(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년11월07일
(11) 등록번호 10-1198646
(24) 등록일자 2012년11월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 69/10 (2006.01) *B01D 67/00* (2006.01)
B01D 71/68 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-0140358
(22) 출원일자 2010년12월31일
심사청구일자 2010년12월31일
(65) 공개번호 10-2012-0078146
(43) 공개일자 2012년07월10일
(56) 선행기술조사문헌
KR100656805 B1
KR100977397 B1
KR1020100046675 A

(73) 특허권자
웅진케미칼 주식회사
경상북도 구미시 구미대로 102 (공단동)
(72) 발명자
지성대
경기도 화성시 반송동 솔빛마을경남아너스빌아파트 407동 2701호
차봉준
서울특별시 은평구 백련산로 6, 대주아파트 102동 1407호 (응암동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인세원

전체 청구항 수 : 총 9 항 심사관 : 오정아

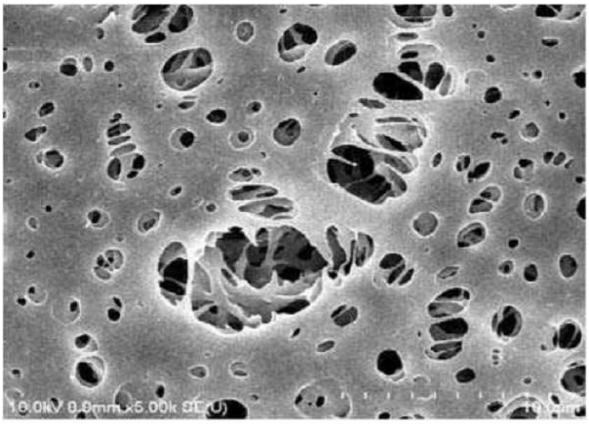
(54) 발명의 명칭 **비대칭 다공성 멤브레인의 제조방법 및 그로부터 제조되는 비대칭 다공성 멤브레인**

(57) 요 약

본 발명은 다양한 기공크기로 제어 가능한 다공성 비대칭 멤브레인의 제조방법 및 그로부터 제조된 다공성 비대칭 멤브레인에 관한 것이다.

본 발명의 다공성 비대칭 멤브레인의 제조방법은 술폰화된 폴리술폰 중합체 함유 고분자용액을 이용하여 멤브레인의 친수성을 개선하고, 캐스팅 공정을 이용하여 상기 고분자용액으로 캐스팅된 표면에 수증기를 함유하는 공기에 노출시킴으로써 평균기공크기가 증가하고 다양한 기공크기로 제어 가능한 다공성 비대칭 멤브레인을 제공할 수 있다. 이에 따라 원하는 비대칭 구조설계, 높은 투수량, 다양한 기공 크기를 조절하는데 소모되는 시간과 비용을 절감할 수 있다.

대 표 도 - 도1a



(72) 발명자

임수정

경기도 수원시 팔달구 권광로 373, 월드메르디앙 104동 1005호 (우만동)

최원경

울산광역시 울주군 삼남면 향교로 164, 계룡리슈빌 101동 1003호

특허청구의 범위

청구항 1

(1) 술폰화된 폴리술폰 중합체 함유하되 25~50℃의 온도를 유지하는 고분자 용액을, -5~12℃의 온도를 유지하는 금속소재의 지지체에 캐스팅하는 단계;

(2) 상기 고분자 용액이 캐스팅된 표면을 수증기가 함유된 공기에 노출시켜 멤브레인의 표면과 이면의 기공의 크기를 제어하는 단계; 및

(3) 상기 기공의 크기가 제어된 멤브레인을 응고조에 침지하여 고화시키고 상기 지지체로부터 박리시키는 단계;를 포함하는 비대칭 다공성 멤브레인의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 고분자 용액은 소수성 고분자 수지 및 술폰화된 폴리술폰 중합체, 이하 기공조절제 및 용매를 포함하여 이루진 것임을 특징으로 하는 상기 비대칭 다공성 멤브레인의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 단계 (1)의 술폰화된 폴리술폰 중합체가 전체 고분자용액에 대해 1~20중량% 함유된 것을 특징으로 하는 상기 비대칭 다공성 멤브레인의 제조방법.

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 단계 (2)의 수증기가 함유된 공기는 상대습도 40~100%, 온도 23~70℃의 공기인 것을 특징으로 하는 상기 비대칭 다공성 멤브레인의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 단계 2)의 수증기가 함유된 공기가 0.01~1.0m/sec의 유속으로 공급되는 것을 특징으로 하는 상기 비대칭 다공성 멤브레인의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 단계 2)의 캐스팅된 표면이 수증기가 함유된 공기에 5~60초 동안 노출되는 것을 특징으로 하는 상기 비대칭 다공성 멤브레인의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 단계 (2)의 공정으로부터 제어된 캐스팅된 멤브레인의 표면 평균공경이 0.01~5㎛, 이면 평균공경 0.1~10㎛인 것을 특징으로 하는 상기 비대칭 다공성 멤브레인의 제조방법.

청구항 10

술폰화된 폴리술폰 중합체 고분자를 함유하는 다공성 멤브레인에 있어서, 표면의 평균공경 0.01~5㎛, 이면의 평균공경 0.1~10㎛의 미세기공이 형성된 것을 특징으로 하는 비대칭 다공성 멤브레인.

청구항 11

제10항에 있어서, 표면의 평균공경 0.4~5㎛, 이면의 평균공경 1~10㎛의 미세기공이 형성된 비대칭 다공성 멤브

레인.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 비대칭 다공성 멤브레인의 제조방법 및 그로부터 제조되는 비대칭 다공성 멤브레인에 관한 것으로, 보다 상세하게는 술폰화된 폴리술폰 중합체 함유 고분자용액을 이용하여 멤브레인의 친수성을 개선하고, 캐스팅 공정을 이용하여 상기 고분자용액으로 캐스팅된 표면에 수증기가 함유된 공기 최적조건으로 노출시켜, 평균기공크기를 증가시키고 다양한 기공크기로 제어가능한 비대칭 다공성 멤브레인의 제조방법 및 그로부터 제조되는 비대칭 다공성 멤브레인에 관한 것이다

배 경 기 술

[0002] 고분자 멤브레인은 의약, 식품, 반도체, 수처리 분야를 비롯하여 다양하게 적용되고 있다. 특히, 폴리에테르술폰 수지는 높은 열적, 산화 안정성 및 온도에 대한 안정성을 갖고 있으며 친수성인 고분자이기 때문에 수처리에 유리하므로 매우 광범위하게 이용되고 있다. 일반적으로, 멤브레인은 단면 구조상 대칭성 및 비대칭성 멤브레인으로 나눌 수 있다. 대칭성 멤브레인은 원수 내 입자들에 의해 막 표면 오염이 쉽게 유도되어, 투과유량이 감소하고, 사용수명이 저하되는 문제가 있다.

[0003] 반면에, 비대칭 구조를 지닌 멤브레인은 막 단면 중 일정위치에서 아주 조밀한 선택층(0.1~10㎛)과 상기층 이외에 위치한 다공성층(100~200㎛)으로 구성된 멤브레인으로서, 일정크기 이상의 입자를 제거할 수 있는, 즉 높은 선택성을 갖는 선택층과 기계적 강도유지를 위한 다공성층으로 이루어져 우수한 선택투과유량을 구현할 수 있기 때문에 많은 연구개발이 이루어져 왔다.

[0004] 예를 들어, 특허문헌 1에는 막의 표면과 이면의 기공크기가 50:1의 비율로 차이가 있는 비대칭 구조의 멤브레인을 제조하는 방법이 개시되어 있다. 상기 방법에 따르면 폴리에테르술폰과 용매를 혼합한 후, 비용매를 첨가하여 균일하게 고분자 용액을 제조하고, 상기 용액을 공기에 노출시킨 조건 하에서 지지체 위에 캐스팅하여 응고조에 침전시킴으로서 비대칭 구조를 가진 막을 제조하였다.

[0005] 또한 특허문헌 2에는 폴리에테르술폰, 폴리술폰, 폴리아릴술폰과 같은 술폰계 폴리머와 폴리비닐피롤리돈과 같은 친수성 폴리머를 혼합하여 캐스팅 한 후, 일정시간내에 일정범위의 습도를 노출시켜 제조된 미세 다공성을 가지는 비대칭형 구조의 멤브레인이 개시되어 있다. 즉, 캐스팅된 필름을 상대습도 50~80%에서 2~20 초간 공기에 노출시킨 후 20~70℃ 온도 범위를 가진 응고액 내에서 응고시키게 되면 평균기공크기는 0.1~10㎛ 범위를 가진 멤브레인을 얻을 수 있다고 기술하고 있다.

[0006] 특허문헌 3에 기술된 멤브레인의 제조방법은 건식-습식 방법에 기초한 것으로, 폴리술폰 폴리머와 N-메틸-2-피롤리돈과 혼합한 후 친수성 폴리머인 폴리비닐피롤리돈과 비용매로서 물을 첨가하여 균일하게 혼합한다. 캐스팅된 필름은 온도 40℃, 상대습도 60%인 조건 하에서 단계별로 2~30초 사이로 공기에 노출시킨다. 이후 20℃ 온도에서 응고시킨 후, 건조를 통해 미세 비대칭 다공성 구조의 멤브레인을 얻을 수 있다고 기술하고 있다.

[0007] 이러한 종래기술부터 제조된 멤브레인은 소수성의 폴리술폰계 막에 친수성이 도입된 것으로, 멤브레인의 친수성이 유지되고 오염원에 의한 유량감소율이 적은 폴리술폰계 내오염성 멤브레인을 제공할 수 있다. 그러나 이러한 폴리술폰계 다공성 멤브레인 제조방법은 제조공정중에 휘발성 유기용매의 증기에 노출시켜 멤브레인 기공을 형성시키는 공정이 난해하며 경제성이 떨어지는 효과를 지니고 있다.

[0008] 이에 본 발명자들은 종래 기술의 문제점을 해결하고자 노력한 결과, 멤브레인 제조공정 중 휘발성 유기 용매의 증기 대신 수증기로 개선함으로써 공정의 난해함을 줄이고 경제성도 높이는 효과를 가져온다. 또한 멤브레인의 투수량 및 사용주기 또한 기존 대비 동등 이상의 수준을 보이는 멤브레인 제조함으로써, 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 미합중국특허 제5,886,059호

(특허문헌 0002) 특허문헌 2: 미합중국특허 제5,906,742호

(특허문헌 0003) 특허문헌 3: 미합중국특허 제4,933,081호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명의 목적은 술폰화된 폴리술폰계 중합체가 함유된 고분자용액을 이용함으로써, 친수성이 개선되고 다양한 기공크기로 제어 가능한 비대칭 다공성 멤브레인의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0011] 본 발명의 다른 목적은 상기 제조방법으로부터 제조된 비대칭 다공성 멤브레인을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 비대칭 다공성 멤브레인의 제조방법은 (1) 지지체 상에 술폰화된 폴리술폰 중합체 함유 고분자 용액을 지지체에 캐스팅하는 단계; (2) 상기 고분자 용액이 캐스팅된 표면을 수증기가 함유된 공기에 노출시켜 멤브레인의 표면과 이면의 기공의 크기를 제어하는 단계; 및 (3) 상기 기공의 크기가 제어된 멤브레인을 응고조에 침지하여 고화시키고 상기 지지체로부터 박리시키는 단계;를 포함한다.

[0013] 상기 고분자 용액은 소수성 고분자 수지 및 술폰화된 폴리술폰 중합체, 이하 기공조절제 및 용매를 포함하여 이루진 것이 바람직하다.

[0014] 상기 술폰화된 폴리술폰 중합체가 전체 고분자용액에 대해 1~20중량% 함유된 것이 바람직하다.

[0015] 상기 지지체가 -5~12℃ 온도를 유지하는 금속소재인 것이 바람직하다.

[0016] 상기 고분자용액이 25~50℃ 온도로 유지되는 것이 바람직하다.

[0017] 상기 수증기가 함유된 공기는 상대습도 40~100%, 온도 23~70℃의 공기인 것이 바람직하다.

[0018] 상기 수증기가 함유된 공기는 0.01~1.0m/sec의 유속으로 공급되는 것이 바람직하다.

[0019] 상기 캐스팅된 표면이 수증기를 함유하는 공기에 5~60초 동안 노출되는 것이 바람직하다.

[0020] 본 발명에 의하여 제조되는 술폰화된 폴리술폰 중합체 고분자를 함유하는 다공성 멤브레인은 표면의 최대기공이 0.01~5㎛, 이면의 최대기공 0.1~10㎛의 미세기공이 형성된 것이다.

발명의 효과

[0021] 본 발명은 술폰화된 폴리술폰 중합체 함유 고분자용액을 이용하여 멤브레인의 친수성을 개선하고, 캐스팅 공정을 이용하여 상기 고분자용액으로 캐스팅된 표면에 수증기가 함유된 공기온도 및 노출시간의 최적조건으로 노출시켜, 다양한 기공크기로 제어 가능한 비대칭 다공성 멤브레인의 제조방법을 제공할 수 있다.

[0022] 또한, 본 발명은 상기 제조방법으로부터, 술폰화된 폴리술폰 중합체 함유 고분자용액을 이용하여 멤브레인의 친수성이 개선된 비대칭 다공성 멤브레인을 제공할 수 있다. 이에, 본 발명의 비대칭 다공성 멤브레인은 내오염성이 증대되어 멤브레인의 투수량 및 사용수명을 높이고, 경제적인 비용도 절감할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0023] 도 1a 및 1b는 각각 본 발명의 실시예 1에서 제조된 비대칭 멤브레인의 표면과 이면에 대하여 5,000배율로 측정된 표면주사전자현미경(SEM) 사진이고,

도 2a 및 2b는 각각 본 발명의 실시예 2에서 제조된 비대칭 멤브레인의 표면과 이면에 대하여 5,000배율로 측정된 표면주사전자현미경 사진이며,

도 3a 및 3b는 각각 본 발명의 실시예 3에서 제조된 비대칭 멤브레인의 표면과 이면에 대하여 5,000배율로 측정된 표면주사전자현미경 사진이고,

도 4a 및 4b는 각각 본 발명의 비교예 1에서 제조된 비대칭 멤브레인의 표면과 이면에 대하여 5,000배율로 측정된 표면주사전자현미경 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 본 발명의 비대칭 다공성 멤브레인의 제조방법은 (1) 지지체 상에 술폰화된 폴리술폰 중합체 함유 고분자 용액을 지지체에 캐스팅하는 단계; (2) 상기 고분자 용액이 캐스팅된 표면을 수증기가 함유된 공기의 온도 20 내지 70℃ 조건에 노출시켜 멤브레인의 표면과 이면의 기공의 크기를 제어하는 단계; 및 (3) 상기 기공의 크기가 제어된 멤브레인을 응고조에 침지하여 고화시키고 상기 지지체로부터 박리시키는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0025] 이하, 본 발명을 각 단계별로 더욱 상세히 설명하고자 한다.

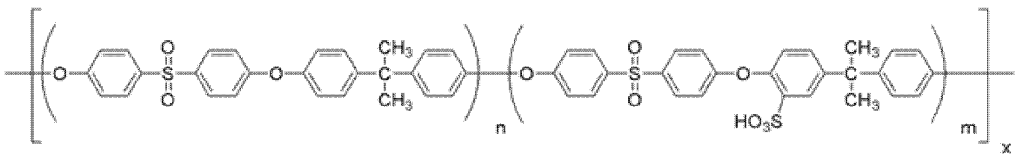
[0026] 본 발명의 비대칭 다공성 멤브레인의 제조방법에 있어 첫 번째 단계는 지지체 상에 술폰화된 폴리술폰 중합체 함유 고분자용액을 캐스팅하는 단계이다.

[0027] 이때, 상기 고분자 용액은 고분자 용액은 소수성 고분자 수지 및 술폰화된 폴리술폰 중합체, 기공조절을 위한 첨가제(이하 기공조절제) 및 용매를 포함하여 이루어진다.

[0028] 상기 소수성 고분자 수지로는 폴리에테르술폰, 폴리술폰, 폴리비닐리덴풀루오라이드, 폴리아크릴로니트릴 등의 고분자 수지가 사용가능하며, 기계적 강도를 고려하기 위해 중량평균 분자량이 500,000 내지 700,000범위인 것이 바람직하게 사용된다.

[0029] 본 발명의 고분자 용액은 상술한 소수성의 고분자 수지에 술폰화된 폴리술폰 중합체를 함유함으로써, 멤브레인의 친수성 개선을 구현한다. 상기 술폰화된 폴리술폰 중합체라 함은 다음의 화학식 1로 표시되는 화합물을 말한다:

[0030] [화학식 1]



[0031]

[0032] 상기 화학식에서, m/(n+m)은 0.2 내지 0.7이고, x는 50 내지 1000이다.

[0033] 이때, 술폰화된 폴리술폰 중합체는 전체 고분자용액에 대해, 1 내지 20중량%를 함유하는 것이 바람직하며, 상기 1중량% 미만으로 함유되면, 기대하는 멤브레인의 친수성 개선효과가 미흡하고, 20중량% 초과시에는 고분자 용액의 점성이 낮아져 막 형성이 어려우므로 바람직하지 않다.

[0034] 본 발명의 고분자용액에 사용되는 기공조절제는 가습공기 내의 수분과 친화력이 있는 친수성 물질이면 특별히 제한되지 않으며, 더욱 바람직하게는 에틸렌글리콜, 글리세롤 등의 글리콜류; 에탄올, 메탄올 등의 알콜류; 아세톤 등의 케톤류; 폴리비닐피롤리돈, 폴리에틸렌글리콜의 고분자 등에서 선택되는 단독 또는 그들간의 2종이상 혼합형태도 사용 가능하다. 기공조절제의 바람직한 함량은 전체 고분자용액에 대하여, 1 내지 5중량%를 함유하는 것이다.

[0035] 본 발명의 고분자용액에 사용되는 용매는 N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 디메틸포름아마이드(DMF), 디메틸설폭사이드(DMSO) 및 디메틸아세트아마이드(DMAc) 로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 2종 이상을 사용할 수 있으며, 전체 고분자용액에 대하여, 55 내지 95중량%에 해당한다.

[0036] 본 발명의 고분자 용액은 전체 고분자 용액에 대해 소수성 고분자 수지, 술폰화된 폴리술폰 중합체 및 기공조절제 혼합물 5 내지 50중량% 및 용매 50 내지 95중량%로 이루어지며 바람직하게는 소수성 고분자 수지, 술폰화된 폴리술폰 중합체 및 기공조절제 혼합물 8 내지 45중량% 및 용매 55 내지 92중량%로 이루어진다. 소수성 고분자 수지, 술폰화된 폴리술폰 중합체 및 기공조절제 혼합물의 비율이 45중량%를 초과하면 대칭구조가 형성되어 본 발명의 목적에 부합하지 않으며, 5 중량% 미만인 경우에는 응고시 거대기공을 포함한 비대칭구조가 형성되어 막의 기계적 성능에 불리하다.

[0037] 본 발명의 첫 번째 단계에서 상술한 조성의 고분자 용액이 지제체 상에 코팅되는 바, 상시 코팅 방법에는 특별한 제한이 없어, 그라비아 코트, 바 코트. 스프레이 코트, 스핀 코트, 나이프 코트, 롤 코트 등 당업계에서 통상적으로 사용하는 코팅방법 중 적절한 것을 선택하여 사용할 수 있다.

[0038] 이때, 상기 지지체는 스테인리스 스틸, 알루미늄, 구리합금 등을 사용할 수 있으며, 본 발명의 실시예에서는 스테인리스 스틸 지지체를 사용하여 설명하고 있으나, 지지체와 고분자용액간의 온도차를 유도할 수 있을 정도의 소재라면 한정되지 아니한다.

[0039] 상기 지지체의 온도는 -5~12℃를 유지하여 지지체 상에 캐스팅되는 고분자 용액과의 온도차에 의해 순간적으로 기공이 크게 형성되도록 하는 것이 바람직하다. 이때, 지지체의 온도가 -5℃ 미만이면, 접촉하는 고분자용 액과의 온도차가 너무 커져 균일한 도포가 어려워 멤브레인 형성에 영향을 미치며, 12℃를 초과하면, 고분자 용액과의 온도차가 작아져 열유도상전이법에 의한 기공의 구조를 조절하기에 불리하다.

[0040] 상기 지지체와 접촉하는 고분자용액의 온도는 상기 지지체 온도보다 높게 유지하되, 바람직하게는 상온(23℃)~70℃ 조건에 노출시켜 멤브레인의 최대기공을 제어하는 단계이다.

[0041] 이 단계에서는 캐스팅된 표면을 수증기가 함유된 공기에 노출시킴으로써, 상대적으로 마일드한 조건 즉, 낮은 온도에서 신속하게 기공을 형성할 수 있다. 더욱 구체적으로는, 본 발명의 다공성 멤브레인은 형성된 고분자용액을 캐스팅과 동시 또는 그 직후에, 수증기가 함유된 공기에 일정시간 동안 노출시킴으로써, 캐스팅된 고분자 용액의 성분이 공기중의 수분에 용해 추출되어 미세 다공성 기공 형성을 유도하고, 공기온도를 일정범위 내에서 조절하여 기공의 크기를 용이하게 제어할 수 있다.

[0042] 이때, 상기 수증기가 함유된 공기의 수증기 함유량은 상대습도 40~100%인 것이 바람직하다. 공기의 습도가 40%에 이르지 못하면 표면의 기공을 제대로 형성하지 못하는 문제점이 있다.

[0043] 한편, 수증기가 함유된 공기는 0.01~1.0m/sec의 유속으로 공급하는 것이 바람직하다. 상기의 0.0.01m/sec 미만으로 공급되면, 기공형성이 구현되기 어려운 문제가 있고, 1.0m/sec를 초과하면, 막 외관 형태가 불량하여 멤브레인으로서 바람직하지 않다.

[0044] 상기의 단계로 일정한 범위 내에 수증기를 함유한 공기온도를 20℃ 내지 70℃로 제어하여, 멤브레인의 기공 크기를 조절할 수 있으며, 공기온도가 20℃ 미만이면 물질전달속도에 의한 기공형성이 구현되기 어려우며, 공기온도가 70℃를 초과하면 막의 표면 수축이 심하여 막 외관이 불량함에 따라 멤브레인으로서 적용이 어려운 문제가 있다.

[0045] 한편, 캐스팅된 고분자 용액을 수증기가 함유된 공기에 노출하는 시간은 2 내지 60초가 바람직하며, 노출시간이 2초 미만이면 고분자 용액 내 용매가 공기 중으로의 확산되는 것이 미약하여 비대칭 구조가 발현되기 어려우며, 60초를 초과하면 고분자 용액 내 용매가 공기중으로 확산되는 것이 지나쳐 비대칭구조 발현 및 생산성에 문제가 발생한다.

[0046] 본 발명의 고비대칭 다공성 멤브레인의 제조방법에 있어 세 번째 단계는 상기 기공의 크기가 제어된 멤브레인을 응고조에 침지하여 고화시켜 상기 지지체로부터 박리시키는 단계이다.

[0047] 이 단계에서는 상술한 방법으로 지지체 상에 형성된 멤브레인을 응고조에 침지하여 충분한 상분리를 통한 응고를 수행하고, 지지체로부터 멤브레인을 박리시켜 본 발명의 친수성이 개선된 다공성 멤브레인을 수득하게 되며, 본 발명에서 응고액으로는 물이 바람직하게 사용된다.

[0048] 한편, 제조된 멤브레인 막 내외에 잔존하는 용매를 제거하기 위한 세척과정이 추가 수행될 수 있으며, 세척액으로 물이 바람직하게 사용되고 세척 시간은 특별히 한정되지 않으나, 12시간 이상 내지 1일 이하가 바람직하다. 상기와 같이 제조된 본 발명의 멤브레인은 에탄올 혹은 메탄올에 침지 후 대기 중에서 건조하는 과정이 더 수행될 수 있으며, 이때 침지 및 건조시간은 특별한 제한은 없으나 1시간 이하가 바람직하다.

[0049] 상기의 제조방법에 의하여 제조되는 다공성 비대칭 멤브레인은 표면, 즉 수증기에 접하여 형성되는 면의 최대공경이 0.01~5.0㎛, 이면, 즉 지지체에 접하여 형성되는 면의 최대공경이 0.1~10.0㎛로 조절될 수 있다.

[0050] 이하, 본 발명을 실시예에 의하여 상세히 설명한다. 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0051] <실시예 1>

[0052] 술폰화된 폴리술폰계 중합체 5중량%, 폴리에테르술폰 수지 15중량%, N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 55중량%, 폴리에틸

렌글리콜(분자량 1000) 15중량% 및 폴리비닐피롤리돈(PVP) 10중량%로 이루어진 고분자용액을 제조하여 35℃으로 유지하면서 기포를 제거하였다. 상기 고분자 용액을 0℃로 유지된 스테인리스 스틸 지지체 위에 두께가 균일하도록 2m/min 속도로 코팅을 실시하였다. 이때 캐스팅된 고분자 용액을 25℃, 100% 수증기에 0.1m/sec 유속으로 20초간 노출시킴으로써 지지체 위에 상분리를 유도한 후 상온으로 유지되고 있는 물 응고조 내에 통과함으로써 고화시켰다. 이후 일정시간 체류한 후 지지체로부터 박리시키고, 수세조에서 멤브레인 내부에 함유되어 있는 잔여 용매성분을 추출하고, 상온의 대기하에서 건조시켜 멤브레인을 제조하였다.

[0053] <실시예 2>

[0054] 캐스팅된 고분자 용액을 30℃, 100% 수증기에 노출시키는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 멤브레인을 제조하였다.

[0055] <실시예 3>

[0056] 캐스팅된 고분자 용액을 수증기의 공기온도를 35℃, 100%의 수증기에 노출시키는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 멤브레인을 제조하였다.

[0057] <비교예 1>

[0058] 고분자 용액에 수증기에 노출시키는 대신에 25℃ 아세톤증기에 노출시키는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 멤브레인을 제조하였다.

[0059] <실험예>

[0060] 상기 실시예 1 내지 3, 비교예 1에서 제조된 멤브레인에 대하여, 물성평가는 기공도 평가기를 이용하여 평균공경을 측정하였고, 투수량은 직경이 90mm인 샘플 홀더에 장착하여 일정한 압력(1bar)에서 60초 동안 투과한 양을 측정하였다. 이상의 실험결과를 아래의 표 1에 정리하였다.

표 1

[0061]

	노출시간 (sec)	대기 공기 온도 (℃)	두께 (㎛)	최대기공 (㎛)		투수량 (㎖/min・㎠・bar)	비 고
				표면	이면		
실시예1	20	25	140~150	0.45~0.55	1.0~1.15	80.0	술폰화된 폴리술폰중합체 5중량%
실시예2	20	30	140~150	1.0~1.15	5.0~5.25	90.0	
실시예3	20	35	140~150	4.5~5.0	9.5~10.0	100.0	
비교예1	20	25	130~135	0.45~0.55	0.55~0.60	40.0	수증기에 노출시키는 단계제외 (아세톤 증기)

[0062] 상기 표 1에서 보는 바와 같이 실시예 1 내지 3에서 제조된 멤브레인의 경우, 캐스팅된 고분자 용액을 동일시간 조건으로 고정하여 노출시켰을 때 수증기를 포함한 대기의 공기온도가 증가할수록 투수량 및 표면과 이면의 최대기공의 크기가 증가하였다.

[0063] 반면에, 실시예 1의 멤브레인 제조공정 중에 수증기에 노출시키는 단계를 제외하고 동일한 방법으로 제조된 비교예 1의 멤브레인은 표면과 이면의 최대기공차이가 작은 것을 확인할 수 있다.

[0064] 이에, 비교예 1의 멤브레인 대비 실시예 1 내지 3에서 제조된 멤브레인의 물성은 결과 수증기를 포함한 대기의 공기온도를 제어함으로써, 표면과 이면의 최대기공증가와 투수량 증가를 확인할 수 있었다. 이러한 결과로부터 수증기의 대기공기온도와 지지체의 온도 차에 따라 멤브레인의 상분리 속도가 제어가능하고, 표면과 이면의 크기를 다양하게 가지는 비대칭 다공성 멤브레인을 제조할 수 있다.

[0065] 도 1a. 도 2a, 도 3a 및 도 4a는 각각 실시예 1, 2, 3 및 비교예에서 제조된 비대칭 멤브레인의 표면, 즉 수증기에 접하여 형성되는 면에 대하여 5,000배율로 측정된 표면주사전자현미경(SEM) 사진들이다. 도 1a. 도 2a, 도 3a 및 도4a를 참조하면, 각각 실시예 1, 2, 3 및 비교예에서 제조된 비대칭 멤브레인의 표면은 실시예 1 내지 3

에서 대기의 공기온도를 제어함으로써 최대기공를 크기를 조절할 수 있음을 확인할 수 있었다.

[0066] 도 1b, 도 2b, 도 3b 및 도 4b는 각각 실시예 1, 2, 3 및 비교예에서 제조된 비대칭 멤브레인의 이면, 즉, 지지체에 접하여 형성되는 면에 대하여 5,000배율로 측정된 표면주사전자현미경(SEM) 사진들이다. 도 1b, 도 2b, 도 3b 및 도 4b에서, 는 각각 실시예 1, 2, 3 및 비교예에서 제조된 비대칭 멤브레인의 이면은 실시예 1 내지 3에서 지지체의 온도를 제어함으로써 표면층의 대기공기온도에 의해 최대기공크기가 2배이상 커지는 비대칭 다공성 멤브레인을 제조할 수 있음을 확인할 수 있다.

[0067] 이상에서 본 발명은 기재된 실시예에 대해서만 상세히 기술되었지만, 본 발명의 기술사상 범위 내에서 다양한 변형 및 수정이 가능함은 당업자에게 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속함은 당연한 것이다.

산업상 이용가능성

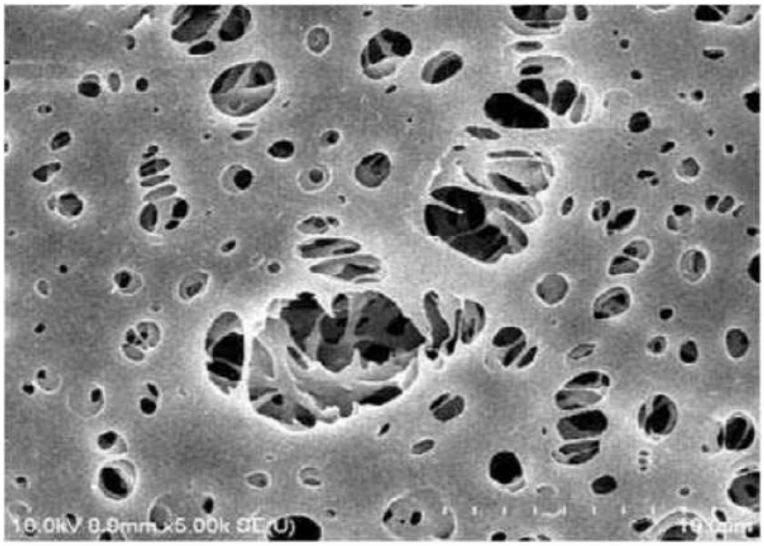
[0068] 상기에서 살펴본 바와 같이, 본 발명은 술폰화된 폴리술폰 중합체 함유 고분자용액을 이용하여 멤브레인의 친수성을 개선하고, 캐스팅 공정을 이용하여 상기 고분자용액으로 캐스팅된 표면에 수증기가 함유된 공기 최적조건으로 노출시켜, 평균기공크기를 증가시키고 다양한 기공크기로 제어 가능한 비대칭 다공성 멤브레인의 제조방법을 제공하였다.

[0069] 이에, 본 발명의 제조방법은 멤브레인의 평균공경의 크기를 조절할 수 있는 최적조건을 안출함으로써, 원하는 비대칭 구조설계, 높은 투수량, 다양한 기공 크기를 조절하는데 소모되는 시간과 비용을 절감할 수 있다.

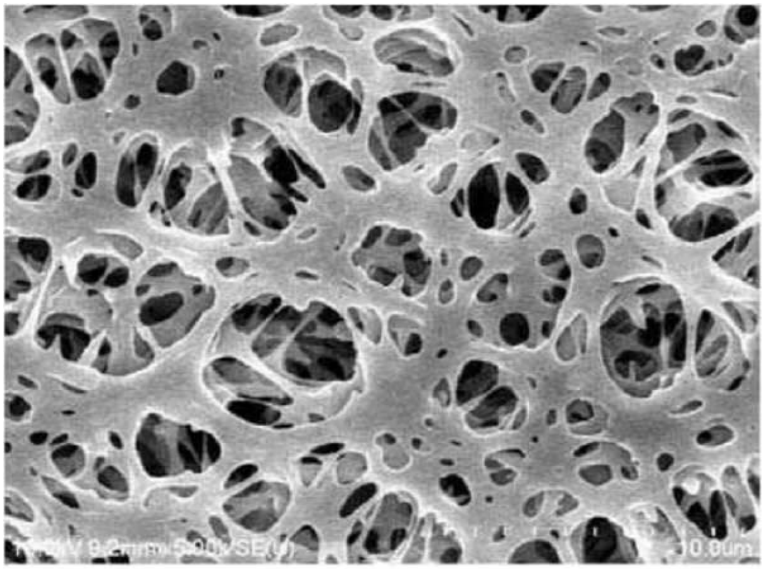
[0070] 또한, 본 발명의 술폰화된 폴리술폰 중합체 함유 고분자용액을 이용하여 멤브레인의 친수성이 개선된 비대칭 다공성 멤브레인은 내오염성이 증대되고 멤브레인의 투수량 및 사용수명을 높일 수 있다.

도면

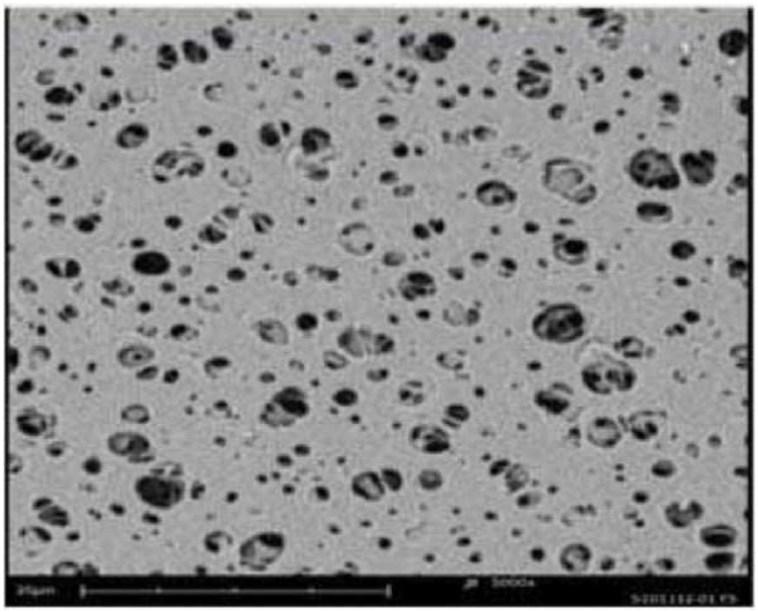
도면1a



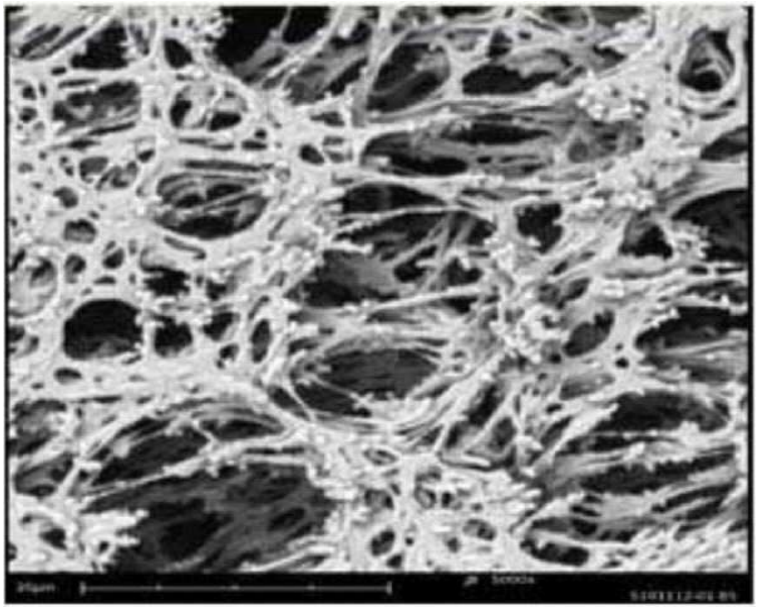
도면1b



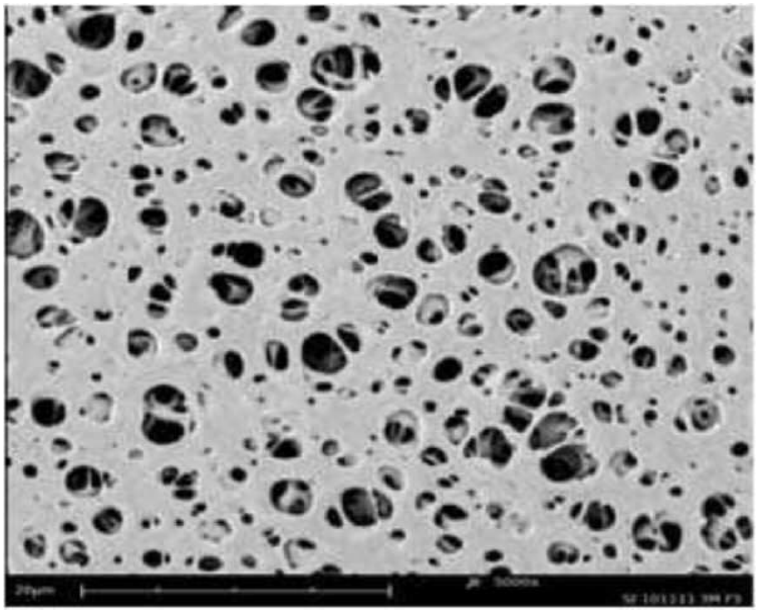
도면2a



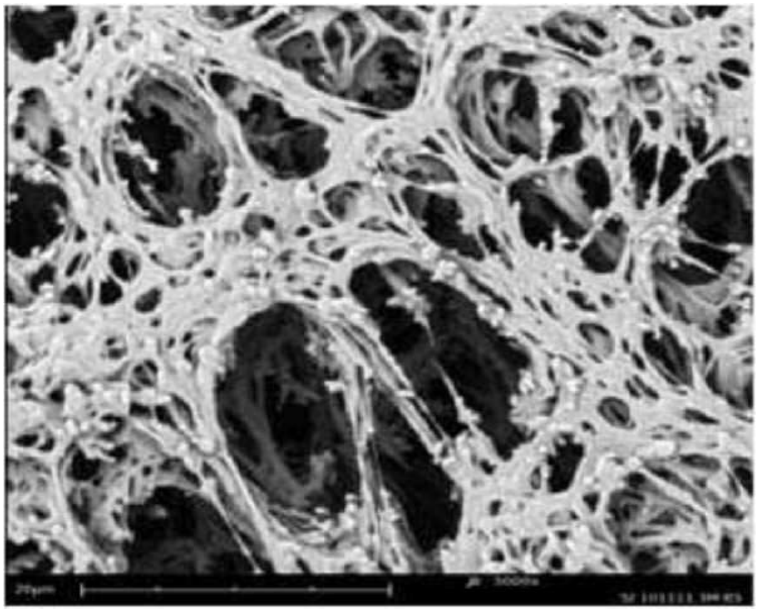
도면2b



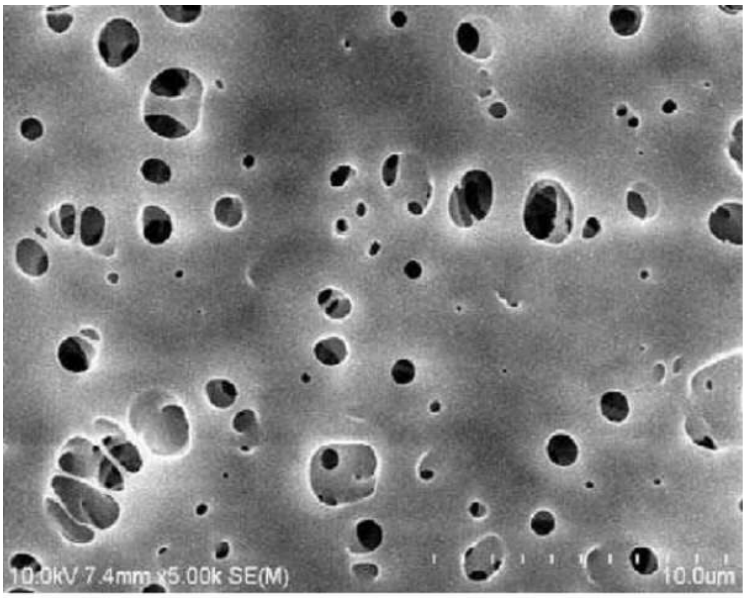
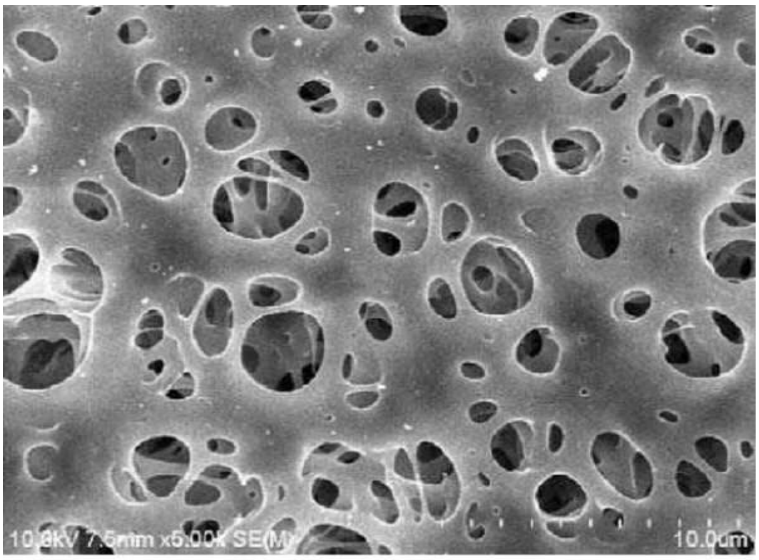
도면3a



도면3b



도면4a



도면4b