

열유도 상분리/비용매유도 상분리 혼합 공정에 의한 PVDF 중공사막 제조에서 응고액의 영향

윤은정* · 이소영* · 김성수*^{***†}

*경희대학교 공과대학 화학공학과, **경희대학교 지역혁신센터
(2017년 9월 13일 접수, 2017년 10월 14일 수정, 2017년 10월 20일 채택)

Effects of Coagulant on Fabrication of PVDF Hollow Fiber Membranes via TIPS/NIPS Combination Process

Eun Jeong Youn*, So Young Lee*, and Sung Soo Kim*^{***†}

*Department of Chemical Engineering, Kyung Hee University, Yongin, Gyeonggi-do 17104, Korea
**Regional Innovation Center, Kyung Hee University, Yongin, Gyeonggi-do 17104, Korea
(Received September 13, 2017; Revised October 14, 2017; Accepted October 20, 2017)

초록: 고분자/희석제/용매 시스템에서 열유도 상분리(TIPS)/비용매유도 상분리(NIPS) 혼합공정으로 poly(vinylidene fluoride)(PVDF) 막을 제조하였다. Water, glycerol, ethanol 등 다양한 비용매를 내부 응고액으로 사용하였다. 또한 비용매에 용매인 *N*-methyl-2-pyrrolidone(NMP)나 희석제인 dibutyl phthalate(DBP)를 첨가하여 상 분리 속도 및 dope 용액과의 친화도를 조절하였다. 내부 응고액에 따른 상분리 거동의 변화가 표면구조 및 물성에 영향을 미치는 것을 확인하였다. 광학현미경을 이용하여 계면에서의 상분리 거동을 실시간으로 확인하였고 그 결과를 실제 평막 형태로 제조된 막의 구조와 비교하였다. 용융방사 장치를 사용하여 실제 중공사막을 제조하였고 내부 응고액의 변화에 따른 중공사막 내부 표면구조의 변화를 확인하였고 기계적 강도 및 제거율을 유지하면서 투과도가 향상됨을 확인하였다.

Abstract: Poly(vinylidene fluoride) (PVDF) membranes were prepared via hybrid process of the thermally induced phase separation (TIPS) and the non-solvent induced phase separation (NIPS) from the dope solution system of polymer/diluent/solvent. Various coagulants were tested such as water, glycerol, ethanol. *N*-methyl-2-pyrrolidone (NMP) or dibutyl phthalate (DBP) was added to nonsolvent as a solvent or a diluent, respectively, to control the phase separation rate and affinity with dope solution. It was examined that changes of phase separation behavior induced by coagulants affected the surface structure and properties of the membranes. Real time phase separation mechanism studies were conducted by using optical microscope system and were compared with the structures of the flat sheet membranes. Hollow fiber membranes were prepared by using a melt spinning apparatus, and it was confirmed that change of inner coagulant affected the inner surface structure of the hollow fiber membranes. It was proved that permeation characteristics were enhanced while maintaining the mechanical strength and rejection performance.

Keywords: poly(vinylidene fluoride), thermally induced phase separation, non-solvent induced phase separation, coagulant, hollow fiber membrane.

서 론

고분자를 가공하여 제작하는 방법에는 크게 비용매유도 상분리법(non-solvent induced phase separation, NIPS)과 열유도 상분리법(thermally induced phase separation, TIPS)이 있

다. NIPS는 용매의 부재로 인한 분리막 재료의 선택에 한계가 있으며, 3성분계로 이루어져 있어 분리막 제조 시 공정상의 변수가 다양하고 열역학적, 속도론적 해석이 어렵다.¹ TIPS를 이용할 경우 좁은 범위의 온도 변화에서도 매우 민감하게 반응하기 때문에 냉각 온도와 냉각 속도를 조절하는데 어려움이 있으며, 기본적으로 용매를 사용하지 않기 때문에 고분자와 희석제를 용액 상으로 만들기 위하여 고온 공정이 요구된다.^{2,3}

이러한 TIPS와 NIPS의 공정상 문제점을 보완하기 위한 하

[†]To whom correspondence should be addressed.
sungkim@khu.ac.kr, ORCID[®] 0000-0003-1063-3904
©2018 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

나의 대안으로 TIPS/NIPS 혼합공정에 관한 많은 연구가 진행되어져 왔다. TIPS에 NIPS를 접목하여 공정을 유도할 경우 용매를 사용하여 고분자를 용해하기 때문에 TIPS 공정과 비교하면 매우 낮은 공정온도에서 제막할 수 있다는 장점이 있다. 저온공정을 통하여 제막할 경우 낮은 고분자 조성으로도 점도가 높은 용융액을 얻을 수 있어 제막이 수월하다. 또한 혼합공정을 통하여 TIPS 공정의 단점 중 하나인 표면의 미세기공 제어 문제를 NIPS에 의하여 제어할 수 있다.

Matsuyama 등이 TIPS/NIPS 혼합공정에 대한 연구를 시작하였고,⁴ Li 등은 NIPS 공정에 희석제를 첨가하고 가열함으로써 TIPS와 NIPS를 동시에 유도하여 막의 표면 및 내부 구조를 제어하는 방식을 제안하였다.⁵ Xu 등은 poly(vinylidene fluoride)(PVDF)에 용매로 *N*-methyl-2-pyrrolidone(NMP)를 사용하여 고온에서 냉각을 통하여 NIPS와 TIPS를 동시에 유발하였다.⁶ 이외에도 여러 용매를 사용하거나 냉각 온도를 제어함으로써 TIPS/NIPS 혼합공정을 연구하고자 하는 많은 노력이 있었다.^{7,8} 그러나 공정의 복잡성으로 인하여 원하는 구조 및 성능을 갖는 분리막을 제조하는 메커니즘에 대한 명확한 설명이 아직은 충분히 이루어지지 않고 있다.⁹

본 연구의 선행연구로서 dibutyl phthalate(DBP)를 희석제로 NMP를 용매로 사용하여 PVDF 막을 제조하였는데 DBP/NMP의 비율에 따른 구조 및 물성 변화에 관하여 조사하였고,¹⁰ PVDF 용융액에 DBP 또는 NMP를 미량 첨가하였을 때 나타나는 변화를 냉각온도 조절과 함께 연구하였다.¹¹ 냉각조건 조절에 의한 구조변화는 bulk한 구조의 변화를 가져오며 비교적 dense한 표면구조가 유도되기 때문에 막 표면의 미세한 구조조절이 어렵다. 여기에 응고액에 의한 상분리를 함께 유도하면 막의 표면에서 NIPS를 발생시켜 표면의 미세 구조를 조절하면서 막의 단면에서는 TIPS가 우세하게 발생하여 수 투과도 및 물성향상을 취할 수 있다는 이점이 있다.

응고액 첨가를 통한 상분리에 관한 연구는 주로 NIPS 시스템에서 이루어져 왔다. Sukitpaneinit 등은 내부 응고액으로 여러 alcohol들을 사용하여 비용매성에 따른 상분리 거동의 변화를 관찰하였다.¹² Shi 등은 water에 용매인 NMP를 첨가하여 내부 응고액으로 사용하였고 응고액에서 NMP의 함량이 높을수록 상분리 지연에 의하여 finger-like 구조가 사라지면서 다공성의 내부 표면구조가 형성되었으며, 이로 인하여 기계적 물성이 향상되고 수투과도는 감소하는 특성을 확인하였다.¹³ 내부 응고액에 의한 중공사막의 특성변화에 관한 다양한 연구가 진행되었으나 대부분 NIPS 시스템에 한하여 이루어졌다.¹⁴

TIPS/NIPS 혼합 시스템에서 응고액에 의한 상분리 메커니즘 연구는 Wang 등에 의하여 시도되었고 응고조의 조성을 다양하게 하여 중공사막의 외부 표면구조를 조절하였으며, 응고조에 용매의 함량을 증가시키면 상분리가 지연되어

표면의 거칠기가 증가하고 다공도가 높아져 수 투과도가 향상되는 것을 확인하였다.¹⁵ Jang 등에 의하여 내부 응고액에 관한 연구가 진행되었으나 응고액의 종류가 제한적이고 메커니즘에 대한 설명이 이루어지지 않아 내부 응고액에 의한 중공사막의 특성변화에 관한 집중적인 연구의 필요성을 제기하였다.¹⁶

본 연구에서는 TIPS/NIPS 혼합공정에서 다양한 종류의 내부 응고액을 사용하여 중공사막의 여러 가지 구조 변화를 유도하였고 이에 관한 상분리 메커니즘에 관하여 조사하였다. 분리막의 수투과도를 조절하고 원하는 분리 성능을 가지기 위해서는 적절한 표면층의 형성이 중요하기 때문에 응고액을 사용함으로써 표면에서 NIPS를 통한 세밀한 구조 변화를 유도하였다. 이를 통하여 냉각온도에 의한 구조조절의 어려움을 보완하고 기계적 물성이나 rejection 특성의 저하를 최소화하면서 수 투과도를 증가시키는 연구를 수행하였다.

실 험

재료 및 시약. 본 연구에서는 내열성과 내화학성이 다른 고분자 소재보다 우수하고 특히 수 처리 공정 중 소독제로 사용되는 염소에 대한 저항성이 다른 물질들에 비하여 뛰어난 반결정성 고분자인 PVDF(Solef 1015, Solvay.co.)를 사용하였다. 용매로는 NMP(Daejung Chemical Ind.)를, 희석제로는 DBP(Samchun Chemical Co.)를 사용하였다. 응고액에 의한 상분리 메커니즘의 영향을 관찰하기 위하여 비용매로는 DI water, glycerol(Samchun Chemical Co.), ethanol(Samchun Chemical Co.) 및 이들의 혼합액을 사용하였다.

상분리 메커니즘 관찰. 응고액에 의한 상분리 메커니즘을 관찰하기 위하여 Figure 1과 같이 hot stage 위의 cover slip 사이에 dope 용액을 채운 후 모세관 현상을 이용하여 응고액을 cover slip 사이로 유입시켜 상분리를 유도하였다. 이때 계면에서의 상분리 영상을 CCD 카메라가 달린 광학현미경(Carl Zeiss, Jenaval)으로 실시간 관찰하였다. Dope 용액은 180 °C, 질소 분위기에서 3시간 동안 용융 혼합하여 제조하였고 이를 25 °C의 응고액과 접촉시켜 상분리 현상을 관찰하였다.

PVDF 평막 제조. 제막 조건에 따른 구조 변화를 확인하기 위하여 PVDF 평막을 제조하였다. PVDF를 30 wt%로 고정하고 용매와 희석제를 용융 혼합한 dope 용액을 유리판 위에 부은 후 80 μm 두께로 film applicator를 이용하여 casting 하였다. 제막 후 25 °C의 응고조에서 5분 동안 상분리를 유도하였고 ethanol 조에서 24시간 동안 잔류하는 희석제, 용매 및 응고액을 추출하였다.

PVDF 중공사막의 제조. PVDF/DBP/NMP=30/35/35 wt% 조성의 dope 용액을 용융방사 장비를 이용하여 중공사막으로 제조하였다. 교반 시에 질소 분위기 하에서 초기 반응기

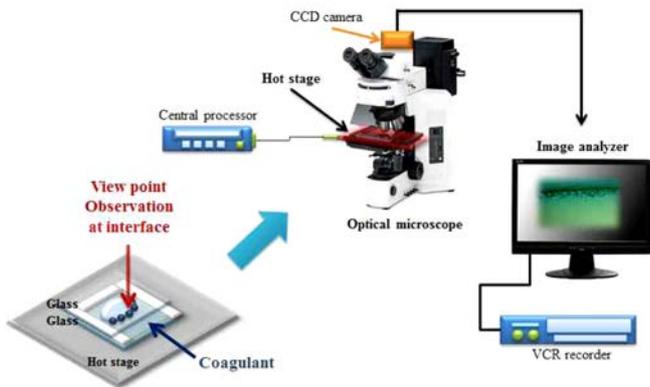


Figure 1. Schematic diagram of thermo-optical microscope (TOM) system.

내부압력은 0.5 bar로 유지하여 외부의 공기 및 산소가 반응기 내로 주입되는 것을 방지하였고 180 °C에서 3시간 동안 교반하여 균일한 상태의 dope 용액을 제조하였다. 노즐은 중앙부로 내부 응고액이 지나가고 그 외부를 통하여 고분자 용액이 압출되는 tube-in-orifice 형태로 제작되었으며, 내경 1.5 mm, 외경 2.8 mm로 이루어져 있다. 다양한 종류의 내부 응고액을 사용하였고 air gap은 5 cm로 하였으며, 권취 속도는 45 m/min으로 설정하였다. 제조된 PVDF 중공사막은 최종적으로 24시간 동안 에탄올에 담가 희석제 및 용매를 추

출하였고 이후 상온에서 세척 및 건조하였다.

분리막의 구조 관찰. 제조된 PVDF 평막 및 중공사막의 표면구조와 단면구조를 살펴보기 위하여 전계 방출형 주사전자 현미경(FE-SEM, Leo Supra 55, Genesis 2000, Carl Zeiss AG)을 이용하였다. 분리막의 깨끗한 단면 구조를 얻기 위하여 분리막을 액체 질소 속에서 샘플을 절단하였다. Sputter 장비를 이용하여 15 mA의 plasma current 조건에서 60 초 가량 코팅을 한 후 FE-SEM를 통하여 구조를 관찰하였다.

결과 및 토론

여러가지 응고액을 사용하였는데 각 응고액의 PVDF에 대한 비용매성 및 NMP와의 상용성을 조사한 결과 DI water> glycerol>ethanol>DBP 순이었다. PVDF/NMP=30/70 wt% 조성의 dope 용액을 25 °C의 응고액과 접촉시켰을 때 계면의 구조변화를 조사하였다. 응고액으로 DI water를 사용한 경우 전형적인 NIPS 시스템에서 관찰되는 finger-like 구조를 확인하였다(Figure 2(a)). DI water의 강한 비용매성과 NMP와의 높은 친화성에 의하여 dope 용액에 존재하는 NMP와 급격한 물질교환에 따른 침투 및 상분리가 발생하여 finger-like 구조가 형성되었으며, 표면에서는 NMP의 급격한 추출로 인하여 고분자 농도가 높아져 치밀한 구조가 형성되었다.

응고액으로 glycerol을 사용한 경우 Figure 2(b)에서 보는

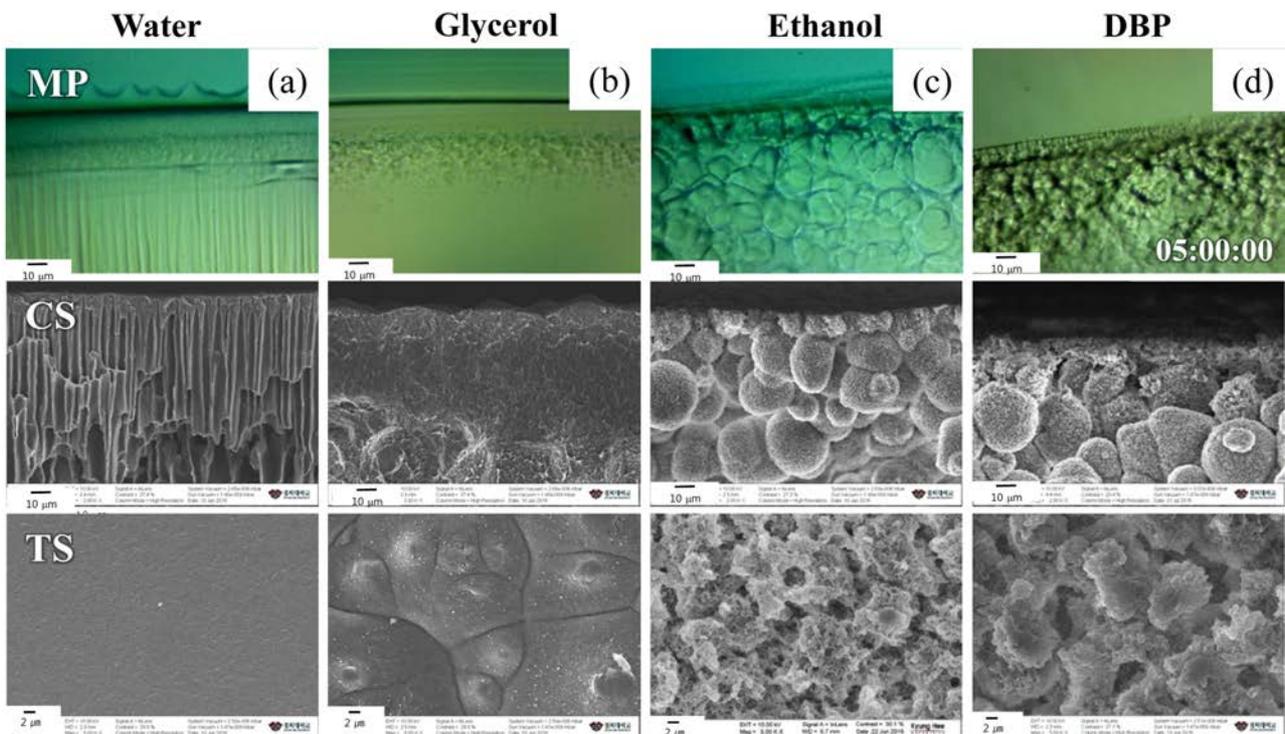


Figure 2. Phase separating images (MP), cross sectional images (CS) and top surface images (TS) obtained from dope solution of PVDF/NMP=30/70 with various coagulants. (a) water; (b) glycerol; (c) ethanol; (d) DBP.

바와 같이 finger-like 구조가 사라지고 치밀한 층이 형성되었다. 이는 glycerol이 DI water보다는 비용매성이 다소 떨어지지만 NMP의 추출이 잘 이루어졌으며 높은 점도 때문에 dope 용액 내로의 침투가 지연되어 형성된 구조이다.

Ethanol의 경우 비용매성이 감소하여 비교적 느린 상 분리가 일어나게 되어 Figure 2(c)에서 보는 바와 같이 top surface에 sponge-like 구조가 형성되었다. Dope 용액 내부에서는 NMP와의 교환 속도가 감소하여 NIPS보다는 TIPS에 의한 상분리로 구멍형 구조를 갖게 되었고 이는 Akbarid의 연구 결과와도 부합한다.¹⁷ 가장 비용매성이 낮은 DBP를 응고액으로 하였을 때도 ethanol과 유사한 구조를 나타내었으며 구멍의 크기가 다소 증가하였다(Figure 2(d)).

PVDF/DBP/NMP=30/35/35 wt% dope 용액 시스템에서 응고액의 종류에 따른 상분리 거동 및 구조변화를 Figure 3에 나타내었다. DBP와 NMP가 공존하므로 TIPS/NIPS가 동시에 일어날 수 있는 상황에서 응고액의 종류에 따른 상분리 메커니즘을 조사하였다. DI water를 응고액으로 사용할 경우 dope 용액 중의 DBP와 상용성이 매우 낮아 DBP의 추출은 거의 일어나지 못한다. 한편, DI water와 NMP와의 높은 친화성에 의하여 NMP와의 급격한 물질교환으로 NMP의 추출이 일어난다. 결과적으로 dope 용액 내에 DBP는 그대로 유지되는 반면, 계면에서 NMP의 추출은 급격히 증가하는 반면 DI water의 내부 침투는 감소하게 된다. 결국 NMP의 급

격한 추출 때문에 계면 부분의 고분자 농도는 증가하여 치밀한 표면층이 형성되었고 내부에는 TIPS에 의한 구멍 구조가 형성되었다(Figure 3(a)).

응고액으로 glycerol을 사용한 경우 DI water와 마찬가지로 DBP와의 상용성이 없고 높은 점도를 가지고 있으므로 고분자 용액 내로의 침투가 거의 발생하지 않고 NMP 추출속도도 다소 낮아져 구멍의 크기가 증가하였고 치밀한 표면 층의 두께가 감소하여 Figure 3(b)와 같은 구조가 형성되었다.

Ethanol에 의한 상분리 결과는 Figure 3(c)에서 볼 수 있듯이 높은 다공도를 가진 sponge 구조가 나타났다. 이는 ethanol이 NMP 및 DBP 모두와 친화성을 가지고 있기 때문으로 NMP와 DBP의 추출 및 ethanol의 침투도 함께 발생한다. 다만, ethanol의 용매교환 속도 및 상분리 속도가 감소하여 계면에서의 낮은 고분자농도로 인하여 다공성이 높은 구조가 형성되었다.

DBP를 사용한 경우 NMP보다 친화도가 떨어지기 때문에 dope 용액 내로 침투하지 못하고 Figure 3(d)에서 보듯이 계면에서 응고현상이 제대로 이루어지지 못하여 구멍이 제대로 성장하지 못하고 치밀한 표면 층이 만들어지지 않고 불명확하고 분산된 표면구조가 형성되었다.¹⁸ DBP 농도 증가에 따라 TIPS 속도도 느려져서 Figure 2(d)보다 구멍의 크기가 감소하였다.

PVDF/DBP/NMP=30/35/35 wt%의 dope 용액에 대하여 비

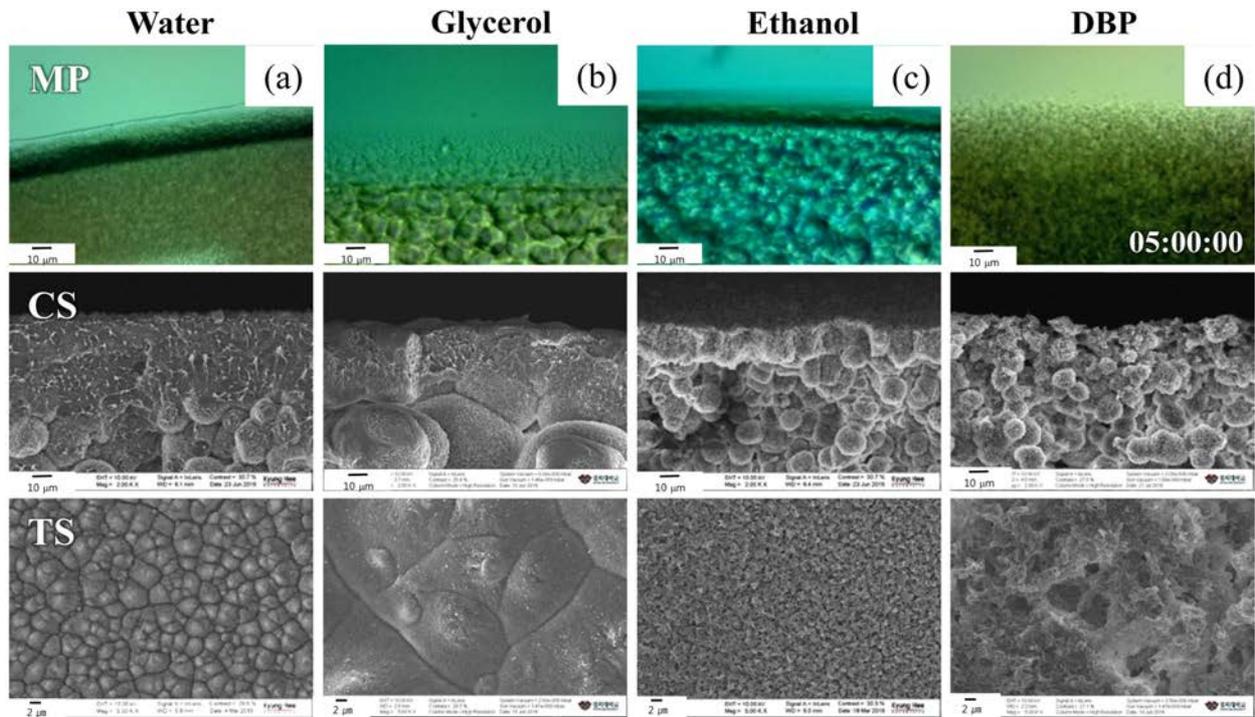


Figure 3. Phase separating images (MP), cross sectional images (CS) and top surface images (TS) obtained from dope solution of PVDF/NMP/DBP=30/35/35 with various coagulants. (a) water; (b) glycerol; (c) ethanol; (d) DBP.

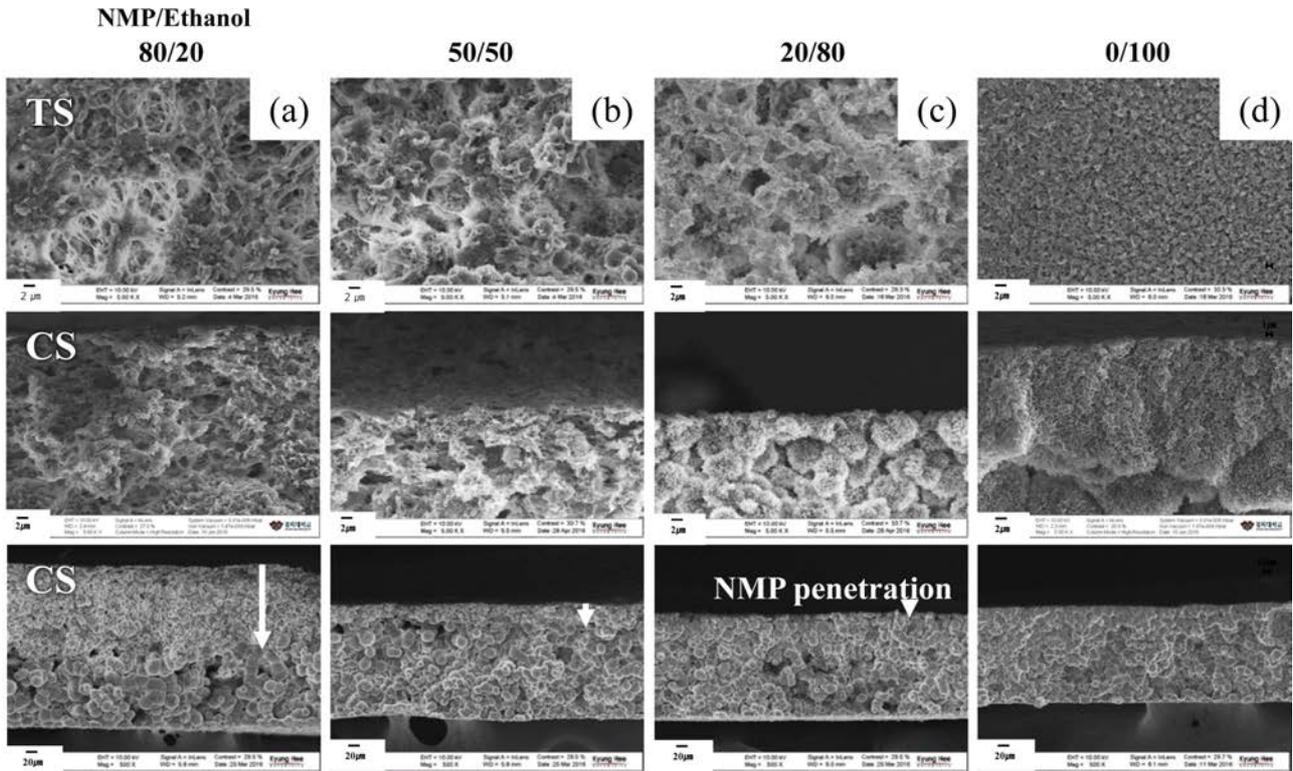


Figure 4. Effect of NMP/Ethanol coagulant composition on cross sectional (CS) and top surface (TS) morphology from dope solution of PVDF/NMP/DBP=30/35/35 wt%.

용매인 ethanol에 용매인 NMP를 첨가하여 그 비율에 따른 구조변화를 Figure 4에 나타내었다. 응고액에서 NMP 함량이 증가할수록 상분리가 지연되고,¹³ 또한 응고액 중의 NMP가 고분자 용액 내로 침투하여 구정을 중심으로 network된 구조가 넓은 영역에서 형성되었다. NMP가 첨가되면서 응고 현상이 지연되면서 표면에 치밀한 층이 사라지고 다공성의 표면층을 형성하게 된다. NMP 비율이 높아질수록 다공도는 증가하고 dope 용액 내로의 TIPS도 지연되어 구정의 크기도 작아져 구정 구조가 사라지는 경향을 확인할 수 있다.

Ethanol/NMP 비율에 따른 상분리 메커니즘을 Figure 5에 도식화하였다. 경로 ①에서 ④로 갈수록 NMP 비율이 증가하고 응고액의 비용매성은 약해지며 NMP 농도 구배가 감소하고 계면에서의 NMP 농도는 높아진다.¹⁹ 계면의 낮은 고분자 조성의 상 분리 경로는 용매-비용매 line이 있는 아래 방향으로 치우치게 되어 L-L 상 분리가 우세하게 발생하게 된다.²⁰ 또한 응고액과 용매간의 교환속도도 느려지게 되고 TIPS에 의한 상 분리 또한 약화되어 상 분리 경로가 짧아진다.²¹ 이러한 이유로 S-L 상 분리가 비교적 약해지며, 결정화에 의하여 형성되는 구정의 크기도 작아진다.

①의 경로는 강한 비용매 성질을 가진 응고액으로 인하여 매우 급격한 NIPS의 상 분리가 발생하여 치밀한 표면층이 형성되는 경우이며,²² 고분자의 농도가 매우 높을 경우 결정

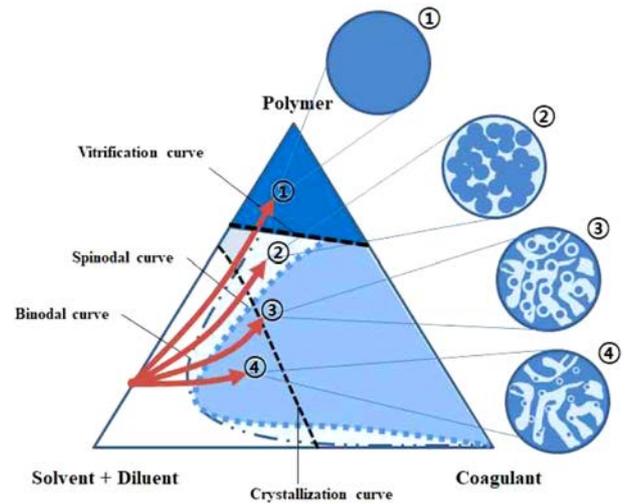


Figure 5. Conceivable phase separation path on phase diagram for various non-solvent/solvent mixture coagulants.

화 온도 이상에서 용액의 점도가 급격히 상승하여 비결정의 고형물이 생성되게 되는데 이를 유리화 작용(vitrification)이라고 하며 vitrification curve 이상의 고분자 농도에서는 L-L 상분리가 더 이상 진행되지 못한다. ②의 경우 NMP의 침투로 인하여 NISP에 의한 상 분리가 지연되고 이때 비교적

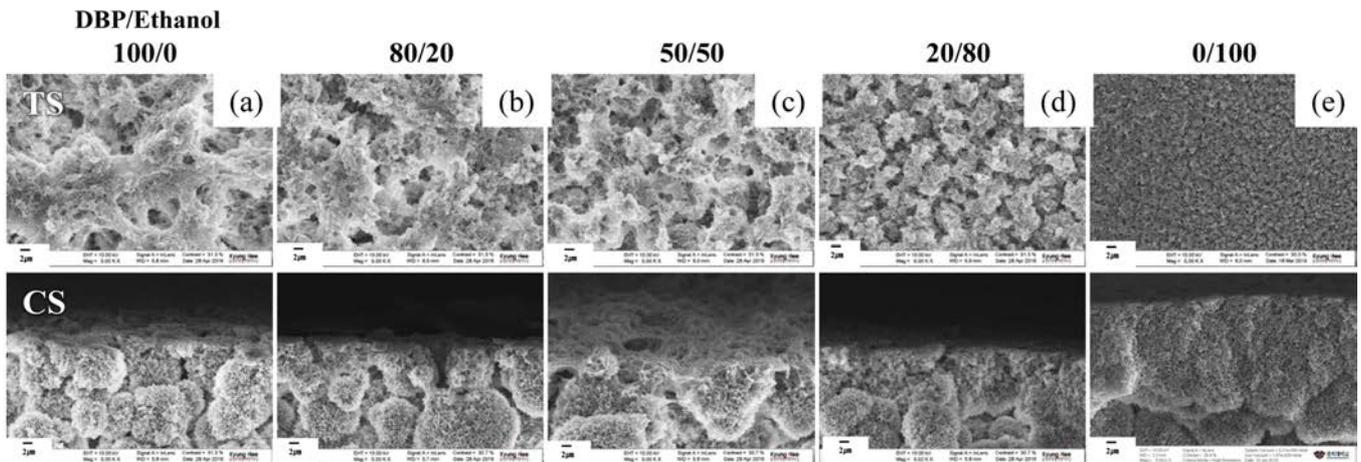


Figure 6. Effect of DBP/Ethanol coagulant composition on cross sectional and top surface morphology of flat membranes obtained from dope solution of PVDF/NMP/DBP=30/35/35 wt%.

TIPS에 의한 상 분리가 우세하게 나타나 계면에 구멍이 형성되었다. ③은 NMP의 침투가 더욱 강화되어 표면의 NMP 농도가 증가하고 TIPS 및 NIPS가 모두 지연된다. TIPS의 영향 감소로 인하여 구멍의 크기는 작아지고 NIPS의 L-L 상 분리가 지배적으로 나타나 작은 구멍이 형성되면서 interconnected network 된 구조를 보인다. ④에서는 NMP의 침투가 더욱 강화되어 NIPS의 L-L 상 분리가 더욱 지배적으로 나타나며 구멍이 생성되지 않는다. ②에서 ④의 경로로 변화할수록 응고액에 존재하는 NMP의 침투로 인하여 계면에서의 고분자 농도가 낮아지는 현상이 발생하며, 이때 구멍들 사이에 공극이 형성되었으며 이는 Cui 등의 결과와 부합된다.²³ 결과적으로 응고액에 NMP를 첨가하면 계면에서의 NMP의 농도가 높아져 NIPS와 TIPS 모두 지연되며 작은 구멍을 중심으로 interconnected network 구조가 형성되어 다공도가 높아진다.

동일한 dope 용액 시스템에서 비용매인 ethanol에 희석제인 DBP를 첨가하여 그 영향을 조사하였다. DBP는 NMP 보다는 PVDF와의 친화성이 다소 떨어지기는 하지만 응고변화 속도를 감소시키는 역할을 하게 된다. Figure 6에서 보듯이 DBP가 첨가될 경우 모든 조성에서 단면에 커다란 구멍 구조가 형성되었다. DBP의 양이 늘어나면서 NIPS보다는 전반적으로 TIPS에 의한 구조 형성이 이루어졌음을 확인할 수 있었고 표면의 다공도 역시 증가하였음을 알 수 있었다. 응고액 내의 DBP가 dope 용액 내로 침투되지 못하여 응고액의 DBP 함량이 증가할수록 표면층이 점점 사라지게 되었다.

응고액에 따른 상분리 메커니즘을 평막 형태로 제조하여 규명하였고 이를 실제 중공사막 제조에 적용하여 보았다. PVDF/NMP/DBP=30/35/35 wt%의 dope 용액을 사용하여 중공사막을 제조하였다. 중공사막 방사에 대한 자세한 실험적 내용은 선행 연구에서 기술한 바 있다.¹¹ 평막 제조와 달리 점도, 비점 등을 고려하여 중공사막 제조가 가능한 응고액을

선정하였고 상분리를 지연시킬 목적으로 응고액에 NMP를 80% 농도가 되도록 추가하였다. Water/NMP, glycerol/NMP, ethanol/NMP의 응고액별 중공사막 구조 변화를 Figure 7에 나타내었다.

Water의 NMP 추출 속도가 glycerol과 ethanol에 비하여 빠르기 때문에 water/NMP를 내부 응고액으로 사용한 경우, dope 용액 내의 NMP가 급격하게 추출되고 비교적 치밀한 표면층이 얇게 형성되었다. 순수한 water를 사용할 때보다 NMP를 추가함으로써 분리가 지연되어 내부 표면에 구멍이 형성되었다. Glycerol의 상 분리 속도는 water보다 비교적 느리고 NMP를 첨가할 경우 water에 비하여 상 분리가 더욱 지연된다. 또한 TIPS도 지연되고 L-L 상분리가 지배적으로 나타나 구멍을 중심으로 interconnected network된 구조가 내부 표면 부근에 형성되었다.

Ethanol/NMP의 경우도 NMP가 첨가됨에 따라 상 분리의 지연이 더욱 강하게 나타났다. 구멍을 중심으로 S-L 상 분리의 영향이 더욱 감소하여 구멍의 크기가 가장 작은 내부 표면 구조가 얻어졌다. 이때 NMP가 dope 용액으로 침투하여 구멍 형태의 network 구조가 가장 깊은 범위까지 형성되었다. Ethanol에 NMP의 비율을 50 wt%로 감소시켰을 경우 80 wt%의 경우와 비교할 때 상 분리 속도가 다소 증가하여 interconnected network 구조의 깊이가 감소하고 inner surface의 표면에서만 치밀한 구조가 형성 구멍의 크기도 증가하게 된다.

DBP 및 DBP/ethanol 혼합물(80/20, 50/50)을 내부 응고액으로 사용하여 구조 변화를 조사하여 Figure 8에 나타내었는데 Figure 6의 평막 구조와 거의 유사한 결과를 얻을 수 있었다. DBP만 사용하였을 경우 NIPS는 거의 기대할 수 없고 TIPS도 매우 천천히 진행되어 표면의 다공도가 높아 보인다. DBP에 ethanol을 첨가하였을 경우 dope 용액으로 ethanol의

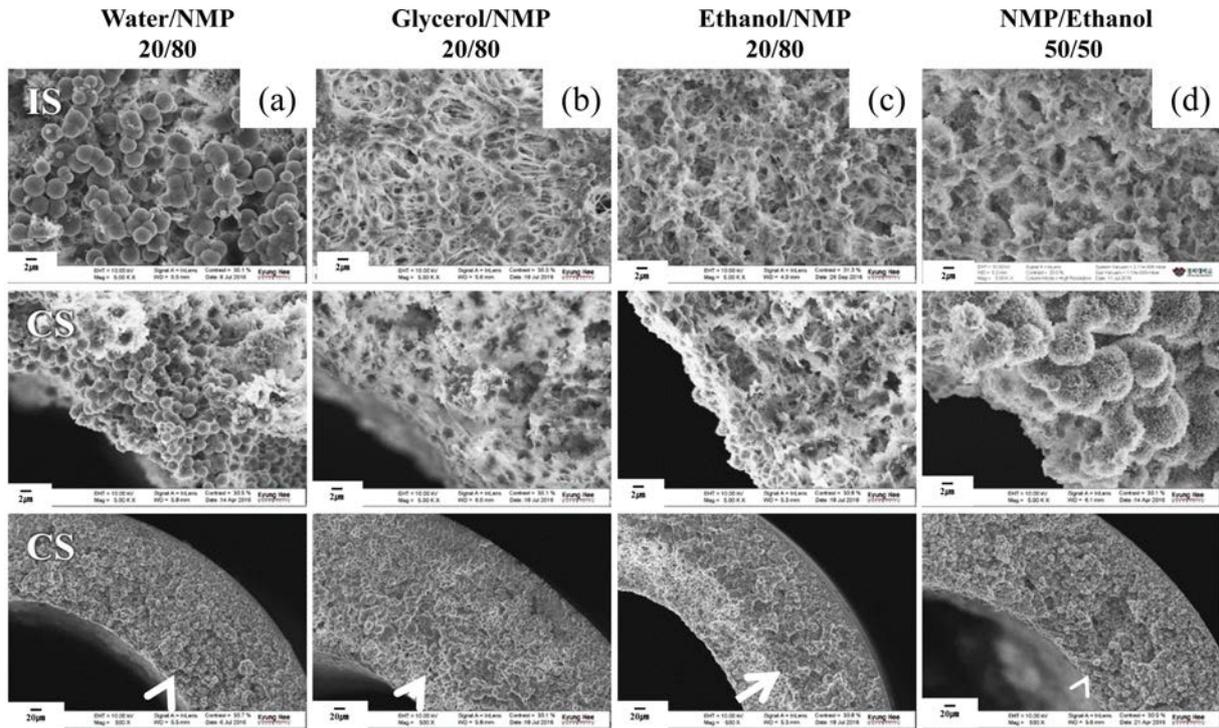


Figure 7. Effect of non-solvent/NMP inner coagulant composition on cross sectional and inner surface morphology of the hollow fiber membranes obtained from dope solution of PVDF/NMP/DBP=30/35/35 wt%.

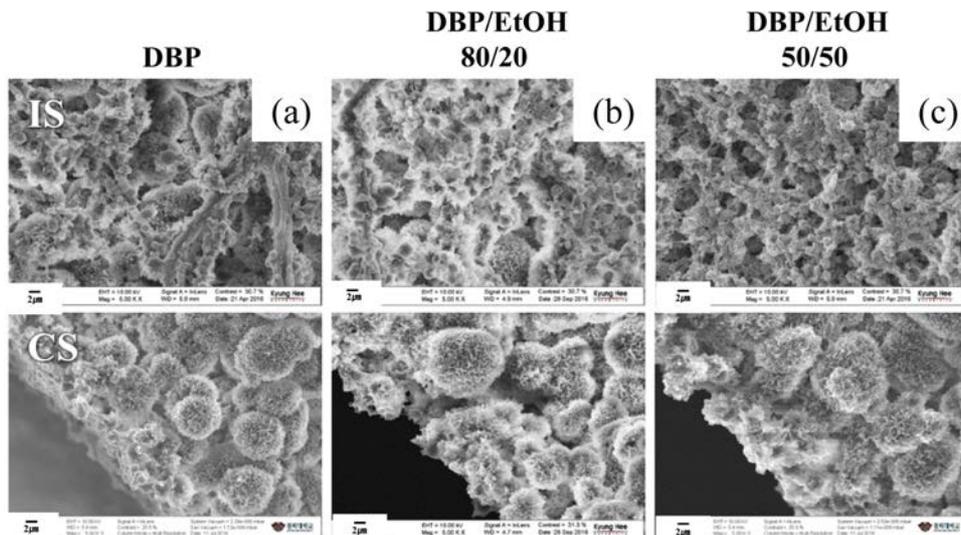


Figure 8. Effect DBP/Ethanol inner coagulant composition on cross sectional and inner surface morphology of the hollow fiber membranes obtained from dope solution of PVDF/NMP/DBP=30/35/35 wt%.

침투가 발생하기 때문에 NIPS에 의한 상 분리가 표면 부근에서만 일어나 sponge 구조가 얇게 형성되었고 ethanol의 함량이 늘어날수록 전반적인 다공도의 향상을 확인할 수 있다.

Figure 7의 네 가지 중공사막 시료의 수투과도와 mean pore diameter를 Figure 9에 나타내었고 인장강도와 0.1 µm

polystyrene bead의 제거효율을 Figure 10에 나타내었다. 빠른 상 분리로 인하여 비교적 dense한 inner surface가 유도된 water/NMP=20/80 wt%의 경우 수 투과도가 낮고 인장강도는 높은 특성을 보였다. Glycerol/NMP=20/80 wt%의 경우 구멍을 중심으로 interconnected network된 내부 표면 구조

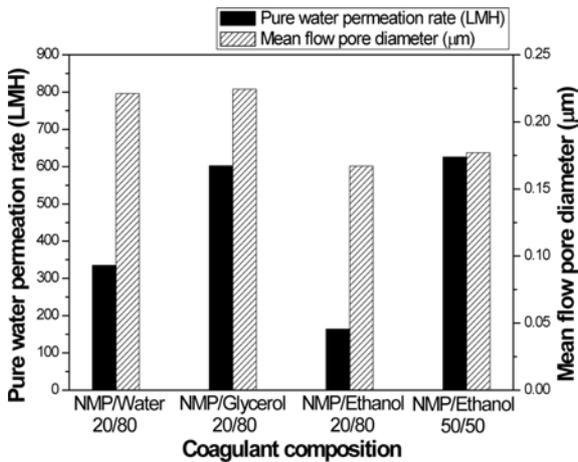


Figure 9. Effect of non-solvent/NMP inner coagulant composition on the pure water permeation rate and mean flow pore diameter of the hollow fiber membranes obtained from dope solution of PVDF/NMP/DBP=30/35/35 wt%.

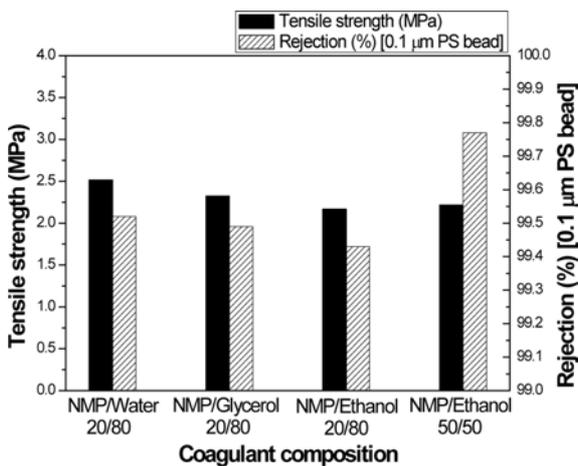


Figure 10. Effect of non-solvent/NMP inner coagulant composition on the tensile strength and PS bead rejection of the hollow fiber membranes obtained from dope solution of PVDF/NMP/DBP=30/35/35 wt%.

로 인하여 인장강도가 다소 낮아졌지만 수 투과도는 증가하였다. Ethanol/NMP=20/80 wt%는 상 분리가 지연되는 현상이 가장 강하게 나타나 network 구조가 차지하는 구역이 가장 깊은 영역까지 형성되어 인장강도가 가장 낮게 나타났다. 이때 앞선 water와 glycerol의 경우와는 다르게 인장 강도가 낮아졌음에도 수 투과도 또한 함께 낮아지는 현상을 보였고 다공성 내부표면층이 얇게 형성된 ethanol/NMP=50/50 wt% 시료가 인장강도 및 수 투과도 크게 나타났다.

수 투과도는 결정 입자의 크기에 의존하는 것으로 알려져 있는데 구멍이 작아진 interconnected network 영역이 과도하게 넓어지는 것은 결정 성장 억제에 의한 기공의 굴곡도 (tortuosity)를 증가시켜 물의 흐름을 방해하기 때문에 수 투

과도가 낮아지는 결과를 가져온 것으로 해석된다.²⁴ Mean pore size의 경우, 수 투과도와 같은 양상으로 glycerol의 경우가 가장 크고 ethanol의 경우가 가장 작게 나타났다. 0.1 μm polystyrene bead의 제거효율을 응고액 종류에 따라 확인한 결과 모두 99.5% 이상의 성능을 보였다.

Figure 8의 세가지 시료에 대한 여러 가지 물성치를 Figure 9와 10에 나타내었다. Ethanol의 비율이 높아질수록 다공성 표면이 얻어져 수 투과도가 높게 나타나고 이러한 경향과 반대로 인장강도가 낮아지는 것을 확인할 수 있다. Cha 등은 응고조의 조성을 조절하여 치밀한 외부 표면층을 제거함으로써 극적인 수 투과도의 향상을 달성하였지만 1000 LMH에서 0.1 μm bead 제거효율이 40%까지 감소한 바 있다.²⁴ 본 연구에서는 내부표면의 구조조절을 통하여 내부 응고액의 조성 DBP/ethanol=50/50 wt%에서 약 800 LMH에서 제거효율 98%를 보여 우수성을 확인하였다. 앞선 결과와 종합하여 보면, TIPS&NIPS 혼합공정에서 다양한 내부 응고액을 사용하여 내부 표면을 조절할 경우 평균 기공 크기나 제거효율 측면에서 큰 변화 없이 수 투과도의 향상을 유도할 수 있다.

결론

PVDF와 NMP만으로 구성된 dope 용액에 대하여 응고액 별로 PVDF에 대한 비용매성 및 NMP와의 상용성에 따라 각기 고유한 구조를 형성하였다. Water와 glycerol의 경우 NMP와의 교환에 의한 NIPS 메커니즘에 의한 상분리가 이루어진 반면, ethanol과 DBP를 사용한 경우 이들이 dope 용액내로 침투하지 못하여 TIPS에 의한 구멍형 구조가 형성되었다. PVDF/NMP/DBP dope 용액에 대하여 ethanol 비용매에 NMP나 DBP를 첨가하여 coagulation 속도를 조절할 수 있었고 NMP 및 DBP의 비율이 커질수록 상분리 속도가 지연되고 표면 다공도가 증가하였다. 다양한 응고액 조성에 따른 구조형성 메커니즘을 상분리도에서 제안하여 이를 실제 구조와 비교하였다. 실제로 중공사막을 제조하여 평막에서 제안한 상분리 메커니즘이 실제 중공사막 제조에도 적용됨을 확인하였다. 치밀한 표면층을 제거함으로써 수투과도를 향상시켰고 선행 연구결과들과 비교하여 우수한 제거효율을 확인하였다.

감사의 글: 본 연구는 한국전력의 전력산업 기초연구 에너지 거점대학 클러스터사업의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

참고 문헌

1. M. L. Yeow, Y. T. Liu, and K. Li, *J. Appl. Polym. Sci.*, **92**, 1782 (2004).
2. S. S. Kim and D. R. Lloyd, *J. Membr. Sci.*, **64**, 13 (1991).

3. G. T. Caneba and D. S. Soong, *Macromolecules*, **18**, 2538 (1985).
4. H. Matsuyama, Y. Takida, T. Maki, and M. Teramoto, *Polymer*, **43**, 5243 (2002).
5. X. Li, G. Xu, X. Lu, and C. Xiao, *J. Appl. Polym. Sci.*, **107**, 3630 (2008).
6. H. P. Xu, W. Z. Lang, X. Zhang, and Y. J. Guo, *J. Ind. Eng. Chem.*, **21**, 1005 (2015).
7. X. Li, Y. Wang, X. Lu, and C. Xiao, *J. Membr. Sci.*, **320**, 477 (2008).
8. T. T. Jin, Z. P. Zhao, and K. C. Chen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **133**, 42953 (2016).
9. J. F. Kim, J. H. Kim, Y. M. Lee, and E. Drioli, *AIChE J.*, **62**, 461 (2016).
10. S. M. Lee and S. S. Kim, *Korean Chem. Eng. Res.*, **54**, 57 (2016).
11. D. J. Im and S. S. Kim, *Polym. Korea*, **39**, 697 (2015).
12. P. Sukitpaneenit and T. S. Chung, *J. Membr. Sci.*, **340**, 192 (2009).
13. L. Shi, R. Wang, Y. Cao, D. T. Liang, and J. H. Tay, *J. Membr. Sci.*, **315**, 195 (2008).
14. G. Bakeri, A. F. Ismail, M. Rahimnejad, T. Matsuura, and D. Rana, *Sep. Purif. Technol.*, **98**, 262 (2012).
15. L. Wang, D. Huang, X. Wang, X. Meng, Y. Lv, X. Wang, and R. Miao, *Desalination*, **361**, 25 (2015).
16. H. Jang, D. H. Song, H. J. Lee, S. H. Lim, I. C. Kim, and Y. N. Kwon, *J. Appl. Polym. Sci.*, **132**, 42715 (2015).
17. A. Akbari, M. Hamadani, V. Jabbari, A. Y. Lehi, and M. Bojaran, *Desalin. Water Treat.*, **46**, 96 (2012).
18. M. Zhang, Q. T. Nguyen, and Z. Ping, *J. Membr. Sci.*, **327**, 78 (2009).
19. M. Rahbari-Sisakht, A. F. Ismail, and T. Matsuura, *Sep. Purif. Technol.*, **88**, 99 (2012).
20. N. Peng, N. Widjojo, P. Sukitpaneenit, M. M. Teoh, G. G. Lipscomb, T. S. Chung and J. Y. Lai, *Prog. Polym. Sci.*, **37**, 1401 (2012).
21. S. Simone, A. Figoli, A. Criscuoli, M. C. Carnevale, S. M. Alfadul, H. S. Al-Romaih, and E. Drioli, *Desalination*, **344**, 28 (2014).
22. L. T. Rozelle, J. E. Cadotte, R. D. Corneliussen, E. E. Erickson, K. E. Cobian, and C. V. Kopp, Jr., "Phase Inversion Membranes", in *Encyclopedia of Separation Science*, M. Mulder, Editor, Academic Press, N. Y., p 3331-3346 (2000).
23. Z. Y. Cui, C. H. Du, Y. Y. Xu, G. L. Ji, and B. K. Zhu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **108**, 272 (2008).
24. B. J. Cha and J. M. Yang, *J. Membr. Sci.*, **291**, 191 (2007).