

열유도 상분리와 연신공정을 이용한 PVDF 중공사막의 제조

박민수* · 김진호** · 장문석** · 김성수*[†]

*경희대학교 공과대학 화학공학과, ** (주)에코니티
(2014년 4월 15일 접수, 2014년 4월 24일 수정, 2014년 4월 24일 채택)

Preparation of PVDF Hollow Fiber Membrane via TIPS (Thermally Induced Phase Separation) and Stretching

Minsoo Park*, Jinho Kim**, Moonseog Jang**, and Sung Soo Kim*[†]

*Kyung Hee University, Yongin, Gyeonggi 446-701, Korea

**Econity Co.,Ltd., Yongin, Gyeonggi 449-825, Korea

(Received April 15, 2014, Revised April 24, 2014, Accepted April 24, 2014)

요약: 본 연구에서는 PVDF 중공사막을 열유도상분리와 연신의 복합공정에 의해 제조하였으며, 연신비에 따른 분리막의 구조 및 물성을 분석하였다. 이 분리막 제조의 메카니즘은 액-액 상분리에 기초하며, 최종 중공사막은 bicontinuous한 구조와 연신에 의해 fibrill 구조를 가지게 되어, 구정(spherulite)구조를 갖는 고-액 상분리막과 bicontinuous한 구조만을 갖는 액-액 상분리막과 차별화된다. 우선, TIPS공정을 통해, gamma-butyrolacton, dimethyl phthalate (DMP), diethyl phthalate (DEP), dibutyl phthalate (DBP) 등을 단일 혹은 이들을 조합한 혼합 diluent로 사용하여, 냉각조건, PVDF와 희석제의 함량을 조절하면서 중공사막 전구체를 제조하고, 후속공정인 연신에 의해 최종적으로 중공사막의 외부표면을 porous하게, 혹은 dense하게 만들 수 있었다. 연신된 중공사막을 에탄올에 추출, 건조한 후 SEM을 통하여 pore 구조의 변화를 관찰하였으며, 수투과량, 다공도, 기공 크기, 표면 거칠기, 인장강도 등의 변화를 분석하였다.

Abstract: In this research, microporous and bicontinuous poly vinylidene fluoride(PVDF) hollow fiber membranes were prepared via hybrid process of the thermally induced phase separation (TIPS) and stretching method. The mechanism of the membrane preparation is based on liquid-liquid phase separation. The final membranes have characteristic structures which have both bicontinuous and fibrillar morphology by applying the stretching method. They showed quite different structure when compared with the spherulitic or nodular structure from S/L TIPS and bicontinuous structure from L/L TIPS. At first, PVDF hollow fiber precursors were prepared via TIPS method using various kind of diluent mixtures. We used gamma-butyrolacton, dimethyl phthalate (DMP), diethyl phthalate (DEP), dibutyl phthalate (DBP) as diluents. We could make hollow fiber membranes which had porous outer surface or dense outer surface by controlling the parameters such as cooling conditions, PVDF concentration and the ratio of diluent mixtures. Finally, these hollow fiber were stretched at room temperature and diluents were extracted by ethanol. Effects of the stretching ratio on the membrane morphology were investigated using scanning electron microscope (SEM), and its effects on water flux, porosity, pore size, roughness and tensile strength were examined.

Keywords: PVDF, hollow fiber membrane, TIPS, stretching, L-L TIPS, S-L TIPS

1. 서론

고-액 상분리와 액-액 상분리로 나뉘어지는 열유도상분

리(Thermally-induced phase separation, TIPS)에 의한 제막 공정은 고분자와 희석제 분산상을 가열하여 녹인 후 냉각에 의해 고화시키고 희석제를 추출함으로써 분리막을 제조하는 방법으로 polymer와 diluent의 2성분계로서 조절변수가 적어 구조조절이 용이하며, 조업 변수 또한

[†]교신저자(e-mail: sungkim@khu.ac.kr)

비용에 유도상분리(Nonsolvent-induced phase separation, NIPS)에 의한 제막방식에 비해 간단하다고 할 수 있다. 고-액 상분리는 고분자와 희석제 간의 상호작용이 큰 경우 결정화할 수 있는 고분자의 결정성장에 의해 유도되는 상분리 현상으로 이 방법에 의해 분리막을 제조하는 경우, 분리막 구조의 예측이 쉽다는 장점이 있는 반면 결정화 속도 및 냉각속도에 대한 충분한 검토가 필요하다[1].

액-액 상분리는 고-액 상분리보다 고분자와 희석제간에 비교적 혼화성이 적은, 즉 상호작용이 적은 혼합계를 사용하여 분리막을 제조하려 할 때 이용되는 방법이다. 이러한 liquid-liquid phase separation의 경우 고분자 결정형태인 구정형태를 갖지 않으며, 매우 porous한 구조를 만들 수 있어 고투과성의 분리막을 제조할 수 있고, 분리막 매트릭스 자체의 비표면적을 solid-liquid phase separation 분리막보다 줄일 수 있어 화학약품에 대한 더욱 강한 내성을 가질 수 있다는 장점이 있어 근래에 활발히 연구되고 있다[2].

일반적으로 고-액 상분리는 구정구조를 액-액 상분리는 bicontinuous한 구조를 갖게 된다.

TIPS에 의해 중공사막을 제조하고 이에 연신공정을 추가도입하여 기계적 물성과 다공성을 보다 증가시키는데 본연구의 목적이 있다. 고-액 상분리 TIPS 공정에서 기공형성의 메커니즘 상 구정형태의 결정이 성장하므로, 다공도가 떨어지며, 연신에 의해 그 간극이 벌어진 가능성이 적어, 연신에 의해서 다공도를 향상시키는 데는 적합하지 못하다. 하지만 삼차원 메시 구조인 액-액 상분리 TIPS 공정의 경우 기본적으로 균열 가능성을 가지고 있으므로 연신에 의해 다공도가 증가할 수 있으며, 매트릭스구조체인 고분자의 배향이 일어나 강도의 증가 또한 기대할 수 있다[3-7].

액-액 상분리 TIPS를 유도하기 위하여는 바이노달 커브 내에 체류하는 시간을 충분히 확보하기 위한 기능을 갖는 장비가 추가되어야 하는 단점이 있고, 이의 실험적 구현이 어렵다. 그러나 액-액 상분리 TIPS 구간에 체류하는 시간이 충분하지 못하다 할지라도, 연신에 의해 pore로 개열이 가능하다면, TIPS에 의해 pore가 되기 위한 potential만 부여하고, 연신에 의해 최종 pore 형태를 갖게 하는 전략을 택한다면, 고다공도를 갖는 분리막을 제조할 수 있다. 한편, 결정성 고분자의 연신법에 의해 기공이 형성되는 메커니즘은 고분자 결정 내의 상대적인 강도차이를 갖는 crystalline 부분과 amorphous 부분이 적절한 연신속도와 연신비를 갖는 냉연신

공정을 거치게 되면, 강도가 약한 amorphous 부분에 micro-craze가 생겨 pore로 성장하게 되는 원리이다[8,9].

위와 같은 연신공정의 기본 원리를 적용하되, TIPS공정에 의하여 PVDF와 희석제로 균일하게 상분리된 전구체를 제조한 후 연신공법에서 amorphous 영역을 개열시키는 것과 비슷한 원리로 희석제로 채워져 있는 polymer lean phase 영역을 개열시키며 원하는 기공크기 및 다공도를 얻어낼 수 있으며 고분자 매트릭스의 배향으로 인하여 인장강도의 증대도 기대할 수 있다[10-15]. 액-액 상분리 TIPS의 메커니즘에 기반을 두고, 연신을 적용함으로써 다공성과 물리적 강성을 증대시키는 전구체를 제조하는 연구를 수행하였다. Diluent와 PVDF와의 compatibility를 판단하기 위하여 적정 solvent 혹은 diluent들을 선정하였다. 상온에서 PVDF를 녹일 수 있는 물질은 solvent로, 가열하여 녹일 수 있는 물질은 diluent로 구분하였다. DMSO, NMP, DMAC 등의 solvent들은 NIPS 공정에 주로 사용되며, 프탈레이트 계열의 diluent들은 PVDF 용점(174°C)보다 훨씬 높은 끓는점을 가지며, 고온에서의 PVDF와 상용성을 가지므로 TIPS에 적용할 수 있는 diluent들로 알려져 있다[16,17]. TIPS에서 사용되는 diluent들에 따라 분리막의 구조 및 물성이 달라지므로 단일 diluent 혹은 물성 및 분리막구조 개선을 위한 diluent 혼합, 첨가제 등에 관한 많은 연구가 수행되어지고 있다[18,19].

2. 실험

2.1. Solvent 및 Diluent의 선정

DMSO (dimethyl sulfoxide), DMAC (Dimethyl acetamide), DMF (Dimethyl formamide), NMP (n-methyl-pyrrolidone), G-Butyrolactone 등은 PVDF 고분자에 대하여 good solvent로 구분되어 지고 있다. 이들은 상온에서도 PVDF와 매우 좋은 상용성을 갖기 때문에 통상적으로 NIPS 공정을 사용하여 제막이 가능하다. 이 방법을 사용하여 분리막을 제조하게 되면 dope 내의 고분자의 함량이 20 wt% 내외로 한정되기 때문에 최종 분리막의 기계적 강도가 다소 취약해지며, 비교적 기공크기가 작은 UF급의 분리막 제조가 가능하다.

한편 GBL (γ -Butyrolactone), DMP (dimethyl phthalate), DEP (diethyl phthalate), DBP (dibutyl phthalate), DOP (dioctyl phthalate) 등은 diluent로 구분된다. 이들은 상온에서 PVDF를 녹이기 어렵기 때문에 일

Table 1. Solubility Parameter of PVDF & Solvent or Diluent

(MPa ^{1/2})	δ_d	δ_p	δ_h	δ
PVDF	17.2	12.5	9.2	23.2
DMSO	18.4	16.4	10.2	26.7
NMP	18.0	12.3	7.2	23.0
DMAC	16.8	11.5	10.2	22.8
DMF	17.4	13.7	11.3	24.9
GBL	19.0	16.6	7.4	26.3
DMP	18.6	10.8	4.9	22.1
DEP	17.6	9.6	4.5	20.5
DBP	17.8	8.6	4.1	20.2
DOP	16.6	7.0	3.1	18.3

정 온도 이상으로 가열하여 dope 용액을 제조한 후 온도를 다시 낮추게 되면 상용성이 사라지고 상분리가 진행되기 때문에 주로 TIPS 공정을 이용한 방법이 적용되고 있다. Diluent와 PVDF와의 compatibility를 판단하기 위하여, Table 1에서와 같은 solvent 혹은 diluent들을 선정하였고 PVDF와 solvent 및 diluent의 solubility parameter값을 비교하였다. 이들의 solubility parameter값에 따라 PVDF와 상용성 정도를 어느 정도 예측하여 실험 대상 희석제들을 선정하였다. 각각의 희석제와 PVDF와의 고온에서의 miscibility를 파악하기 위해 pyrex 반응기를 이용하여 가온 및 교반을 실시하여 적절한 가열 온도와 상태 변화를 관찰하였으며 이 결과를 Table 2에 나타내었다. PVDF만의 melting point는 174°C이지만 diluent를 혼합함에 따라 melting point depression에 의하여 각 diluent별로 다양한 melting point를 보여주고 있음을 간단하게 확인할 수 있었다. 상용성이 좋은, 즉 solubility parameter값이 PVDF와 비슷한 diluent일수록 더 낮은 온도에서 녹기 시작하였다.

2.2. PVDF중공사막 제조

Fig. 1은 중공사막 제조장치의 모식도이다. Mixing tank의 외부표면에 band heater를 설치하였으며 heater로부터 mixing tank 내부표면이 과도하게 가열되는 것을 방지하기 위하여 heater와 mixing tank 사이에는 jacket을

Table 2. Melting Behavior of PVDF in Various Diluents (PVDF/Diluent = 30/70)

°C	GBL	DMP	DEP	DBP	DOP
100	◎	△	×	×	×
105	◎	△	×	×	×
110	◎	△	×	×	×
115	◎	△	×	×	×
120	◎	△	×	×	×
125	◎	○	×	×	×
130	◎	○	△	×	×
135	◎	◎	○	×	×
140	◎	◎	◎	△	×
145	◎	◎	◎	△	×
150	◎	◎	◎	○	×
155	◎	◎	◎	◎	×
160	◎	◎	◎	◎	×
165	◎	◎	◎	◎	×

x : insoluble △ : swollen ○ : partly soluble ◎ : soluble

설치하고 silicon oil로 채워 간접 heating을 하였다. mixing tank 내부에는 homogeneous mixing을 위해서 바닥과 벽면으로부터 1 cm 이내의 간격을 가지는 나선형의 mixing blade를 장착했으며 thermocouple을 삽입하여 ± 1°C 까지 정확한 온도조절이 가능하도록 하였다. 또한 polymer의 degradation을 방지하기 위해서 mixing tank 상단으로 질소 가스를 공급할 수 있도록 하였으며 mixing tank 상부에 압력계를 부착하여 내부에서 일어나는 압력 변화를 관찰할 수 있도록 설계하였다. mixing tank와 spinneret 사이에는 속도조절 motor와 연결된 metering pump를 설치하여 고분자 용액이 균일한 속도로 spinneret에 공급되도록 하였다. spinneret과 take-up winder 사이에는 air quencher를 설치하여 cooling 효과를 증대시킬 수 있도록 하였다. Fiber 내에 중공을 형성시키기 위해 공급해주는 질소의 유량에 따라 fiber의 dimension 변화가 커지므로 mass flow controller를 장착하여 미세한 질소의 유량조절이 가능하도록 하였다. Spinneret의 하단

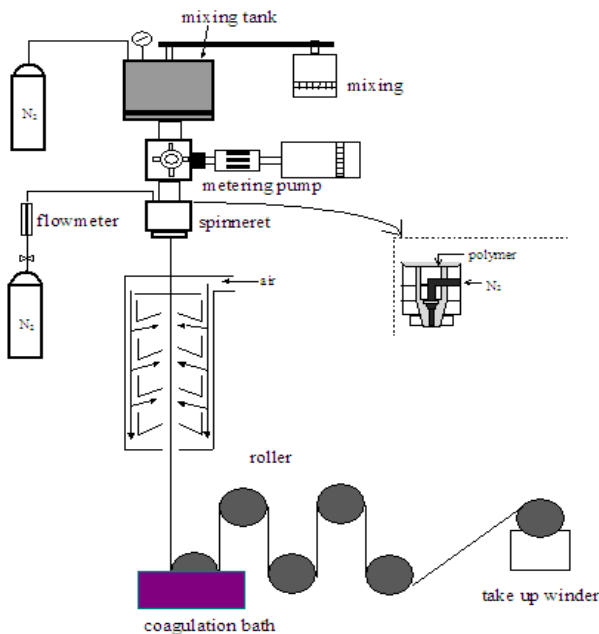


Fig. 1. A schematic diagram of apparatus for hollow fiber membrane preparation.

에는 높이조절이 가능한 coagulation bath를 1차수조로 설치하였고, 최종 권취 시스템을 두었다.

2.3. PVDF중공사막의 연신

다공성 및 기공크기를 증대시키기 위하여 중공사막 전구체에 MSCS(Melt Spinning Cold Stretching) 공정 및 MSCHS(Melt Spinning Cold and Hot Stretching) 공정을 추가로 적용하였다. 이때 연신비는 100% 이내를 적용하였으며 최종 연신된 중공사막은 tension을 유지한 채 에탄올에 8시간 이상 충분히 침지하여 잔존하는 diluent를 완전히 추출하였다. Diluent를 추출한 이후에는 tension을 유지한 채 60°C 오븐에서 2시간 건조한 이후 성능 측정을 수행하였다.

2.4. 중공사막의 물성 및 성능 측정

중공사막의 내외부 표면과 단면의 구조를 관찰하기 위하여 scanning electron microscopy (SEM, Seron Technologies Inc., AIS2100)를 사용하였다. 최대기공크기와 평균기공크기를 capillary flow porometer (CFP-1200AE, PMI, USA)를 사용하였다. Wet curve를 얻기 위해 surface tension이 15.9 dyne/cm인 Galwick으로 중공사막을 wetting 처리를 하여 측정하였다. Porosity를 측정하기 위해 mercury porosimetry (Autopore IV 9500, Micrometrics, USA)를 활용하였다.

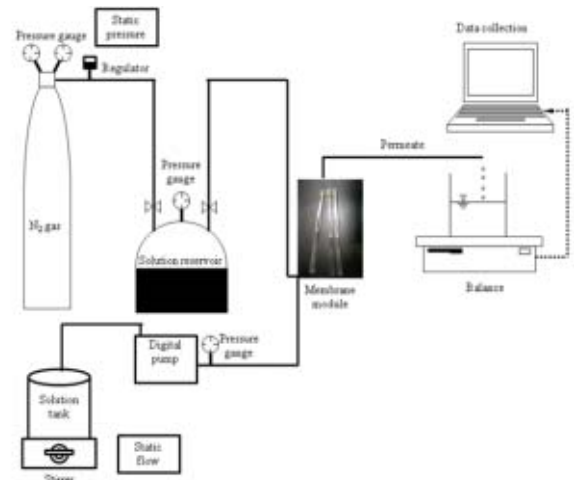


Fig. 2. A schematic diagram of apparatus for hollow fiber membrane flux measurement.

Tensiometer(KSV Co., Sigma 701)를 사용하여 dynamic contact angle을 측정하여 중공사막의 친수/소수성을 판단하였다. Universal test machine (UTM, Ssaulvestech Co., DTU900-MHA)을 사용하여 100 mm/min의 속도로 상온에서 인장강도(tensile strength)와 신율(elongation)을 측정하였다. Surface roughness는 atomic force microscopy (AFM, Tescos Co., D3100)를 사용하여 관찰하였다.

분리막의 성능을 측정하기에 앞서 pore size를 판단하기 위하여 실제 크기를 알고 있는 particle인 Duke scientific Co.'s fluorescent polymer microspheres (G50, G100, G200) 100 ppm을 필터링하여 제거율을 UV spectrometer로 분석하였다. 테스트 모듈은 내경이 7 mm인 아크릴튜브에 에폭시접착제를 사용하여 4가닥의 중공사막을 유효막길이 12 cm로 포팅하여 준비하였다. Water flux를 측정하기 전에 glycerol (Samchun pure chemical Co., 99%) 50 vol% 수용액으로 중공사막모듈을 2시간 동안 충분히 침지하여 친수화하였다. Flux 테스트는 Fig. 2와 같은 장비로 여과수를 전자저울로 계량하여 Flux를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Diluent의 선정 및 PVDF중공사막 제조

PVDF resin을 30 wt%로 고정하고 GBL (γ -butyrolactone, DMP (Dimethyl Phthalate), DEP (Diethyl phthalate), DBP (Dibutyl phthalate) 등의 단일 diluent 70 wt%와 혼합한 후 200°C에서 12시간 질소분위기에서

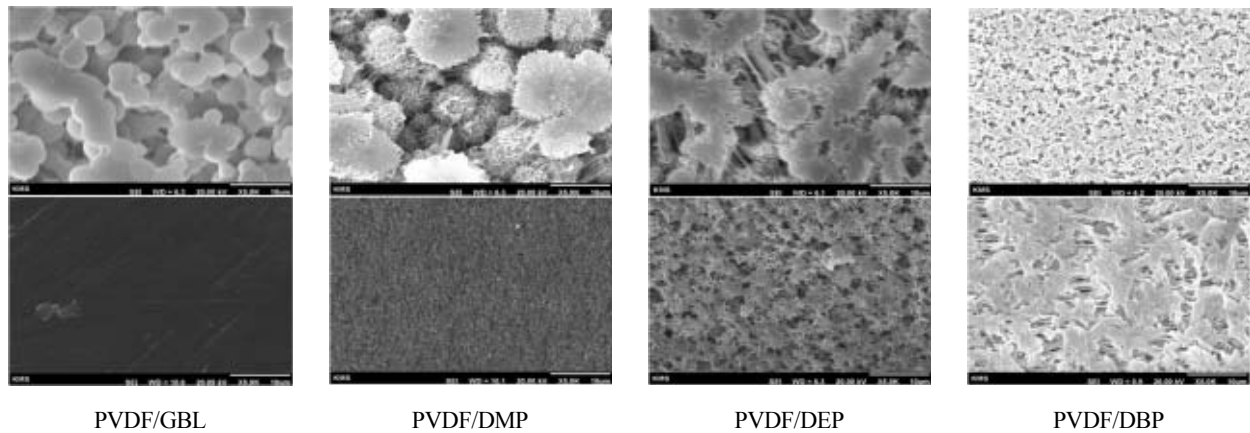


Fig. 3. Surface images of PVDF membranes made from various diluents (top : inner surface, bottom : outer surface, PVDF 30 wt%/Diluent 70 wt%).

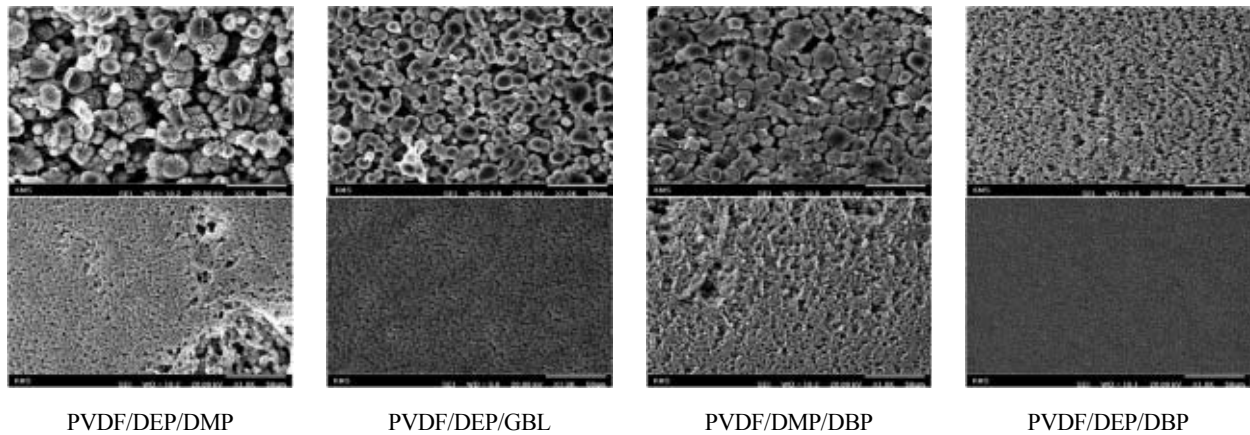


Fig. 4. Surface images of PVDF membranes made from various pairs of mixed diluents (50/50) (top : inner surface, bottom : outer surface, PVDF 30 wt%/mixed diluent 70 wt%).

혼합하여 증공사막을 제조한 후 내부표면과 외부표면의 구조를 관찰한 결과는 Fig. 3과 같다. PVDF와 solubility parameter 값이 비슷한 GBL의 경우 상용성이 커서 상온에서도 solvent의 기질을 보이며, 최종 제막 결과 역시 예상대로 단면에서는 S-L TIPS의 전형인 구정 구조를 보였으며 표면에서는 기공의 크기가 작은 치밀 막이 형성되는 것을 관찰할 수 있었다. 한편 사용한 희석제의 solubility parameter difference 값이 증가할수록 L-L TIPS의 특징을 관찰할 수 있었다. 이러한 막은 구정과 구정 사이가 서로 micro fibril들에 의하여 연결된 bridge 구조를 가지고 있었으며 표면에서도 다공성 구조를 확인할 수 있었다.

PVDF와 단일 diluent에 의한 상분리 결과로 제조되어지는 분리막은 고-액상분리만 일어나거나, 액-액 상분리

와 고-액상분리가 동시에 일어나게 되어 fuzzy sphere 형태를 갖게 되어 물리적 강도가 취약하게 되어 분리막으로써 적용성이 떨어지는 단점이 있었다. 이에 각각의 diluent에서 나타난 특성을 조합하여 적절한 강도와 다공성을 갖는 전구체를 제조하기 위하여, 중량비로 50/50 mixed diluent 조합에서 각각 다른 형태의 분리막을 제조하게 되었다.

PVDF resin을 30 wt%로 고정하고, 중량비로 각각의 단일 diluent 50/50 조합비를 갖는 mixed diluent 70 wt%와 혼합한 후 200°C에서 12시간 질소분위기에서 혼합하여 증공사막을 제조한 후 내부표면과 외부표면의 구조를 SEM을 통하여 관찰하였다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 DEP/DMP, DEP/GBL, DMP/DBP 혼합 diluent 시스템에서는 여전히 고-액 상분리메카니즘을 기

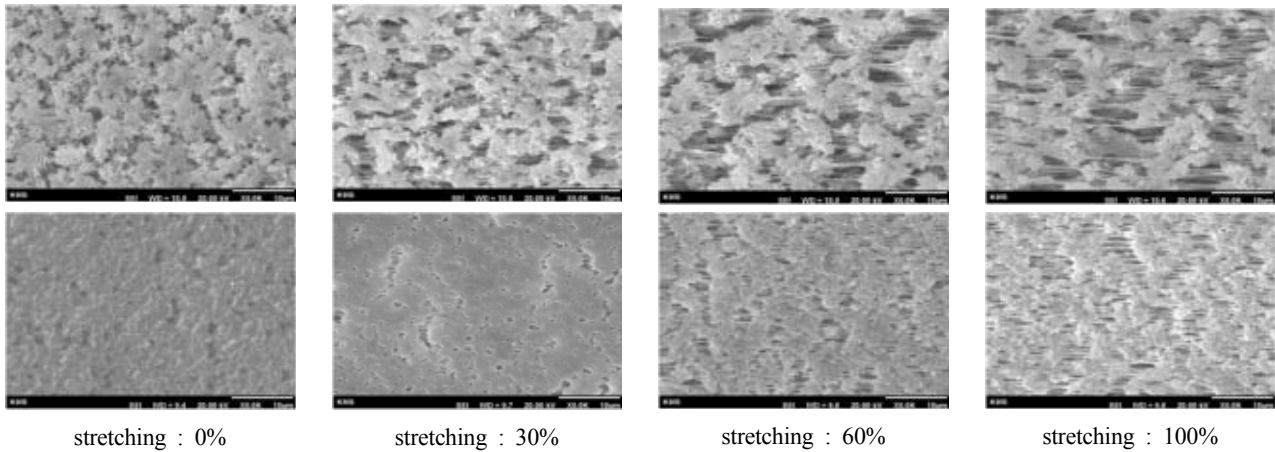


Fig. 5. Surface morphology variation with increasing stretching ratio of porous PVDF30 hollow fiber membranes (PVDF/DEP/DBP=35/20/45) (top : outer surface, bottom : inner surface).

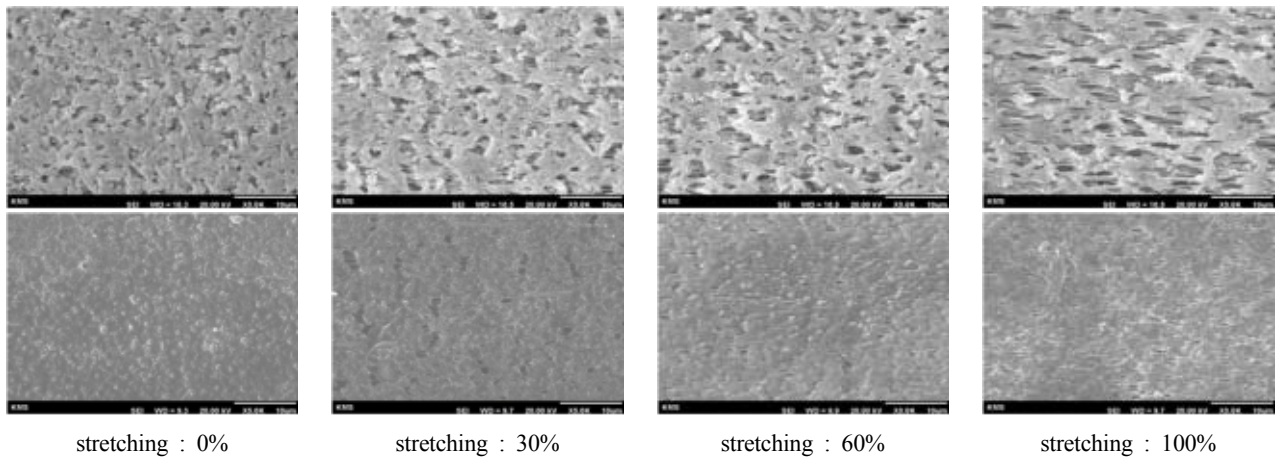


Fig. 6. Surface morphology variation with increasing stretching ratio of dense PVDF35 hollow fiber membranes (PVDF/DEP/DBP=35/20/45) (top : outer surface, bottom : inner surface).

반으로 하고 있으나 이전의 단일 diluent를 사용한 경우에 비하여 구멍의 크기가 매우 감소하는 경향을 보이고 있음이 확인되었다. 급속 냉각되는 외부와 완속 냉각되는 내부의 상분리정도가 달라 내외부 구조가 동일하지 않은 비대칭 중공사막이 제조되어진다. 내부는 서서히 냉각되므로 충분한 상분리 시간이 주어져, 매우 porous 하지만 급속냉각되는 외부는 내부에 비해 조밀한 형태를 갖게 된다. 한편 DEP/DBP시스템은 L-L TIPS 메카니즘의 전형적인 기공형태로써 내외부 표면에서 다공성 구조가 발견되었다. 특히 외부표면의 초기 기공은 매우 작으나 많은 개수를 보유하고 있어 후속공정으로 연신공정을 결합할 경우 매우 우수한 다공성을 부여할 수 있을 것으로 판단되었다.

3.2. PVDF중공사막의 연신과 morphology

DEP:DBP 조합의 precursor는 후속공정인 연신에 의해 fibril 구조를 가지게 되며, 길쭉한 슬릿 형태의 기공을 갖게 된다. Fig. 5처럼 PVDF를 30 wt%로 제조된 중공사막은 연신비가 증가함에 따라, 초기 dense한 외부까지도 더욱더 porous해지며, Fig. 6처럼 PVDF 35 wt%로 제조된 중공사막은 연신비가 증가함에도 외부 표면은 porous해지지 않았다. 이는 PVDF 농도 증가와 급속냉각에 의해 외부 dense층의 두께가 다르게 형성되어 나타나는 현상으로 판단된다.

3.3. 연신비율에 따른 변화

Fig. 7에서 보는 바와 같이 연신비가 증가함에 따라

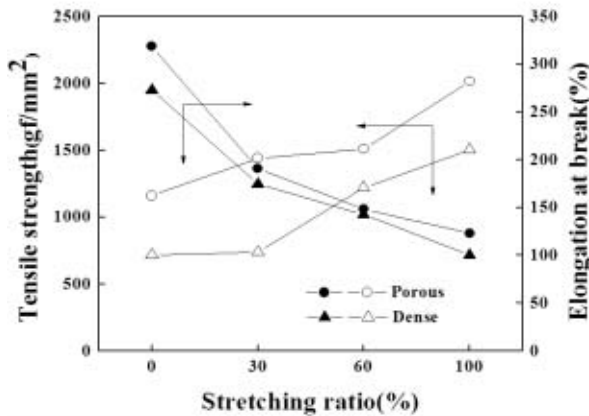


Fig. 7. Variations of tensile strength and elongation at break with increasing stretching ratio of hollow fiber membrane.

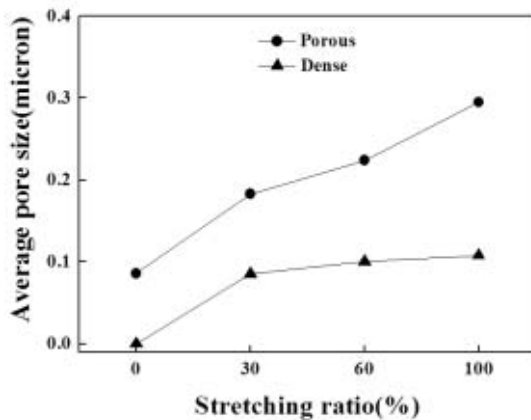


Fig. 8. Variations of average pore size with increasing stretching ratio of hollow fiber membrane.

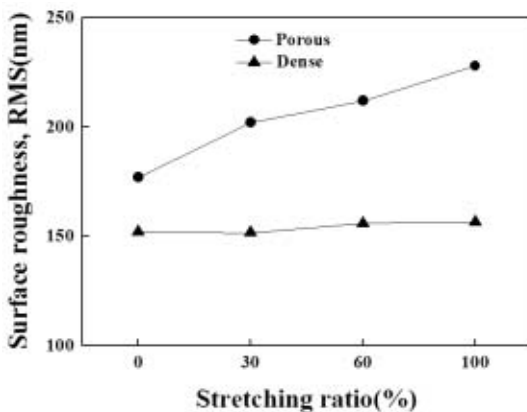


Fig. 9. Variations of surface roughness with increasing stretching ratio of hollow fiber membrane.

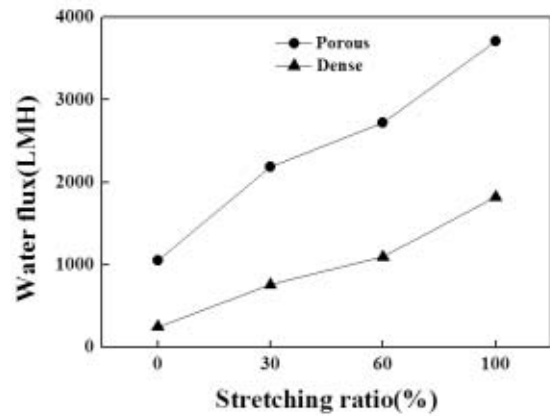


Fig. 10. Variations of water flux with increasing stretching ratio of hollow fiber membrane.

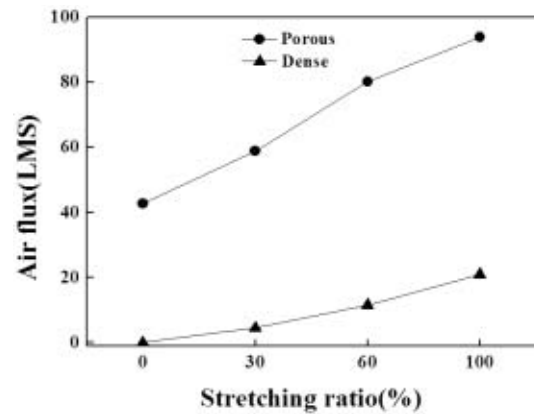


Fig. 11. Variations of air flux with increasing stretching ratio of hollow fiber membrane.

신율이 감소하였지만, 인장강도가 증가하였다. 이는 고분자의 연신에 따른 고분자 매트릭스의 배향에 따른 결과로 판단된다. Fig. 8에서 보는 바와 같이 porous PVDF 중공사막의 경우 연신비가 증가함에 따라 pore size가 증가하였으나, dense PVDF 중공사막은 크게 증가하지 않았다. 연신비의 증가에 따라 외부표면이 porous한 중공사막의 경우 외부 표면 roughness가 증가하였지만, 외부표면이 dense한 중공사막의 경우 연신비의 증가에 불구하고 크게 변화가 없었다(Fig. 9). 역시 dense 분리막의 경우 외부표면의 dense층이 얇아질 뿐, pore의 생성이 발생하지 않아서 연신에 따른 pore size의 변화의 결과와 일치하는 결과가 나타났다. 연신비가 증가함에 따라 pore size가 증가하게 되었고 이에 따라 중공사막의 water flux 및 air flux 모두 비약적으로 증가하였다(Figs. 10,11).

4. 결 론

PVDF와 mixed diluent를 사용하여 TIPS에 의한 액-액 상분리를 유도하고, 후속공정으로 연신을 도입하여 외부표면이 porous한 중공사막과 dense한 중공사막 2가지를 제조할 수 있었다. 연신율이 증가함에 따라 porous, dense 중공사막 둘 다 porosity가 증가하였고 porous 분리막의 경우 외부표면의 roughness와 pore size가 증가하였으나, dense 분리막의 경우에는 외부표면의 dense층이 얇아지는 효과가 발생하여, roughness 증가 없이 플럭스만 증가하였다. Pore size도 porous 분리막의 경우 증가한데 반해, dense 분리막의 경우에는 거의 증가하지 않았다. 고분자의 조성이 증가할수록 고분자에 의한 결정화 기여도가 증대하면서 coagulation bath와 접촉하는 외부표면으로부터 dense한 구조가 형성되었다. 연신을 하게 되면 내부의 다공질 부분은 더욱 다공성이 증대되고 외부의 dense한 스킨층은 두께가 더욱 얇아지는 효과가 있어 투과도를 증대시켰다.

이와 같이 외부표면이 치밀한 구조의 분리막은 외부 표면에서는 제거효율을 높이는 역할을 담당하고 내부 영역은 다공성이 높아 투과저항을 줄여주는 역할을 하기 때문에 매우 바람직한 구조가 될 수 있다. 이러한 비대칭성 분리막은 원수의 탁도가 높은 지역에서 비교적 저플럭스로 안전하게 운전하고자 할 때 유리한 구조이다. 외부 표면이 치밀하기 때문에 운전플럭스는 다소 낮지만 탁도 및 콜로이드 성분에 의한 pore plugging을 방지할 수 있기 때문에 장기적으로는 안정성이 높다.

참 고 문 헌

1. D. R. Lloyd, K. E. Kinzer, and H. S. Tseng, "Microporous membrane formation via thermally-induced phase separation. I. Solid-liquid phase separation", *J. Memb. Sci.*, **52**, 239 (1990).
2. D. R. Lloyd, S. S. Kim, and K. E. Kinzer, "Microporous membrane formation via thermally-induced phase separation. II. Liquid-liquid phase separation", *J. Memb. Sci.*, **64**, 1 (1991).
3. G. H. Lee, J. H. Kim, K. G. Song, and S. S. Kim, "Structure variation of polypropylene hollow fiber membrane with operation parameters in stretching process", *Korea Polymer Journal*, **30**, 175 (2006).
4. J. H. Kim, S. S. Kim, M. S. Park, and M. S. Jang, "Effects of precursor properties on the preparation of polyethylene hollow fiber membranes by stretching", *J. Memb. Sci.*, **318**, 201 (2008).
5. J. J. Kim, T. S. Jang, Y. D. Kwon, U. Y. Kim, and S. S. Kim, "Structural study of microporous polypropylene hollow fiber membranes made by the melt-spinning and cold-stretching method", *J. Memb. Sci.*, **93**, 209 (1994).
6. J. J. Kim, J. R. Hwang, U. Y. Kim, and S. S. Kim, "Operation parameters of melt spinning of polypropylene hollow fiber membranes", *J. Memb. Sci.*, **108**, 25 (1995).
7. G. H. Shipman, "Microporous sheet material, method of making and articles made therewith", U. S. Patent 4,539,256 (1985).
8. Y. Seita, S. Nagaki, K. Tatebe, and K. Kido, "Porous polypropylene membrane and method for production thereof", U. S. Patent 5,354,470 (1994).
9. C. V. Kopp, R. J. W. Streeton, and P. S. Khoo, "Hollow fibre membrane extrusion", U. S. Patent 5,395,570 (1995).
10. C. H. Heo, K. M. Lee, J. H. Kim, and S. S. Kim, "Preparation of PVDF membrane by thermally-induced phase separation", *Korean Membrane Journal*, **9**, 27 (2007).
11. M. Gu, J. Zhang, X. Wang, and W. Ma, "Crystallization behavior of PVDF in PVDF-DMP system via thermally induced phase separation", *J. Appl. Polym. Sci.*, **102**, 3714 (2006).
12. X. Li, Y. Wang, X. Lu, and C. Xiao, "Morphology changes of polyvinylidene fluoride membrane under different phase separation mechanisms", *J. Memb. Sci.*, **320**, 477 (2008).
13. G. L. Ji, L. P. Zhu., B. K. Zhu, C. F. Zhang, and Y. Y. Xu, "Structure formation and characterization of PVDF hollow fiber membrane prepared via TIPS with diluent mixture", *J. Memb. Sci.*, **319**, 264 (2008).
14. X. F. Li, G. Q. Xu, X. L. Lu, and C. F. Xiao, "Effects of mixed diluent compositions on poly(vi-

- nylidene fluoride) membrane morphology in a thermally induced phase-separation process”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **107**, 3630 (2008).
15. X. L. Lu and X. F. Li, “Preparation of polyvinylidene fluoride membrane via a thermally induced phase separation using a mixed diluent”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **114**, 1213 (2009).
 16. M. H. Gu, J. Zhang, X. L. Wang, and W. Z. Ma, “Crystallization behavior of PVDF in PVDF-DMP system via thermally induced phase separation”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **102**, 3714 (2006).
 17. 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).
 18. M. H. Gua, J. Zhanga, X. L. Wang, H. J. Taoa, and L. T. Ge, “Formation of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) membranes via thermally induced phase separation”, *Desalination*, **192**, 160 (2006).
 19. W. Z. Ma, S. J. Chen, J. Zhang, X. L. Wang, and W. H. Miao, “Membrane formation of poly(vinylidene fluoride)/poly(methyl methacrylate)/diluent via thermally induced phase separation”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **111**, 1235 (2009).