Korean Chem. Eng. Res., 54(1), 57-63 (2016)
http://dx.doi.org/10.9713/kcer.2016.54.1.57
PISSN 0304-128X, EISSN 2233-9558

상분리 조절에 의한 PVDF막의 구조 변화

이세민 · 김성수†

경희대학교 화학공학과, 경희대학교 지역혁신센터
17104 경기도 용인시 기흥구 서천동 1
(2015년 5월 10일 접수, 2015년 6월 2일 수정본 접수, 2015년 6월 9일 채택)

Structural Changes of PVDF Membranes by Phase Separation Control

Semin Lee and Sung Soo Kim†

Department of Chemical Engineering, Regional Innovation Center, Kyung Hee University, 1, Seocheon-dong, Yongin, Gyeonggi, 17104, Korea
(Received 10 May 2015; Received in revised form 2 June 2015; accepted 9 June 2015)

요 약

Polyvinylidene fluoride (PVDF) 평막 제조를 위하여 PVDF의 용매와 희석제로서 n-methyl-2-pyrrolidone (NMP)와 dibutyl-phthlate (DBP)를 각각 사용하여 열유도 상분리(thermally induced phase separation, TIPS)와 비용매유도 상분리(nonsolvent induced phase separation, NIPS)를 동시에 유도하였다. NMP와 DBP를 PVDF와 용융 혼합할 경우 TIPS 공정에서의 결정화 온도가 낮아졌고 NIPS 공정에서의 불안정 영역이 확대되었다. 용매와 희석제의 비율에 따라 상분리 메카니즘이 변화하였고 이에 따라 다양한 구조의 막이 형성됨을 확인하였다. 또한 dope 용액과 비용매의 접촉여부에 따라 지배적인 상분리 거동이 결정되었다. 열전달이 물질전달에 비하여 빠르게 이루어지므로 막의 표면은 NIPS에 의하여 지배를 받고 막의 내부는 TIPS에 의한 구조가 형성되었다. 또한 dope 용액의 급냉온도에 따라 상분리 메카니즘 및 상분리 속도가 변화하여 다양한 구조를 형성하였다.

Abstract − Thermally induced phase separation (TIPS) and nonsolvent induced phase separation (NIPS) were simultaneously induced for the preparation of flat PVDF membranes. N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) was used as a solvent and dibutyl-phthlate (DBP) was used as a diluent for PVDF. When PVDF was melt blended with NMP and DBP, crystallization temperature was lowered for TIPS and unstable region was expanded for NIPS. Ratio of solvent to diluent changed the phase separation mechanism to obtain the various membrane structures. Contact mode of dope solution with nonsolvent determined the dominant phase separation behavior. Since heat transfer rate was greater than mass transfer rate, surface structure was formed by NIPS and inner structure was by TIPS. Quenching temperature of dope solution also affected the phase separation mechanism and phase separation rate to result in the variation of structure.

Key words: PVDF Membranes, Membrane Preparation, Thermally Induced Phase Separation (TIPS), Nonsolvent-Induced Phase Separation (NIPS), Crystallization, Unstable Region

1. 서 론

분리막 산업은 화학 및 에너지, 전자, 의료, 바이오 등 많은 분야에서 수요가 날로 확대되고 있다. 특히 분리막을 이용한 수처리 공정은 정수처리, 오·폐수 처리 분야에 적용되고 있으며 정밀여과막이나 한외여과막이 주로 사용되고 있다. 현재 수처리 분야에 다양한 분리막의 소재가 사용되고 있으며 그중 polyvinylidene fluoride (PVDF)는 폴리올레핀계 불소수지로서 내화학성과 내열성이 다른 소재들보다 매우 뛰어나고 우수한 기계적 강도를 가지고 있다. 특히 정수처리, 오·폐수 처리 시에 첨가되는 염소에 대하여 다른 소재들보다 탁월한 내성을 가지고 있어서 수처리용을 비롯한 다양한 용도의 분리막의 소재로 각광받고 있다[1-3].

기존에 고분자 분리막을 제조하는 방법으로 가장 널리 사용된 방법은 비용매유도 상분리법(nonsolvent-induced phase separation, NIPS)인데, 적정 용매에 녹인 고분자 용액을 비용매에 접촉시켜 용매와 비용매 간의 상호 교환에 의하여 상분리를 유도하면서 다공성 구조를 형성하며 높은 투과도 및 선택도를 장점으로 하고 있다. 그러나 제막 시의 온도나 습도 등 주변 환경을 엄격하게 제어하지 않을 경우 상황에 따라 막의 구조가 달라지기 때문에 막의 재연성이 떨어진다. 또한, 내화학성 및 내열성이 뛰어난 고분자를 분리막 재료로 선택하고자 할 때 그 고분자를 용해시킬 수 있는 용매의 부재로

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: sungkim@khu.ac.kr
‡이 논문은 서울대학교 김화용 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

인해 분리막 재료의 선택에 있어서 한계성을 지니고 있다[4-6].

열유도 상분리법(thermally induced phase separation, TIPS)은 NIPS 공정을 적용할 수 없는 결정성 고분자를 분리막 소재로 사용할 수 있게 하는 방법으로서 고분자의 용융점을 상회하는 온도에서 고분자와 희석제를 용융 혼합하여 균일한 단일상의 dope 용액을 만든 후 이를 냉각시킴으로써 상분리를 일으켜 다공성 구조를 형성한다[7-10]. TIPS 공정에 의하여 분리막을 제조할 경우 전체적으로 등방성 (isotropic) 구조를 얻을 수 있어 막의 강도를 높일 수 있는 장점이 있다[11,12]. 그러나 고분자의 용융점을 상회하는 온도에서 이루어지는 공정이기 때문에 다소 제조 조건 상 불리한 점을 가지고 있고 온도에 따른 용융액의 점도 변화를 조절하여야 하는 문제가 있다.

최근에는 NIPS 공정과 TIPS 공정을 접목시켜 각 공정을 보완해 주기 위한 연구가 진행되고 있다. TIPS 공정의 특징인 고분자의 높은 함량과 고온에서의 용융 분산을 NIPS 공정에 적용시켰고[10], NIPS 공정에 희석제를 첨가하고 용액의 온도를 올려 줌으로써 막의 표면 및 내부구조 형성을 조절하였다[13]. 또한 NIPS 공정에 PVDF와 잘 섞이지 않는 glycerol을 첨가하여 기공을 형성시키고 응고조의 조성을 변수로 막의 표면구조를 조절한 바 있다[14]. 또한 PVDF에 용매로 NMP를 사용하고 고온에서 냉각을 통해 TIPS를 접목시킨 연구도 진행되었다[15].

본 연구에서는 고분자/희석제/용매의 3성분계 시스템에서 TIPS와 NIPS의 혼합공정으로 PVDF 평막을 제조하였다. Dope 용액에서 용매와 희석제의 조성에 따른 구조 변화를 조사하였고 용액과 비용매의 접촉 모드를 변화시켜가며 냉각과 용매 추출에 따른 영향을 조사하였다. 또한 냉각 조건 및 비용매와 용매, 희석제 간의 상용성에 따른 구조 변화를 조사하여 원하는 구조의 PVDF 평막을 제조하는 기반을 확립하였다.

2. 실 험

2-1. 재료 및 시약

본 연구에서는 Solvay사의 PVDF (Solef 1012, MI=0.5 g/10 min)를 사용하였고, 희석제로는 dibutylphthalate (DBP, Sigma Aldrich Co.)를 용매로는 n-methyl-2-pyrrolidone (NMP, Sigma Aldrich Co.)을 사용하였다. DBP는 TIPS 공정을 이용한 PVDF 분리막 제조에 사용되는 일반적인 가소제이며, NMP는 NIPS 공정을 이용한 상용화된 PVDF 분리막의 제조에 사용되는 용매들 중 하나이다. NIPS 메커니즘을 관찰하기 위해 접촉시키는 비용매로는 이온제거 증류수(DI-water)를 사용하였다. 그리고 희석제 추출을 위한 추출제로 ethanol (Samchun Chemicals Co.)을 사용하였다.

2-2. 상분리도 작성

TIPS 공정의 상분리도를 얻기 위해 희석제와 용매 함량비에 따른 결정화 온도를 시차주사 열량분석기(DSC, Diamond DSC, Perkin Elmer Co.)를 사용하여 측정하였다. PVDF는 30 wt%로 고정하였고, 각 샘플은 180 ºC의 온도에서 질소분위기 하에 기계식 교반기를 사용하여 용융 혼합하였다. DSC를 사용하여 10 ºC/min의 가열속도로 180 ºC까지 가열한 뒤, 열이력을 제거하기 위해 180 ºC에서 10분간 유지시킨다. 그 후 10 ºC/min의 냉각속도로 25 ºC까지 냉각시키며 얻어진 발열 피크(exothermic peak) 온도를 결정화온도(crystallization temperature, T_c)로 결정하였다.

NIPS 공정의 3성분계 상분리도를 작성하기 위해 80 ºC에서 DBP와 NMP의 조성을 DBP/NMP=100/0, 80/20, 60/40로 변화시켜 가며 고분자 용액의 조성을 10, 20, 30 wt%로 하여 100 ml glass vessel에 단계적으로 제조하였다. 여기에 비용매인 DI-water를 적정(titration)하여 고분자 용액이 더 이상 균일한 용액으로 존재하지 않을 때까지, 즉 고분자 용액이 흐려져 응집이 일어날 때까지 들어간 비용매의 양(wt%)을 측정하여 cloud point를 측정하였다. 또한 DBP/NMP를 20/80으로 고정한 후 온도를 80, 60, 40 ºC로 변화시켜가며 온도 변화에 따른 cloud point의 변화를 측정하였다. 최종적으로 고분자 용액 내 고분자, 용매, 비용매의 양을 무게분율(wt%)로 계산하여 상분리도에 각 조성이 나타내는 점을 표시하고, 마지막으로 이 점들을 실선으로 연결하여 안정 지역과 불안정 지역의 경계인 binodal 곡선을 결정하였다.

2-3. PVDF 분리막의 제조

DBP/NMP의 조성을 변화시켜 가며 PVDF 30 wt%인 고분자 dope 용액을 만들었다. 밀폐 가능한 금속 용기에 실험 재료를 넣은 후 5분간 질소로 purging한 후에 완전히 밀봉시킨 후 180 ºC 오븐에서 36시간 동안 가열해 주며 고분자 용액을 균일하게 용융·혼합하기 위해 12시간 마다 용기를 뒤집어 주었다. Fig. 1에서 보인 바와 같이 시료의 일정한 두께를 유지하기 위해 현미경 cover slip의 테두리에 테프론을 감았고 고온에서 희석제의 증발로 인한 손실을 막기 위해 테프론 위에 진공 그리스를 바른 후 두 장의 cover slip 사이에 시료를 놓고 이를 hot stage에 올려놓았다. 180 ºC의 hot stage 사이에서 10분간 가열시켜 열이력을 없앤 후 다양한 냉각 조건들을 적용한 후 정해진 온도의 비용매에 담근다. 비용매와 접촉시킨 상태로 열유도 상분리와 비용매유도 상분리를 유도시킨다. 함침시간은 30분이고, 30분이 지난 후 분리막 샘플을 희석제와 용매의 추출을 위하여 에탄올에 12시간 이상 담가 둔다.

2-4. 비용매와의 접촉 mode

Hot stage 상의 cover silp 사이에서 평막을 제조한 후 2가지 접촉방법을 적용하였다. Fig. 2(a) 처럼 양쪽 cover slip을 유지한 채로 정해진 온도에서 냉각시켜 비용매와의 접촉을 차단시킨 상태로

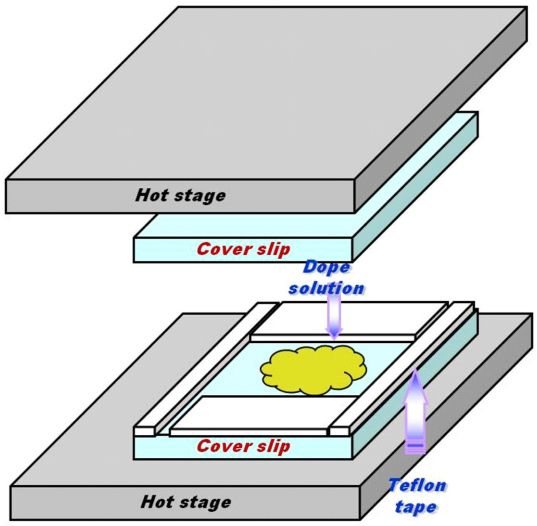


Fig. 1. Membrane preparation using two cover slips on a hot stage.

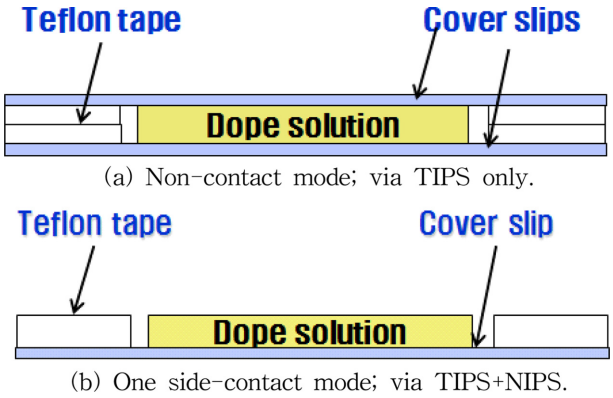


Fig. 2. Contact modes with non-solvent.

TIPS를 유도하였고 이를 non-contact mode로 하였다. 또한 Fig. 2(b) 처럼 한쪽 cover slip을 제거하여 dope 용액의 한 쪽 면이 노출된 상태로 정해진 온도의 비용매에 담가서 비용매와 접촉시킨 상태로 TIPS와 NIPS를 동시에 유도시켰으며 이를 one-side contact mode로 하였다. 함침시간은 30분이고, 30분이 지난 후 분리막 샘플은 희석제와 용매 추출을 위해 에탄올에 12시간 이상 담가 두었다.

2-5. 분리막의 구조 관찰

제조된 PVDF 중공사막의 구조를 주사 전자현미경(Scanning Electron Microscope; SUPRA55, ZEISS)을 이용하여 관찰하였다. 분리막 샘플을 액체 질소 속에서 냉각하여 단면을 절단함으로써 자연스런 절단면을 만든 후, gold sputter를 이용하여 0.8 mbar의 진공상태와 15 mA의 plasma current 조건에서 코팅시킨 후 분리막의 단면 구조를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. PVDF/NMP/DBP system의 상변화도

TIPS 및 NIPS 공정에 의한 분리막 제조 시 각각의 조성과 온도에 따른 분리 기구를 이해하기 위하여 정확한 상분리도(phase diagram)의

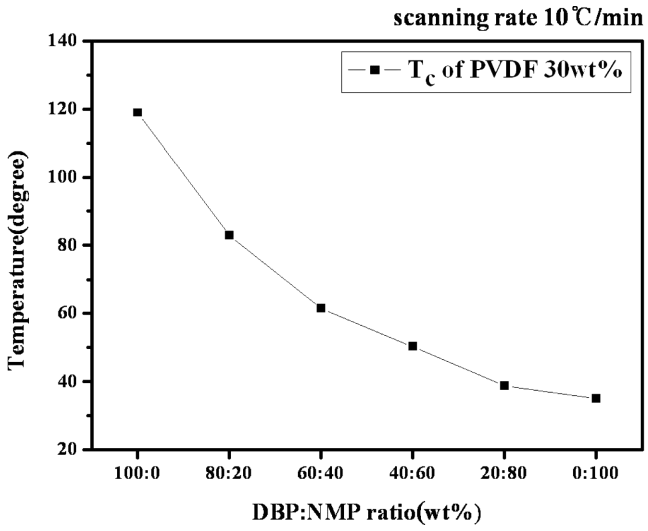


Fig. 3. Crystallization temperature of PVDF/DBP/NMP system.

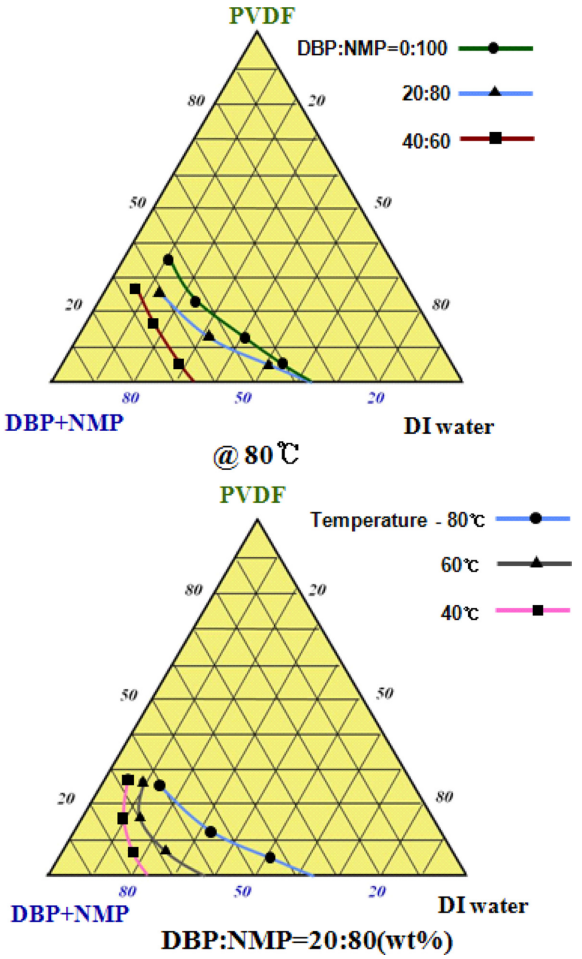


Fig. 4. NIPS phase diagrams for PVDF/DBP/NMP system using DI water as a nonsolvent.

작성이 필수적이다. 고분자의 농도를 30 wt%로 고정시키고, 희석제인 DBP와 용매인 NMP의 조성을 바꿔가며 상분리도를 작성하였다. Fig. 3에 나타낸 바와 같이 NMP의 함량이 높아질수록 융점강하(melting point depression) 현상이 크게 일어나기 때문에 결정화 온도가 낮아지는 결과를 보였다. DBP 100%인 경우 결정화온도가 120 ℃ 정도였는데 NMP 100%인 경우 결정화온도가 거의 상온까지 낮아지는 것을 확인하였고 이 경우 TIPS는 기대할 수 없고 상분리는 NIPS에 의하여만 가능한 것을 확인하였다. 즉 NMP를 첨가함으로써 용액의 결정화 온도가 낮아지고 DBP만 사용하였을 때보다 낮은 온도에서 TIPS가 가능하다는 점을 확인하였다.

PVDF/DBP+NMP/DI-water 시스템의 상분리도를 Fig. 4에 나타내었다. Binodal 곡선의 왼쪽은 안정 지역으로서 균일상의 고분자 용액을 이루고 있으며 오른쪽은 두 개의 액상으로 분리되는 불안정 지역이다. 이 실험에서 계의 온도가 높을수록, DBP에 대한 NMP의 비율이 높을수록 binodal curve가 오른쪽으로 이동하는 것을 볼 수 있다. 즉, 계의 온도가 높을수록, NMP의 비율이 높을수록 열역학적 안정성이 증가한다는 것을 의미한다.

3-2. DBP/NMP 비율에 따른 구조변화

3-2-1. 비용매 non contact mode

PVDF 조성을 30 wt%로 고정한 후 DBP/NMP의 비율을 조정해

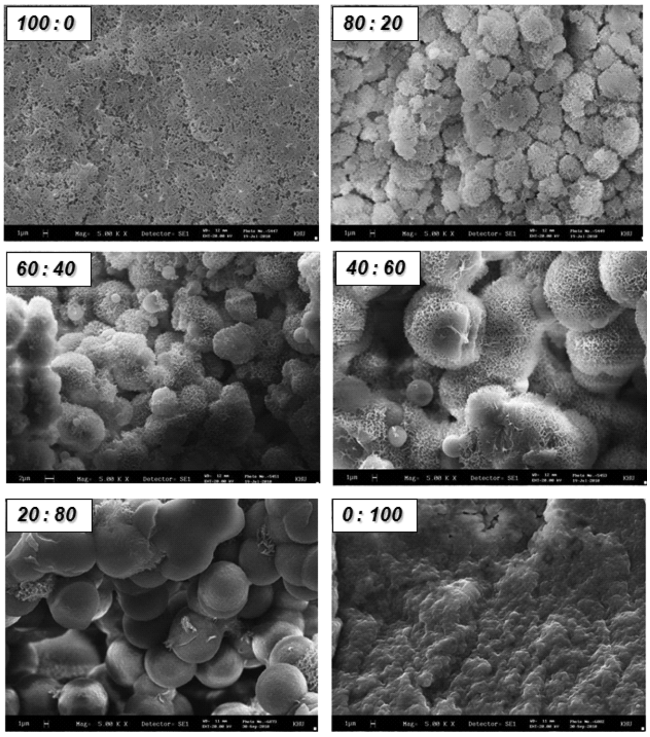


Fig. 5. Effect of DBP and NMP composition on the cross-section morphology at non-contact mode with non-solvent.

가며 비용매와의 접촉을 차단시킨 상태로 165 ºC에서 25 ºC로 급냉하여 제조된 분리막의 구조를 Fig. 5에 나타내었다. 비용매와의 접촉이 차단되었으므로 전적으로 S-L TIPS 공정만 일어나게 되어 뚜렷한 구정형 구조를 나타내고 있다. NMP의 함량이 증가할수록 구정의 크기는 증가하였는데 이는 결정화 온도가 낮아지면서 결정화 driving force가 감소하게 되어 구정이 형성되고 성장할 수 있는 시간적 여유가 충분히 있기 때문이다. 또한 NMP 증가에 따라 용액의 점도가 낮아지게 되면서 용액중의 고분자 이동도(polymer mobility)가 높아져서 구정 성장에 도움을 주었다고 판단된다. NMP 100 wt% 샘플은 결정화 온도가 급냉온도와 거의 유사하여 구정 형성이 이루어지지 않았다.

3-2-2. 비용매 one-side contact mode

PVDF 조성을 30 wt%로 고정한 후 DBP/NMP의 비율을 조정해 가며 one-side contact mode로 비용매와 접촉시킨 상태로 165 ºC에서 25 ºC로 급냉하여 제조된 분리막의 구조를 Fig. 6에 나타내었다. 이 경우 냉각에 의한 S-L TIPS와 NMP와 DI-water의 교환에 의한 NIPS가 동시에 일어날 수 있다. 희석제인 DBP를 100%로 사용한 경우 급냉에 의하여 S-L TIPS가 빠르게 진행되었고 이에 따라 구정이 성장할 여유가 없이 전반적으로 등방성 sponge 구조가 형성되었다. 반면 용매인 NMP를 100%로 사용한 경우 전형적인 NIPS 구조인 finger-like 구조가 형성되었음을 알 수 있다.

DBP의 함량이 60 wt% 이상일 때는 S-L TIPS가 주도적으로 일어나 구정형 구조가 형성되었고 NIPS는 거의 일어나지 않았다. 이는 열전달에 의한 TIPS가 물질전달에 의한 NIPS보다 훨씬 빠르게 일어났기 때문이며 DBP의 소수성 때문에 비용매인 DI-water가 막 내부로 침투하지 못하였기 때문이다. NMP 함량이 증가하면 S-L

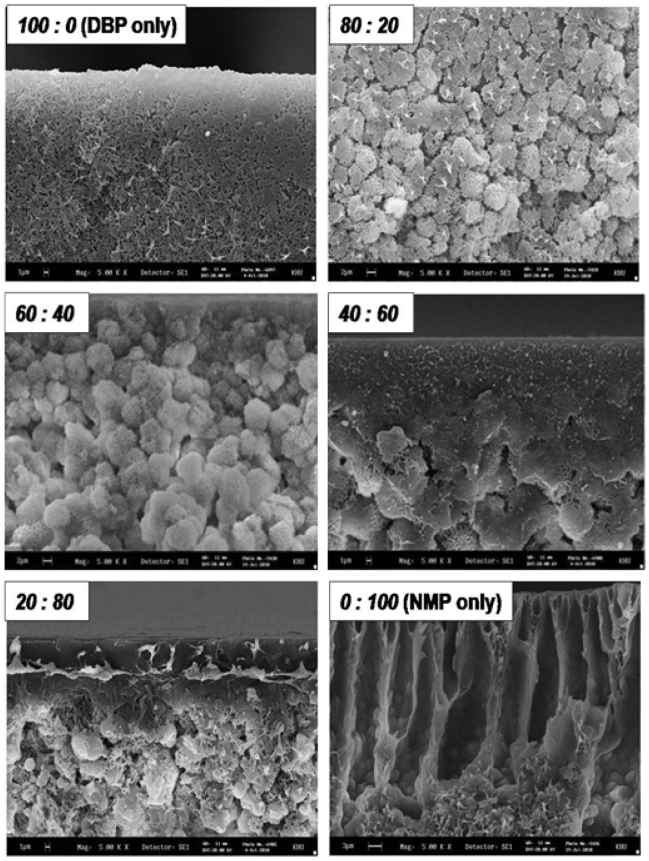


Fig. 6. Effect of DBP and NMP composition on the cross-section morphology at one side-contact mode with non-solvent.

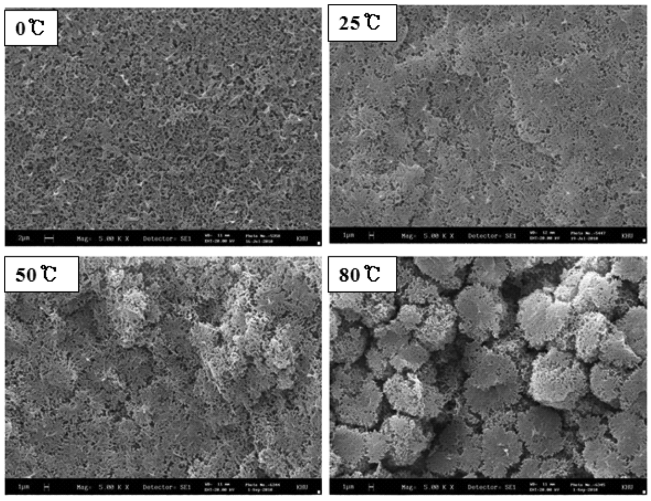


Fig. 7. Effect of cooling temperature on the structure of the membrane prepared from DBP/NMP=100/0 system (non-contact mode with non-solvent).

TIPS와 NIPS가 동시에 일어나 표면에는 NIPS에 의한 치밀층(dense layer)이 형성되었고 내부에는 S-L TIPS로 구정이 형성되었다.

3-3. 냉각온도에 따른 분리막의 구조

3-3-1. 비용매 non contact mode

PVDF 조성을 30 wt%로 고정한 후 DBP/NMP의 비율을 100/0,

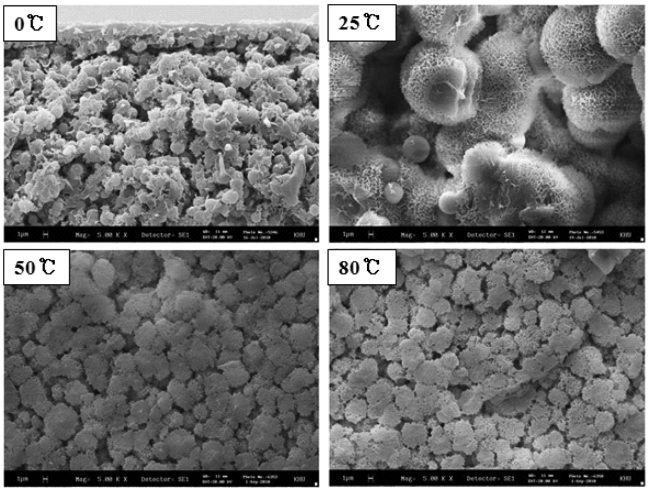


Fig. 8. Effect of cooling temperature on the structure of the membrane prepared from DBP/NMP=40/60 system (non-contact mode with non-solvent).

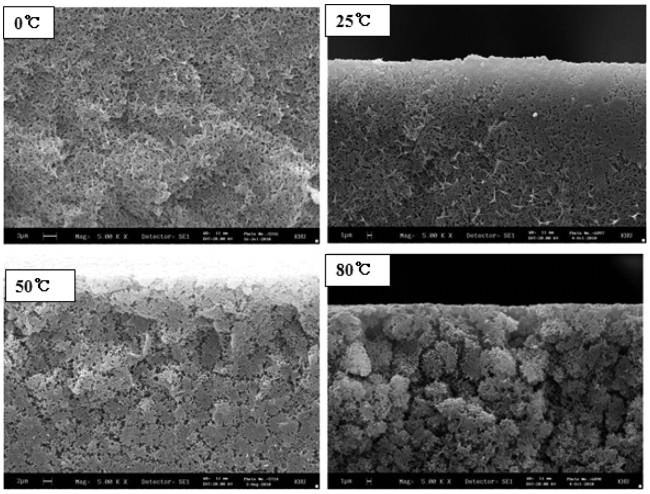


Fig. 10. Effect of cooling temperature on the structure of the membrane prepared from DBP/NMP=100/0 system (one side-contact mode with non-solvent).

40/60, 0/100으로 조정해 가며 비용매와의 접촉을 차단시킨 상태로 165 ºC에서 0 ºC, 25 ºC, 50 ºC, 80 ºC의 4가지 급냉온도를 적용하여 제조된 분리막의 구조를 조사하였다. DBP/NMP=100/0일 때는 Fig. 7에서 보듯이 S-L TIPS에 의해서만 막의 구조가 형성되기 때문에 전체적으로 isotropic한 구조를 가지고 있고 급냉온도가 올라갈수록 결정화 구동력(driving force)이 감소하여 구정의 크기가 증가하였다.

DBP/NMP=40/60의 경우 Fig. 8에서 보듯이 25 ºC에서만 구정이 크게 성장하고 나머지 온도에서는 크게 성장하지 않았다. 이 조성에서 결정화 온도는 50.31 ºC이므로, 50 ºC, 80 ºC에서는 결정화가 거의 일어나지 못하였고, 이후 25 ºC에서의 용매 추출과정에서 구정이 성장하여 거의 같은 구정형 구조를 나타내고 있다. 0 ºC에서는 결정이 미처 성장할 여유도 없이 구정성장이 완료되었기 때문에 작은 구정들이 형성되었다.

DBP/NMP=0/100인 경우 Fig. 9에서 보듯이 0 ºC 급냉의 경우 결정화가 급속하게 일어나 작은 구정들이 형성되었다. 25 ºC 급냉의 경우 상분리가 채 일어나기 전에 응고되어 S-L TIPS나 NIPS에 의한 특별한 구조를 보이지 않는다. 그러나 50 ºC, 80 ºC 급냉 온도의 경우 NIPS에 의한 액체 상의 상분리가 일어나 polymer-rich phase와 polymer-lean phase로 갈라지며 나중에 추출 과정을 거치면서 polymer-lean phase가 제거되면서 전반적으로 cell 구조가 형성된 것을 확인하였다.

3-2-2. 비용매 one-side contact mode

PVDF 조성을 30 wt%로 고정한 후 DBP/NMP의 비율을 100/0, 40/60, 0/100으로 조정해 가며 one-side contact mode로 비용매와 접촉시킨 상태로 165 ºC에서 0 ºC, 25 ºC, 50 ºC, 80 ºC의 4가지 급냉온도를 적용하여 제조된 분리막의 구조를 조사하였다. DBP/NMP=100/0일 때는 Fig. 10에서 보듯이 S-L TIPS에 의해서만 막의 구조가 결정되었다. 비용매와 접촉시킨 상태임에도 비접촉 상태인 Fig. 8과 거의 동일한 구조를 나타내고 있는데 이는 DBP가 소수성 물질이기 때문에 DI-water와 접촉을 하더라도 교환이 이루어지지 않기 때문이다.

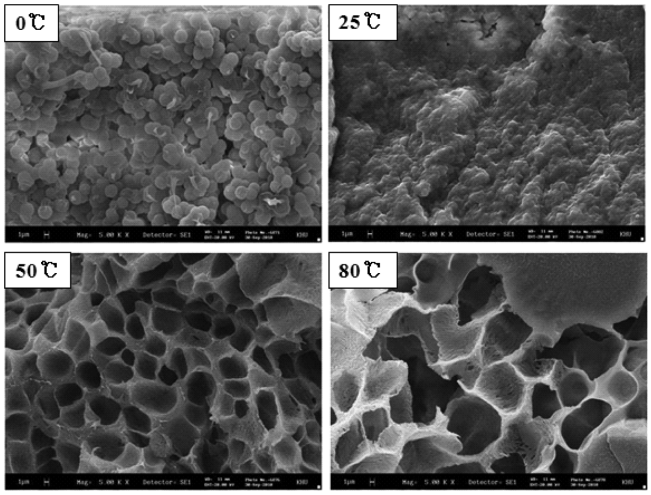


Fig. 9. Effect of cooling temperature on the structure of the membrane prepared from DBP/NMP=0/100 system (non-contact mode with non-solvent).

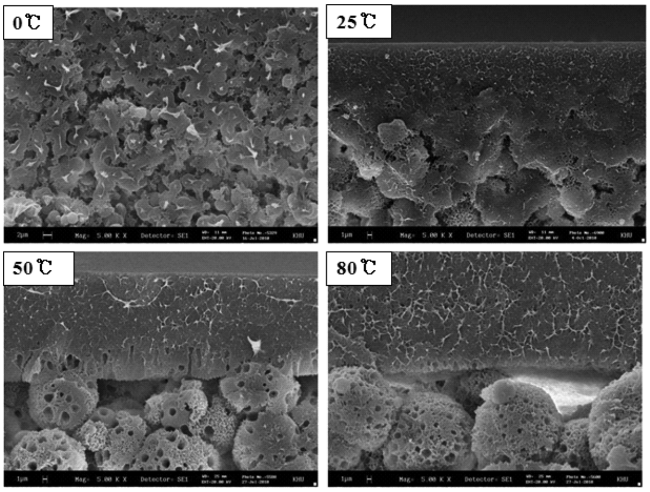


Fig. 11. Effect of cooling temperature on the structure of the membrane prepared from DBP/NMP=40/60 system (one side-contact mode with non-solvent).

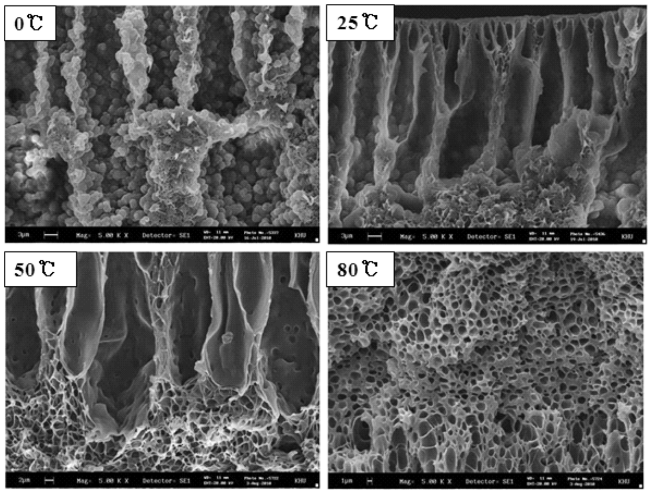


Fig. 12. Effect of cooling temperature on the structure of the membrane prepared from DBP/NMP=0/100 system (one side-contact mode with non-solvent).

DBP/NMP=40/60인 경우 0 ℃ 급냉 온도에서는 Fig. 11에서 보듯이 NIPS에 비하여 S-L TIPS가 급속히 이루어진 관계로 isotropic한 구정 구조가 형성되었다. 급냉 온도 25 ℃에서는 비대칭 구조가 얻어지게 되었는데 비용매와 접촉한 부분에서 NIPS가 일어나고 비용매와 접촉하지 않은 부분에서는 S-L TIPS가 일어났기 때문이다. 50 ℃, 80 ℃의 경우, NIPS와 TIPS가 동시에 일어났는데, 25 ℃의 경우보다 NIPS가 지배적으로 일어나서 표면에 치밀층이 더욱 발달하게 되었다. 급냉 온도가 올라가면서 용매와 비용매의 교환이 더욱 활발하게 일어나며 비용매와 접촉한 부분에서 용매의 추출이 더욱 강하게 일어났다. 비용매와 접촉한 표면에서 용매가 추출되지만 DBP가 소수성이기 때문에 dope 용액 속으로 비용매의 침입이 제한을 받기 때문 치밀층이 형성된 것이다. 비용매와 직접 접촉하지 않은 내부에서는 S-L TIPS 구조가 지배적으로 발달되었으며 급냉온도의 상승에 따라 구정의 크기가 증가하였다. 이 경우 내부로 침투한 미량의 비용매에 의하여 NIPS가 제한적으로 일어나면서 cell 구조가 형성되었고 TIPS에 의한 구정 성장 시 구정 내부에 cell 구조가 포획된 것으로 판단되며 L-L TIPS가 S-L TIPS가 동시에 일어난 것으로 볼 수 있다.

DBP/NMP=0/100인 경우 Fig. 12에서 보듯이 전체적으로 NIPS 구조가 형성되었다. 0 ℃, 25 ℃, 50 ℃의 경우 finger-like 구조를 띄고 있는데 이는 용매와 비용매의 교환에 의해, 비용매가 고분자 용액 속으로 침투할 때 형성되는 구조이다. 여기서 비용매에 접촉시키는 온도가 높아질수록, finger-like 구조가 사라지며 sponge 구조가 형성되는 것을 볼 수 있다. 이것은 비용매의 온도가 높아질수록 NIPS 속도가 증가하였기 때문이다. 또한 Fig. 11에서와 같이 내부로 침투한 미량의 비용매에 의하여 NIPS가 제한적으로 일어나면서 cell 구조가 형성되었음을 확인하였다.

5. 결 론

NIPS와 TIPS 공정에 의하여 다양한 구조의 분리막을 제조하였다. 열전달속도가 물질전달속도에 비하여 빠르기 때문에 TIPS가 NIPS에 비하여 신속하게 이루어지며 구조 형성에 지배적이다. 비용매와의 접촉이 차단되었을 경우 S-L TIPS 공정만 일어나게 되어 뚜렷한 구정형 구조를 나타내었고, NMP의 함량이 증가할수록 결정화 온도가 낮아지면서 구정의 성장이 이루어졌다. 비용매와 접촉할 때 DBP의 함량이 60% 이상인 경우 주로 TIPS에 의해서만 분리막의 구조가 형성되었고 NMP 함량이 증가할수록 NIPS에 의한 finger-like 및 dense layer 구조가 형성되었다.

비용매와 접촉하지 않은 경우 급냉온도가 올라갈수록 결정화 속도가 감소하여 구정의 크기가 증가하였고 NMP의 비율이 커지면 결정화가 일어나지 못하고 NIPS에 의한 상분리가 일어나 cell 구조가 형성되었다. 비용매와 비접촉이 이루어진 경우 0 ℃로 급냉하였을 때는 S-L TIPS가 급속히 이루어진 관계로 등방성 구정 구조가 형성되었다. 급냉온도가 상승할수록 비용매와 접촉한 부분에서 NIPS가 에 비대칭 구조가 얻어지게 되었다. 급냉 온도가 올라가면서 용매와 비용매의 교환이 더욱 활발하게 일어나며 비용매와 접촉한 부분에서 용매의 추출이 더욱 강하게 일어났다. 급냉온도가 온도가 올라갈수록 NIPS 속도가 증가하여 sponge 구조가 형성되었다.

References

1. Heo, C. H., Lee, K. M., Kim, J. H. and Kim, S. S., "Preparation of PVDF Membrane by Thermally-induced Phase Separation," *Korean Membrane Journal*, **9**, 27-33(2007).
2. Cui, Z., Drioli, E. and Lee, Y. M., "Recent Progress in Fluoropolymers for Membranes," *Prog. Polym. Sci.*, **39**, 164-198 (2014).
3. Oh, S .G. Lee, Y.-G., Kim, K. M., Lee, Y. M., Kim, S. H., Kim, Y. J. and Ko, J. M., "Separator Properties of Silk-woven Fabrics Coated with PVdF-HFP and Silica and the Charge-discharge Characteristics of Lithium-ion Batteries Adopting Them," *Korean Chem. Eng. Res.*, **51**, 330-334(2013).
4. Witte, P., Dijkstra, P. J., Berg, J. W. A. and Feijen, J., "Phase separation Processes in Polymer Solutions in Relation to Membrane Formation," *J. Membr. Sci.*, **117**, 1-31(1996).
5. Mansourizadeh, A., Ismail, A. F., Abdullah, M. S. and Ng, B. C., "Preparation of Polyvinylidene Fluoride Hollow Fiber Membranes for CO_2 Absorption Using Phase-inversion Promoter Additives," *J. Membr. Sci.*, **355**, 200-207(2010).
6. Wang, D., Li, K. and Teo, W. K., "Preparation and Characterization of Polyvinylidene Fluoride (PVDF) Hollow Fiber Membranes," *J. Membr. Sci*., **163**, 211-220(1999).
7. Lloyd, D. R., Kinzer, K. E. and Tseng, H. S., "Microporous Membrane Formation via Thermally Induced Phase Separation. I. Solid-Liquid Phase Separation," *J. Membr. Sci.*, **52**, 239-261(1990).
8. Lloyd, D. R., Kim, S. S. and Kinzer, K. E., "Microporous Membrane Formation via Thermally-induced Phase Separation. II. Liquid-liquid Phase Separation," *J. Membr. Sci*., **64**, 1-11(1991).
9. Kim, S. S. and Lloyd, D. R., "Microporous Membrane Formation via Thermally-induced Phase Separation. III. Effect of Thermodynamic Interactions on the Structure of Isotactic Polypropylene Membranes," *J. Membr. Sci.*, **64**, 13-29(1991).
10. Wang, Y. F. and Lloyd, D. R., "Isothermal Crystallization of Isotactic Polypropylene in Dotriacontane. IV. Effect of Dilution and Crystallization Temperature on Overall Crystallization Kinetics," *Polymer*, **34**, 4740-4746(1993).
11. Cha, B. J. and Yang, J. M., "Preparation of Poly(vinylidene fluoride) Hollow Fiber Membranes for Microfiltration Using Modified TIPS

Process," *J. Membr. Sci.*, **291**, 191-198(2007).
12. Matsuyama, H., Takida, Y., Maki, T. and Teramoto, M., "Preparation of Porous Membrane by Combined Use of Thermally Induced Phase Separation and Immersion Precipitation," *Polymer*, **43**, 5243-5248(2002).
13. Li, X. Y., Lu, X. and Xiao, C., "Morpology Changes of Polyvinylidene Fluoride Membreane Under Different Phase Separation Mechanisms," *J. Membr. Sci.*, **320**, 477-482(2008).
14. Rajabzadeh, S., Maruyama, T.. Sotani, T. and Matsuyama, H., "Preparation of PVDF Hollow Fiber Membrane from a Ternary Polymer/solvent/nonsolvent System via TIPS Method," *Sep. Purif. Technol.*, **63**, 415-423(2008).
15. Xu, H.-P., Lang, W.-Z., Zhang, X. and Guo, Y.-J., "Preparation and Characterizations of Charged PVDF Membranes via Composite Thermally Induced Phase Separation (C-TIPS) Method," *J. Ind. Eng. Chem.*, **21**, 1005-1013(2015).