

PVDF 분리막 제조를 위한 상분리 거동 연구

임동준* · 김성수***†

*경희대학교 공과대학 화학공학과, **경희대학교 지역혁신센터
(2014년 12월 5일 접수, 2015년 3월 4일 수정, 2015년 5월 18일 채택)

Investigation of Phase Separation Behavior for PVDF Membrane Formation

Dong Jun Im* and Sung Soo Kim***†

*Department of Chemical Engineering, Kyung Hee University, Yongin, Gyeonggi-do 446-701, Korea

**Regional Innovation Center, Kyung Hee University, Yongin, Gyeonggi-do 446-701, Korea

(Received December 5, 2014; Revised March 4, 2015; Accepted May 18, 2015)

초록: Poly(vinylidene fluoride)(PVDF) 분리막 제조를 위하여 PVDF/희석제/용매 시스템에서의 열유도 상분리와 비용매유도 상분리 메커니즘을 관찰하였다. 희석제로 di-butyl phthalate(DBP)를, 용매로 *n*-methyl-2-pyrrolidone(NMP)를 사용하였다. 열유도 상분리 과정의 이미지변화는 hot stage와 광학현미경을 이용하여 관찰하였고, 비용매 유도 상분리 과정의 이미지변화를 고분자용액과 비용매의 접촉 계면에서 관찰하였다. PVDF/DBP 시스템에 NMP를 첨가할 경우 결정화 온도가 낮아지며 구정 성장이 지연되었고 불규칙하고 큰 구정들이 형성되었음을 평막을 제조하여 확인하였다. PVDF/NMP 시스템에 DBP를 첨가할 경우 시스템의 miscibility가 감소하여 바이노달 곡선이 왼쪽으로 이동하며 불안정 영역이 확장되었다. DBP를 첨가할 경우 finger-like 구조가 사라지며 NMP의 급격한 추출에 의해 계면 부분에서 dense top skin layer가 형성됨을 평막을 제조하여 확인하였다. 용매와 희석제의 혼합공정에서 용매와 희석제의 함량에 따라 상분리 메커니즘은 변화되며 이에 따라 고유한 분리막 구조가 형성되었다.

Abstract: The phase separation mechanisms of thermally induced phase separation (TIPS) and nonsolvent induced phase separation (NIPS) were investigated for poly(vinylidene fluoride) (PVDF)/solvent/diluent system for PVDF membrane fabrication. Di-butyl phthalate (DBP) was used as a diluent and *n*-methyl-2-pyrrolidone (NMP) was used as a solvent. Image changes via TIPS were successfully captured by using a hot stage and an optical microscope, and NIPS images were observed at the interface between dope solution and nonsolvent. Addition of NMP to PVDF/DBP system lowered the crystallization temperature and retarded the spherulite growth to result in the formation of big spherulites, which was confirmed by the flat membrane fabrication. Addition of DBP to PVDF/NMP system decreased the miscibility of the system for binodal curve to be shifted to the left hand side, which expanded the unstable region. Finger-like structure was disappeared and dense skin layer was formed at the interface due to the rapid extraction of NMP. Phase separation mechanism depended on the composition of solvent and diluent, and the corresponding structures were formed.

Keywords: thermally induced phase separation, nonsolvent induced phase separation, PVDF membrane, phase separation mechanism.

서 론

Poly(vinylidene fluoride) (PVDF)의 경우 다른 고분자에 비해 높은 화학적 안정성과 기계적 강도로 인해 분리막 소재로 오랜 기간 동안 연구되어 왔다. 그 중에서도 정밀여과막(microfiltration, MF) 및 한외여과막(ultrafiltration, UF) 등의 수처리 분야에서 폭 넓게 사용되고 있다.^{1,2}

PVDF 같은 고분자 분리막을 제조하는 방법으로 가장 많이 사용되었던 방법은 비용매유도 상분리법(nonsolvent-induced phase separation, NIPS)으로써, 적정 용매에 녹인 고분자 용액을 비용매에 접촉시켜 용매와 비용매간의 상호 물질교환에 의하여 분리막을 제조하는 것이다.³⁻⁵ 이 방법은 비용매 처리 등을 조절하여 고도의 투과성 및 선택성을 지닐 수 있는 장점이 있다. 하지만, 제막 시 온도나 습도 등 주변 환경을 엄격하게 제어하지 않을 경우 상황에 따라 막의 구조가 달라지기 때문에 막의 재연성이 매우 떨어진다. 또한 내화학성 및 내열성이 뛰어난 고분자를 분리막 재료로 선택하고자 할 때

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: sungkim@khu.ac.kr

©2015 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

그 고분자를 용해시킬 수 있는 용매의 부재로 인해 분리막 재료의 선택에 있어서 한계성을 지니고 있다. 그리고 NIPS의 경우 고분자, 용매 그리고 비용매의 삼성분계로 이루어져 있기 때문에 분리막 제조 시 공정상의 변수가 다양하고, 열역학적, 속도론적 해석이 어렵다.

따라서 이런 NIPS의 문제점을 보완하기 위해 중점적으로 연구되어 온 방법이 열유도 상분리법(thermally induced phase separation, TIPS)이다.⁶⁻⁹ TIPS 공정은 고분자의 용융점을 상회하는 온도에서 고분자를 매우 미세하게 분산시킬 수 있는 희석제(diluent)와 용융 혼합하여 균일한 단일상의 용융액을 만들게 되며 이를 적당한 막의 형태로 성형한 후 가해진 열을 냉각시킴으로써 상분리를 일으키고 제조된 막에 포함되어 있는 희석제를 적당한 추출제로 추출하여 고분자 매트릭스 상에 기공을 형성할 수 있다. 그 결과 연속적인 매트릭스가 형성된다.^{10,11} 일반적으로 고분자 용액의 냉각속도를 조절함으로써 고분자 매트릭스 내의 상분리 영역을 조절하며 최종적으로 분리막의 기공 크기를 조절할 수 있다.

TIPS 공정은 고분자와 희석제의 이성분계로서 고분자와 용매 및 비용매의 삼성분계로 이루어지는 NIPS 공정에 비해 상분리 메커니즘에 관한 열역학적, 속도론적 해석이 용이하고, 무엇보다 매우 고온에서 고분자를 용융시키기 때문에 고분자 함량을 50% 이상 높일 수 있어 고분자 함량이 증가됨에 따라 용매에 녹을 수 있는 고분자의 양이 용해도에 의해 한정되어있는 NIPS에 비해 기계적 강도를 더욱 강하게 할 수 있다는 장점이 있다.^{12,13}

TIPS 공정의 경우 고분자와 희석제의 상호작용에 따라 상분리 메커니즘을 액체-액체 상분리와 고체-액체 상분리로 나눌 수 있다.¹⁴ 냉각 온도가 바이노달 영역 안에 있을 때 액체-액체 상분리가 유도되고 상이 polymer-rich continuous phase 와 polymer-lean droplet phase로 분리되며, bi-continuous cellular structure를 형성한다. 반대로 고체-액체 상분리의 경우 냉각 온도가 결정화 라인 아래에 위치해 있을 때 유도되며 고분자 결정의 성장에 의해 구정형 구조를 형성한다.^{6,7}

고분자-희석제 혼합물에서 액체-액체 상분리와 고분자의 결정화, 유리화, association, 그리고 희석제의 결정화 등의 상분리 메커니즘이 동시에 일어나는 경우는 분리막의 다공성 구조 형성에 매우 중요한 역할을 한다. 특히 분리막 소재로 semi-crystalline polymer를 사용할 경우 두 가지 열역학적 상분리 메커니즘이 있는데, 즉 결정상과 용액상 내에서의 chemical potential 차이를 구동력으로 하는 고체-액체 상분리와 고분자-희석제 계의 열역학적 불안정성을 구동력으로 하는 액체-액체 상분리이며¹⁵⁻¹⁷ 이러한 semi-crystalline polymers에 있어서 액체-액체 상분리는 고분자 결정화를 수반하게 된다. 이미 spinodal decomposition과 결정화 둘 다 나타나는 계들에 대해서 열역학적 상호작용 파라미터, 희석제 크기, 조성, 냉각 조건, 희석제 결정화 온도와 같은 인자들의 영향에 따른 모

폴로지 연구가 이루어져 왔다.¹⁸

NIPS 공정을 TIPS 공정과 접목시킨다면 용매를 사용하여 고분자를 용해시키기 때문에 TIPS 공정에 비해 매우 낮은 공정온도와 낮은 고분자 조성으로도 점도가 매우 높은 dope solution을 얻을 수 있다. 그리고 TIPS 공정의 단점 중 하나인 표면의 미세기공 조절 문제를 NIPS에 의해 조절하도록 하여 해결할 수 있을 것이다. Xianfeng Li 연구진은 NIPS 공정에 희석제 첨가를 첨가시키고 고온을 가해 줌으로써 TIPS와 NIPS에 의해 막의 표면 및 내부 구조를 컨트롤하였고,¹⁰ Hai-Peng Xu 연구진은 PVDF에 용매로 NMP를 사용하고 고온에서 냉각을 통해 TIPS를 접목시켰다.¹⁹

본 연구에서는 TIPS와 NIPS 공정의 열역학적, 속도론적 이해를 바탕으로 고분자/희석제/용매의 삼성분계 시스템에서 TIPS와 NIPS의 상분리 메커니즘을 hot stage와 광학현미경을 통해 관찰하였다. 상분리 관찰에 사용되는 고분자로는 내화학성 및 기계적 강도가 좋은 PVDF를 선정하였다. 희석제로는 DBP(di-butyl phthalate)를 사용하였고, 용매로는 NMP(*n*-methyl-2-pyrrolidone)를 사용하였다. 등은 결정화 방법을 이용하여 PVDF/DBP의 TIPS 시스템에서 NMP 첨가에 따른 효과를 확인하였다. 그리고 비용매를 접촉시켜 PVDF/NMP의 NIPS 시스템에서 DBP를 첨가할 때 비용매와 용매의 물질교환 속도를 확인하였다. 그리고 PVDF 평막 제조를 통해 이러한 TIPS, NIPS 상분리 연구가 실제 분리막 구조에 그대로 적용되는지를 확인하였다.

실 험

재료 및 시약. 본 연구에서는 Solvay 사의 Solef 1015 PVDF를 사용하였고, 희석제로 di-butyl phthalate(DBP, Sigma Aldrich Co.)를, 용매로는 *n*-methyl-2-pyrrolidone(NMP, Sigma Aldrich Co.)를 사용하였다. DBP는 TIPS 공정을 이용한 PVDF 분리막 제조에 사용되는 일반적인 가소제 중 하나이며, NMP는 NIPS 공정을 이용한 PVDF 분리막 제조에 사용되는 일반적인 용매 중 하나이다. NIPS 메커니즘을 관찰하기 위해 접촉시키는 비용매로 DI-water를 이용하였다. 그리고 희석제 추출을 위한 추출제로 ethyl alcohol(Samchun Chemicals)을 사용하였다.

상분리도 작성. TIPS 공정의 상분리도: TIPS 공정의 상분리도를 얻기 위해 희석제와 용매 함량비에 따른 결정화 온도를 differential scanning calorimetry(DSC, Perkin Elmer)를 사용하여 측정하였다. PVDF 조성은 20 wt%로 고정하였고, 각 시료는 200 °C의 온도에서 질소분위기 하에 기계식 교반기를 사용하여 제조되었다. DSC를 사용하여 10 °C/min의 scanning rate로 180 °C까지 가열한 뒤, 열이력을 제거하기 위해 10분간 유지시킨다. 그 후 10 °C/min의 scanning rate로 25 °C까지 냉각시키며 얻어진 exothermic peak를 결정화 온도로 결정하였다.

NIPS 공정의 상분리도: NIPS 공정의 삼성분계 상분리도를 작성하기 위해 80 °C에서 DBP와 NMP의 조성(DBP/NMP, 100/0, 80/20, 60/40)에 따른 고분자 용액(10, 20, 30 wt%)을 100 mL glass vessel에 단계적으로 제조하였다. 여기에 DI-water를 적정하여 고분자용액이 더 이상 균일한 용액으로 존재하지 않을 때까지, 즉 고분자 용액이 뿌옇게 흐려져 응집이 일어날 때까지 들어간 비용매의 양(wt%)을 측정하였다. 최종적으로 고분자 용액 내 고분자, 용매, 비용매의 양을 무게분율(wt%)로 계산하여 상분리도에 각 조성이 나타내는 위치를 표시하고, 마지막으로 이 위치들을 실선으로 연결하여 바이노달 커브를 나타내었다.

상분리 메커니즘 관찰. TIPS 상분리 메커니즘 관찰: PVDF/DBP/NMP 시스템의 TIPS 상분리를 관찰하기 위해 Figure 1의 hot stage와 광학현미경을 사용하였다. DBP/NMP 조성을 100/0, 90/10, 80/20으로 변화시켜가며 균일한 용용액을 제조하였다. 그리고 시료의 일정한 두께를 유지하기 위해 microscope cover slip의 테두리에 테프론 테이프를 감았고 고온에서 희석제의 증발로 인한 손실을 막기 위해 테프론 위에 vacuum grease를 바른 후 이 사이에 시료를 놓고 cover slip을 hot stage에 올려놓았다. 그리고 200 °C까지 가열된 시료를 10분 동안 유지하여 열이력을 제거하여 균일상을 만든 후 10 °C/min의 속도로 120 °C로 냉각시켜 등은 결정화 속도를 관찰하였다. 그리고 DBP/NMP 조성별로 상분리도 상의 결정화 온도보다 10 °C 높은 온도를 유지하며 상분리를 관찰하였다.

NIPS 상분리 메커니즘 관찰: PVDF/DBP/NMP 시스템의 NIPS의 상분리를 관찰하기 위해 PVDF 20 wt%로 고정한 후

DBP/NMP의 조성을 0/100, 5/95, 10/90, 15/85으로 변화시켜가며 50 °C의 hot stage에 올려놓았다. 그리고 cover slip 사이의 공간으로 비용매를 같은 온도와 양으로 넣어주어, 고분자 용액과 비용매 접촉 시 계면에서 일어나는 변화를 시간에 따라 관찰하였고 그 이미지를 캡처하였다.

PVDF Flat Membrane 제조. PVDF를 20 wt%로 고정한 후 DBP/NMP의 조성을 100/0, 95/5, 90/10, 85/15, 0/100, 5/95, 10/90, 15/85으로 변화시켜 가며 샘플을 만든 후 200 °C의 hot stage 위에서 가열된 시료를 10분 동안 유지한 후 cover slip 째 정해진 온도의 비용매(DI-water)에 침전시켜 비용매와 접촉시킨 상태로 열유도 상분리와 비용매유도 상분리를 유도시켰다. 분리막 샘플은 희석제, 용매 추출을 위해 에탄올에 24시간 이상 담가 두었다.

SEM을 통한 분리막 구조 관찰. 제조된 PVDF 중공사막의 구조를 주사 전자 현미경(scanning electron microscope; SUPRA55, ZEISS)을 이용하여 관찰하였다. 분리막 샘플을 액체 질소 속에서 냉각하여 단면을 절단하였고, gold coater를 이용하여 0.8 mbar의 진공상태와 15 mA의 plasma current 조건에서 코팅시킨 후 분리막의 단면 구조를 관찰하였다.

결과 및 토론

상분리도 작성. TIPS 상분리도 작성: TIPS 시스템에서 결정화 온도 커브와 바이노달 커브는 폴리머와 희석제의 열역학적 miscibility와 관계가 있다.¹⁶ 그리고 이러한 miscibility를 결정짓는 폴리머의 희석제의 상호작용에 대한 연구는 먼저 평형 상분리도(equilibrium phase diagram)에 대한 조사가 요구된다.²⁰ Figure 2에 DBP/NMP 조성 100/0, 90/10, 80/20, 70/30에 대한 TIPS 상분리도를 나타내었다. PVDF 농도는 20 wt%로 고정하였다. PVDF/DBP/NMP 시스템의 경우 고체-액체 상분리만 일어나기 때문에 cloud point는 관찰되지 않

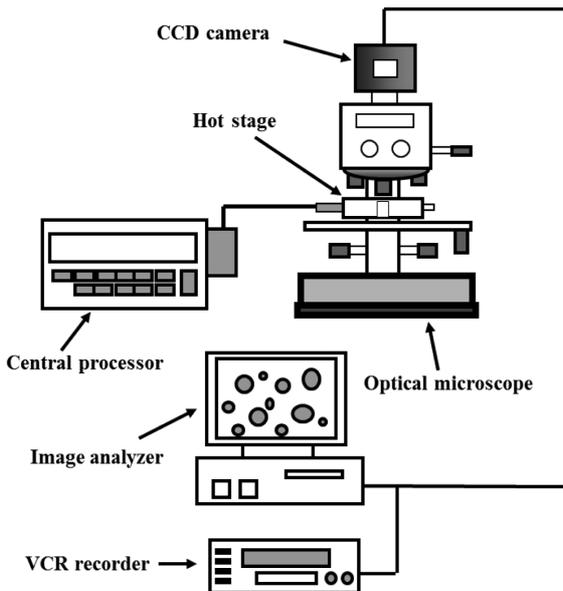


Figure 1. Schematic diagram of thermo-optical microscope (TOM) system.

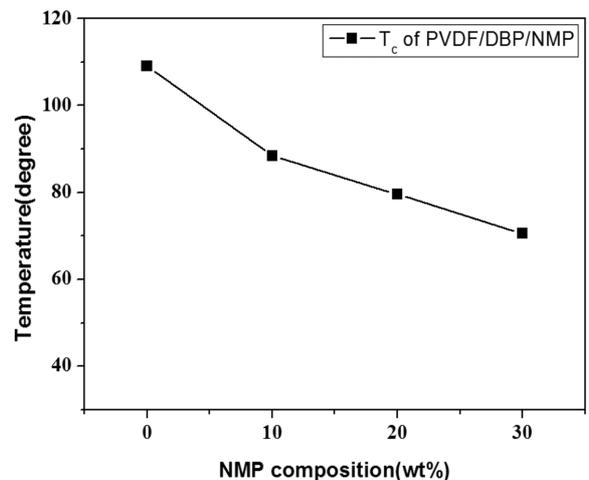


Figure 2. TIPS phase diagram of PVDF/DBP/NMP systems.

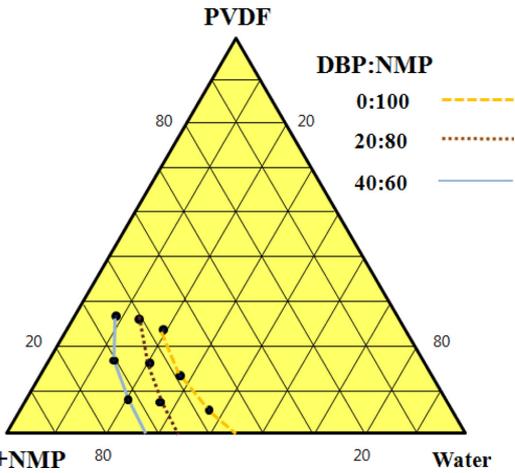


Figure 3. NIPS phase diagram of PVDF/DBP+NMP/water system.

Table 1. Solubility Parameter Data Used

(MPa ^{1/2})	δ_d	δ_p	δ_h	δ	Δ
PVDF	17.2	12.5	9.2	23.2	0.00
NMP	18.0	12.3	7.2	23.0	2.16
DBP	17.8	8.6	4.1	20.2	6.45

고, NMP 함량이 증가할 때 녹는점 강하 효과에 의하여 결정화 온도가 감소하였다.

NIPS 상분리도 작성: PVDF/DBP/NMP 시스템에서 DBP와 NMP 조성에 따른 NIPS 상분리도를 Figure 3에 나타내었

다. 초기 고분자 농도는 각각 10, 20, 30 wt%이고, 각각의 고분자 조성에 따른 DBP와 NMP의 조성비는 0/100, 20/80, 40/60이다. 일반적으로 NIPS 상분리도의 바이노달 커브의 왼쪽 영역은 안정한 단일 상 영역이고 오른쪽 영역은 상분리가 진행되는 불안정한 영역이다. 따라서 이 영역에서 시스템이 polymer-lean phase와 polymer-rich phase로 나누어진다. Table 1에 PVDF와 DBP 및 NMP의 용해 파라미터 차이(solubility parameter difference)를 나타내었는데, DBP의 경우 NMP에 비해 PVDF와 용해 파라미터 차이가 크게 나타난다. 따라서 Figure 3의 NIPS 상분리도에서 DBP 함량이 증가할수록 시스템의 miscibility가 감소하며, 바이노달 커브가 왼쪽 이동하여 불안정 영역이 확장됨을 알 수 있다. 이것은 시스템이 더욱 불안정해진다는 것을 의미한다.

PVDF/DBP/NMP 시스템의 상분리 관찰. TIPS 상분리 메커니즘 관찰: TIPS 공정에서 냉각속도가 무한히 느릴 때, 용융 온도(T_m)와 결정화 온도(T_c)가 같아지는 평형 용융 온도(T_m^0)가 존재하는데 이는 T_m 보다 높은 곳에 위치해 있다. T_m^0 아래 영역 그리고 액체-액체 상분리 지역 내에서는 결정화가 일어날 수 있는 potential을 가지고 있다. 또한 냉각 온도가 감소할수록 결정화 potential인 냉각 온도와 T_m^0 의 차이(degree of supercooling, ΔT)는 증가하게 된다.

Figure 4에 PVDF/DBP/NMP 시스템의 DBP와 NMP 조성에 따른 상분리 이미지를 나타내었다. 우선, 각 샘플을 200 °C에서 120 °C로 냉각시켜 120 °C를 유지한 후 등은 결정화를 시간에 따라 관찰하였다. 시스템에서 NMP 함량의 증가는 녹

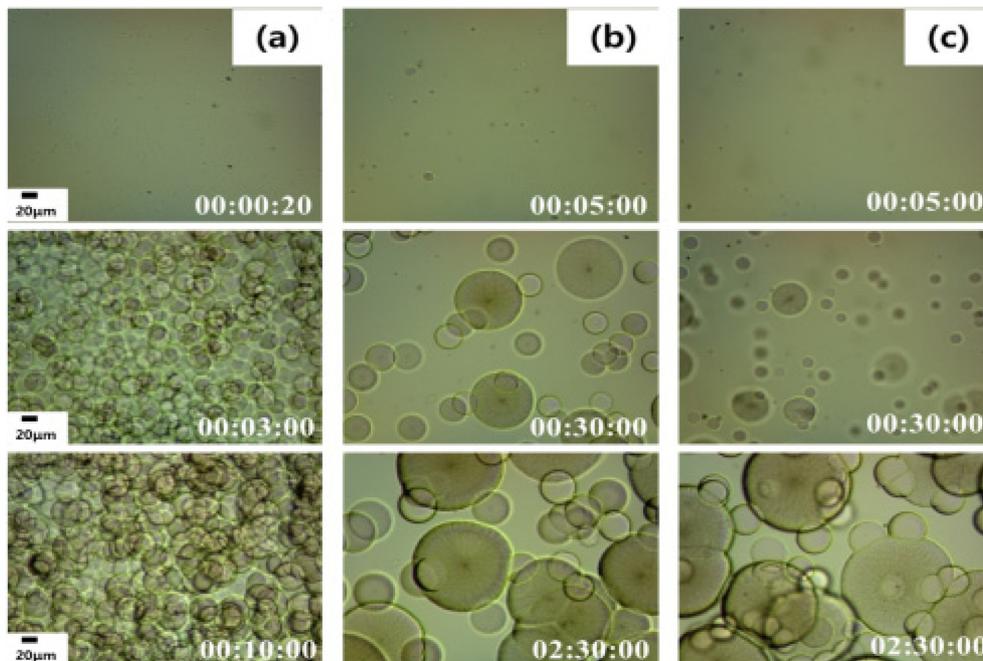


Figure 4. Microphotographs of phase separation at 120 °C for various DBP/NMP compositions: (a) 100/0; (b) 90/10; (c) 80/20. Holding time is expressed as hr:min:sec.

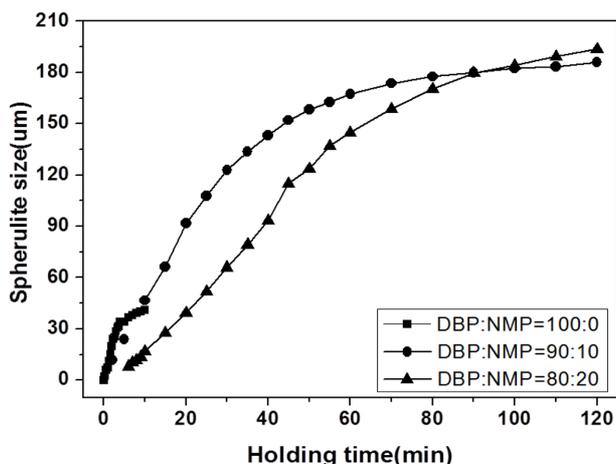


Figure 5. Effect of DBP/NMP composition on spherulite growth rate at 120 °C.

는점 강하 효과에 의해 ΔT 를 감소시킨다. 그 결과로 DBP 100% 시스템의 경우 큰 supercooling 효과에 의해 높은 nucleation density 및 결정화 속도를 가졌고, 작은 구정을 짧은 시간 내에 형성시켰다. 반면, NMP 함량이 증가할수록 supercooling 정도가 감소해 구정 성장을 지연시켰고, 불규칙하고 큰 구정들이 형성되었다. 큰 사이즈 구정 기준으로 각 조성에 따라 평균 구정 크기의 비교 그래프를 Figure 5에 나타내었다. NMP 함량 증가는 구정 형성 속도를 감소시켰다.

DBP/NMP 조성이 100/0, 90/10, 80/20인 3가지 샘플을 각

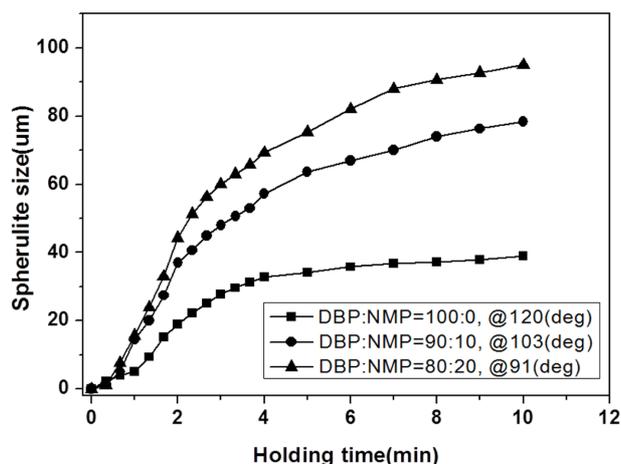


Figure 7. Effect of DBP/NMP composition on spherulite growth rate at same degree of supercooling.

각의 T_m 보다 10 °C 높은 온도인 120, 103, 91 °C로 냉각시킨 후 각 온도에서 등온 결정화를 시간에 따라 관찰하였다. 각 등온 결정화 온도에서 결정화 온도와의 차이는 약 10 °C로써 supercooling 정도가 같아짐을 의미한다. Figure 6을 볼 때, supercooling 정도가 같을 때 NMP의 첨가는 용액의 점도를 감소시켜 시스템의 이동성과 구정 성장을 위한 폴리머 공급을 증가시킨다. 따라서 NMP 함량이 증가할수록 상대적으로 큰 구정이 형성되었다. 그러나 반대로 nucleation density 및 결정화 속도는 감소되었다. 각 조성에 대한 평균 구정 사이

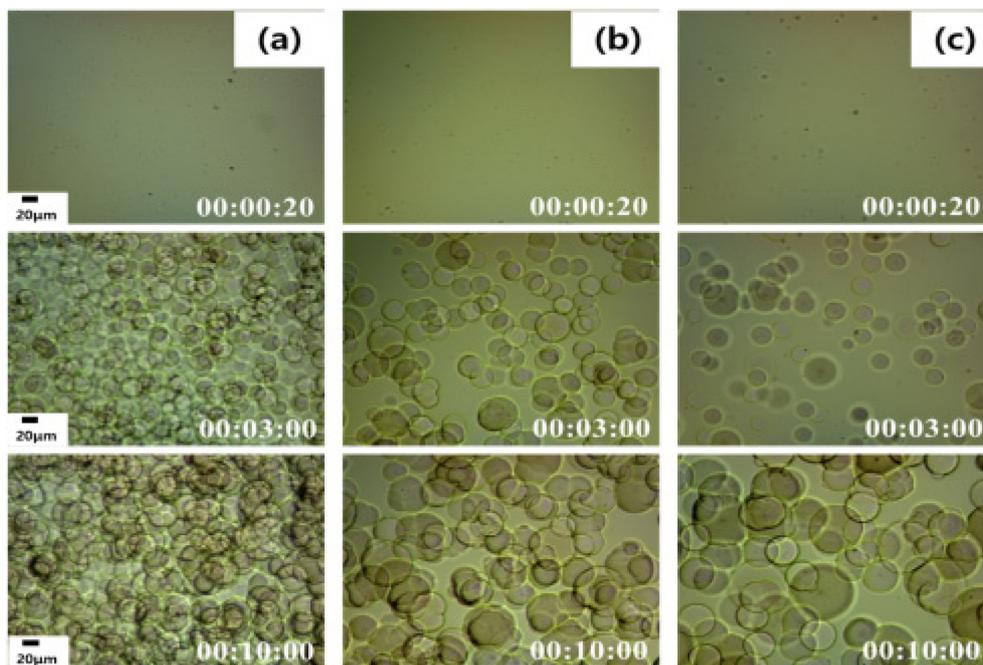


Figure 6. Microphotographs of phase separation at same degree of supercooling for various DBP:NMP compositions: (a) 100:0; (b) 90:10; (c) 80:20. Holding time is expressed as hr:min:sec.

즈의 비교 그래프를 Figure 7에 나타내었다. NMP의 증가는 구정성장 속도를 약간 증가시켰다.

TIPS 공정에 의한 PVDF 평막의 구조: TIPS 상분리 메커니즘 결과가 실제로 분리막을 제조하였을 때 동일한 경향성이 나타나는지를 판단하기 위해 DBP/NMP 조성을 100/0, 95/5, 90/10, 85/15로 변화시켜가며 시료를 200 °C hot stage 에서 30 °C의 DI-water로 급냉하여 실제로 PVDF 평막을 제조하였다. 제조된 PVDF 평막의 SEM 이미지를 Figure 8에 나타내었다. 결과로 DBP 100% 시스템의 경우 PVDF와 DBP

의 낮은 polarity 때문에 200 °C에서 30 °C로의 빠른 냉각 속도에서 구정이 제대로 성장하지 못하고 불명확하고 분산된 구정구조가 형성되었다. 반면에, NMP 함량이 증가할수록 광학 현미경의 이미지로 관찰되었던 것과 같이 더욱 명확하고 큰 구정형 구조를 나타내었다. 이 이유는 PVDF의 F와 NMP의 C=O(카르보닐기)의 강한 상호작용에 의해 NMP 첨가에 의해 고분자 용액 안의 희석제-용매 혼합물이 PVDF와 더욱 가까운 polarity를 가지기 때문이다. 이는 polymer-rich phase의 고분자 공급을 증가시키고 명확하고 더 큰 구정을 형성시킨다.¹⁵

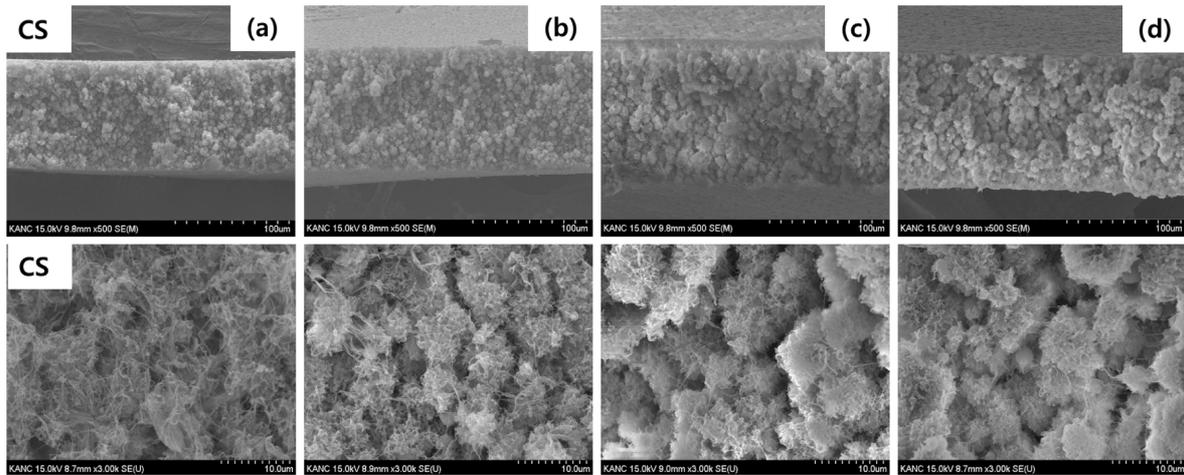


Figure 8. Cross sectional SEM images of PVDF flat membrane quenched in 30 °C DI-water for various DBP:NMP compositions: (a) 100:0; (b) 95:5; (c) 90:10; (d) 85:15.

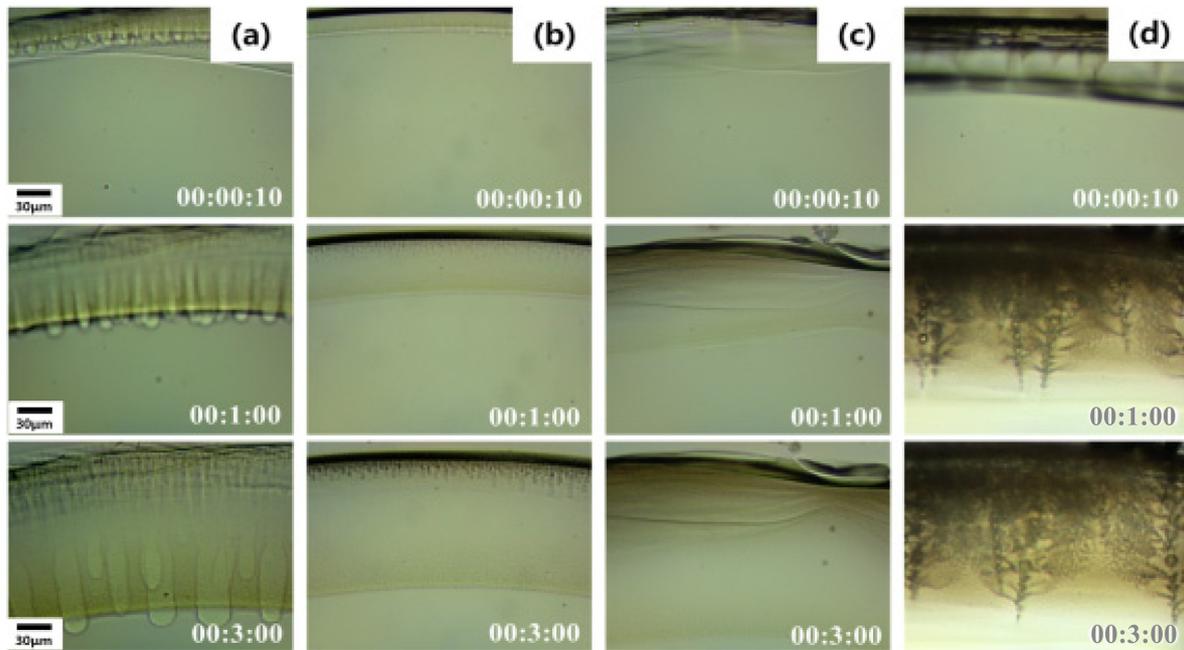


Figure 9. Microphotographs of phase separation by contacting with 50 °C DI-water for various DBP:NMP compositions: (a) 0:100; (b) 5:95; (c) 10:90; (d) 15:85. Holding time is expressed as hr:min:sec.

NIPS 상분리 메커니즘 관찰: DBP/NMP 조성을 0/100, 5/95, 10/90, 15/85 변화시킨 시료에 비용매로 50 °C의 DI-water를 접촉시킴으로써 계면에서 일어나는 변화를 시간에 따라 관찰한 결과를 Figure 9에 나타내었다. 이미지를 보면 비용매가 dope 용액 안에 투입되는 것을 시간에 따라 관찰할 수 있다. Dope 용액의 온도는 hot stage 위에서 50 °C로 유지하였다. NMP 100% 시스템의 경우 전형적인 NIPS 구조인 finger-like 구조가 관찰되었고, DBP의 첨가로 finger-like 구조는 사라지고, 급격하게 NMP가 추출되는 현상을 보였다. 그 이유는 dope 용액은 PVDF, DBP, NMP로 이루어져있고 PVDF는 DBP보다는 상용성이 좋지 않고, NMP와 상용성이 더 좋기 때문이다. 반면에, NMP와 DBP의 상용성은 서로 극성인 NMP와 DI-water 사이의 상용성보다 좋지 않고 따라서 DBP 함량이 증가할수록 dope 용액 안에 있던 NMP의 경우 용액 안의 DBP와 반발하게 되고 좀 더 친화도가 좋은 비용매인 DI-water 쪽으로 급격히 이동하게 된다. 그리고 비용매인 DI-water의 경우 용액 안의 DBP와 전혀 상용성이 없기 때문에 용액 내부로의 침투는 어려워지게 된다. 따라서 DBP 함량이 증가할수록 용액의 계면에서 NMP의 out-flow는 급격히 증가하는 반면, DI-water의 in-flow는 감소하게 된다. 따라서 out-flow 대비 in-flow의 증가로 DI-water의 빠른 in-flow에 의해

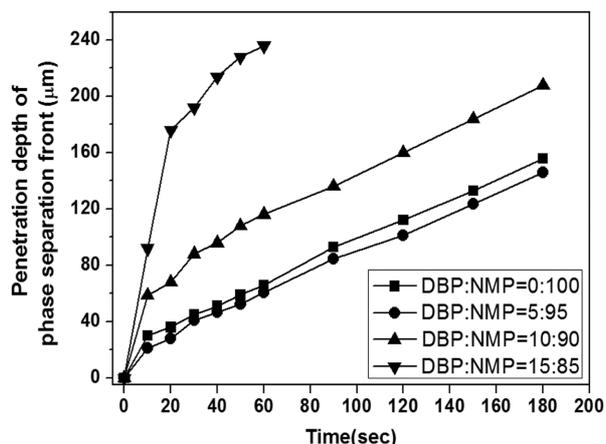


Figure 10. Penetration depth of phase separation front by contacting with 50 °C DI-water.

형성되는 finger like 구조는 감소하고, NMP의 급격한 추출에 의해 계면 부분의 고분자 농도가 증가하게 된다.

Figure 10에 상분리 계면으로부터 접촉되는 비용매에 의하여 추출되는 NMP의 속도를 초기 접촉 계면과 추출 라인의 거리를 통해 시간에 따라 나타내었다. NMP 100%과 DBP/NMP(5/95) 시스템의 비용매인 DI-water의 침투에 의해

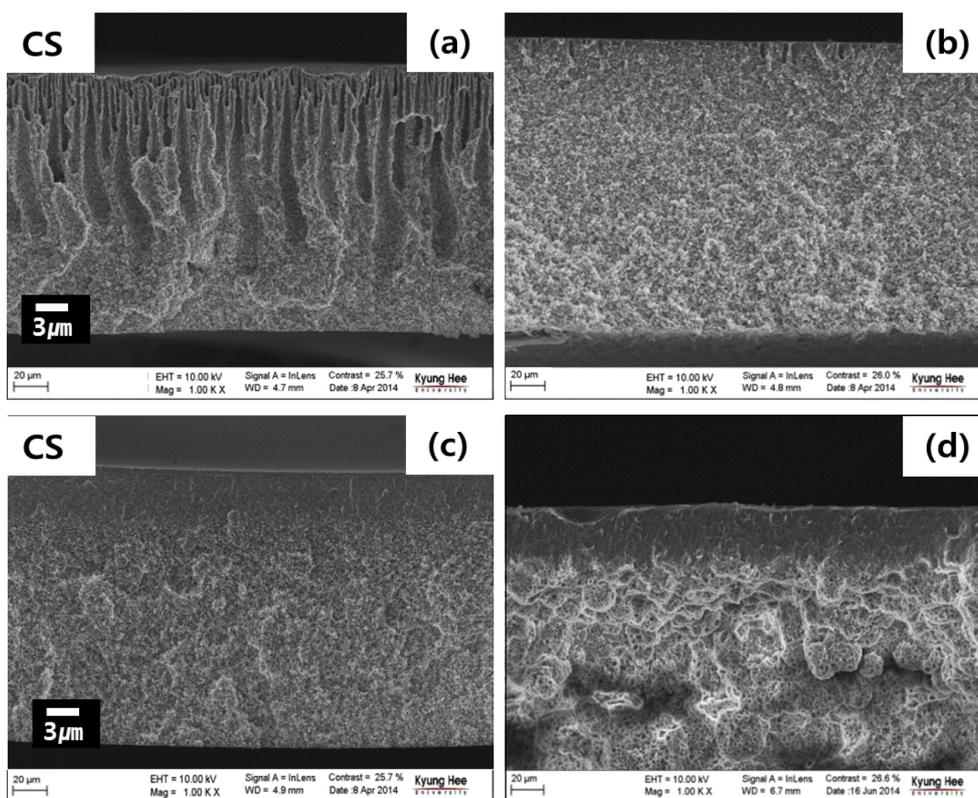


Figure 11. Cross sectional SEM images of PVDF flat membranes contacted with 50 °C DI-water for various DBP:NMP compositions: (a) 0:100; (b) 5/95; (c) 10/90; (d) 15:85.

finger-like 구조를 형성하였기 때문에 이를 비용매의 침투 속도라고 판단할 수 있다. 하지만, DBP/NMP(10/90) 이상의 조성에서 부터는 침투 라인이 DI-water의 침투보다는 급격한 NMP 추출에 의해 형성된 것이라 해석할 수 있다.

NIPS 공정에 의한 PVDF 평막의 구조: 앞의 NIPS 상분리 메커니즘 관찰결과와 실제로 분리막을 제조하였을 때 비용매와 용액사이의 계면, 즉 비용매가 접촉되는 top layer에서 동일한 구조가 나타나는지를 판단하기 위해 실제로 위와 동일한 조성의 시스템에서 50 °C hot stage에서 50 °C의 DI-water를 비용매로 접촉시켜 NIPS에 의해 PVDF 평막을 제조하였다. PVDF 평막의 SEM 이미지를 Figure 11에 나타내었다. NMP 100%시스템의 경우 앞의 NIPS 상분리 메커니즘과 같이 비용매의 빠른 침투에 의해 전형적인 NIPS 구조인 finger-like 구조를 형성하였고, DBP/NMP(95/5) 시스템의 경우는 NIPS에 의해 미세한 finger-like 구조와 전체적으로 sponge-like 구조가 형성되었다. 그리고 앞서 NIPS 상분리 메커니즘에서 설명한 바와 같이 DBP 함량이 증가할수록 용액의 계면에서 NMP의 out-flow는 급격히 증가하는 반면, DI-water의 in-flow는 감소하였다. 따라서 NMP의 급격한 추출에 의해 계면 부분의 폴리머 농도가 증가해 dense top skin layer를 형성하였다.

이러한 PVDF 분리막 구조 분석을 통해 앞서 광학 현미경 시스템을 이용하여 분석한 TIPS, NIPS 상분리 메커니즘이 각각 실제로 분리막을 제조하였을 경우 분리막 기공 형성에 동일하게 적용된다는 것을 확인하였다.

결 론

PVDF/DBP/NMP 시스템에서 TIPS, NIPS 상분리도를 작성한 결과 희석제인 DBP만 사용한 시스템에서는 cloud point가 발견되지 않았으며, 고체-액체 상분리만 일어나는 결정화 곡선만 존재하였다. 또한 NMP 함량이 증가할수록 녹는점 강하 효과에 의해 결정화 온도가 감소하였다. 그리고 NIPS 상분리에서 DBP는 PVDF와 상용성이 좋지 않기 때문에 DBP의 함량이 증가할수록 시스템 전체의 miscibility가 감소하고, 바이노달 커브가 좌측으로 이동하여 불안정 영역이 넓어짐을 확인하였다.

광학 현미경을 이용하여 TIPS 상분리를 관찰한 결과 PVDF/DBP 시스템에서 NMP 함량이 증가할수록 supercooling 정도가 감소해 구정 성장이 매우 지연되었고, 불규칙하고 큰 구정들이 형성되었다. 그리고 냉각 온도에 변화를 주어 supercooling 정도를 같게 해주었을 경우에도 NMP의 첨가 시 솔루션의 점도가 감소되고, 시스템 전체가 PVDF와 더욱 가까운 polarity를 가지기 때문에 명확하고 더 큰 구정을 형성시켰다. 실제로 냉각을 통한 TIPS에 의해 PVDF 평막을 제

조하여 분리막 구조를 분석한 결과 NMP첨가에 의해 supercooling 정도는 감소되고 더욱 명확하고 큰 구정을 형성하였다. 그리고 비용매를 접촉시켜 NIPS 상분리를 관찰한 결과, PVDF/NMP 시스템에서 DBP 함량이 증가할수록 dope 용액 안에 있던 NMP의 경우 용액 안의 DBP와 반발하여 좀 더 친화도가 좋은 비용매인 DI-water 쪽으로 급격히 이동하였고 DI-water의 용액 내부로의 침투는 어려워지게 되었다. 따라서 DBP 함량이 증가할수록 NMP의 out-flow는 급격히 증가하는 반면 DI-water의 in-flow는 감소하였다. 따라서 DI-water의 in-flow에 의한 finger-like 구조는 감소하고, NMP의 급격한 추출이 일어났다. NIPS에 의한 분리막 구조 또한 DBP 함량 증가 시 finger-like 구조는 감소하고 급격한 NMP 추출로 표면의 고분자 농도가 증가해 dense top layer를 형성하였다.

감사의 글: 본 연구는 산업통상자원부 WPM(World Premier Materials)사업의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. Z. Cui, E. Drioli, and Y. M. Lee, *Prog. Polym. Sci.*, **39**, 164 (2014).
2. C. H. Heo, K. M. Lee, J. H. Kim, and S. S. Kim, *Korean Membr. J.*, **9**, 27 (2007).
3. A. J. Reuvers, J. W. A. van den Berg, and C. A. Smolders, *J. Membr. Sci.*, **34**, 45 (1987).
4. C. A. Smolders and A. J. Reuvers, *J. Membr. Sci.*, **73**, 259 (1992).
5. D. Wang, K. Li, and W. K. Teo, *J. Membr. Sci.*, **163**, 211 (1999).
6. D. R. Lloyd, K. E. Kinzer, and H. S. Tseng, *J. Membr. Sci.*, **52**, 239 (1990).
7. D. R. Lloyd, S. S. Kim, and K. E. Kinzer, *J. Membr. Sci.*, **64**, 1 (1991).
8. S. S. Kim and D. R. Lloyd, *J. Membr. Sci.*, **64**, 13 (1991).
9. Y. F. Wang and D. R. Lloyd, *Polymer*, **34**, 4740 (1993).
10. B. J. Cha and J.M. Yang, *J. Membr. Sci.*, **291**, 191 (2007).
11. H. Matsuyama, Y. Takida, T. Maki, and M. Teramoto, *Polymer*, **43**, 5243 (2002).
12. F.-J. Tsai and J.M. Torkelson, *Macromolecules*, **23**, 775 (1990).
13. Y. F. Wang and D. R. Lloyd, *Polymer*, **34**, 2324 (1993).
14. M. Shang, H. Matsuyama, M. Teramoto, D. R. Lloyd, and N. Kubota, *Polymer*, **44**, 7441 (2003).
15. M. Gu, J. Zhang, X. Wang, H. Tao, and L. Ge, *Desalination*, **192**, 160 (2006).
16. H. Matsuyama, M. Teramoto, S. Kundari, and Y. Kitamura, *J. Appl. Polym. Sci.*, **82**, 169 (2001).
17. G. T. Caneba and D. S. Soong, *Macromolecules*, **18**, 2545 (1985).
18. G. T. Caneba and D. S. Soong, *Macromolecules*, **18**, 2538 (1985).
19. H.-P. Xu, W.-Z. Lang, X. Zhang, and Y.-J. Guo, *J. Ind. Eng. Chem.*, **21**, 1005 (2015).
20. M. Khurata, *Thermodynamics of Polymer Solutions*, Harwood Academic, London, 1982.