



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0015439

(43) 공개일자 2016년02월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01D 71/34 (2006.01) B01D 67/00 (2006.01)

B01D 69/08 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0097133

(22) 출원일자 2014년07월30일

심사청구일자 2014년07월30일

(71) 출원인

경희대학교 산학협력단

경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)

(72) 발명자

이용택

경기 성남시 분당구 양현로166번길 20, 901동 1202호 (이매동, 이매촌동신9단지아파트)

김태환

경남 진주시 초장로14번길 27, 103동 1603호 (초전동, 진주초전푸르지오1단지)

지기용

경기 용인시 수지구 진산로 90, 508동 902호 (풍덕천동, 진산마을삼성래미안5차아파트)

(74) 대리인

특허법인 대아

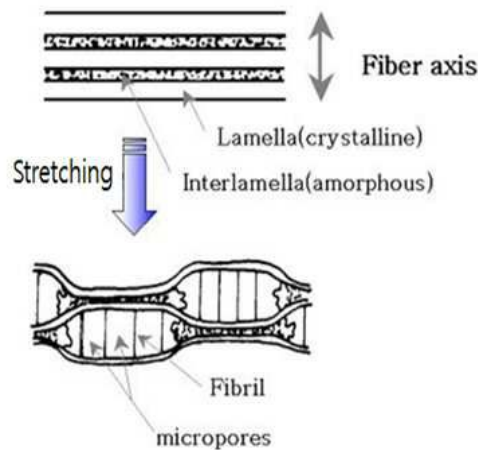
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 PVDF 중공사막의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 (a) 열 유도 상분리법(TIPS)에 의해 PVDF 중공사막 전구체를 제조하는 단계; (b) 상기 PVDF 중공사막 전구체를 연신하는 단계; 및 (c) 상기 연신된 PVDF 중공사막 전구체를 어닐링하는 단계를 포함하는 스택 라멜라(stack lamellae) 구조 PVDF 중공사막 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 GT-SWS-11-01-001-0

부처명 환경부

연구관리전문기관 에코스마트 상수도 시스템 개발 사업단

연구사업명 2011년 글로벌탑 환경기술개발사업

연구과제명 저에너지형 내오염성 정밀여과막 및 모듈개발

기 여 율 1/1

주관기관 도레이케미칼㈜

연구기간 2011.08.01 ~ 2016.04.30

특허청구의 범위

청구항 1

(a) 열 유도 상분리법(TIPS)에 의해 PVDF 중공사막 전구체를 제조하는 단계;
(b) 상기 PVDF 중공사막 전구체를 연신하는 단계; 및
(c) 상기 연신된 PVDF 중공사막 전구체를 어닐링하는 단계를 포함하는
스택 라멜라(stack lamellae) 구조 PVDF 중공사막의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 (b)에서 연신은 30℃ 내지 80℃의 온도에서 수행되는
PVDF 중공사막의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 (b)에서 연신은 50℃ 내지 70℃의 온도에서 수행되는
PVDF 중공사막의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,
상기 (b)에서 연신은 4 mm/sec 내지 60 mm/sec 의 속도로 수행되는
PVDF 중공사막의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,
상기 (b)에서 연신비는 100 % 내지 200 %인
PVDF 중공사막의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,
상기 (c)에서 어닐링은 120℃ 내지 140℃의 온도에서 수행되는
PVDF 중공사막의 제조방법.

청구항 7

제1항에 따른 방법에 의해 제조된 스택 라멜라(stack lamellae) 구조 PVDF 중공사막.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 PVDF 중공사막 내 라멜라(stack lamellae) 구조층 사이에 미세기공이 형성된 PVDF 중공사막.

청구항 9

제7항에 있어서,

XRD 분석 결과, 결정화도 값은 30% 내지 70%인 PVDF 중공사막.

청구항 10

제7항에 있어서,

수투과도는 530 MLH 이상인 PVDF 중공사막.

청구항 11

제7항에 있어서,

인장강도는 7 MPa 이상인 PVDF 중공사막.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 PVDF 중공사막의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 전 세계적으로 물의 경제, 사회적 중요성은 도시화와 인구증가에 따라 물의 수요와 공급의 불균형으로 인해 더욱 증가할 것으로 예상된다. 특히, 물 산업은 2010년을 기준으로 이미 반도체 산업을 초과하였으며 물과 에너지의 결합이라는 새로운 패러다임 창출과 함께 기후 변화 대응을 위한 핵심 기술로서 또한 미래 녹색 친환경 성장 동력으로서 인식되고 있으며, 먹는 물에 대한 수질 기준의 강화와 폐수처리에 대한 기술 향상이 해를 거듭할수록 그 중요성이 더해져 가고 다양해져가고 있지만 이 중 막분리를 통한 해결 방법이 그 중 최선의 선택 기술 중 하나로 부각되고 있다.

[0003] 우선, 분리막이란 특정 성분을 선택적으로 통과시킴으로써 둘 이상의 물질이 분리를 가능하게 하는 고체 또는 액체막으로 정의한다. 분리막의 구조나 재료 그리고 분리막을 통과하는 물질의 상태나 이동원리 등의 제한은 없으며, 단지 두 물질 사이를 서로 격리시키고, 그 사이의 막을 통해 물질의 선택적 이동이 일어난다면 그 소재를 일반적으로 분리막이라 부를 수 있다. 그 중 응용목적에 따라 역삼투막(RO), 나노여과막(UF), 정밀여과막(MF), 투과증발막(pervaporation), 기체분리막(gas separation) 등으로 나눌 수 있다. 또한, 고분자 분리막의 제조방법으로는 대체로 비용매 유도 상분리법(NIPS), 열 유도 상분리법(TIPS), 연신에 의한 방법 등으로 크게 구분되어질 수 있다.

[0004] NIPS에 의한 제막 방법은 고분자를 용매에 녹여서 용매를 비용매로 치환함으로써 분리막을 제조하는 방법으로 기본적으로 용매와 비용매 간의 상호 작용에 의해 상분리가 일어나므로, 조절 변수의 정확한 컨트롤이 관건이라 할 수 있으며, 거대 기공의 형성 또는 핀홀 발생 등의 단점과 낮은 인장강도가 큰 단점이라고 할 수 있다. 이에 비해, TIPS에 의한 제막 방법은 고분자와 희석제 분산상을 가열하여 녹인 후, 냉각에 의해 고화시키고 희석제를 추출함으로써 분리막을 제조하는 방법으로 고분자와 희석제 간의 2성분계로서 조절 변수가 적어 구조 조절이 용이하며, 조업 변수 또한 NIPS에 의한 제막 방법에 비해 간단하다고 할 수 있다.

[0005] 그러나, TIPS에 의해 제조된 중공사막은 다공성은 우수하지만, 제조시 높은 연신비를 적용하지 못하기 때문에, 고분자 사슬의 배향성이 높지 않고 인장강도가 약하다는 단점을 가지고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 (a) 열 유도 상분리법(TIPS)에 의해 PVDF 중공사막 전구체를 제조하는 단계; (b) 상기 PVDF 중공사막 전구체를 연신하는 단계; 및 (c) 상기 연신된 PVDF 중공사막 전구체를 어닐링하는 단계를 포함하는 스택 라멜라(stack lamellae) 구조 PVDF 중공사막의 제조방법 등을 제공하고자 한다.

[0007] 그러나, 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 이상에서 언급한 과제에 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명은 (a) 열 유도 상분리법(TIPS)에 의해 PVDF 중공사막 전구체를 제조하는 단계; (b) 상기 PVDF 중공사막 전구체를 연신하는 단계; 및 (c) 상기 연신된 PVDF 중공사막 전구체를 어닐링하는 단계를 포함하는 스택 라멜라(stack lamellae) 구조 PVDF 중공사막의 제조방법을 제공한다.

[0009] 상기 (b)에서 연신은 30℃ 내지 80℃의 온도에서 수행될 수 있다.

[0010] 상기 (b)에서 연신은 50℃ 내지 70℃의 온도에서 수행될 수 있다.

[0011] 상기 (b)에서 연신은 4 mm/sec 내지 60 mm/sec 의 속도로 수행될 수 있다.

[0012] 상기 (b)에서 연신비는 100 % 내지 200 %일 수 있다.

[0013] 상기 (c)에서 어닐링은 120℃ 내지 140℃의 온도에서 수행될 수 있다.

[0014] 본 발명의 일 구현예로, 상기 방법에 의해 제조된 스택 라멜라(stack lamellae) 구조 PVDF 중공사막을 제공한다.

[0015] 상기 PVDF 중공사막 내 라멜라(stack lamellae) 구조층 사이에 미세기공이 형성될 수 있다.

[0016] XRD 분석 결과, 결정화도 값은 30% 내지 70%일 수 있다.

[0017] 수투과도는 530 MLH 이상일 수 있다.

[0018] 인장강도는 7 MPa 이상일 수 있다.

발명의 효과

[0019] 본 발명에 따른 PVDF 중공사막의 제조방법은 열 유도 상분리법(TIPS)에 의하면서도, 특정 조건의 연신 및 어닐링을 적용함으로써 결정화도를 증가시켜, 인장강도 및 수투과도가 높은 스택 라멜라(stack lamellae) 구조 PVDF 중공사막을 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0020] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 스택 라멜라(stack lamellae) 구조를 가지는 연신된 PVDF 중공사막 전구체의 개략적인 단면도를 나타낸 것이다.
- 도 2는 실시예 1~11에서 연신된 PVDF 중공사막 전구체와 실시예 12~14 및 비교예 1에서 제조된 PVDF 중공사막의 FE-SEM 분석 결과를 나타낸 것이다.
- 도 3은 실시예 1~11에서 연신된 PVDF 중공사막 전구체와 실시예 12~14 및 비교예 1에서 제조된 PVDF 중공사막의 XRD 분석 결과를 나타낸 것이다.
- 도 4는 실시예 1~11에서 연신된 PVDF 중공사막 전구체와 실시예 12~14 및 비교예 1에서 제조된 PVDF 중공사막의 MDSC 분석 결과를 나타낸 것이다.
- 도 5는 실시예 1~11에서 연신된 PVDF 중공사막 전구체와 실시예 12~14 및 비교예 1에서 제조된 PVDF 중공사막의 FT-IR 분석 결과를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0021] 본 발명자들은 열 유도 상분리법(TIPS)에 의해 PVDF 중공사막을 제조함에 있어, 특정 조건의 연신 및 어닐링을 적용하는 경우, 스택 라멜라(stack lamellae) 구조 PVDF 중공사막을 제조할 수 있음을 확인하고 본 발명을 완성하였다.
- [0022] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0023] 본 발명은 (a) 열 유도 상분리법(TIPS)에 의해 PVDF 중공사막 전구체를 제조하는 단계; (b) 상기 PVDF 중공사막 전구체를 연신하는 단계; 및 (c) 상기 연신된 PVDF 중공사막 전구체를 어닐링하는 단계를 포함하는 스택 라멜라(stack lamellae) 구조 PVDF 중공사막의 제조방법을 제공한다.
- [0024] 상기 (a)는 열 유도 상분리법(TIPS)에 의해 PVDF 중공사막 전구체를 제조하는 단계이다.
- [0025] 상기 열 유도 상분리법(TIPS)은 고분자와 희석제 분신상을 가열하여 녹인 후, 냉각에 의해 고화시키고 희석제를 추출함으로써 분리막을 제조하는 방법으로 고분자와 희석제 간의 2성분계로서 조절 변수가 적어 구조 조절이 용이하며, 조업 변수 또한 비용대 열유도 상분리법(NIPS)에 비해 간단하다.
- [0026] 상기 PVDF 중공사막 전구체는 다층의 결정성 부분에 해당하는 다층의 라멜라(lamella) 구조층 사이로 무정형 부분에 해당하는 인터라멜라(interlamella) 구조층이 교호하여 적층된 것을 특징으로 한다.
- [0027] 본 발명에서 사용된 PVDF 중공사막 전구체는 열 유도 상분리법(TIPS)에 의해 제조된 것으로, 기공 크기는 0.02 μm 이고, 외부 직경은 1.07 mm 이고, 내부 직경은 0.6 mm이며, 수투과도는 500 LMH이며, UTM에 의한 인장강도는 7 MPa 이다.
- [0028] 상기 (b)는 상기 PVDF 중공사막 전구체를 연신하는 단계이다.
- [0029] 상기 PVDF 중공사막 전구체를 특정 조건에서 연신함으로써, 결정화도를 증가시켜, 인장강도 및 순수투과도가 높은 스택 라멜라(stack lamellae) 구조 PVDF 중공사막을 제조할 수 있다. 이때, 상기 PVDF 중공사막 전구체는 열 유도 상분리법(TIPS)에 의해 제조된 것으로, 상기 PVDF 중공사막 전구체는 결정성 부분에 해당하는 다층의 라멜라(lamella) 구조층 사이로 무정형 부분에 해당하는 인터라멜라(interlamella) 구조층이 존재하는 것으로, 연신을 통해 이러한 무정형 부분에 해당하는 인터라멜라(interlamella) 구조층을 개열시켜 미세기공(micropores)을 형성하게 된다. 이때 형성되는 미세기공의 크기는 0.01~0.2 μm 이다. 따라서, 도 1에 나타난 바와 같이, 연신된 PVDF 중공사막 전구체는 다층의 라멜라(lamella) 구조층 사이에 미세기공이 형성된 스택 라멜라(stack lamellae) 구조를 가지는 것을 특징으로 한다.
- [0030] 상기 연신은 30℃ 내지 80℃의 온도에서 수행되는 것이 바람직하고, 50℃ 내지 70℃의 온도에서 수행되는 것이 더욱 바람직하나, 이에 한정되지 않는다. 이때, 연신이 상기 온도 미만에서 수행되는 경우, PVDF 중공사막의 연

신이 원활이 이루어지지 않는 문제점이 있고, 연신이 상기 온도를 초과하여 수행되는 경우, PVDF 중공사막의 결정이 재배열 될 수 있는 문제점이 있다.

[0031] 또한, 상기 연신은 4 mm/sec 내지 60 mm/sec 의 속도로 수행되는 것이 바람직하고, 10 mm/sec 내지 20 mm/sec 의 속도로 수행되는 것이 더욱 바람직하나, 이에 한정되지 않는다. 이때, 연신이 상기 속도 미만에서 수행되는 경우, 연신이 원활이 이루어지지 않는 문제점이 있고, 연신이 상기 속도를 초과하여 수행되는 경우, PVDF 중공사막이 손상될 수 있는 문제점이 있다.

[0032] 또한, 상기 연신비는 100 % 내지 200 %인 것이 바람직하나, 이에 한정되지 않는다. 이때, 연신비가 100 % 미만인 경우, 연신이 원활이 이루어지지 않는 문제점이 있고, 연신비가 200%를 초과하는 경우, PVDF 중공사막 손상될 수 있는 문제점이 있다.

[0033] 상기 (c)는 상기 연신된 PVDF 중공사막 전구체를 어닐링하는 단계이다.

[0034] 상기 연신된 PVDF 중공사막 전구체를 어닐링함으로써, 불완전한 결정을 재배열시킬 수 있다.

[0035] 상기 어닐링은 120℃ 내지 140℃의 온도에서 수행되는 것이 바람직하나, 이에 한정되지 않는다. 이때, 어닐링이 상기 온도 미만에서 수행되는 경우, 연신된 PVDF 중공사막의 불완전한 결정이 재배열되지 않을 수 있는 문제점이 있고, 어닐링이 상기 온도를 초과하여 수행되는 경우, 연신된 PVDF 중공사막이 열에 손상을 입을 수 있는 문제점이 있다.

[0036] 또한, 상기 방법에 의해 제조된 스택 라멜라(stack lamellae) 구조 PVDF 중공사막을 제공한다.

[0037] 상기 PVDF 중공사막 내 라멜라(stack lamellae) 구조층 사이에 미세기공이 형성될 수 있는데, 이러한 미세기공은 상기 PVDF 중공사막 전구체의 연신을 통해 다층의 라멜라(lamella) 구조층 사이에 인터라멜라(interlamella) 구조층을 개입시켜 형성된 것이다.

[0038] 상기 PVDF 중공사막은 XRD 분석 결과, 결정화도 값은 30% 내지 70%인 것이 바람직하고, 65% 내지 70%인 것이 더욱 바람직하나, 이에 한정되지 않는다. PVDF 중공사막 전구체는 연신을 통해 강도가 약한 무정형 부분에 미세기공이 형성되면서 스택 라멜라(stack lamellae) 구조를 형성시켜 결정화도가 증가한 것이고, 연신 후 어닐링을 통해 불완전한 결정을 재배열시켜 결정화도가 증가한 것이다.

[0039] 상기 PVDF 중공사막의 수투과도는 530 MLH 이상인 것이 바람직하고, 600 MLH 이상인 것이 더욱 바람직하나, 이에 한정되지 않는다. PVDF 중공사막 전구체는 연신을 통해 기공이 증가하기 때문에, 연신된 PVDF 중공사막 전구체는 길쭉한 슬릿 형태의 기공을 갖는 것이고, 둥근 형태의 기공을 갖는 PVDF 중공사막 전구체에 비해 수투과도가 우수하다. 또한, 연신 후 어닐링을 통해 불완전한 결정을 재배열시켜 기공을 증가시킴으로써, 상기 PVDF 중공사막의 수투과도는 더욱 우수하다.

[0040] 상기 PVDF 중공사막의 인장강도는 7 MPa 이상인 것이 바람직하고, 12 MPa 이상인 것이 더욱 바람직하나, 이에 한정되지 않는다. 연신 및 어닐링을 통해 결정화도가 증가한 결과, 상기 범위의 인장강도를 얻을 수 있다.

[0041] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐, 하기 실시예에 의해 본 발명의 내용이 한정되는 것은 아니다.

[0042] **[실시예]**

[0043] **실시예 1**

[0044] 열 유도 상분리법(TIPS)에 의해 제조된 PVDF 중공사막 전구체(웅진케미칼 社)를 준비하였다. 이때, PVDF 중공사막 전구체의 기공 크기는 0.02 μm 이고, 외부 직경은 1.07 mm 이고, 내부 직경은 0.6 mm이며, 수투과도는 500 LMH이며, UTM에 의한 인장강도는 7 MPa 이다. PVDF 중공사막 전구체를 60℃의 온도에서 12 mm/sec의 속도 및 200%의 연신비로 연신하였다.

[0045]

실시예 2~6

[0046]

연신의 온도 조건을 30℃, 40℃, 50℃, 70℃ 및 80℃로 각각 변경한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 하였다.

[0047]

실시예 7~9

[0048]

연신의 속도 조건을 4 mm/sec, 6 mm/sec 및 60 mm/sec로 각각 변경한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 하였다.

[0049]

실시예 10~11

[0050]

연신비를 100% 및 150%로 각각 변경한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 하였다.

[0051]

실시예 12

[0052]

실시예 1에서 연신된 PVDF 중공사막 전구체를 130℃의 온도에서 어닐링하여 스택 라멜라(stack lamellae) 구조 PVDF 중공사막을 제조하였다.

[0053]

실시예 13~14

[0054]

어닐링의 온도 조건을 120℃ 및 140℃로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 12과 동일하게 하였다.

[0055]

비교예 1

[0056]

열 유도 상분리법(TIPS)에 의해 제조된 PVDF 중공사막 전구체(웅진케미칼 社)를 준비하였다.

표 1

[0057]

	연신 조건			어닐링 조건
	온도(℃)	속도(mm/sec)	연신비(%)	온도(℃)
실시예 1	60	12	200	-
실시예 2	30	12	200	-
실시예 3	40	12	200	-
실시예 4	50	12	200	-
실시예 5	70	12	200	-
실시예 6	80	12	200	-
실시예 7	60	4	200	-
실시예 8	60	6	200	-
실시예 9	60	60	200	-
실시예 10	60	12	100	-
실시예 11	60	12	150	-
실시예 12	60	12	200	130
실시예 13	60	12	200	120
실시예 14	60	12	200	140
비교예 1	-	-	-	-

[0058]

실험예

[0059]

(1) 전자방출형 주사전자현미경(FE-SEM) 분석

[0060]

실시예 1~11에서 연신된 PVDF 중공사막 전구체와 실시예 12~14 및 비교예 1에서 제조된 PVDF 중공사막의 표면구조 변화 및 기공크기 변화를 확인하기 위하여 FE-SEM 분석을 실시하였다. 선명한 이미지를 얻기 위해 증착기를

이용하여 홀더에 부착된 샘플에 Pt 또는 Au를 증착한 후, 가속전압 5.00kV, 배율 20,000~ 100,000배의 조건으로 샘플의 이미지를 촬영하였다.

도 2a에서 보듯이, 연신 온도를 30~80℃로 변화를 주어 분석한 결과, 60℃에서 가장 많은 변화가 있음을 확인할 수 있었다. PVDF 중공사막 전구체가 연신되어 라멜라(stack lamellae) 구조를 확인할 수 있었으며, 60℃ 보다 높은 온도에서는 PVDF 중공사막 전구체의 특성상 구조 재배열로 인해 연신이 잘 되지 않는 결과를 확인할 수 있었다.

도 2b에서 보듯이, 연신 온도를 60℃로 고정을 하고, 연신 속도를 4~60 mm/sec로 변화를 주어 분석한 결과, 연신 속도는 고분자 사슬의 응력을 가해지는 방향으로 힘을 받아 결정 구조가 생성 되는데 각각의 막에 가해지는 속도의 응력 변화도 다르며, 12mm/sec로 연신을 하였을 경우 라멜라(stack lamellae) 구조가 보다 형성이 잘 되는 것을 확인 할 수 있었다.

도 2c에서 보듯이, 연신 온도를 60℃로 연신 속도를 12mm/sec로 고정을 하고, 연신비를 100~200%로 변화를 주어 분석한 결과, 연신비의 조건 변화로 막의 구조 변화 및 외경과 내경의 크기 변화를 예상하여 확인하기 위해 연신막의 단면을 측정하여 나타내었고(Base: 0.741mm², 100%: 0.562mm², 150%: 0.524mm², 200%: 0.461mm²), 200%의 극한으로 연신을 하였을 경우 가장 많은 표면 구조의 변화를 알아 볼 수가 있었다.

도 2d에서 보듯이, 연신 후 어닐링을 통해 불완전한 결정을 재배열시킴으로써 기공이 증가하는 것을 확인 할 수 있었다. 특히, 130℃에서 분자사슬의 재배열이 가장 많이 나타나므로, 가장 많은 기공을 확인할 수 있었다.

(2) X-선 회절 분석기(XRD) 분석

실시에 1~11에서 연신된 PVDF 중공사막 전구체와 실시에 12~14 및 비교예 1에서 제조된 PVDF 중공사막의 α상 구조(18.6°, 20.3°, 27°)와 β상 구조(20.6°, 32°)의 피크를 확인하여 결정화도를 구하기 위하여 XRD 분석을 실시하였다. Mac Science사의 모델명 M18XHF-SRA, XRD(18kW)를 이용하여, 40kV, 300mA의 Cu kα 타겟을 사용하며, 측정 범위는 3.5~90°, 스캔 속도는 10°/min, 스텝 크기는 0.02°의 조건으로 측정하였다.

결정화도는 하기 식으로 구하였다.

$$\% \text{ Amorphous} = \frac{\text{Global area} - \text{Reduced area}}{\text{Global area}} \times 100$$

$$\% \text{ Crystallinity} = 100 - \% \text{ Amorphous}$$

표 2 및 도 3a~c에서 보듯이, 연신 온도를 30~80℃로, 연신 속도를 4~60mm/sec로, 연신비를 100~200%로 변화를 주어 분석한 결과, 연신 온도 60℃, 연신 속도 12mm/sec, 연신비 200%에서 결정화도가 67.04 %로 크게 증가하는 것을 확인 할 수 있었다. 이는 상기 조건에서 연신을 통해 강도가 약한 무정형 부분에 미세 기공이 생성되면서 스택 라멜라(stack lamellae) 구조를 형성시켜 결정화도가 증가하는 것으로 볼 수 있다.

표 2 및 도 3d에서 보듯이, 연신 후 어닐링을 통해 불완전한 결정을 재배열시킴으로써 결정화도가 증가함을 확인할 수 있었다. 특히, 130℃에서 분자사슬의 재배열이 가장 많이 나타나므로, 결정화도가 68.65 %로 크게 증가하는 것을 확인 할 수 있었다.

표 2

	결정화도(%)
실시예 1	67.04
실시예 2	42.75
실시예 3	53.36
실시예 4	56.64
실시예 5	62.81
실시예 6	61.92
실시예 7	62.24
실시예 8	62.31
실시예 9	65.53
실시예 10	64.33

실시예 11	65.12
실시예 12	68.65
실시예 13	67.12
실시예 14	68.24
비교예 1	21.03

(3) 온도 변조 시차주사열량계(MDSC) 분석

실시예 1~11에서 연신된 PVDF 중공사막 전구체와 실시예 12~14 및 비교예 1에서 제조된 PVDF 중공사막의 엔탈피 변화 및 녹는점을 구하기 위하여 MDSC 분석을 실시하였다. 모델명 Q-1000(TA) 장비를 사용하여, 10℃/min 간격으로 50~200℃의 열을 주어 측정하였다.

표 3 및 도 4a~c에서 보듯이, 연신 온도를 30~80℃로, 연신 속도를 4~60mm/sec로, 연신비를 100~200%로 변화를 주어 분석한 결과, 연신 온도 60℃, 연신 속도 12mm/sec, 연신비 200%에서 엔탈피 변화가 96.36 J/g으로 크게 증가하였으며, 녹는점이 170.88임을 확인할 수 있었다. 이는 상기 조건에서 연신을 통해 무정형 부분과 결정성 부분에 영향을 주어 결정화도의 증가로 인해 엔탈피가 증가하는 것으로 볼 수 있으나, 녹는점은 스택 라멜라(stack lamellae) 구조의 두께와 관련된 것으로, 이의 두께는 연신 조건에 충분한 영향을 미치지 않은 것으로 볼 수 있다.

표 3 및 도 4d에서 보듯이, 연신 후 어닐링을 통해 불완전한 결정을 재배열시킴으로써 결정화도가 증가함을 확인할 수 있었다. 특히, 130℃에서 분자사슬의 재배열이 가장 많이 나타나므로, 엔탈피 변화가 96.42 J/g으로 증가하는 것을 확인 할 수 있었다.

표 3

	ΔH_m (J/g)	T_m (℃)
실시예 1	96.36	170.88
실시예 2	71.50	170.39
실시예 3	73.78	170.54
실시예 4	75.10	170.71
실시예 5	76.28	170.73
실시예 6	77.13	170.67
실시예 7	72.74	170.51
실시예 8	96.36	170.57
실시예 9	82.83	170.38
실시예 10	94.41	170.29
실시예 11	95.15	170.33
실시예 12	96.42	170.83
실시예 13	95.23	170.43
실시예 14	94.32	170.36
비교예 1	19.54	166.88

(4) 적외선분광 광도계(FT-IR) 분석

실시예 1~11에서 연신된 PVDF 중공사막 전구체와 실시예 12~14 및 비교예 1에서 제조된 PVDF 중공사막의 상 변화(α 상: 610 cm^{-1} , 760 cm^{-1} , 787 cm^{-1} , 975 cm^{-1} ; β 상: 413 ~ 468 cm^{-1})를 확인하기 위하여 FT-IR 분석을 실시하였다. 모델명 Q-1000(TA)장비를 사용하여, 10℃/min 간격으로 50~200℃의 열을 주어 측정하였다.

이때, PVDF 중공사막 전구체의 CH_2 굽힘 피크는 파장 1400 cm^{-1} 부근에서 나타나며, CF 신축 피크는 1200 cm^{-1} 부근에서 나타남을 확인할 수 있었고, 연신으로 인한 피크는 1600~1700 cm^{-1} 부근에서 나타남을 확인할 수 있었다.

[0081] $F(\beta)$ 는 하기 식으로 구하였다.

$$F(\beta) = \frac{X_{\beta}}{X_{\alpha} + X_{\beta}} = \frac{A_{\beta}}{(K_{\beta}/K_{\alpha})A_{\alpha} + A_{\beta}} = \frac{A_{\beta}}{1.26A_{\alpha} + A_{\beta}}$$

[0082]

[0083] $K_{\alpha} = 6.1 \times 10^4 \text{ cm}_2/\text{mol}$

[0084] $K_{\beta} = 7.7 \times 10^4 \text{ cm}_2/\text{mol}$

[0085] FT-IR분석을 통해 β 상의 540 cm^{-1} 부근의 피크의 면적을 구하여 $F(\beta)$ 를 구할 수 있다. 도 5a~c에서 보듯이, 연신 온도를 $30\sim 80^\circ\text{C}$ 로, 연신 속도를 $4\sim 60\text{mm/sec}$ 로, 연신비를 $100\sim 200\%$ 로 변화를 주어 분석한 결과, 연신 온도 60°C , 연신 속도 12mm/sec , 연신비 200% 에서 $F(\beta)$ 가 74% 임을 확인할 수 있었다. 이는 연신 속도나 연신비 보다 연신 온도 조건에서 많은 영향을 받는 것으로 볼 수 있다.

[0086] 또한, FT-IR분석을 통해 β 상의 840cm^{-1} 부근의 피크의 면적을 구하여 $F(\beta)$ 를 구할 수 있다. 도 5d에서 보듯이, 연신 후 어닐링을 통해 불완전한 결정을 재배열시킴으로써 $F(\beta)$ 가 82% 로 증가함을 확인할 수 있었다. 840cm^{-1} 부근에서 CH_2 진동 피크 및 CF_2 비대칭 신축 진동 피크를 확인할 수 있었다. 이는 어닐링에 의해 α 상에서 β 상으로의 변화가 증가한 것으로 볼 수 있다.

[0087] (5) 만능물성 측정장치(UTM) 분석

[0088] 실시예 1~11에서 연신된 PVDF 중공사막 전구체와 실시예 12~14 및 비교예 1에서 제조된 PVDF 중공사막의 인장 강도를 측정하기 위하여 미국 Instron社에서 제조한 모델명 5844의 UTM 분석을 실시하였다.

[0089] 표 4에서 보듯이, 연신 온도를 $30\sim 80^\circ\text{C}$ 로, 연신 속도를 $4\sim 60\text{mm/sec}$ 로, 연신비를 $100\sim 200\%$ 로 변화를 주어 분석한 결과, 연신 온도 60°C , 연신 속도 12mm/sec , 연신비 200% 에서 인장 강도가 크게 증가하였으며, 이는 결정화도가 인장 강도에 미치는 영향으로 볼 수 있다.

[0090] 표 4에서 보듯이, 연신 후 어닐링을 통해 불완전한 결정을 재배열시킴으로써 결정화도가 증가한 결과, 특히, 130°C 에서 분자사슬의 재배열이 가장 많이 나타나므로, 인장강도가 12.24 MPa 로 크게 증가함을 확인할 수 있었다.

표 4

[0091]

	인장 강도(MPa)
실시예 1	5.45
실시예 2	4.03
실시예 3	4.15
실시예 4	5.23
실시예 5	4.29
실시예 6	4.26
실시예 7	4.12
실시예 8	5.21
실시예 9	4.43
실시예 10	5.10
실시예 11	5.12
실시예 12	12.24
실시예 13	10.39
실시예 14	10.32
비교예 1	3.90

[0092]

(6) 수투과도 평가

실시예 1~11에서 연신된 PVDF 중공사막 전구체와 실시예 12~14 및 비교예 1에서 제조된 PVDF 중공사막의 수투과도를 평가하기 위하여 데드 엔드(dead end) 방식으로 측정하였으며, 1가닥씩 10개의 샘플을 만들어 2시간의 웨팅 후 바로 측정을 하였다.

표 5에서 보듯이, 연신 온도를 30~80℃로, 연신 속도를 4~60mm/sec로, 연신비를 100~200%로 변화를 주어 분석한 결과, 연신 온도 60℃, 연신 속도 12mm/sec, 연신비 200%에서 수투과도가 567 LMH로 크게 증가하였으며, 이는 연신 속도나 연신비 보다 연신 온도 조건에서 많은 영향을 받는 것으로 볼 수 있다. 이러한 결과는, 연신을 통해 기공이 증가하여 나타나는 것으로 볼 수 있다. 즉, 연신된 PVDF 중공사막 전구체는 길쭉한 슬릿 형태의 기공을 갖기 때문에, 둥근 형태의 기공을 갖는 PVDF 중공사막 전구체에 비해 수투과도가 우수한 것으로 볼 수 있다.

표 5에서 보듯이, 연신 후 어닐링을 통해 불완전한 결정을 재배열시킴으로써 기공을 증가시킨 결과, 특히, 130℃에서 수투과도가 602 LMH로 크게 증가함을 확인할 수 있었다.

표 5

	수투과도(LMH)
실시예 1	567
실시예 2	533
실시예 3	547
실시예 4	556
실시예 5	562
실시예 6	560
실시예 7	544
실시예 8	548
실시예 9	565
실시예 10	559
실시예 11	562
실시예 12	602
실시예 13	583
실시예 14	576
비교예 1	507

(7) TOC 제거율 및 공극률 측정

실시예 1에서 연신된 PVDF 중공사막 전구체와 실시예 12 및 비교예 1에서 제조된 PVDF 중공사막의 TOC 제거율 및 공극률 측정하기 위하여 폴리에틸렌옥사이드(PEO)($M_w=100,000$)를 이용하여 1000PPM 용액을 제조하여 TOC 제거율 및 공극률을 측정하였다.

표 6에서 보듯이, 연신 온도 60℃, 연신 속도 12mm/sec, 연신비 200%에서 연신을 통해 TOC 제거율이 95%이고, 공극률이 24%로 증가함을 확인할 수 있었다. 연신 후 130℃에서 어닐링을 통해 불완전한 결정을 재배열시킴으로써 기공을 증가시킨 결과, TOC 제거율이 96%이고, 공극률이 30%로 증가함을 확인할 수 있었다.

표 6

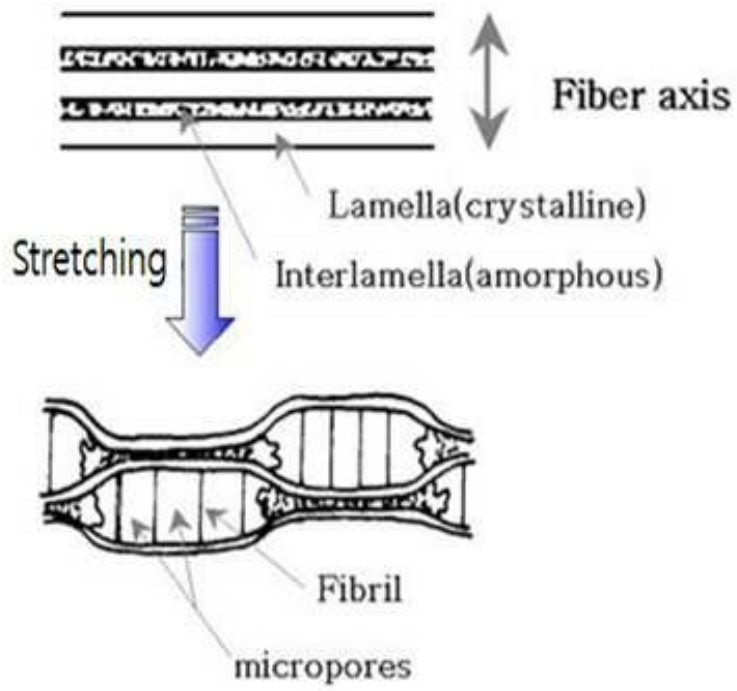
	TOC 제거율(%)	공극률(%)
실시예 1	95	24
실시예 12	95	30
비교예 1	96	21

전술한 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해

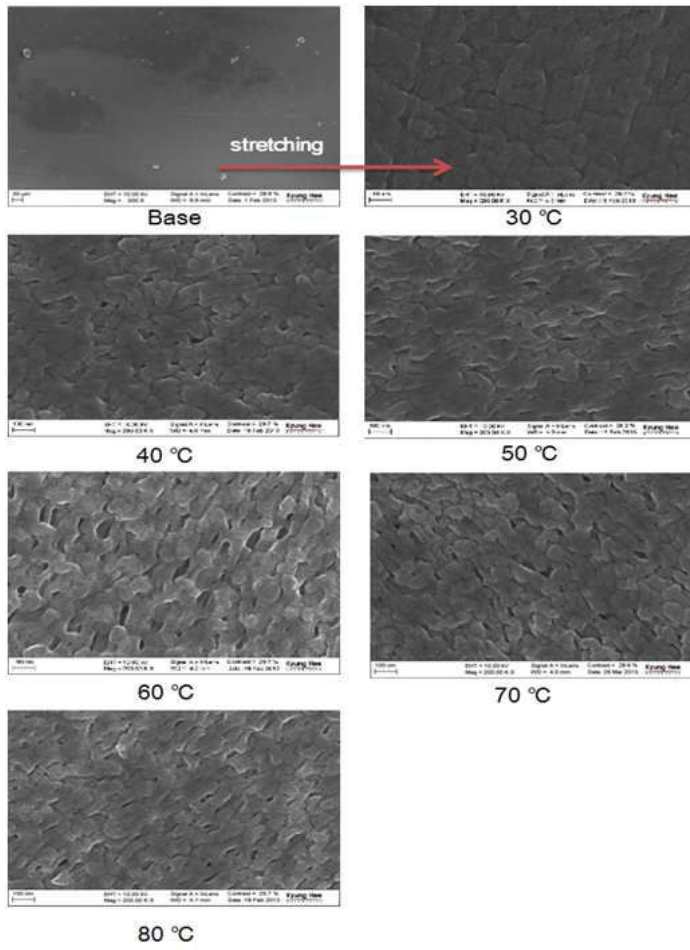
할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

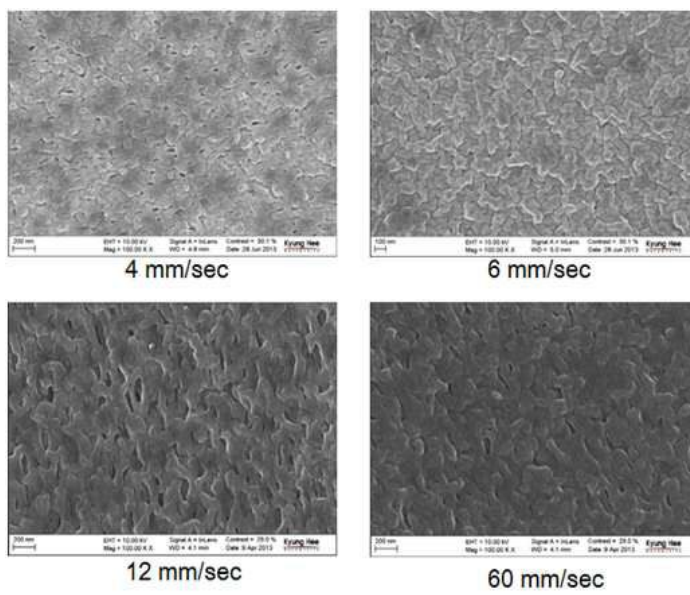
도면1



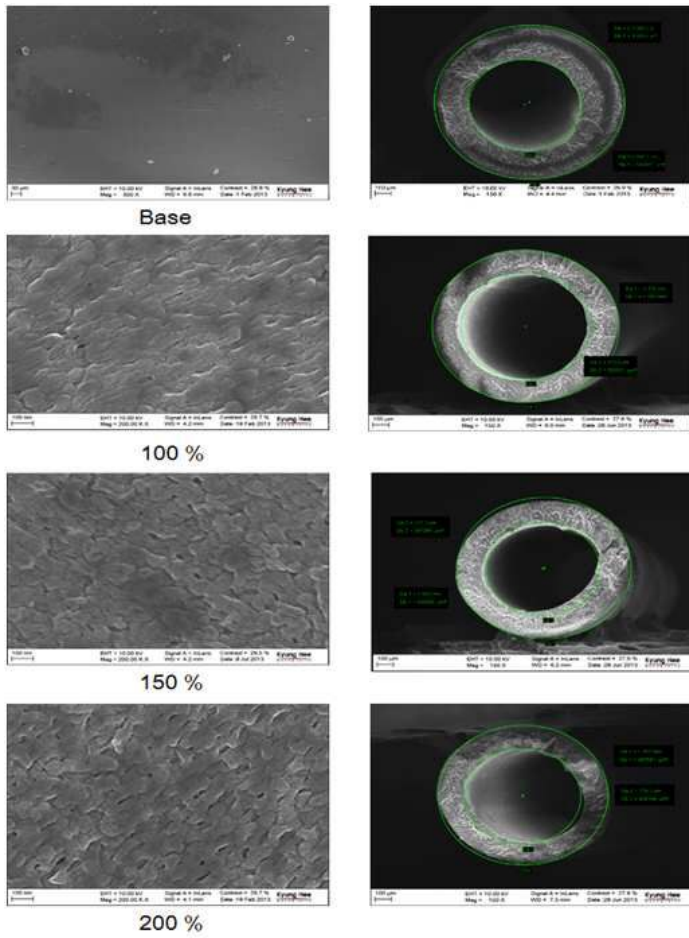
도면2a



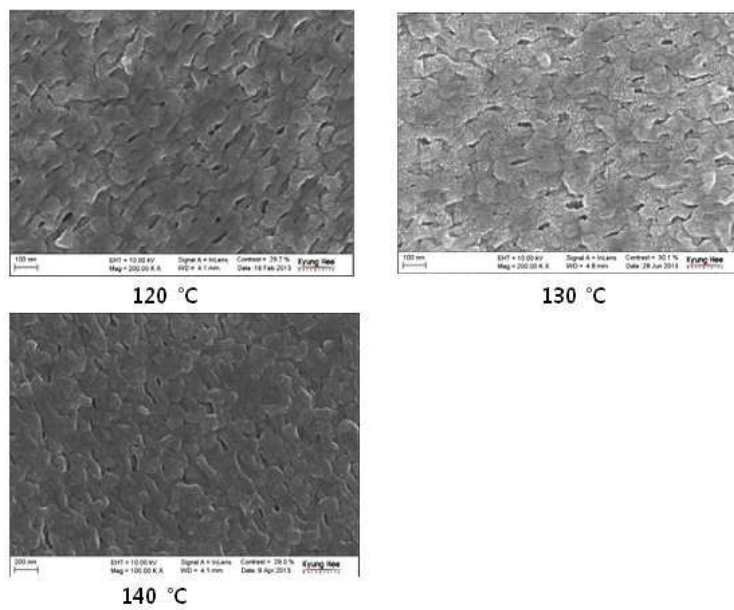
도면2b



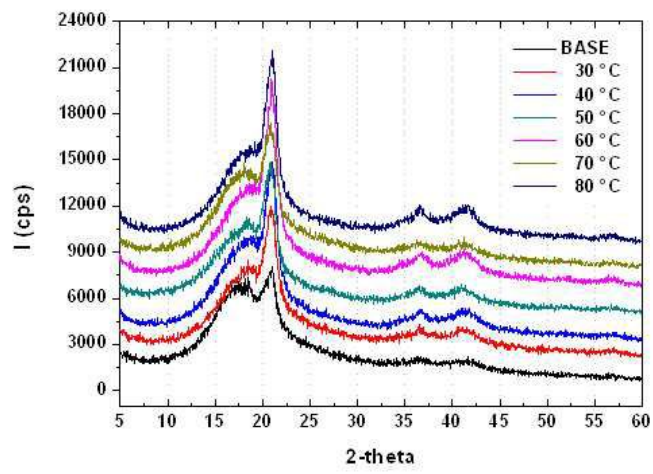
도면2c



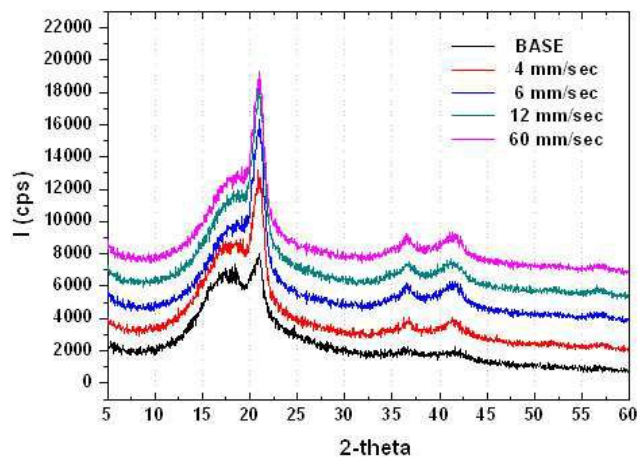
도면2d



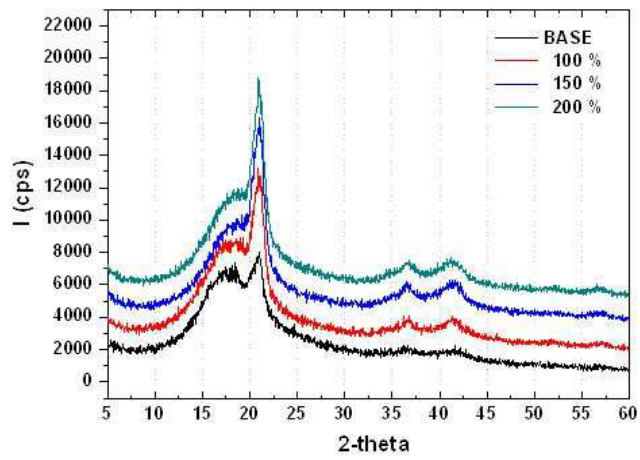
도면3a



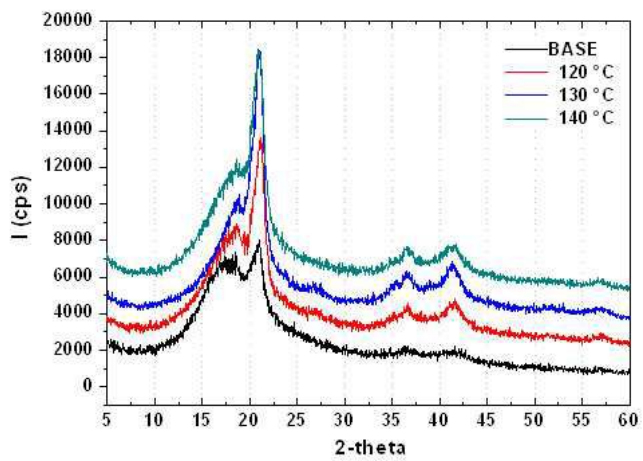
도면3b



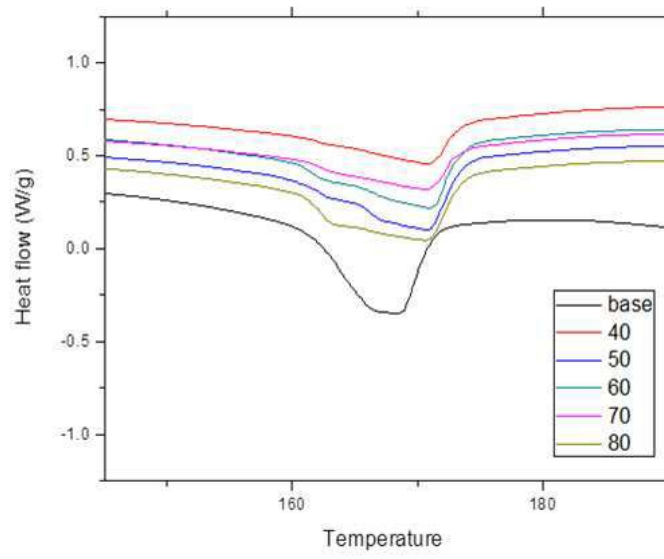
도면3c



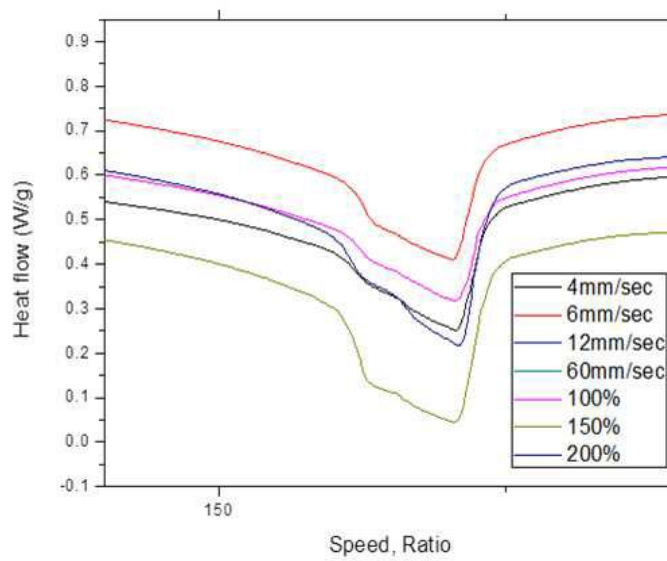
도면3d



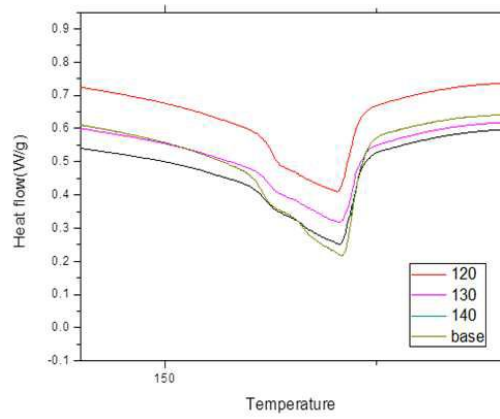
도면4a



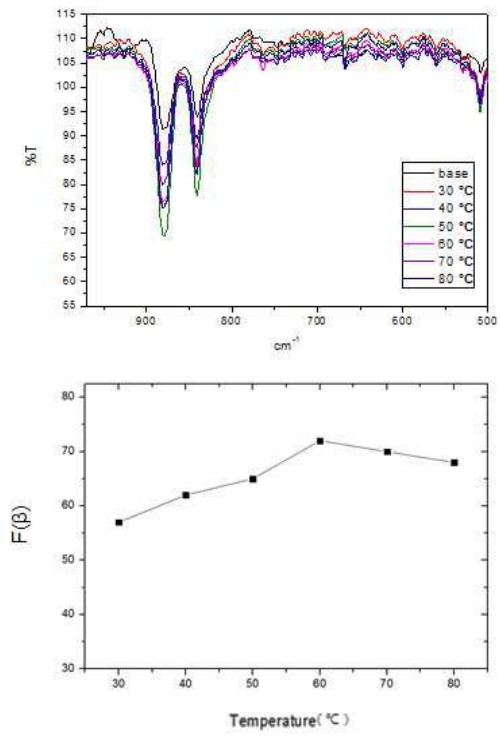
도면4b



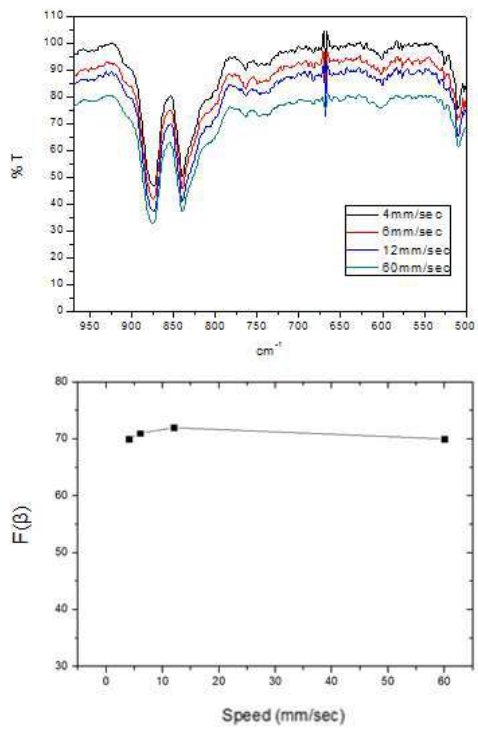
도면4c



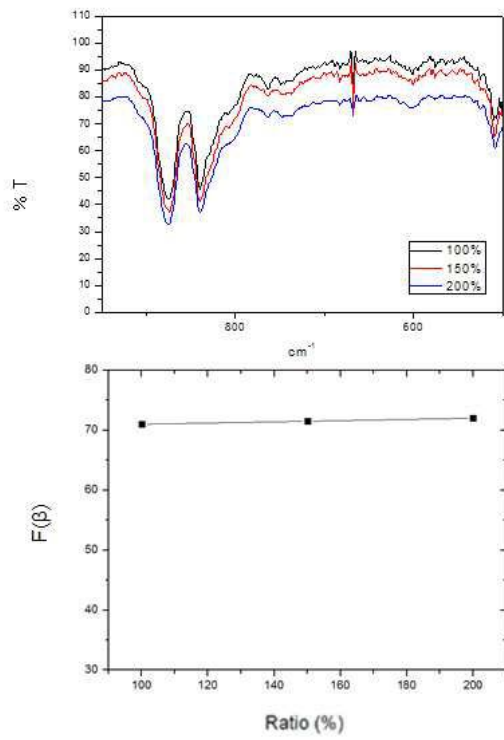
도면5a



도면5b



도면5c



도면5d

