



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0052182
(43) 공개일자 2016년05월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 69/08 (2006.01) *B01D 63/02* (2006.01)
B01D 67/00 (2006.01) *B01D 69/02* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2014-0152119
 (22) 출원일자 2014년11월04일
 심사청구일자 2014년11월04일

(71) 출원인
롯데케미칼 주식회사
 서울특별시 동작구 보라매로5길 51 (신대방동)
 (72) 발명자
박범진
 대전광역시 유성구 가정로 65, 109동 405호 (신성동, 대림두레아파트)
이진원
 대전광역시 유성구 가정로 65, 109동 104호 (신성동, 대림두레아파트)
김정은
 대전광역시 유성구 지족북로 33, 208동 2204호 (지족동, 한화꿈에그린)
 (74) 대리인
박상훈

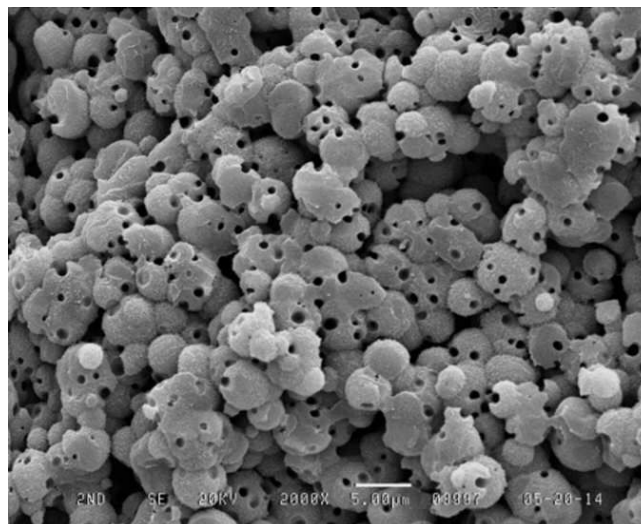
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 **다공성 중공사막 및 그 제조방법**

(57) 요약

다공성 중공사막에 있어 지지층 구조의 변형을 통해 우수한 기계적 강도 및 수투과도를 동시에 구현할 수 있는 다공성 중공사막 및 그 제조방법이 개시된다. 본 발명은 3층관을 포함하는 3중 방사노즐을 이용하여 지지층과 코팅층을 동시에 토출시켜 복층(dual-layer) 구조로 제조되는 다공성 중공사막에 있어서, 상기 지지층은 열유도상전이법(thermal-induced phase separation)으로 형성되고, 상기 코팅층은 비용매상전이법(non-solvent induced phase separation)으로 형성되고, 상기 지지층은 고액(solid-liquid) 상전이에 의한 직경 2~20 μ m의 구형 결정립이 존재하고, 상기 구형 결정립은 직경 0.1~2 μ m의 마이크로 존이 형성된 것을 특징으로 하는 다공성 중공사막 및 그 제조방법을 제공한다.

대표도 - 도1



명세서

청구범위

청구항 1

3중관을 포함하는 3중 방사노즐을 이용하여 지지층과 코팅층을 동시에 토출시켜 복층(dual-layer) 구조로 제조되는 다공성 중공사막에 있어서,

상기 지지층은 열유도상전이법(thermal-induced phase separation)으로 형성되고, 상기 코팅층은 비용매상전이법(non-solvent induced phase separation)으로 형성되고,

상기 지지층은 고액(solid-liquid) 상전이에 의한 직경 2~20 μm 의 구형 결정립이 존재하고, 상기 구형 결정립은 직경 0.1~2 μm 의 마이크로 존이 형성된 것을 특징으로 하는 다공성 중공사막.

청구항 2

3중관을 포함하는 3중 방사노즐을 이용하여 상기 방사노즐의 최내측에 내부응고제 용액을, 최외측에 코팅층 고분자 방사용액을, 중간에 지지층 고분자 방사용액을 동시에 응고조에 토출시켜 복층(dual-layer) 구조의 다공성 중공사막을 제조하는 방법에 있어서,

상기 지지층은 열유도상전이법(thermal-induced phase separation)으로 형성되고, 상기 코팅층은 비용매상전이법(non-solvent induced phase separation)으로 형성되고,

상기 지지층 고분자 방사용액은 고분자 수지, 비용매, 양용매, 빈용매, 기공형성제 및 무기첨가제를 포함하되, 상기 비용매로 글리세롤 및 상기 무기첨가제로 염화리튬을 사용하고, 토출 시 상기 지지층 고분자 방사용액이 100~160 $^{\circ}\text{C}$ 온도차로 급냉되도록 상기 응고조의 온도를 유지하여, 상기 지지층이 고액(solid-liquid) 상전이에 의해 직경 2~20 μm 의 구형 결정립이 존재하고, 상기 구형 결정립은 직경 0.1~2 μm 의 마이크로 존이 형성되도록 하는 방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 고분자 수지는 폴리에테르술폰(PES), 폴리술폰(PSf), 폴리이씨케톤(PEK), 폴리이씨이씨케톤(PEEK), 술폰화된 고분자(sulfonated polymer), 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리비닐리덴 클로라이드(PVDC), 클로린네이트 폴리비닐클로라이드(CPVC), 폴리비닐리덴플로라이드-헥사플로로프로필렌(PVDF-HFP) 및 에틸렌클로로트리플로로에틸렌(ECTFE)으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 양용매는 NMP(N-methyl-2-pyrrolidone), DMF(Dimethylformamide), DMAc(N,N'-dimethyl acetamide), DMSO(Dimethylsulfoxide) 및 HMPA(Trimethyl phosphoramidie)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제2항에 있어서,

상기 빈용매는 DBP(Dibutyl phthalate), DMP(Dimethyl phthalate), DOS(Dioctyl sebacate), DOA(dioctyl adipate), GBL(gama-butyrolactone) 및 PC(propylene carbonate)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제2항에 있어서,

상기 기공형성체는 PVP(Polyvinylpyrrolidone), PEG(Polyethylene glycol) 및 글리세롤로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제2항에 있어서,

상기 고분자 수지 100중량부에 대하여, 상기 비용매는 1~20중량부, 상기 양용매는 10~60중량부, 상기 빈용매는 5~200중량부, 상기 기공형성체는 1~50중량부 및 상기 무기첨가제는 0.1~10중량부 포함되는 것을 특징으로 하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 다공성 중공사막 및 그 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 기계적 강도 및 수투과도가 우수한 다공성 중공사막 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 산업의 발전, 인구 증가로 효율적인 물 사용과 처리 기술에 관심이 높아지고 있다. 최근 정수 처리, 하-폐수 처리 공정 등에서 수질의 안정성을 확보하기 위하여 분리막 기술 적용이 점차 증가되고 있다. 수처리 공정에 적용되는 분리막에는 중공사 분리막과 평막이 있으며, 중공사 분리막의 경우, 단위면적당 부피가 크고, 모듈 제작 및 비용이 상대적으로 용이하기 때문에 많은 중공사 분리막 연구가 진행되고 있다.

[0003] 일반적 수처리용 분리막 소재로는 Psf(polysulfone), PE(polyethylene), PP(polypropylene), CA(cellulose acetate), PVDF(polyvinylidene fluoride) 등이 사용된다. 분리막이 사용되는 수처리 공정에서 분리막 오염을 제어하기 위하여 물리적, 화학적 처리를 진행하고 있으며, 이로 인해 분리막의 수명이 단축되는 문제가 있어 최근 강도 및 내화학성이 우수한 PVDF(Polyvinylidene fluoride) 중공사막이 정수용과 산업용 분리막으로 널리 사용되고 있다.

[0004] 초기에는 중공사막의 강도를 증가시키기 위하여 열유도상전이법을 적용하여 중공사막을 제조하였고, 이러한 분리막의 경우 강도는 높으나 투과유속이 낮은 문제가 있다. 이후에는 중공사막의 강도와 투과유속을 동시에 높이고자 브레이드막에 고분자용액을 코팅하여 다공성의 분리막을 제조하였으나, 이러한 분리막도 코팅층이 벗겨지는 문제가 발생할 수 있다. 최근에는 중공사막 강도 증가와 투과유속을 높이고자 삼중노즐을 이용하여 중공사막의 지지층과 코팅층을 동시에 토출시켜 복층(dual-layer) 구조의 중공사막을 제조하기도 한다. 이러한 중공사막은 열유도상전이법과 비용매상전이법이 동시에 적용되며 비대칭 구조의 분리막을 제공한다. 비대칭 구조의 분리막의 경우 지지층 구조에서 물리적 강도를 확보하면서 코팅층에서 선택도를 높일 수 있는 장점이 있다.

[0005] 또한 중공사막의 강도와 수투과도를 높이고자, 친수성 또는 비용매 첨가제를 적용하여 중공사막의 내부 구조를 변화시켜 물성을 높이기도 한다.

[0006] [선행특허문헌]

[0007] - 한국 공개특허공보 제10-2013-0111052호(2013.10.10. 공개)

[0008] - 한국 공개특허공보 제10-2012-0001970호(2012.01.05. 공개)

[0009] - 한국 공개특허공보 제10-2013-0122454호(2013.11.07. 공개)

[0010] - 한국 공개특허공보 제10-2013-0122454호(2007.10.18. 공개)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명은 3중관을 포함하는 3중 방사노즐을 이용하여 지지층과 코팅층을 동시에 토출시켜 복층(dual-layer) 구조로 제조되는 다공성 중공사막에 있어서, 지지층 구조의 변형을 통해 우수한 기계적 강도 및 수투과도를 동시

에 구현할 수 있는 다공성 중공사막 및 그 제조방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0012] 상기 과제를 해결하기 위하여 본 발명은, 3중관을 포함하는 3중 방사노즐을 이용하여 지지층과 코팅층을 동시에 토출시켜 복층(dual-layer) 구조로 제조되는 다공성 중공사막에 있어서, 상기 지지층은 열유도상전이법(thermal-induced phase separation)으로 형성되고, 상기 코팅층은 비용매상전이법(non-solvent induced phase separation)으로 형성되고, 상기 지지층은 고액(solid-liquid) 상전이에 의한 직경 2~20 μ m의 구형 결정립이 존재하고, 상기 구형 결정립은 직경 0.1~2 μ m의 마이크로 존이 형성된 것을 특징으로 하는 다공성 중공사막을 제공한다.
- [0013] 상기 또 다른 과제 해결을 위하여 본 발명은, 3중관을 포함하는 3중 방사노즐을 이용하여 상기 방사노즐의 최내측에 내부응고제 용액을, 최외측에 코팅층 고분자 방사용액을, 중간에 지지층 고분자 방사용액을 동시에 응고조에 토출시켜 복층(dual-layer) 구조의 다공성 중공사막을 제조하는 방법에 있어서, 상기 지지층은 열유도상전이법(thermal-induced phase separation)으로 형성되고, 상기 코팅층은 비용매상전이법(non-solvent induced phase separation)으로 형성되고, 상기 지지층 고분자 방사용액은 고분자 수지, 비용매, 양용매, 빈용매, 기공형성제 및 무기첨가제를 포함하되, 상기 비용매로 글리세롤 및 상기 무기첨가제로 염화리튬을 사용하고, 토출시 상기 지지층 고분자 방사용액이 100~160 $^{\circ}$ C 온도차로 급냉되도록 상기 응고조의 온도를 유지하여, 상기 지지층이 고액(solid-liquid) 상전이에 의해 직경 2~20 μ m의 구형 결정립이 존재하고, 상기 구형 결정립은 직경 0.1~2 μ m의 마이크로 존이 형성되도록 하는 방법을 제공한다.
- [0014] 또한 상기 고분자 수지는 폴리에테르술폰(PES), 폴리술폰(PSf), 폴리이씨케톤(PEK), 폴리이씨이씨케톤(PEEK), 술폰화된 고분자(sulfonated polymer), 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리비닐라이덴 클로라이드(PVDC), 클로린네이트 폴리비닐클로라이드(CPVC), 폴리비닐라이덴플로라이드-헥사플로로프로필렌(PVDF-HFP) 및 에틸렌클로로트리플로로에틸렌(ECTFE)으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 방법을 제공한다.
- [0015] 또한 상기 양용매는 NMP(N-mentyl-2-pyrrolidone), DMF(Dimethylformamide), DMAc(N,N'-dimethyl acetamide), DMSO(Dimethylsulfoxide) 및 HMPA(Trimethyl phosphoramdie)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 방법을 제공한다.
- [0016] 또한 상기 빈용매는 DBP(Dibutyl phthalate), DMP(Dimethyl phthalate), DOS(Dioctyl sebacate), DOA(dioctyl adipate), GBL(gama-butyrolactone) 및 PC(propylene carbonate)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 방법을 제공한다.
- [0017] 또한 상기 기공형성제는 PVP(Polyvinylpyrrolidone), PEG(Polyethylene glycol) 및 글리세롤로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 방법을 제공한다.
- [0018] 또한 상기 고분자 수지 100중량부에 대하여, 상기 비용매는 1~20중량부, 상기 양용매는 10~60중량부, 상기 빈용매는 5~200중량부, 상기 기공형성제는 1~50중량부 및 상기 무기첨가제는 0.1~10중량부 포함되는 것을 특징으로 하는 방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0019] 이러한 본 발명에 따르면 3중관을 포함하는 3중 방사노즐을 이용하여 지지층과 코팅층을 동시에 토출시켜 복층(dual-layer) 구조로 제조되는 다공성 중공사막에 있어서, 고액(solid-liquid) 상전이에 의한 일정한 크기의 구형 결정립으로서, 소형 기공으로 이루어지는 마이크로 존이 형성된 구형 결정립 구조를 갖는 지지층을 형성시킴으로써 우수한 기계적 강도 및 수투과도를 동시에 구현할 수 있는 다공성 중공사막을 제공할 수 있다.
- [0020] 또한 특정 조성의 지지층 고분자 방사용액을 이용하여 응고조와의 급냉온도의 차이를 조절함으로써 소형 기공으로 이루어지는 마이크로 존이 형성된 구형 결정립 구조를 갖는 지지층을 용이하게 구현하는 방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0021] 도 1 및 도 2는 본 발명의 실시예 1 및 비교예 1에 따라 제조된 다공성 중공사막의 지지층 단면을 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 관찰한 결과를 나타낸 사진.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0022] 이하에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 상세하게 설명한다. 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐리게 할 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략하기로 한다. 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한, 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있음을 의미한다.
- [0023] 본 발명자들은 3중관을 포함하는 3중 방사노즐을 이용하여 지지층과 코팅층을 동시에 토출시켜 복층(dual-layer) 구조로 제조되는 다공성 중공사막에 있어서, 특정 조성의 지지층 방사용액을 사용하고 응고조와의 급냉 온도의 차이를 조절하여 소형 기공으로 이루어지는 마이크로 존이 형성된 구형 결정립 구조를 갖는 지지층을 제조함으로써 중공사막의 높은 기계적 강도를 가지면서도 수투과도를 월등히 향상시킬 수 있음을 발견하고 본 발명에 이르게 되었다.
- [0024] 따라서 본 발명은 3중관을 포함하는 3중 방사노즐을 이용하여 지지층과 코팅층을 동시에 토출시켜 복층(dual-layer) 구조로 제조되는 다공성 중공사막에 있어서, 상기 지지층은 열유도상전이법(thermal-induced phase separation)으로 형성되고, 상기 코팅층은 비용매상전이법(non-solvent induced phase separation)으로 형성되고, 상기 지지층은 고액(solid-liquid) 상전이에 의한 직경 2~20 μm 의 구형 결정립이 존재하고, 상기 구형 결정립은 직경 0.1~2 μm 의 마이크로 존이 형성된 것을 특징으로 하는 다공성 중공사막을 개시한다. 또한 본 발명에 따른 다공성 중공사막은 3중관을 포함하는 3중 방사노즐을 이용하여 상기 방사노즐의 최내측에 내부응고제 용액을, 최외측에 코팅층 고분자 방사용액을, 중간에 지지층 고분자 방사용액을 동시에 응고조에 토출시켜 복층(dual-layer) 구조로 제조하는 방법이고, 상기 지지층은 열유도상전이법(thermal-induced phase separation)으로 형성되고, 상기 코팅층은 비용매상전이법(non-solvent induced phase separation)으로 형성되고, 상기 지지층 고분자 방사용액은 고분자 수지, 비용매, 양용매, 빈용매, 기공형성제 및 무기첨가제를 포함하되, 상기 비용매로 글리세롤 및 상기 무기첨가제로 염화리튬을 사용하고, 토출 시 상기 지지층 고분자 방사용액이 100~160 $^{\circ}\text{C}$ 온도차로 급냉되도록 상기 응고조의 온도를 유지함으로써 상기 지지층이 고액(solid-liquid) 상전이에 의해 직경 2~20 μm 의 구형 결정립이 존재하고, 상기 구형 결정립은 직경 0.1~2 μm 의 마이크로 존이 형성되도록 할 수 있다. 이하 본 발명에 따른 다공성 중공사막의 구체적인 제조과정을 통해 보다 상세히 설명하기로 한다.
- [0025] 본 발명에 따른 다공성 중공사막 제조는 삼중노즐을 이용하여 지지층과 코팅층을 동시에 방사하여 수행된다. 구체적으로 열유도상전이법(thermal-induced phase separation)을 이용하여 지지층을 형성하고, 비용매상전이법(non-solvent induced phase separation)을 통하여 코팅층을 형성한다.
- [0026] 열유도상전이법은 결정성 고분자를 분리막으로 제조하기 위해 많이 사용된다. 방사용액의 희석제와 방사조건 변화에 따라서 고액(S-L, Solid-Liquid) 상분리 또는 액액(L-L, Liquid-Liquid) 상분리가 가능하다. S-L 상분리를 이용한 중공사막 제조 시에는 방사용액과 응고조와의 급냉온도(quenching temperature)의 차이가 클수록 작은 구형 결정을 가지며, 급냉 온도의 차이가 작을수록 구형 결정의 크기가 커진다. 이러한 방법으로 제조된 중공사막의 경우 거대 기공(macrovvoid) 발생이 없으며 기공의 크기가 균일하여 기계적 강도가 우수하다는 장점이 있다. 여기서 거대 기공이란 직경이 50 μm 이상인 기공을 말한다.
- [0027] 반면, 내부 구조가 구형 결정으로 이루어진 중공사막의 경우, 구형 결정간에 조밀성을 갖게 되어 수투과도가 낮은 물성을 가진다. 또한 방사시에 에어 갭(air gap)에서 발생하는 용매(solvent) 증발과 응고조 침지 시 중공사막의 표면에서 희석제 추출에 의하여 중공사막 표면에 치밀층(dense layer)이 형성된다. 이러한 원인으로 인하여 열유도상전이법을 이용하여 제조된 중공사막은 수투과도가 낮은 단점이 있다.
- [0028] 비용매상전이법은 고분자 용액의 용매와 응고조 비용매간의 확산에 의한 상호교환으로 중공사막을 제조하는 방법이며, 용매와 비용매가 차지하던 공간은 기공이 형성되게 된다. 상전이와 기공의 형태에 따라서 핑거형(finger-like) 구조와 스폰지형(sponge-like) 구조로 구분할 수 있다. 이러한 방법으로 제조된 중공사막의 경우 열유도상전이법으로 제조된 중공사막보다 수투과도가 우수하다는 장점이 있으나, 기계적 강도는 낮으며 쉽게 파단 현상이 발생하는 단점이 있다.
- [0029] 본 발명에서는 중공사막 제조 시 상기 열유도상전이법과 비용매상전이법의 단점을 고려하여, 삼중노즐을 이용하여 열유도상전이법을 이용하여 지지층을 형성하고, 비용매상전이법을 이용하여 코팅층을 형성하여 복층(dual-layer) 구조를 가지는 중공사막을 제조하는 것이다. 따라서 열유도상전이법에서의 단점인 치밀층 형성을 억제하

고 높은 기계적 강도를 가지는 중공사막을 제조한다.

- [0030] 본 발명에서 구형 결정을 가지는 지지층은 희석제(빈용매), 특히 GBL(gama-butyrolactone)의 사용과 급냉 온도차를 높여 S-L 상전이를 유도함으로써 구현될 수 있다. 또한 이러한 구형 결정립으로 구성된 중공사막의 기계적 물성을 유지하며 다공성 구조를 형성하기 위하여, S-L 상전이 주도하에 폴리불화비닐리덴 등의 고분자 수지와 용해 파라미터 차(solubility parameter difference)가 큰 비용매이면서 친수성 유기용매인 글리세롤(glycerol)을 첨가하여 L-L 상전이를 유도한다. 그리하여 중공사막 지지층의 구조에 S-L 상전이에 의한 구형 결정립이 존재하도록 하며, 구형 결정립내에 일정 크기의 직경을 가지는 소형 기공이 형성되도록 할 수 있다. 이때 거대 기공의 발생 없이 기공의 크기가 균일하고 기계적 강도 향상을 위한 상기 글리세롤의 함량은 고분자 수지 100중량부에 대하여 1~20중량부일 수 있고, 바람직하게는 2~10중량부일 수 있고, 더욱 바람직하게는 3~7중량부일 수 있다.
- [0031] 상기 급냉 온도차는 약 100~160℃, 바람직하게는 120~140℃가 되도록 지지층 방사용액과 응고조의 온도를 설정해야 한다. 구체적으로 지지층 고분자 방사용액은 150~170℃, 바람직하게는 155~165℃로 설정하고, 응고조 온도는 1~10℃, 바람직하게는 3~7℃ 정도로 설정하여 상기 급냉 온도차를 유지할 수 있다.
- [0032] 한편 소형 기공을 형성시키기 위해서는 지지층 방사용액의 온도, 응고조 온도, 토출 속도, 토출 거리 등을 엄밀히 설정해야 하는 등 소형 기공의 형성을 위한 공정조건을 정확히 맞추기가 쉽지 않다. 그러나 본 발명에서는 아직까지 명확한 이유는 파악하기 어려우나 무기첨가제로서 적정 함량의 염화리튬을 첨가함으로써 용이하게 소형 기공을 형성시킬 수 있음을 확인하였다. 이러한 소형 기공 형성을 위한 염화리튬의 함량은 고분자 수지 100중량부에 대하여 0.1~10중량부일 수 있고, 바람직하게는 0.2~5중량부일 수 있고, 더욱 바람직하게는 0.5~3중량부일 수 있고, 가장 바람직하게는 1~2중량부일 수 있다.
- [0033] 본 발명에서 상기 구형 결정립의 크기는 평균직경이 2~20 μ m이고, 바람직하게는 2~10 μ m일 수 있고, 더욱 바람직하게는 3~6 μ m일 수 있다. 또한 상기 구형 결정립에 형성되는 소형 기공의 크기는 평균직경이 0.1~2 μ m이고, 바람직하게는 0.3~1 μ m일 수 있고, 더욱 바람직하게는 0.5~0.7 μ m일 수 있다. 본 발명에서는 이러한 소형 기공을 '마이크로 존'이라 명명한다.
- [0034] 마이크로 존을 가지는 중공사막의 경우 동일한 고분자 수지 함량과 동일한 방사조건으로 제조되는 중공사막과 비교하여 기계적 강도는 유지한 채 수투과도가 높아지는 물성을 플럭스(flux) 측정을 통하여 확인할 수 있었다. 기존에 글리세롤을 비용매 첨가제로 사용한 예가 있었으나, 글리세롤을 적용하여 이러한 마이크로 존을 형성시킨 예는 보고된 바 없다.
- [0035] 본 발명에서 상기 고분자 수지는 본 발명이 속하는 기술분야에서 중공사막에 적용되는 통상적인 고분자 수지가 제한 없이 적용될 수 있으며, 예컨대 폴리에테르술폰(PES), 폴리술폰(PSf), 폴리이씨케톤(PEK), 폴리이씨이씨케톤(PEEK), 술폰화된 고분자(sulfonated polymer), 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리비닐라이덴 클로라이드(PVDC), 클로린네이트 폴리비닐클로라이드(CPVC), 폴리비닐라이덴플로라이드-헥사플로로프로필렌(PVDF-HFP), 에틸렌클로로트리플로로에틸렌(ECTFE) 등이 적용될 수 있고, 바람직하게는 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF)가 적용될 수 있다. 이때 상기 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF)는 50,000~2,000,000의 중량평균분자량을 가질 수 있다.
- [0036] 본 발명에서 방사용액의 양용매로는 NMP(N-mentyl-2-pyrrolidone), DMF(dimethylformamide), DMAc(N,N'-dimethyl acetamide), DMSO(dimethylsulfoxide), HMPA(trimethyl phosphoramdie) 등이 사용될 수 있으며, 특히 총 용해 파라미터(total solubility parameter)가 21~27MPa^{1/2}이고, 끓는점이 130~230℃인 양용매를 선택하는 것이 바람직하다. 양용매는 방사용액의 점도 조절에 따라 첨가량이 조절될 수 있으며, 특히 첨가제들을 완벽히 용해시킬 수 있어야 한다. 양용매 첨가량은 상기 고분자 수지 100중량부에 대하여 10~60중량부인 것이 바람직하고, 10~40중량부인 것이 더욱 바람직하고, 20~30중량부인 것이 가장 바람직하다. 상기 양용매 함량이 10중량부 미만일 경우에는 방사용액의 흐름성이 낮아져서 혼련 온도를 150℃ 이상으로 올려야 하며, 60중량부를 초과할 경우에는 방사용액의 상전이 속도가 증가하여, 상전이 시 거대 기공이 형성되거나, 중공사 분리막 강도가 약해질 수 있다.
- [0037] 본 발명에서 방사용액의 빈용매로는 DBP(dibutyl phthalate), DMP(dimethyl phthalate), DOS(dioctyl sebacate), DOA(dioctyl adipate), GBL(gama-butyrolactone), PC(propylene carbonate) 등이 사용될 수 있다. 빈용매는 상온에서는 고분자에 대한 용해력이 없고, 고온에서 고분자의 용해력을 갖는 특성을 지니고 있다. 열유도상전이(TIPS) 공정에서 빈용매는 고분자 분리막의 기공을 형성시키고, 방사용액의 흐름성을 향상시키며, 고

분자 용융점을 낮추는 기능을 갖고 있다. 이러한 관점에서 상기 빈용매로는 GBL(γ -butyrolactone)을 선택하는 것이 바람직하다. 빈용매 첨가량은 상기 고분자 수지 100중량부에 대하여 5~200중량부인 것이 바람직하고, 10~150중량부인 것이 더욱 바람직하고, 90~130중량부인 것이 가장 바람직하다. 상기 빈용매 함량이 5중량부 미만일 경우에는 분리막의 기공률이 나빠져서 투과유량이 감소될 수 있고, 200중량부를 초과할 경우에는 함량 대비 투과유량 향상을 기대하기 어려울 수 있다.

[0038] 본 발명에서 기공형성제로는 PVP(polyvinylpyrrolidone), PEG(polyethylene glycol), 글리세롤 등이 상기 고분자 수지 100중량부에 대하여 1~50중량부 함량으로 사용될 수 있고, 보다 균일한 기공 형성을 위해서는 3~20중량부 함량으로 사용되는 것이 바람직하고, 5~10중량부 함량으로 사용되는 것이 가장 바람직하다.

[0039] 본 발명에서 내부응고제로는 PVDF 등 고분자 수지의 양용매와 비용매가 혼합되어 사용될 수 있다. 일반적으로 내부응고제의 비용매는 물, EG(ethylene glycol), 알코올류, 케톤류, PEG(polyethylene glycol) 등이 사용되나, 바람직하게는 양용매 DMAc와 비용매 EG의 혼합 용액이 사용될 수 있다. 일반적으로 양용매 비율이 높을수록 고분자 분리막 내부 벽이 용해될 수 있고, 비용매 비율이 높으면 증공사 내부 벽의 기공 형성이 어려울 수 있다. 따라서 사용 목적에 따라 양용매와 비용매의 양을 조절하여 사용하는 것이 바람직하다.

[0040] 이상의 용매와 첨가제를 이용하여 습식 방식으로 응고조와 세정조를 거쳐 권취기를 통하여 증공사막을 얻게 되고, 열수조와 화학처리조를 지나 최종 증공사막을 제조할 수 있게 된다. 열수조와 화학처리조에서는 증공사막의 잔여 미결정 부분의 결정화 유도 및 잔여 회석제 추출, 잔여 첨가제를 추출한다. 열수조는 40~80℃의 물이 사용될 수 있다. 또한 화학처리조의 경우 에탄올과 글리세롤 등이 사용될 수 있다.

[0041] 이하, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명이 하기에 설명하는 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0042] **실시예 1**

[0043] 증공사막 지지층 고분자 방사용액 제조를 위하여, PVDF(polyvinylidene fluoride) 100중량부에 대하여, 회석제 GBL(γ -butyrolactone) 111.25 중량부, 양용매 NMP(N-methyl-2-pyrrolidone) 25중량부, PVP(polyvinylpyrrolidone) 7.5중량부, LiCl(lithium chloride) 1.25중량부 및 글리세롤 5중량부를 160℃ 온도 및 1bar의 고온가압 조건에서 3시간 동안 가열 교반하여 균일한 고분자 용액을 제조하였다.

[0044] 또한 증공사막 코팅층 고분자 방사용액 제조를 위하여, PVDF(polyvinylidene fluoride, solef 6010) 100중량부에 대하여, DMAc(dimethylacetamide) 750중량부, PVP(polyvinylpyrrolidone) 50중량부, LiCl(lithium chloride) 50중량부 및 EG(ethylene glycol) 50중량부를 100℃ 온도에서 3시간 동안 가열 교반하여 균일한 고분자 용액을 제조하였다.

[0045] 또한 증공사막 내부응고제 용액 제조를 위하여, DMAc:EG를 60:40의 중량부로 서서히 혼합하여 균일한 용액을 제조하였다.

[0046] 이후 3중관을 포함한 3중 방사노즐을 이용하여, 방사노즐의 최내측에는 내부응고제 용액을 토출하고, 방사노즐의 최외측에는 코팅층 고분자 방사용액을 토출하고, 최내측과 최외측 사이의 관으로부터 지지층 고분자 방사용액을 토출하였다. 지지층 고분자 방사용액은 160℃, 코팅층 고분자 용액은 25℃, 내부응고제는 25℃로 온도를 유지하여 140℃의 방사노즐을 통하여 응고조로 토출하였다. 이때 방사노즐과 응고조 사이의 거리는 7cm로 하였다.

[0047] 노즐을 통하여 방사된 증공사막은 5℃로 유지되는 응고조에 침지되고 20℃로 유지되는 세정조를 거쳐 40℃로 유지되는 에탄올/글리세롤 용액이 포함된 열수조에서 12시간 침지하여 외경 1,280 μ m 및 내경 710 μ m의 다공성 증공사막을 제조하였다.

[0048] **실시예 2**

[0049] 실시예 1의 지지층 고분자 방사용액에서 NMP를 27.5중량부 및 글리세롤을 2.5중량부로 변경한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 외경 1,270 μ m 및 내경 700 μ m의 다공성 증공사막을 제조하였다.

[0050] **실시예 3**

[0051] 실시예 1의 지지층 고분자 방사용액에서 NMP를 22.5중량부 및 글리세롤을 7.5중량부로 변경한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 외경 1,320 μm 및 내경 710 μm 의 다공성 증공사막을 제조하였다.

[0052] **실시예 4**

[0053] 실시예 1의 지지층 고분자 방사용액에서 NMP를 20중량부 및 글리세롤을 10중량부로 변경한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 외경 1,420 μm 및 내경 500 μm 의 다공성 증공사막을 제조하였다.

[0054] **비교예 1**

[0055] 실시예 1의 지지층 고분자 방사용액에서 비용매인 글리세롤을 EG(ethylene glycol)로 변경한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 외경 1,350 μm 및 내경 710 μm 의 다공성 증공사막을 제조하였다.

[0056] **비교예 2**

[0057] 실시예 1의 지지층 고분자 방사용액에서 LiCl을 사용하지 않고, GBL을 112.5중량부로 변경한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 외경 1,250 μm 및 내경 670 μm 의 다공성 증공사막을 제조하였다.

[0058] **비교예 3**

[0059] 실시예 1의 지지층 고분자 방사용액에서 NMP 및 LiCl을 사용하지 않고, GBL을 137.5중량부로 변경한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 외경 1,310 μm 및 내경 710 μm 의 다공성 증공사막을 제조하였다.

[0060] **시험예 1**

[0061] 상기 실시예 및 비교예에 따라 제조된 다공성 증공사막에 대하여 하기와 같은 방법으로 파단강도 및 수투과도를 측정하고 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다. 또한 실시예 및 비교예에 따라 제조된 다공성 증공사막의 지지층 단면을 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 관찰하였고 그 중 실시예 1 및 비교예 1의 증공사막에 대한 결과를 각각 도 1 및 도 2에 나타내었다.

표 1

구분	파단강도 (MPa)	파단인장률 (%)	순수투과도 ($\text{l/m}^2\text{hr}$)
실시예 1	3.9	33	912
실시예 2	4.0	54	790
실시예 3	3.2	28	1024
실시예 4	3.0	13	1608
비교예 1	3.6	51	752
비교예 2	4.1	30	200
비교예 3	4.1	54	644

[0062]

[0063] 먼저 본 발명의 실시예에 따라 제조된 다공성 증공사막에 대하여 주사전자현미경을 이용하여 지지층 단면을 관찰한 결과, 모두 구형 결정립에 마이크로 존이 형성된 것을 확인하였으며, 도 1에서와 같이 실시예 1에 따라 제조된 다공성 증공사막의 경우 구형 결정립의 직경이 약 3~6 μm 이고, 구형 결정립에 약 0.6 μm 의 직경을 가지는 마

이크로 존이 형성된 것을 확인할 수 있다. 이에 대하여 비용매로 글리세롤을 사용하지 않을 경우(비교예 1) 도 2에서와 같이 구형 결정립에 마이크로 존이 형성되지 않은 것을 확인할 수 있고, LiCl을 사용하지 않은 경우(비교예 2 및 3) 역시 마이크로 존이 형성되지 않을 것을 확인하였다.

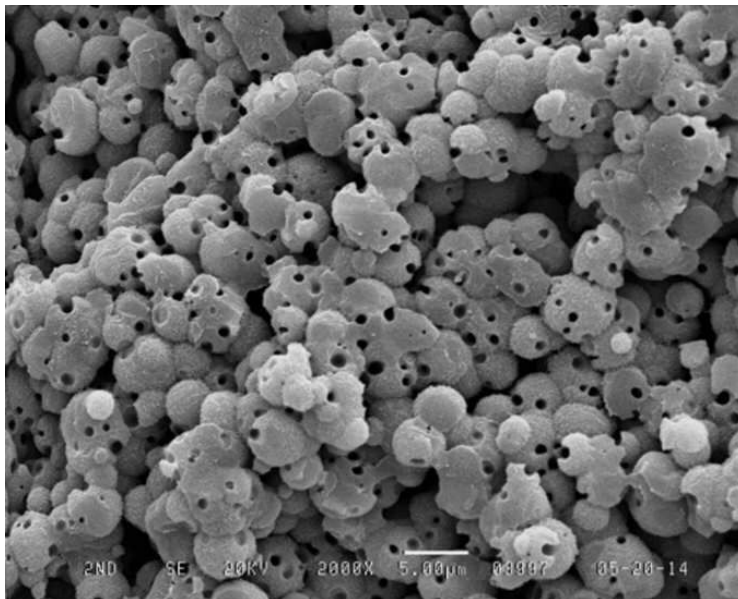
[0064] 다음으로 표 1을 참조하면, 비용매로 글리세롤을 사용하지 않은 경우(비교예 1)와 LiCl을 사용하지 않은 경우(비교예 2 및 3)에는 과단강도에 문제는 없으나 수투과도가 최대 752 l/m²hr 수준에 그친 것을 알 수 있다. 이에 대하여 본 발명의 실시예에 따라 제조된 다공성 중공사막의 경우 마이크로 존 형성으로 비교예에 비해 과단강도는 약간 정도 저하되나 3MPa 이상의 우수한 과단강도를 유지하면서도 수투과도가 월등히 향상된 것을 확인할 수 있다.

[0065] 이상으로 본 발명의 바람직한 실시예를 상세하게 설명하였다. 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다.

[0066] 따라서, 본 발명의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미, 범위 및 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

도면1



도면2

