약: 본 연구에서는 수처리 분리막의 적용을 위하여 기계적 물성과 내화학성이 우수한 poly(vinylidene fluoride)(PVDF)의 특성평가를 진행하였다. 열유도상분리법을 통한 분리막을 제조하기 위하여 사용된 희석제는 dibutyl-phthalate (DBP)를 사용하였으며, 고분자와 희석제의 비율에 따른 결정화 온도, 녹는점, 흐림점, SEM 이미지 등을 관찰하였다. 고분자의 함량이 높아질수록 결정화 온도 및 녹는점은 높아졌으며 반대로 흐림점 온도는 낮아짐을 확인하였다. 최종적으로 상평형도 작도를 통하여 고분자함량 62 wt%, 계막 온도 125°C 이상에서 안정적인 분리막이 제조 가능함을 확인할 수 있었다.

Abstract: In this study, polyvinylidene fluoride (PVDF) membrane with excellent mechanical properties and chemical resistance was prepared and characterized for the application of water treatment. Dibutyl-phthalate (DBP) was used as a diluent for making a membranes through temperature induced phase separation (TIPS) method, and the crystallization temperature, melting point, cloud point and SEM image were observed with different ratio of diluent in polymer/diluent mixture. The crystallization temperature and melting point increased proportionally with the content of polymer, while the cloud point temperature decreased. Finally, it was confirmed that stable membrane could be manufactured at a polymer content of 62 wt% and a temperature 125°C using the phase diagram of PVDF/DBP mixtures with temperatures.

Keywords: TIPS, PVDF, DBP, cloud point, crystalline temperature, phase diagram.

1. 서 론

21세기 산업 발전의 가속화에 의하여 온실가스 증가로 인한 지구 온난화 현상이 심화되고 있고, 이에 더불어 물 부족 현상이 함께 대두되고 있다. 지구 표면의 70% 이상이 물로 뒤덮여 있지만, 마실 수 있는 물은 1% 미만으로 알려져 있으며, 부족한 수자원을 확보하기 위한 수처리 기술 연구가 활발히 진행되고 있다 [1-3]. 수처리 분야는 정수처리, 하·폐수 처리, 해수담수화, 식품 생산 분야, 초순수 제조, 유기용매 분리 등이 있으며, 분리막을 이용한 수처리 기술은 점차 응용

범위가 넓어지고 있는 추세이다[4,5].

분리막 기술의 장점은 분리막의 종류에 따라 제거 효율 및 생산량을 조절할 수 있으며, 기존의 공정 대비 에너지 소비가 적고, 새로이 생성되는 부산물이 없으며, 화학물질 사용 및 배출이 없어 친환경적이다. 또한 분리막 시스템은 설치 면적이 콤팩트하며 scale-up이 다른 공정에 비하여 매우 간단하다는 장점이 있다[6-8].

일반적으로 분리막이란 두 개의 삼차원 균일상을 분리시키고 있는 상(phase)으로, 상의 물리화학적 성질에 의해 물질 및 에너지의 교환속도가 좌우되는 제3의 상으로 정의할 수 있다.

[†]Corresponding author(e-mail: walden@gnu.ac.kr, <http://orcid.org/0000-0002-6056-2318>)

Table 1. Comparison of NIPS, VIPS and TIPS Method for Making Porous Membranes

	NIPS	VIPS	TIPS
Processing parameter	High	High	Low
Membrane structure	Asymmetric/Symmetric	Asymmetric/Symmetric	Symmetric
Pore size	MF/UF	MF/UF	MF
Waste water	High	High	Low
Mechanical strength	Weak	Weak	Strong

* NIPS (Nonsolvent Induced Phase Separation), VIPS (Vapor Induced Phase Separation), TIPS (Thermally Induced Phase Separation).

수처리 분리막은 분리 성능에 따라 정밀여과막(microfiltration), 한외여과막(ultrafiltration), 나노여과막(nanofiltration), 역삼투막(reverse osmosis)으로 분류되며 소재에 따라 고분자 분리막과 세라믹 분리막으로 나뉜다. 정밀여과막과 한외여과막의 기공 크기는 각각 100~500 nm와 2~100 nm로 입자가 적은 물질부터 수 μm 정도의 콜로이드성 물질을 분리하는데 사용된다. 정밀여과막 및 한외여과막의 제조는 주로 고분자 소재를 이용하여 연신공정, 상전이법을 통하여 평판형 또는 중공사형 분리막이 제조되고 있다[9,10]. 나노여과막 및 역삼투막의 기공 크기는 각각 1~10 nm와 1 nm 이하로 주로 작은 용매 분자의 분리나 이온의 분리에 이용된다[11,12]. 현재 상업화된 수처리용 고분자 분리막 소재로는 PVDF (polyvinylidene fluoride), PTFE (polytetrafluoroethylene), PSf (polysulfone), PES (polyethersulfone), PEI (polyetherimide), CA (cellulose acetate), PE (polyethylene), PP (polypropylene) 등이 주로 사용되며, 분리막의 제조는 비용매상분리법(nonsolvent induced phase separation, NIPS), 기상유도상분리법(vapor induced phase separation, VIPS), 열유도상분리법(thermally induced phase separation, TIPS)이 있다.

비용매상분리법은 고분자를 적절한 용매에 용해시켜 고분자 용액을 제조한 후 캐스팅 또는 중공사 형태의 방식을 통하여 물과 같은 비용매에 함침 후 용매와 비용매의 교환을 통하여 상전이를 발생시키는 방법이다. 이는 가장 널리 알려진 고분자 분리막을 제조하는 방식이다. 하지만 거대기공이 포함된 비대칭 구조를 형성해 인장강도가 상대적으로 낮은 단점이 있으며, 일정 수준 이상의 압력이 가해질 경우 막 수축이 심하게 일어나 압밀현상으로 인한 기공 막힘 현상이 발생한다. 따라서 막의 투과 특성이 저하되는 문제가 있다. 기상유도상분

리법은 비용매상분리법에 의한 용매-비용매 교환에 앞서 캐스팅 혹은 방사된 고분자 용액을 일정조건하의 대기에 노출하여 제조하는 것으로 다양한 고분자 소재에 적용할 수 있다. 기상유도상분리법은 일정 농도의 수분을 함유한 공기에 노출시키는 방식으로 공기 중의 수분 흡수를 통하여 상분리가 개시되는 특징을 가진다. 따라서 높은 공극률과 비대칭 구조 형성에 매우 유리한 제막법으로 알려져 있다. 열유도상분리법은 고분자의 용융점을 상회하는 온도에서 고분자를 매우 미세하게 분산시킬 수 있는 희석제와 용융-혼합하여 균일한 단일상의 용융액을 만들고 이를 막의 형태로 성형 후 가해진 열을 제거하여 냉각시킴으로써 막의 형태를 유지시키는 방식이다. 온도의 하락으로 상분리가 된 막은 희석제를 추출하여 고분자 매트릭스 내에 기공을 만들어 다공성을 부여할 수 있다. 주로 결정성 고분자를 분리막으로 제조하는 방법으로 비용매상분리법에 비해 비교적 높은 기계적 강도와 평균 공경을 가진 대칭형태의 분리막 제조가 가능하다는 특징이 있다. Table 1에서는 비용매상분리법, 기상유도상분리법, 열유도상분리법에 대한 특징을 간략하게 비교하여 나타내었다. 최근에는 여러 제조 방법을 결합한 하이브리드 형태의 분리막이 개발되고 있는 추세이다[13-15].

기존 비용매상분리법을 사용한 중공사의 제조 공정에서는 고온의 도프용액을 제조하는데 있어 제약이 있으며 고분자 함량의 한계로 인하여 기계적 물성이 약해지는 결과를 초래한다. 이러한 비용매상분리법 공정에서 중공사 제조의 단점을 극복하기 위한 방법으로 최근 열유도상분리법을 활용한 중공사 제조법이 활발히 연구되고 있다. 열유도상분리법을 이용한 중공사 제조는 기존 공정에서 하지 못하였던 고온에서의 중공사 제조가 가능하며 기존 비용매상분리법보다 고분자의 함량을 높

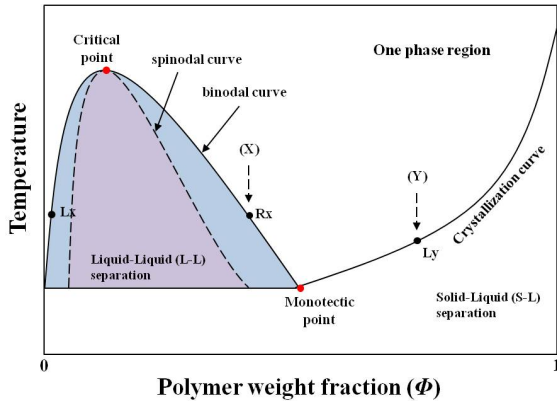


Fig. 1. Characteristic phase diagram of TIPS process.

일 수 있어 기계적 물성을 증가시킬 수 있다[16-18].

Fig. 1에서는 열유도상분리법의 일반적인 상평형도를 나타내었다. 상평형도는 편정점(monotectic point)을 기준으로 바이노달 커브와 결정화 곡선 사이의 액-액 상분리 구역, 결정화 곡선 아래의 고-액 상분리 구역으로 나누게 된다. 고-액 상분리 구역에서는 액-액 상분리 없이 바로 고분자의 결정화가 일어남으로써 상분리가 진행된다. 고분자 함량이 감소함에 따라 고-액 상분리 구역에서는 용점강하현상이 나타나지만, 액-액 상분리 구역에서는 더 이상의 결정화 온도 강하가 나타나지 않는 것처럼 보인다. 따라서 편정점 이하의 조성에서 온도를 하강시키면 액-액 상분리와 고-액 상분리가 상호 경쟁적으로 일어나게 되며 냉각 속도에 따라 두 메커니즘 중 어떤 것이 더욱 지배적인지 결정하게 된다. 액-액 상분리가 일어날 수 있는 X 조성을 가지는 고분자 용액을 서서히 냉각하여 바이노달 커브에 도달하게 되면 고분자 rich phase (Rx)와 고분자 lean phase (Lx)로 상분리가 일어난다. 이때 고분자 rich phase가 연속상을 이루고 lean phase가 분산상을 이루면서 상분리가 진행된다. 한편 Y 조성을 가지는 고분자 용액의 냉각 시의 상분리는 결정화 곡선에서 일어나게 되며, 고분자 rich phase는 상분리와 동시에 순수 고분자로 결정화가 되며 그 후로는 계속하여 부피성장만 거듭하게 된다[19-22].

열유도상분리법에서는 온도뿐만 아니라 첨가제도 중요한 역할을 한다. 첨가제는 막의 기공 형성에 도움이 되는 친수성 첨가제 또는 무기 첨가제를 주로 사용한다. 친수성 첨가제는 폴리에틸렌글리콜, 글리세린, 디에틸글리콜, 트리에틸렌글리콜, 에탄올, 폴리비닐피롤리돈, 물 등이 있고, 무기 첨가제는 염화아연, 염화리튬

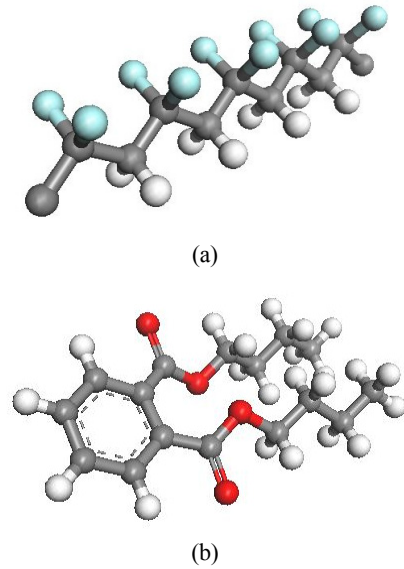


Fig. 2. Chemical structures of (a) PVDF, (b) DBP.

등이 있다. 첨가제의 첨가 함량은 5~20 wt%로 정하는데, 5 wt% 미만일 경우 다공성 막의 기공형성에 도움이 되지 못하고, 20 wt% 이상일 경우 상분리가 급속도로 진행되어 방사 직전까지 고온으로 유지하여야 하며, 방사 공정 시 단사가 야기 될 수 있다. 따라서 고분자와 상용성이 우수한 첨가제를 선정하는 것이 중요하다.

본 논문에서는 기계적 물성 및 내화학성이 우수한 수처리막 소재인 PVDF를 이용하여 열유도상분리법에 적용하기 위한 기초 실험을 진행하였다. PVDF의 열적 특성 및 흐림점 관찰을 통하여 상분리 그래프를 직접 작성하였으며 분리막을 제작한 뒤 단면의 모폴로지 구조 변화를 관찰하였다.

2. 실험

2.1. 재료

본 실험에서는 poly(vinylidene fluoride)(PVDF, KYNAR® 761 PWD)로 녹는점이 165~172°C인 분말가루 형태 제품을 사용하였고, 희석제는 플라스틱 가공 공정에 많이 이용되고 있는 dibutyl phthalate (DBP, Daejung chemicals, Extra pure)를 사용하였다. Fig. 2에서는 사용되는 고분자와 희석제의 분자 구조를 나타내었고, Table 2에서는 이들의 물리적, 화학적 특성을 나타내었다.

Table 2. Physical Properties of PVDF and DBP

PVDF		DBP	
Properties	Value	Properties	Value
Density (g/mL)	0.288	Density (g/mL)	1.043
Particle size (μm)	5.0	Purity (%)	99
Particle mesh size (mesh)	14	Molecular weight (g/mol)	278.35
Viscosity (cP)	2,300,000	Flash point (°C)	188
Melt flow (g/10 min)	2.0-6.0	Boiling point (°C)	340
Melting point (°C)	165-172	Melting point (°C)	-35

2.2. 고분자 용액 제조

상평형도 작성에 관한 실험을 진행하기에 앞서 고분자의 함량을 20, 30, 40, 50, 60 wt%로 균일하게 혼합하기 위하여 기계적 교반기(IKA® RW 20 digital)를 사용하였으며, 고온을 유지하기 위하여 이중 자켓 반응기를 이용하여 고온 오일을 자켓으로 순환시켜 가열하였다. 단일상이 될 때까지 200°C에서 150 rpm 속도로 4시간 동안 교반하였다. 실험에 사용된 프탈레이트계 희석제인 DBP는 PVDF의 녹는점(177°C)보다 훨씬 높은 끓는점(340°C)을 가지며, 고온에서 PVDF와 상용성을 가지므로 열유도상분리법에 적용할 수 있는 희석제로 선정되었다.

단일상이 된 용액은 액체질소를 이용하여 순간적으로 급냉 시켜 고분자와 희석제가 분리되기 전에 고체상태로 제조하였다. 이 공정은 액체 질소를 담을 수 있는 용기에 1/3가량 액체 질소를 채운 뒤 은박지로 위를 덮고 은박지에 고온의 고분자 용액을 부어준 뒤 그 위에 다시 액체 질소를 부어 급냉하였다. 제조된 고체 고분자 시료는 변형을 막기 위하여 냉동 시약장에 보관하였다.

2.3. 열적 특성 평가

2.3.1. TGA 특성 평가

사용하고자 하는 고분자 PVDF의 탄화점을 알아보기 위하여 열중량분석기(thermogravimetric analysis, TGA, Q50 TA Instruments)를 이용하였다. 먼저 TGA 팬을 세척하기 위해 토치를 이용하여 열처리를 한 뒤 시료 10 mg을 질소 분위기 하에서 0~700°C까지 10 °C/min의 속도로 가열하여 PVDF의 열적 특성평가를 진행하였다.

2.3.2. DSC 특성 평가

상평형도 작성을 위한 실험으로 각기 다른 비율로 제조한 용액의 결정화 온도(crystallization temperature,

Tc) 및 녹는점(melting point, Tm)을 알아보기 위하여 시차주사열량계(differential scanning calorimetry, DSC, Q20 TA Instruments)를 이용하였다. 6~8 mg의 샘플을 제작한 후 질소 분위기 하에서 온도 범위 -50~250°C로 설정하여 실험을 진행하였다. 10 °C/min의 속도로 1차 순환하여 남아 있는 불순물 등을 제거하였고, 2차 순환에서는 냉각 및 가열 속도를 줄여 5 °C/min의 속도로 열적 특성평가를 진행하였다. 최종적으로 얻어진 결정화 온도를 이용하여 상평형도를 작도하였다.

2.4. 상평형도 작도

2.4.1. 흐림점 관찰

상평형도 작도를 위하여 hot stage (FP90 Central processor, FP82HT Hot stage, METTLER TOLEDO)와 Nikon 현미경(OPTIPHOT-100, Nikon)을 이용하여 흐림점 관찰을 진행하였다.

슬라이드글라스와 커버 글라스를 이용하여 시료를 가열하여 관찰할 수 있도록 하였으며 고온에서 희석제의 손실을 방지하기 위하여 슬라이드글라스와 커버 글라스 사이에 실리콘 가이드를 넣어 실리콘 가이드 중앙에 시료가 들어갈 만큼의 작은 동그란 구멍을 뚫어 3~5 mg의 시료가 들어갈 수 있도록 샘플을 제조하였다.

온도를 200°C로 설정하여 냉동으로 인한 고체상이 되어 있는 시료를 균일한 용액상이 되도록 가열했다. 시료를 녹이는 과정에서 생성되는 시료의 열이력을 제거하기 위하여 5분 동안 온도를 유지시킨 후 10 °C/min의 속도로 50°C까지 냉각시키며 상이 변화되는 점을 현미경과 연결된 컴퓨터를 통하여 관찰하였다. 온도의 변화에 따른 시료의 액체상이 고체상으로 변화는 구간의 온도를 기록하여서 흐림점을 관찰하였고 이를 통하여 상평형도를 작도하였다.

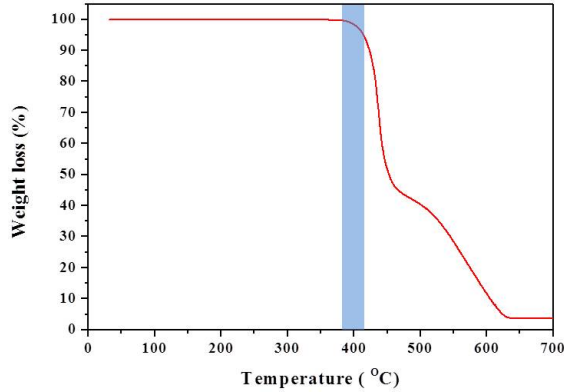


Fig. 3. TGA thermogram of PVDF polymer.

2.5. SEM을 통한 모폴로지 관찰

고분자 함량에 따른 모폴로지의 변화를 관찰하기 위하여 고분자 용액의 필름을 제조하였다. 먼저 슬라이드 글라스 위에 150 μm 두께의 커버글라스를 사각형 모양으로 붙여 그 사이에 고분자 시료를 위치시킨 후 hot stage의 온도를 200°C로 설정한 다음 액상이 된 고분자 용액을 캐스팅 하였다. 캐스팅 된 고분자 필름은 에탄올에 함침하여 24시간 동안 세척하였다. 최종적으로 제조된 필름의 모폴로지를 확인하기 위하여 전계방출형 주사전자현미경(Philips XL30 S FEG, The Netherlands, FE-SEM)을 사용하였다. 액체 질소를 이용하여 필름을 급냉시킨 뒤 순간적으로 부러뜨려 측정하고자 하는 단면을 이온 코팅기(JEOL JFC-1100E)를 이용하여 진공하에서 200초 동안 10 mA로 금 코팅을 한 후 시료의 모폴로지를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

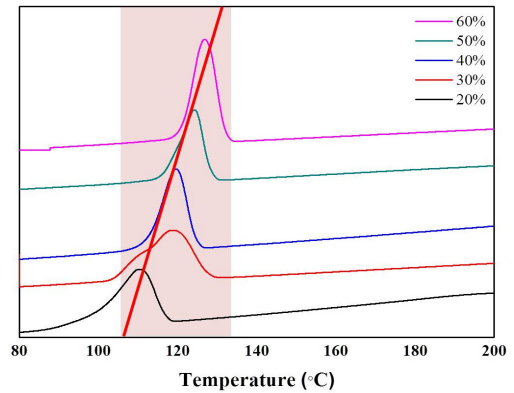
3.1. 고분자 시료의 제조

고분자와 희석제의 비율에 따라 제조한 고분자 용액을 급냉하여 고분자 시료로 제조하였다. PVDF의 함량이 증가할수록 더욱 단단한 물성을 지니며 용액을 교반하는 과정에서 육안으로 관찰되는 점도 또한 매우 높아지는 것을 확인하였다. 이는 용액 내에 고분자가 차지하는 비율이 높아짐에 따라 발생하는 현상이다.

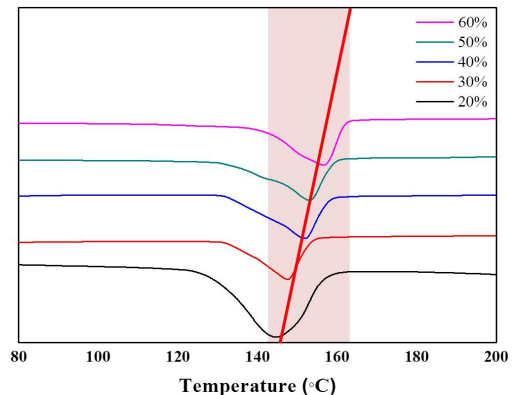
3.2. 열적 특성 평가

3.2.1. TGA 특성 평가

PVDF를 700°C까지 10 °C/min의 속도로 가열을 하여 진행하였다(Fig. 3). 열분해온도(degradation temper-



(a)



(b)

Fig. 4. DSC thermograms of PVDF/DBP mixtures with different diluents ratio (a) Tc, (b) Tm.

ature)는 무게 감소비가 5 wt%에 도달했을 때의 온도로 명명하였다. 실험에 사용된 PVDF의 경우 420°C의 열분해 온도를 나타내었으며 450°C 부근까지 급격한 무게 감소를 보인 후 점점 감소하여 600°C 이후부터는 완전히 탄화가 진행된 결과를 나타내었다.

3.2.2. DSC 특성 평가

PVDF의 함량별 결정화 온도 및 녹는점을 알아보기 위하여 DSC를 이용하여 특성평가를 진행하였다. 순수 PVDF 고분자의 녹는점은 164°C, 결정화 온도는 131°C를 나타내었고, 희석제와의 혼합에서 희석제의 함량이 증가할수록 결정화도 온도 및 녹는점이 감소하는 것을 확인하였다(Fig. 4). 이는 희석제가 차지하는 비율이 커짐에 따라 고분자 체인의 결합력이 약해지게 되고 용점강하(melting point depression)현상이 증가하기 때문에 결정화 온도가 낮아지는 결과가 나타났다고 사료된다.

Table 3. Cloud Point and Crystallization Temperature of PVDF/DBP with Different Ratio

Polymer contents (wt%)	Cloud point (°C)	Crystallization temperature (°C)	Melting point (°C)
20	132	110	144
30	131	118	146
40	130	119	152
50	129	124	155
60	127	126	158

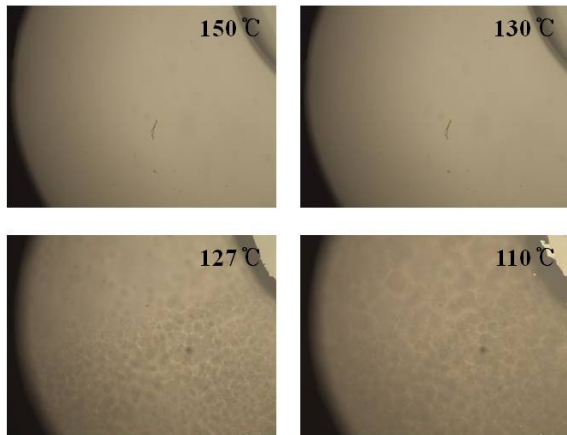


Fig. 5. Optical microscopes of cloud point of 60 wt% PVDF content with different temperatures.

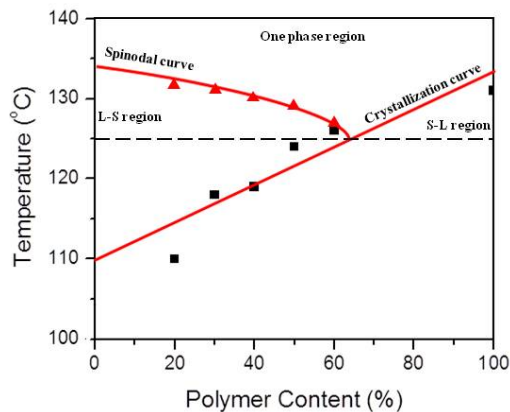


Fig. 6. Phase diagram of PVDF/DBP mixtures in TIPS process.

3.3. 상평형도 작도

현미경을 통한 흐림점 관찰에서 용액의 PVDF 함량이 증가할수록 흐림점이 관찰되는 온도 지점이 점점 낮아지는 것을 확인할 수 있었다. 온도를 서서히 떨어뜨리면서 관찰한 결과 PVDF 함량을 20 wt%에서 60 wt%로 증가시킬수록 132°C에서 127°C로 흐림점이 낮아짐을 확인할 수 있었다. Fig. 5에서는 대표적으로 60 wt%

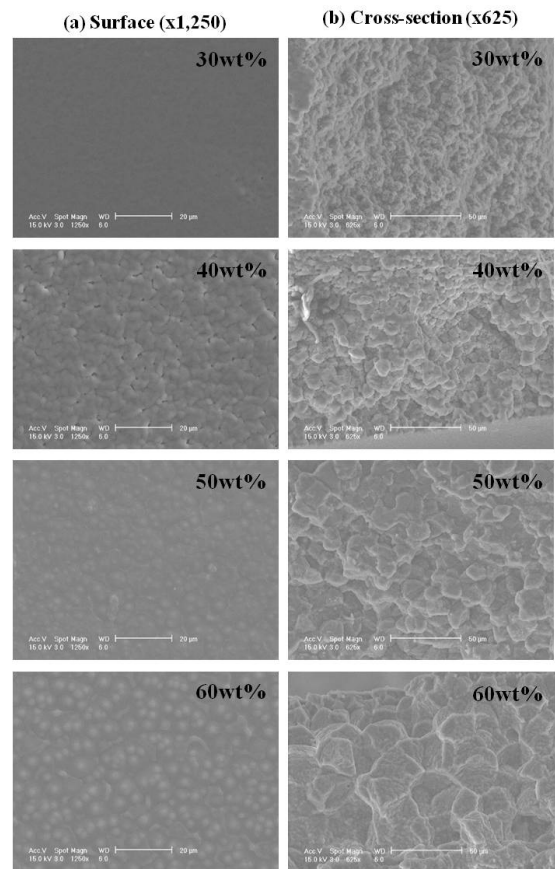


Fig. 7. SEM microscopes of porous structures of membranes from PVDF/DBP mixture with different ratio (a) Surface (×1,250), (b) Cross-section (×625).

PVDF 용액의 온도 하강에 따른 흐림점을 나타내었다.

Table 3은 고분자 함량별 측정된 흐림점과 녹는점, 결정화 온도를 정리하였고, Fig. 6에 이를 이용한 상평형도를 도식화하였다. 결정성 고분자의 경우 결정화도 곡선이 존재하므로 바이노달 커브와 결정화도 커브가 결합된 상평형도를 나타낸다. 일정 농도 이하에서는 바이노달 커브 내부로의 온도 강하 시 액-액 상분리가 발생하고, 일정 농도 이상에서는 고-액 상분리만 발생하

며, 냉각속도 혹은 유지 시간에 따라 액-액, 고-액 상분리가 동시에 발생하는 경우도 생긴다[23,24]. 하지만 고분자와 희석제의 섞임 상태가 안정한 경우 Fig. 6과 같이 바이노달 커브는 존재하지 않고 고-액 상분리만 발생하게 된다. 흐림점 곡선 아래에서 일정한 기울기를 가지는 결정화도 특성을 나타내었고, 고분자 함량 62 wt%, 제막 온도 125°C에서 액-액 상분리와 고-액 상분리를 경계 지어주는 편정점이 존재하는 것을 알 수 있었다. 따라서 고분자 함량 62 wt% 이하에서는 액-액 상분리와 고-액 상분리가 상호 경쟁적으로 일어날 수 있으며, 62 wt% 이상에서는 고-액 상분리만 발생하여 고분자의 결정형태가 막의 모폴로지를 결정하게 된다. 결정화 온도 이하에서는 결정들이 생성되어 있는 상태이기 때문에 결정화 온도보다 높은 온도에서 교반을 실시하여야 하고, 흐림점보다 낮은 온도에서 제막할 경우 상분리가 미리 발생하여 안정적인 막을 형성할 수 없다. 따라서 상평형도 작도 결과 고분자 함량 62 wt%, 제막 온도 125°C를 넘어서야 안정적인 분리막이 제조 가능하다는 것을 확인하였다.

3.4. 모폴로지 관찰

열유도상분리법으로 고분자막을 제조하는 경우 고분자와 희석제 간의 상호작용 정도가 최종 막의 구조에 영향을 끼친다고 보고되고 있다[25,26]. 고분자 함량에 따른 모폴로지를 관찰한 결과 Fig. 7에 나타난 바와 같이 고분자의 함량이 증가할수록 결정화되는 고분자 입자의 크기가 증가함을 알 수 있었다. 또한 3차원 그물 구조를 갖는 것이 아니라 고분자의 결정성을 나타내는 것을 확인하였는데, 이는 상평형도와 연관 지어 설명할 수 있다. 앞서 설명한 바와 같이 PVDF와 DBP의 섞임이 균일하고, 안정한 상태의 비율로 고분자 시료가 제조되었기 때문에 액-액 분리가 아닌 고-액 상분리로 제조되었음을 나타내는 것이다.

만일 고분자와 희석제의 섞임이 안정하지 않고 상호작용이 적은 경우 액-액 상분리로 진행될 것이고, 따라서 고분자의 결정이 형성되지 않고 삼차원 구조의 그물 형태의 모폴로지를 나타낼 것이다.

4. 결 론

본 연구는 PVDF소재의 수처리 분리막 응용을 위한 열유도상분리법 적용성을 알아보려고 특성평가를 진행

하였다. 실험에 사용된 희석제는 PVDF와 상용성이 우수한 DBP를 선정하였으며, TGA, DSC, SEM, hot stage 등을 통한 특성평가를 진행하였다. 먼저 소재에 대한 열적 특성을 분석하기 위하여 TGA 및 DSC를 통한 PVDF의 열분해 온도 및 결정화 온도를 측정하였다. PVDF의 열분해온도는 420°C, 결정화 온도는 131°C, 녹는점은 164°C로 관찰되었다. PVDF의 DBP에 대한 영향을 알아보려고 고분자 함량을 점차 증가시켜가며 특성평가를 진행하였다. 고분자 함량이 증가함에 따라 SEM이미지상 결정화되는 고분자의 입자 크기가 증가하는 것을 알 수 있었고, 고-액 상분리에 의해 모폴로지가 형성됨을 확인할 수 있었다. 흐림점의 경우 고분자 함량이 증가할수록 감소하는 경향을 나타내었으며, 반대로 결정화 온도 및 녹는점은 점점 높아짐을 확인하였다. 이는 앞서 언급한 바와 같이 고분자의 함량이 증가함에 따라 용점강화현상이 증가하여 나타나는 경향으로 사료된다. 이를 이용하여 최종적으로 상평형도를 작도하여 열유도상분리법을 이용하여 안정적으로 분리막을 제조할 수 있는 조건을 찾을 수 있었다. PVDF/DBP의 혼합에서는 고분자 함량 62 wt%, 제막 온도 125°C를 넘어서야 안정적인 분리막으로 제조할 수 있을 것으로 판단된다.

감 사

본 연구는 환경부 “글로벌탑 환경기술개발사업”으로 지원받은 과제임(과제번호 : 2016002100003).

Reference

1. S. M. Lee and S. S. Kim, “Structural changes of PVDF membranes by phase separation control”, *Korean Chem. Eng. Res.*, **54**, 57 (2016).
2. K. M. Kyung and J. Y. Park, “Effect of operating conditions and recovery of water back-washing in spiral wound microfiltration module manufactured with PVDF nanofibers for water treatment”, *Membr. J.*, **25**, 180 (2015).
3. B. M. Jun, E. T. Yun, S. W. Han, TPN. Nguyen, H. G. Park, and Y. N. Kwon, “Chlorine disinfection in water treatment plants and its effects

- on polyamide membrane”, *Membr. J.*, **24**, 88 (2014).
4. J. F. Kim, J. T. Jung, H. H. Wang, S. Y. Lee, T. Moore, A. Sanguineti, E. Drioli, and Y. M. Lee, “Microporous PVDF membranes via thermally induced phase separation (TIPS) and stretching methods”, *J. Membr. Sci.*, **509**, 94 (2016).
 5. K. M. Kyung and J. Y. Park, “Effect of pH hybrid water treatment process of PVDF nanofibers spiral wound microfiltration and granular activated carbon”, *Membr. J.*, **25**, 358 (2015).
 6. J. T. Jung, J. F. Kim, H. H. Wang, E. di Nicolo, E. Drioli, and Y. M. Lee, “Understanding the non-solvent induced phase separation (NIPS) effect during the fabrication of microporous PVDF membranes via thermally induced phase separation (TIPS)”, *J. Membr. Sci.*, **514**, 250 (2016).
 7. J. H. Park, D. J. Kim, and S. Y. Nam, “Characterization and preparation of PEG-polyimide copolymer asymmetric flat sheet membranes for carbon dioxide separation”, *Membr. J.*, **25**, 547 (2015).
 8. H. C. Koh, S. Y. Ha, S. M. Woo, S. Y. Nam, B. S. Lee, C. S. Lee, and W. M. Choi, “Separation and purification of biogas by hollow fiber gas separation membrane module”, *Membr. J.*, **21**, 177 (2011).
 9. H. N. Jang, S. J. Kim, Y. T. Lee, and K. H. Lee, “Progress of nanofiltration hollow fiber membrane”, *J. Appl. Chem. Eng.*, **24**, 456 (2013).
 10. C. H. Yun, J. H. Kim, K. W. Lee, and S. H. Park, “Water treatment application of large pore microfiltration membrane and its problems”, *Membr. J.*, **24**, 194 (2014).
 11. D. J. Kim and S. Y. Nam, “Research trend of organic/inorganic composite membrane for polymer electrolyte membrane fuel cell”, *Membr. J.*, **22**, 155 (2012).
 12. D. J. Kim, H. Y. Hwang, S. J. Kim, Y. T. Hong, H. J. Kim, T. H. Leem, and S. Y. Nam, “Characterization of SPAES composite membrane containing variously functionalized MMT for direct methanol fuel cell application”, *Trans Korean Hydrog New Energy Soc.*, **22**, 42 (2011).
 13. G. Ji, L. Zhu, B. Zhu, C. Zhang, and Y. Xu, “Structure formation and characterization of PVDF hollow fiber membrane prepared via TIPS with diluent mixture”, *J. Membr. Sci.*, **319**, 264 (2008).
 14. D. J. Kim, D. Y. Oh, M. K. Jeong, and S. Y. Nam, “Recent trends in composite materials for aircrafts”, *Appl. Chem. Eng.*, **27**, 252 (2016).
 15. S. M. Woo, J. J. Choi, and S. Y. Nam, “Preparation of hydroxy polyimide membranes and their carbon dioxide permeation property”, *Membr. J.*, **22**, 128 (2012).
 16. B. G. Ko, J. H. Na, D. H. Nam, K. H. Kang, and C. Y. Lee, “Fouling mitigation for pressurized membrane of side-stream MBR process at abnormal operation condition”, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **38**, 323 (2016).
 17. S. G. Hong, S. H. Lee, J. H. Kim, J. H. Kim, and Y. G. Ju, “Evolution of RO process for green future”, *KIC News.*, **14**, 9 (2011).
 18. S. M. Woo, Y. S. Chung, and S. Y. Nam, “Evaluation of morphology and water flux for polysulfone flat sheet membrane with conditions of coagulation bath and dope solution”, *Membr. J.*, **22**, 258 (2012).
 19. Q. Zhou, Z. Wang, H. Shen, Z. Zhu, L. Liu, L. Yang, and L. Cheng, “Morphology and performance of PVDF TIPS microfiltration hollow fiber membranes prepared from PVDF/DBP/DOP systems for industrial application”, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **91**, 1697 (2015).
 20. N. T. Hassankiadeh, Z. Cui, J. H. Kim, D. W. Shin, A. Sanguineti, V. Arcella, Y. M. Lee, and E. Drioli, “PVDF hollow fiber membranes prepared from green diluent via thermally induced phase separation: effect of PVDF molecular weight”, *J. Membr. Sci.*, **471**, 237 (2014).
 21. I. Y. Jung, M. N. Han, and M. H. Cha, “Phase separation of thermally induced phase separation membrane and minute structure control with phase separation”, *Theories and Appl. Chem. Eng.*, **9**,

- 1994 (2003).
22. M. S. Park, J. H. Kim, M. S. Jang, and S. S. Kim, "Preparation of PVDF hollow fiber membrane via TIPS (thermally induced phase separation) and stretching", *Membr. J.*, **24**, 158 (2014).
 23. G. R. Guillen, Y. Pan, M. Li, and E. M. V. Hoek, "Preparation and characterization of membranes formed by nonsolvent induced phase separation: A review", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **50**, 3798 (2011).
 24. G. L. Ji, L. P. Zhu, B. K. Zhu, and Y. Y. Xu, "Effect of diluents on crystallization of poly(vinylidene fluoride) and phase separated structure in a ternary system via thermally induced phase separation", *Chin. J. Polym. Sci.*, **26**, 291 (2008).
 25. M. Gu, J. Zhang, X. Wang, H. Tao, and L. Ge, "Formation of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) membranes via thermally induced phase separation", *Desalination*, **192**, 160 (2006).
 26. J. Yang, D. W. Li, Y. K. Lin, X. L. Wang, F. Tian, and Z. Wang, "Formation of a bicontinuous structure membrane of polyvinylidene fluoride in diphenyl ketone diluent via thermally induced phase separation", *J. Appl. Polym. Sci.*, **110**, 341 (2008).