



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년03월10일
(11) 등록번호 10-2087507
(24) 등록일자 2020년03월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 71/66 (2006.01) B01D 67/00 (2006.01)
B01D 69/08 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01D 71/66 (2013.01)
B01D 67/0002 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0080569
(22) 출원일자 2018년07월11일
심사청구일자 2018년07월11일
(65) 공개번호 10-2020-0006784
(43) 공개일자 2020년01월21일
(56) 선행기술조사문헌
JP3328744 B2*
KR1020130122451 A*
KR1020160079354 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
도레이첨단소재 주식회사
경상북도 구미시 3공단2로 300 (임수동, 도레이첨단소재 주식회사)
(72) 발명자
박준석
경상북도 구미시 구미대로 102 (공단동)
조범균
경상북도 구미시 구미대로 102 (공단동)
(74) 대리인
특허법인이룸리온

전체 청구항 수 : 총 9 항

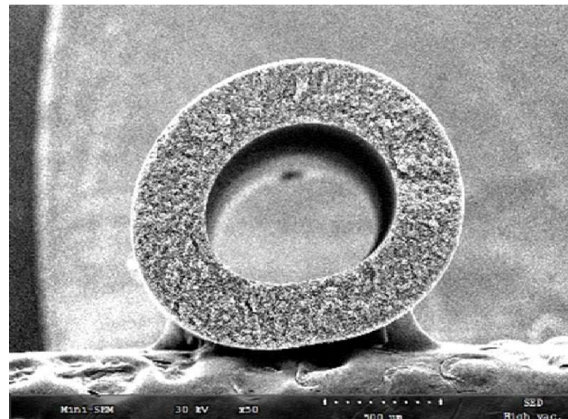
심사관 : 오혜연

(54) 발명의 명칭 **대칭형 플렉서블 폴리페닐렌설파이드 중공사 조성물, 이를 이용한 대칭형 플렉서블 폴리페닐렌설파이드 중공사막 및 이를 이용한 대칭형 플렉서블 폴리페닐렌설파이드 중공사막의 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 플렉서블 폴리페닐렌설파이드 중공사 조성물, 플렉서블 폴리페닐렌설파이드 중공사막 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 좀 더 구체적으로 설명한, 특정 조성 및 조성비를 가지는 폴리페닐렌설파이드 중공사 조성물을 이용하여 특정 조건 하에서 제조한 구조의 PPS 중공사막, 이의 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류
B01D 69/087 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

삭제

청구항 2

용융흐름지수 40 g/10min ~ 120 g/10min인 폴리페닐렌설파이드(PPS) 수지 및 용매와 비용매를 포함하는 혼합용매를 포함하는 방사조액을 준비하는 1단계;

내부관과 외부관이 구비된 2중 관형 방사 노즐의 외부관에 상기 방사조액을 압출 및 방사시키고, 상기 내부관에는 내부응고제를 압출 및 방사시켜서 방사물을 제조하는 2 단계; 및

상기 방사물을 외부응고제에 침지시켜 중공사를 형성시키는 3단계; 및

상온 또는 PPS 수지의 용점 미만의 온도에서 3단계의 중공사를 권취한 후, 연신시키는 4단계;를 더 포함하며,

1단계의 상기 방사조액은 상기 PPS 수지 100 중량부에 대하여, 용매와 비용매를 포함하는 혼합용매 60 ~ 210 중량부를 포함하고,

상기 혼합용매는 용매 및 비용매를 1 : 0.01 ~ 0.30 중량비로 포함하고,

2단계의 상기 내부응고제는 용매 및 비용매를 1 : 0.02 ~ 0.54 중량비로 포함하며,

상기 혼합용매의 용매 및 상기 내부응고제의 용매 각각은 벤조페논, 디페닐에테르, 디페닐아민, 4-페닐페놀 및 디페닐카보네이트 중에서 선택된 1종 이상을 포함하고,

상기 혼합용매의 비용매 및 내부응고제의 비용매 각각은 디옥틸프탈레이트, 디옥틸아디페이트, 도데실벤젠, 하이드로퀴논, 설파닐아마이드, 아세트아닐라이드, 디페닐카보네이트, 페놀프탈레인, 트리아세틴, 에틸벤조에이트, 2-페녹시 에탄올, 프로필렌 카보네이트 및 아세틸트리부틸시트레이트 중에서 선택된 1종 이상을 포함하는

상기 중공사는 구결정 구조(spherulite like structure)이고,

제조된 중공사막은 평균공경 0.01 μ m ~ 2.0 μ m이며, 인장강도가 4 ~ 15 MPa이고, 꺾임간격이 40 mm 이하이고, 수투과도가 400 ~ 2,000 LMH인 것을 특징을 갖는 대칭형 플렉서블 폴리페닐렌설파이드 중공사막의 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 연신된 중공사를 열고정시키는 5단계;를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 대칭형 플렉서블 폴리페닐렌설파이드 중공사막의 제조방법.

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

제2항에 있어서, 상기 용매는 사이클로헥실피롤리돈(N-cyclohexyl-2-pyrrolidone), 벤조페논(benzophenone), ε-카프로락탐(ε-caprolactam), 디페닐에테르(diphenyl ether), 디페닐아민(diphenyl amine), 4-페닐페놀(4-phenylphenol) 및 디페닐카보네이트(diphenylcarbonate) 중에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 대칭형 플렉서블 폴리페닐렌설파이드 중공사막의 제조방법.

청구항 8

제2항에 있어서, 상기 비용매는 디옥틸프탈레이트(Dioctylphtalate), 디옥틸아디페이트(Dioctyladipate), 도데실벤젠(Dodecylbenzene), 하이드로퀴논(Hydroquinone), 설파닐아마이드(Sulfanilamide), 아세트아닐라이드(Acetanilide), 디페닐카보네이트(Diphenylcarbonate), 페놀프탈레인(Phenolphthalein), 트리아세틴(Triacetin), 에틸벤조에이트(Ethyl benzoate), 2-페녹시 에탄올(2-phenoxy ethanol), 프로필렌 카보네이트(Propylene carbonate) 및 아세틸트리부틸시트레이트(Acetyl tributyl citrate) 중에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 대칭형 플렉서블 폴리페닐렌설파이드 중공사막의 제조방법.

청구항 9

제2항에 있어서, 3단계의 외부응고제는 용매로서 N-사이클로헥실피롤리돈, 벤조페논, ε-카프로락탐, 디페닐에테르, 디페닐아민, 4-페닐페놀, 디페닐카보네이트 벤질아세테이트, 사이클로헥사논, 2-메틸헥실프탈레이트, 디부틸프탈레이트, 테트라하이드로퓨란, 1,2-디메톡시에탄, 트리아세틴, 벤즈알데히드 중에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 대칭형 플렉서블 폴리페닐렌설파이드 중공사막의 제조방법.

청구항 10

제2항에 있어서, 2단계에서 내부응고제의 압출은 50℃ ~ 200℃ 온도에서 수행하는 것을 특징으로 하는 대칭형 플렉서블 폴리페닐렌설파이드 중공사막의 제조방법.

청구항 11

제2항에 있어서, 3단계에서 외부응고제의 온도는 -10℃ ~ 60℃인 것을 특징으로 하는 대칭형 플렉서블 폴리페닐렌설파이드 중공사막의 제조방법.

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

용융흐름지수 40 ~ 120 g/10min인 폴리페닐렌설파이드(PPS) 수지 100 중량부에 대하여, 용매와 비용매를 포함하는 혼합용매 60 ~ 210 중량부를 포함하고,

상기 혼합용매는 용매 및 비용매를 용매 및 비용매를 1 : 0.01 ~ 0.30 중량비로 포함하며,

상기 혼합용매의 용매는 벤조페논, 디페닐에테르, 디페닐아민, 4-페닐페놀 및 디페닐카보네이트 중에서 선택된 1종 이상을 포함하고,

상기 혼합용매의 비용매는 디옥틸프탈레이트, 디옥틸아디페이트, 도데실벤젠, 하이드로퀴논, 설파닐아마이드, 아세트아닐라이드, 디페닐카보네이트, 페놀프탈레인, 트리아세틴, 에틸벤조에이트, 2-페녹시 에탄올, 프로필렌 카보네이트 및 아세틸트리부틸시트레이트 중에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 대칭형 플렉서블 폴리페닐렌설파이드 중공사막 조성물.

청구항 16

제15항의 조성물을 포함하는 중공사막으로서,

PPS 중공사막의 단면이 구결정 구조(spherulite like structure)를 포함하며,

중공사막 단면의 구결정의 입경크기는 0.5 μ m ~ 5 μ m이고,

중공사막은 평균공경 0.01 μ m ~ 2.0 μ m, 인장강도 4 MPa ~ 15 MPa, 꺾임간격이 40 mm 이하 및 수투과도 400 ~ 2,000 LMH인 것을 특징으로 하는 대칭형 플렉서블 폴리페닐렌설파이드 중공사막.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 폴리페닐렌설파이드(이하, "PPS"로 약칭함) 중공사 조성물, 이를 이용한 대칭형 구조의 PPS 중공사막 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하기는 내열성, 내약품성이 요구되는 분리공정에 이용되는 PPS 중공사막에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 분리막 기술은 막의 기공크기, 기공분포 및 막 표면 전하에 따라 처리수 중에 존재하는 처리 대상물질을 거의 완벽하게 분리 제거하기 위한 고도의 분리기술로서, 수처리 분야에 있어서는 양질의 음용수 및 공업용수의 생산, 하/폐수처리 및 재이용, 무방류 시스템 개발과 관련된 청정생산공정 등 그 응용범위가 확대되고 있다.

[0004] 수처리용 분리막은 중공사막 형태일 수 있는데, 중공사막이란, 중공환 형상의 형태를 갖는 막으로써 평판형의 막에 비해 모듈 단위체적당 막 면적을 크게 할 수 있는 장점이 있다. 또한, 수처리용 분리막이 중공사막의 구조를 가지면 막의 세정방법으로서 여과 방향과 반대 방향으로 청정한 액체를 투과시켜 퇴적물을 제거하는 역세척이나 모듈 내에 기포를 도입함으로써, 막을 흔들어 퇴적물을 제거하는 에어스크러빙 등의 방법을 효과적으로 이용할 수 있다.

[0005] 수처리용 중공사막으로 요구되는 일반적인 특성으로는, 분리 효율을 목적으로 하는 적절한 기공도(빈 구멍의 수), 분획 정밀도 향상을 목적으로 하는 균일한 기공 분포도, 분리 대상물을 효과적으로 분리해 낼 수 있는 최적 기공크기를 갖는 것이 요구된다. 또한, 소재특성으로, 화학 약품 처리에 대한 내약품성, 내화학적, 내열성 등이 요구된다. 또한, 운전 능력에 영향을 주는 특성으로 사용 수명을 연장시키기 위한 우수한 기계적 강도, 운전비용과 관련이 있는 순수투과도가 요구된다.

[0006] 종래의 분리막 고분자 소재로는 폴리설피론(Polysulfone), 폴리에서설피론(Polyethersulfone)과 폴리아크릴로나이트릴(Polyacrylonitrile), 폴리에틸렌(Polyethylene), 폴리프로필렌(Polypropylene), 셀룰로스 아세테이트(Cellulose acetate) 등의 비불소계 소재와 불소계인 폴리비닐덴플루오라이드 등이 있다. 그러나 폴리설피론, 폴리에서설피론, 폴리아크릴로나이트릴은 용매에 약한 단점이 있으며, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌의 경우는 저가이고 용매에는 강한 장점은 있으나 낮은 온도에서 열변형을 일으키는 단점이다. 수처리 공정에서 가장 많이 사용되고 있는 PVDF는 수처리 화학세정에 사용되는 NaOH에 약한 단점이 있으며, 내열성이 떨어지는 단점이 있다.

[0007] 폴리페닐렌설파이드(PPS) 고분자(또는 수지)는 내열성, 내화학성이 우수하기 때문에 이러한 특성으로 고온 고정 및 유기용매, 산염기 취급 공정에 사용될 수 있다. PPS 수지는 내열성과 내화학적 특성에 의하여 중공사막을 제조하기 위해서는 TIPS(Thermally Induced Phase Separation) 공법이 사용된다. TIPS 공법에서 분리막의 기공 형성을 위해 용매와 비용매의 상전환을 통해 기공을 형성시키거나, 또는 기공 형성제를 첨가 후

침출하는 방식으로 기공을 형성시키는 방법이 사용된다.

[0008] 한편, PPS 수지를 분리막으로 제조하는 방법으로 PPS 수지와 폴리에틸렌 글리콜, 폴리에테르이미드, 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리불화 비닐리덴과 같은 수지성분을 혼합하여 제막한 후에 수지성분을 빼내는 방법으로 기공을 형성시키는 방법을 제시하였으며, 국제 공개특허 W01994-017985에서는 PPS 수지와 비상용성인 무정형 폴리머, 용매, 비용매를 혼합하여 제막을 한 후에 비상용성인 무정형 폴리머를 침출시키는 방법으로 기공을 형성시켜 분리막을 제조하는 방법을 제시하였다. 그러나, 폴리머 침출 방식으로 기공을 형성시켜 분리막을 제조하는 방법으로는 대칭 구조의 중공사막을 제조하기 어려우며, 공정이 복잡하고, 잔류 폴리머에 의해 기공 형성이 어려울 수 있는 단점이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) 국제 공개특허번호 W01994-017985(공개일 1994.08.18)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로, PPS 수지와 용매와 비용매의 혼합용매를 이용하여 중공사를 특정 조건 하에서 방사하여 내열성 및 내화확성이 요구되는 액체분리 공정용 대칭형 플렉서블 PPS 중공사막을 제조하는데 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0013] 상술한 과제를 해결하기 위해 본 발명은 대칭형 PPS 중공사막 조성물에 관한 것으로서, 폴리페닐렌설퍼이드(PPS) 수지 100 중량부에 대하여, 용매와 비용매를 포함하는 혼합용매 60 ~ 210 중량부를 포함한다.

[0014] 본 발명의 바람직한 일실시예로서, 상기 혼합용매는 용매 및 비용매를 용매 및 비용매를 1 : 0.01 ~ 0.30 중량비로 포함할 수 있다.

[0015] 본 발명의 바람직한 일실시예로서, 상기 PPS 수지는 용융흐름지수가 30 g/10min ~ 120 g/10min일 수 있다.

[0016] 본 발명의 바람직한 일실시예로서, 상기 용매는 사이클로헥실피롤리돈(N-cyclohexyl-2-pyrrolidone), 벤조페논(benzophenone), ε-카프로락탐(ε-caprolactam), 디페닐에테르(diphenyl ether), 디페닐아민(diphenyl amine), 4-페닐페놀(4-phenylphenol) 및 디페닐카보네이트(diphenylcarbonate) 중에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0017] 본 발명의 바람직한 일실시예로서, 상기 비용매는 디옥틸프탈레이트(Dioctylphthalate), 디옥틸아디페이트(Dioctyladipate), 도데실벤젠(Dodecylbenzene), 하이드로퀴논(Hydroquinone), 설파닐아마이드(Sulfanilamide), 아세트아닐라이드(Acetaniilide), 디페닐카보네이트(Diphenylcarbonate), 페놀프탈레인(Phenolphthalein), 트리아세틴(Triacetin), 에틸벤조에이트(Ethyl benzoate), 2-페녹시 에탄올(2-phenoxy ethanol), 프로필렌 카보네이트(Propylene carbonate) 및 아세틸트리부틸시트레이트(Acetyl tributyl citrate) 중에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0018] 본 발명의 다른 목적은 상기 조성물을 이용하여 제조한 대칭형 PPS 중공사막에 관한 것으로서, 중공사막을 구성하는 중공사의 단면이 구결정 구조(spherulite like structure) 포함할 수 있다.

[0019] 본 발명의 바람직한 일실시예로서, 본 발명의 중공사막은 단면의 두께가 200μm ~ 400μm일 수 있다.

[0020] 본 발명의 바람직한 일실시예로서, 본 발명의 중공사막의 단면의 구결정 구조의 직경 크기는 0.5μm ~ 5μm일 수 있다.

[0021] 본 발명의 바람직한 일실시예로서, 본 발명의 중공사막은 평균공경이 0.01μm ~ 2.0μm일 수 있다.

[0022] 본 발명의 바람직한 일실시예로서, 본 발명의 중공사막은 인장강도가 4 MPa ~ 20 MPa일 수 있다.

- [0023] 본 발명의 바람직한 일실시예로서, 본 발명의 중공사막은 꺾임간격이 40 mm 이하일 수 있다.
- [0024] 본 발명의 바람직한 일실시예로서, 본 발명의 중공사막은 수투과도가 100 LMH ~ 2,000 LMH일 수 있다.
- [0026] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 조성물을 이용하여 앞서 설명한 대칭형 PPS 중공사막을 제조하는 방법에 관한 것으로서, 폴리페닐렌설파이드(PPS) 수지 및 용매와 비용매를 포함하는 혼합용매를 포함하는 방사조액을 준비하는 1단계; 내부관과 외부관이 구비된 2중 관형 방사 노즐의 외부관에 상기 방사조액을 압출 및 방사시키고, 상기 내부관에는 내부응고제를 압출 및 방사시켜서 방사물을 제조하는 2단계; 상기 방사물을 외부응고제에 침지시켜 중공사를 형성시키는 3단계; 를 포함하는 공정을 수행하여 제조할 수 있다.
- [0027] 본 발명의 바람직한 일실시예로서, PPS 수지의 용점 미만의 온도에서 연신시키는 4단계;를 더 포함하는 공정을 수행할 수 있다.
- [0028] 본 발명의 바람직한 일실시예로서, 연신된 중공사를 PPS수지의 용점 미만의 온도에서 열고정시키는 5단계; 를 더 포함할 수도 있다.
- [0029] 본 발명의 바람직한 일실시예로서, 1단계의 방사 조액의 용매는 PPS 수지 100 중량부에 대하여 50 ~ 190 중량부를 포함할 수 있다.
- [0030] 본 발명의 바람직한 일실시예로서, 1단계의 방사 조액의 비용매는 비용매는 PPS 수지 100 중량부에 대하여 1.5 ~ 40 중량부를 포함할 수 있다.
- [0031] 본 발명의 바람직한 일실시예로서, 2단계의 내부응고제는 용매 및 비용매를 포함하고, 용매 및 비용매를 1 : 0.01 ~ 0.54 중량비로 포함할 수 있다.
- [0032] 본 발명의 바람직한 일실시예로서, 상기 1단계의 혼합용매 및 2단계 내부응고제 각각은 용매로서 사이클로헥실피롤리돈, 벤조페논, ϵ -카프로락탐, 디페닐에테르, 디페닐아민, 4-페닐페놀 및 디페닐카보네이트 중에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [0033] 본 발명의 바람직한 일실시예로서, 상기 1단계의 혼합용매 및 2단계 내부응고제 각각은 비용매로서 디옥틸프탈레이트, 디옥틸아디페이트, 도데실벤젠, 하이드로퀴논, 설파닐아마이드, 아세트아닐라이드, 디페닐카보네이트, 페놀프탈레인, 트리아세틴, 에틸벤조에이트, 2-페녹시 에탄올, 프로필렌 카보네이트 및 아세틸트리부틸시트레이트 중에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [0034] 본 발명의 바람직한 일실시예로서, 상기 3단계의 외부응고제는 용매로서 N-사이클로헥실피롤리돈, 벤조페논, ϵ -카프로락탐, 디페닐에테르, 디페닐아민, 4-페닐페놀, 디페닐카보네이트 벤질아세테이트, 사이클로헥사논, 2-메틸헥실프탈레이트, 디부틸프탈레이트, 테트라하이드로퓨란, 1,2-디메톡시에탄, 트리아세틴, 벤즈알데히드 중에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [0035] 본 발명의 바람직한 일실시예로서, 2단계에서 방사조액의 압출은 230℃ ~ 320℃ 온도에서 수행할 수 있다.
- [0036] 본 발명의 바람직한 일실시예로서, 2단계에서 내부응고제의 압출은 50℃ ~ 200℃ 온도에서 수행할 수 있다.
- [0037] 본 발명의 바람직한 일실시예로서, 3단계에서 외부응고제는 온도가 -10℃ ~ 60℃일 수 있다.
- [0038] 본 발명의 바람직한 일실시예로서, 4단계의 연신은 연신비 1.05 ~ 3배로 수행할 수 있다.

발명의 효과

- [0040] 본 발명의 대칭형 플렉서블 PPS 중공사막의 제조방법은 기공 형성제 추가가 필요하지 않기 때문에 기공형성제 제거 공정이 필요하지 않아 공정이 간단하고, 중공사막 물성에 있어 플렉서블(flexible)하여 잘 부러지지 않고, 단면이 다공성 대칭 구조를 가지고 있는 PPS 중공사막을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0042] 도 1 및 도 2는 실시예 1에서 제조한 PPS 중공사막의 단면에 대한 SEM 측정 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0043] 본 발명에서 사용하는 용어인 대칭형 구조란, 전체 단면 중 외부단면과 내부단면과 동일 내지 거의 유사한 구조를 가지며, 내부 기공과 외부 기공의 크기가 동일 내지 유사한 크기를 가지는 것을 의미하는 것이다.

- [0044] 이하, 본 발명을 대칭형 플렉서블 PPS 중공사막을 제조하는 방법을 통해 보다 상세하게 설명한다.
- [0045] 본 발명의 대칭형 플렉서블 PPS 중공사막은 폴리페닐렌설파이드(PPS) 수지 및 용매와 비용매를 포함하는 혼합용매를 포함하는 방사조액을 준비하는 1단계; 내부관과 외부관이 구비된 2중 관형 방사 노즐의 외부관에 상기 방사조액을 압출 및 방사시키고, 상기 내부관에는 내부응고제를 압출 및 방사시켜서 방사물을 제조하는 2 단계; 상기 방사물을 외부응고제에 침지시켜 중공사를 형성시키는 3단계;를 포함하는 공정을 수행하여 제조할 수 있다.
- [0046] 1단계의 상기 방사조액 성분 중 상기 PPS 수지는 용융흐름지수가 30 ~ 120 g/10min일 수 있으며, 바람직하게는 40 ~ 110g/10min일 수 있고, 더욱 바람직하게는 50 ~ 100 g/10min인 것이 좋다. 이때, PPS 수지의 용융흐름지수가 30 g/10min 미만이면 고분자 분자량이 높아져서 중공사막의 강도는 높아지나 수투과도가 낮아지는 문제가 있을 수 있고, 120 g/10min을 초과하면 방사조액의 점도가 낮아, 방사시 중공 형성에 문제가 있을 수 있고 수투과도는 높아지나 중공사막의 강도가 약해지는 문제가 있을 수 있다.
- [0047] 1단계의 상기 방사조액은 대칭형 PPS 중공사막 제조용 조성물로서, 용매는 폴리페닐렌설파이드(PPS) 수지 100 중량부에 대하여 50 ~ 190 중량부를 포함하며, 더 바람직하게는 82 ~ 185, 더욱 바람직하게는 85 ~ 170 중량부를 포함할 수 있다. 이때 용매가 50 중량부 미만이면 방사조액의 점도가 너무 높아서 방사성이 떨어지는 문제가 있으며, 190 중량부를 초과하면 방사조액의 점도가 너무 낮아 방사시 PPS 중공사막의 중공 형성에 문제가 있을 수 있고, 제조된 PPS 중공사막이 쉽게 파단되는 문제가 있을 수 있다.
- [0048] 그리고, 상기 용매로는 사이클로헥실피롤리돈(N-cyclohexyl-2-pyrrolidone), 벤조페논(benzophenone), ε-카프로락탐(ε-caprolactam), 디페닐에테르(diphenyl ether), 디페닐아민(diphenyl amine), 4-페닐페놀(4-phenylphenol) 및 디페닐카보네이트(diphenylcarbonate) 중에서 선택된 단독 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있고, 바람직하게는 벤조페논, ε-카프로락탐, 4-페닐페놀 및 디페닐카보네이트 중에서 선택된 단독 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0049] 1단계의 상기 방사조액 성분 중 비용매는 폴리페닐렌설파이드 수지 100 중량부에 대하여 1.5 ~ 40 중량부를 포함하며, 더 바람직하게는 1.8 ~ 33 중량부, 더욱 바람직하게는 1.8 ~ 27 중량부를 포함할 수 있다. 이때 비용매가 40 중량부를 초과하면 폴리페닐렌설파이드 수지가 용해가 어려운 문제가 있으며, 1.5 중량부 미만이면 PPS 중공사막이 플렉서블 하지 않고 잘 부러지는 문제가 있을 수 있다.
- [0050] 그리고, 상기 비용매는 디옥틸프탈레이트(Dioctylphthalate), 디옥틸아디페이트(Dioctyladipate), 도데실벤젠(Dodecylbenzene), 하이드로퀴논(Hydroquinone), 설파닐아마이드(Sulfanilamide), 아세트아닐라이드(Acetanilide), 디페닐카보네이트(Diphenylcarbonate), 페놀프탈레인(Phenolphthalein), 트리아세틴(Triacetin), 에틸벤조에이트(Ethyl benzoate), 2-페녹시 에탄올(2-phenoxy ethanol), 프로필렌 카보네이트(Propylene carbonate) 및 아세틸트리부틸시트레이트(Acetyl tributyl citrate) 중에서 선택된 단독 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있고, 바람직하게는 디옥틸아디페이트, 아세트아닐라이드, 페놀프탈레인, 프로필렌 카보네이트 및 아세틸트리부틸시트레이트 중에서 선택된 단독 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0051] 또한, 방사조액 제조시, 상기 혼합용매는 상기 용매 및 비용매를 1 : 0.01 ~ 0.30 중량비로, 바람직하게는 0.01 ~ 0.25 중량비로, 더욱 바람직하게는 0.015 ~ 0.20 중량비로 포함할 수 있다. 이때, 비용매가 0.01 중량비 미만이면 중공사막이 브리틀(brittle)하여 인장강도가 낮아지는 문제가 있을 수 있고, 0.30 중량비를 초과하면 폴리페닐렌설파이드 수지가 혼합용매에 용해되지 않는 문제가 있을 수 있으므로 상기 범위 내의 중량비로 용매와 비용매를 혼합하여 혼합용매를 제조한 후, PPS 수지와 혼합시켜서 방사조액을 제조하는 것이 좋다.
- [0052] 그리고, 용매와 비용매를 포함하는 혼합용매의 사용량은 PPS 수지 100 중량부에 대하여, 상기 혼합용매 60 ~ 210 중량부를, 바람직하게는 80 ~ 200 중량부를, 더욱 바람직하게는 90 ~ 180 중량부가 되도록 사용하는 것이 방사성에 유리하다.
- [0053] 또한, 방사조액 조성 중 그리고, 1단계의 상기 방사조액은 230℃ ~ 320℃가 되도록, 바람직하게는 240℃ ~ 310℃가 되도록, 더욱 바람직하게는 250 ~ 300℃가 되도록 열을 가하여 방사조액을 준비할 수 있으며, 이 온도는 방사조액의 방사시 압출 온도와 동일하게끔 하는 것이 좋다. 이때, 방사조액의 온도가 230℃ 미만이면 방사조액을 방사시 완전히 용해되지 못한 PPS 수지에 의해 노즐이 막힐 수 있는 문제가 있을 수 있고, 방사조액의 온도가 320℃를 초과하는 경우, 고열에 의한 용매 및 비용매의 증발에 의한 방사조액의 농도 변화가 나타나 상기 온도 범위에서 가열하는 것이 좋다.
- [0055] 다음으로, 2단계는 제조한 방사조액을 내부관과 외부관이 구비된 2중 관형 방사 노즐의 외부관에 상기 방사조액

을 압출 및 방사시키고, 상기 내부관에는 내부응고제를 압출 및 방사시켜서 방사물을 제조하는 공정이다.

- [0056] 2단계에서 상기 방사조액의 압출은 1단계의 방사조액 온도범위에서 실시할 수 있다.
- [0057] 그리고, 2단계의 내부응고제의 압출온도는 50℃ ~ 200℃ 온도에서, 바람직하게는 80℃ ~ 190℃, 더 바람직하게는 100℃ ~ 180℃ 온도에서 수행하는 것이 좋으며, 이때, 내부응고제 압출온도가 50℃ 미만이면 노즐의 투출부에서 방사조액이 응고되는 현상이 발생하여 노즐이 막히는 문제가 있을 수 있고, 200℃를 초과하면 중공사막 내부의 응고속도가 느려져 내부 중공형태의 변형이 나타날 수 있는 문제가 있다.
- [0058] 그리고, 2단계의 내부응고제는 용매 및 비용매를 혼합하여 제조할 수 있으며, 내부응고제는 비용매 및 용매를 1 : 0.01 ~ 0.54 중량비로, 바람직하게는 1 : 0.02 ~ 0.43 중량비로, 더욱 바람직하게는 1 : 0.03 ~ 0.25 중량비로 포함할 수 있다. 이때, 내부응고제 내 비용매의 중량부가 용매에 대하여 0.01 중량비 미만이면 PPS 중공사막의 내부 중공부분이 응고가 덜 된 상태에서 권취에 의해 발생하는 장력에 의해 중공형상에 변형이 나타나는 문제가 있을 수 있고, 0.54 중량비를 초과하면 중공사막 내부의 스킨층이 형성되어 기공 형성이 어려워 수투과도 떨어지는 문제가 있을 수 있다.
- [0059] 그리고, 내부응고제의 상기 용매로는 사이클로헥실피롤리돈, 벤조페논, ε-카프로락탐, 디페닐에테르, 디페닐아민, 4-페닐페놀 및 디페닐카보네이트 중에서 선택된 단독 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있고, 바람직하게는 벤조페논, ε-카프로락탐, 4-페닐페놀 및 디페닐카보네이트 중에서 선택된 단독 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0060] 또한, 내부응고제의 상기 비용매로는 디옥틸프탈레이트, 디옥틸아디페이트, 도데실벤젠, 하이드로퀴논, 설파닐아마이드, 아세트아닐라이드, 디페닐카보네이트, 페놀프탈레인, 트리아세틴, 에틸벤조에이트, 2-페녹시 에탄올, 프로필렌 카보네이트 및 아세틸트리부틸시트레이트 중에서 선택된 단독 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있고, 바람직하게는 디옥틸프탈레이트, 아세트아닐라이드, 페놀프탈레인, 프로필렌 카보네이트 및 아세틸트리부틸시트레이트 중에서 선택된 단독 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0062] 다음으로, 3단계는 상기 2단계에서 2중 관형 방사 노즐을 통해 방사된 방사물을 외부응고제에 침지시켜 중공사를 형성시키는 공정으로서, 2중 관형 방사 노즐과 외부응고제 사이 거리가 3 ~ 50 mm, 바람직하게는 5 ~ 20 mm, 더 바람직하게는 5 ~ 10mm 일 수 있다. 이때, 2중 관형 방사 노즐과 외부응고제 사이 거리가 3mm 미만으로 거리가 너무 가까우면, 일반적으로 고분자 방사가 나타나는 현상인 다이 스웰(DIE SWELL, 투출구에서 조액이 부풀어 오르다가 다시 얇아지는 현상)로 인하여, 중공사막의 두께 및 중공크기가 불균일해지는 문제가 나타날 수 있고, 50 mm를 초과하면 방사 과정에서 중공사막이 얇아지거나, 끊김 현상이 발생하거나 중공사막 중공의 편심이 발생하는 문제가 있을 수 있다.
- [0063] 또한, 3단계의 외부응고제는 온도가 -10℃ ~ 60℃, 더 바람직하게는 -5 ~ 50℃ 일 수 있다. 외부응고제의 온도가 -10℃ 미만일 경우 응고 속도가 너무 빨라 너무 작은 구결정 구조로 수투과도가 떨어질 수 있으며, 60℃를 초과하면 응고 속도가 느려짐에 따라 구결정 크기가 지나치게 커져 각 구결정구조 사이의 밀집도 및 연결 부위가 적어지게 되어 인장강도가 떨어질 수 있다.
- [0064] 그리고, 3단계의 외부응고제는 비용매를 사용하지 않고, 용매만을 사용하며, N-사이클로헥실피롤리돈, 벤조페논, ε-카프로락탐, 디페닐에테르, 디페닐아민, 4-페닐페놀, 디페닐카보네이트 벤질아세테이트, 사이클로헥사논, 2-메틸헥실프탈레이트, 디부틸프탈레이트 테트라하이드로퓨란 1,2-디메톡시에탄, 트리아세틴, 벤즈알데히드 중에서 선택된 단독 또는 2종 이상을 포함할 수 있다.
- [0065] 본 발명의 대칭형 PPS 중공사막 제조방법은 상기 1단계 ~ 3단계를 수행하여 제조한 방사물은 상온(15℃ ~ 35℃) 또는 PPS 수지의 용점 미만의 온도에서 3단계의 중공사를 권취한 후, 연신시키는 4단계;를 더 포함하는 공정을 수행할 수 있다.
- [0066] 4단계의 연신은 연신 용액을 포함하는 연신기 내로 연속적으로 피딩하여 연신을 수행할 수 있으며, 이때, 연신 용액은 상기 비용매 및 물, 에틸렌글리콜, 글리세롤, 분자량 400 이하의 폴리에틸렌글리콜 등일 수 있으며, 연신 최하 온도는 60℃ ~ 270℃, 바람직하게는 80℃ ~ 200℃, 더욱 바람직하게는 90℃ ~ 150℃ 일 수 있다.
- [0067] 또한, 상기 연신 온도에서 1.05 ~ 3배의 연신비로, 바람직하게는 1.05 ~ 2.5배의 연신비로, 더욱 바람직하게는 1.1 ~ 2.3배의 연신비로 연신할 수 있다.
- [0068] 이때, 연신온도가 60℃ 미만일 경우 부분 연신이 일어나 중공사막이 일정하게 연신되지 않을 수 있으며, 270℃를 초과하면 PPS 중공사막이 용융되는 문제가 있다. 연신비가 중공사의 길이 대비 1.05배 미만일 경우 연신으로

인한 공경 제어 및 강도 증가의 효과가 미비하고, 3.0배를 초과할 경우 막 두께가 감소하고 중공사 외형이 납작해지는 문제가 발생할 수 있다.

- [0070] 또한, 본 발명의 대칭형 PPS 중공사막 제조방법은 4단계 공정 이후, 연신된 대칭형 PPS 중공사막의 수축을 방지하고 인장강도를 개선하기 위하여 열고정시키는 5단계;를 더 수행할 수도 있다. 이때, 열고정시 사용되는 용액으로는 비용매인 물, 에틸렌글리콜, 글리세롤, 분자량 400 이하의 폴리에틸렌글리콜 등을 사용할 수 있으며, 상기 연신된 PPS 중공사막이 권취된 보빈을 열고정 용액이 담긴 수조에 담귀 1시간 ~ 24시간 동안 열고정을 실시할 수 있다. 열고정은 PPS 수지의 용점 이하인 90℃ ~ 270℃ 에서 실시하는 것이, 바람직하게는 110℃ ~ 220℃, 더욱 바람직하게는 120℃ ~ 180℃ 온도로 연신된 중공사에 열을 가하여 수행할 수 있다. 열고정을 90℃ 미만의 온도에서 열고정을 실시할 충분한 열고정이 일어나지 않아 보빈에서 풀어낸 중공사막이 수축 되는 현상이 발생할 수 있고, 270℃를 초과한 온도에서 열고정을 실시할 경우 중공사막의 기공의 크기가 변할 수 있는 문제가 있다.
- [0071] 이때, 열고정 시간은 1시간 ~ 24시간이면 충분하며, 1시간 이하에서는 열고정이 충분하지 않으며, 24시간 이상에서는 24시간 이하의 물성과 차이가 크게 나타나지 않는다.
- [0073] 앞서 설명한 조성물 및 제조방법을 통해 제조한 대칭형 플렉서블 PPS 중공사 및/또는 중공사막에 관한 것으로서, 중공사막을 구성하는 중공사의 단면은 구결정 구조(spherulite like structure)일 수 있다.
- [0074] 또한, 본 발명의 중공사막 단면의 두께는 200 μ m ~ 400 μ m, 바람직하게는 250 μ m ~ 350 μ m, 더욱 바람직하게는 270 μ m ~ 330 μ m일 수 있다.
- [0075] 또한, 본 발명의 중공사막 단면의 구결정의 입경크기는 0.5 μ m ~ 5 μ m, 바람직하게는 1 μ m ~ 4 μ m, 더욱 바람직하게는 1.5 μ m ~ 3 μ m 일 수 있다.
- [0076] 또한, 본 발명의 중공사막은 평균공경이 0.01 μ m ~ 2.0 μ m, 바람직하게는 0.05 μ m ~ 0.8 μ m, 더욱 바람직하게는 0.10 μ m ~ 0.35 μ m일 수 있다.
- [0077] 또한, 본 발명의 중공사막은 인장강도가 4 ~ 20 MPa, 바람직하게는 5 ~ 15 MPa, 더욱 바람직하게는 5.3 ~ 13 MPa 일 수 있다.
- [0078] 또한, 본 발명의 중공사막은 꺾임간격이 40 mm 이하, 바람직하게는 35 mm 이하, 더욱 바람직하게는 5 ~ 33 mm일 수 있다.
- [0079] 또한, 본 발명의 중공사막은 수투과도가 100 ~ 2,000 LMH, 바람직하게는 300 ~ 1,900 LMH, 더욱 바람직하게는 500 ~ 1,650 LMH 일 수 있다.
- [0081] 하기의 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하기로 하지만, 하기 실시예가 본 발명의 범위를 제한하는 것은 아니며, 이는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것으로 해석되어야 할 것이다.
- [0082] **[실시예]**
- [0083] **실시예 1**
- [0084] 용융흐름지수 70 g/10min인 폴리페닐설파이드 수지(T1881, Toray) 100 중량부에 대하여, 용매로서 벤조페논 130 중량부, 비용매로서 디옥틸아디페이트 20 중량부를 기어펌프를 이용하여 압출기로 이송시켰다. 압출기 내부 혼합구간 온도 270℃에서 PPS 수지와 용매 및 비용매를 용해하여 균일한 방사조액을 제조하였다.
- [0085] 다음으로, 내부응고제는 벤조페논 100 중량부에 대하여 디옥틸아디페이트를 25 중량부로 제조하였다.
- [0086] 상기 제조된 방사조액과 내부응고제를 이중노즐로 이송하여 방사하였다. 이때, 방사조액의 압출 온도는 270℃, 내부응고제는 120℃의 온도로 압출시켰다.
- [0087] 또한, 노즐과 응고조 수면의 높이는 약 10mm를 유지하였다. 그리고, 이중노즐을 통해 토출된 압출물(방사된 PPS 중공사막)을 응고조를 통하여 냉각시켜 상분리를 유도하였다. 이때, 응고조의 외부응고제로는 -10℃ 온도의 사이클로헥사논을 사용하였다.
- [0088] 다음으로, 상분리된 PPS 중공사막을 60℃의 수욕조에서 권취시킨 후, 권취된 PPS 중공사막을 다시 연속으로 연신조로 피딩시켜서 100℃에서 1.7배로 연신을 수행하였다.
- [0089] 다음으로, 연신된 PPS 중공사막을 비용매인 글리세린이 담긴 열고정 용액이 담긴 수조에 3시간 동안 담귀서 열

고정시켰으며, 이때, 열고정 용액의 온도는 160℃였다. 이러한 공정을 통해서 대칭형 구조의 플렉서블 PPS 중공사막을 제조하였으며, 제조된 PPS 중공사막의 단면에 대한 SEM 측정 사진을 도 1 및 도 2에 나타내었다.

[0090] 도 1 및 도 2를 살펴보면, 중공사막이 거의 동일 내지 유사한 직경 크기의 구결정 구조를 가지며, 중공사막의 내부 단면 및 외부 단면이 거의 동일, 유사한 구조와 가지는 것을 확인할 수 있다.

[0092] **실시예 2**

[0093] 방사조액 제조시, 용융흐름지수 90g/10min인 PPS 수지를 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 조건에서 플렉서블 PPS 중공사막을 하기 표 1과 같이 제조하였다

[0095] **실시예 3**

[0096] 방사조액 제조시 PPS 수지 100 중량부에 대하여, 용매 90 중량부, 비용매 10중량부인 것을 제외하고 동일한 조건에서 방사하였다. 또한, 방사된 중공사막은 연신조 온도 100℃에서 2.0배로 연신하였으며, 160℃에서 열고정하여, 대칭형 구조의 플렉서블 PPS 중공사막을 제조하였다

[0098] **실시예 4**

[0099] 방사조액 제조시 PPS 수지 100 중량부 대비 용매 152 중량부, 비용매 22 중량부인 것을 제외하고 동일한 조건에서 방사하였다. 또한, 제조한 중공사막은 연신조 온도 100℃에서 1.1배로 연신을 수행하였으며, 160℃에서 열고정하여, 대칭형 구조의 플렉서블 PPS 중공사막을 제조하였다.

[0101] **실시예 5**

[0102] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 대칭형 구조의 플렉서블 PPS 중공사막을 제조하되, 방사용액의 비용매로서, 디옥틸아디페이트 대신 아세틸트리부틸시트레이트를 사용하였다.

[0104] **실시예 6**

[0105] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 대칭형 구조의 플렉서블 PPS 중공사막을 제조하되, 방사조액 제조시 용매 150 중량부와 비용매 25.5 중량부를 사용하여 용매와 비용매 각각의 사용량을 다소 증가시키되, 용매와 비용매의 중량비는 동일하게 하여 방사조액을 제조한 후, 이를 이용하여 PPS 중공사막을 제조하였다.

[0107] **비교예 1**

[0108] 방사조액 제조시, 용융흐름지수 170g /10min인 PPS 수지를 사용한 것 및 연신비를 1.05배로 한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 조건에서 플렉서블 PPS 중공사막을 하기 표 2와 같이 제조하였다.

[0110] **비교예 2**

[0111] 방사조액 제조시 PPS 수지 100 중량부에 대하여, 용매 375 중량부, 비용매 25 중량부 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 조건에서 방사를 수행하였다.

[0112] 그리고, 방사물을 실시예 1과 동일한 방법 및 외부응고제를 사용하여 중공사막의 상분리를 유도하였다.

[0113] 그리고, 상분리된 PPS 중공사막을 권취시켰는데, 권취 중 파단이 일어나는 문제가 있었다.

[0115] **비교예 3**

[0116] 방사조액 제조시 PPS 수지 100 중량부에 대하여, 용매인 벤조페논 132 중량부만을 혼합하고, 비용매를 첨가하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 조건에서 방사를 수행하였다.

[0117] 그리고, 방사물을 실시예 1과 동일한 방법 및 외부응고제를 사용하여 중공사막의 상분리를 유도하였다.

[0118] 그리고, 상분리된 PPS 중공사막을 권취시켰는데, 권취 중 파단이 일어나는 문제가 있었다.

[0120] **비교예 4 ~ 비교예 5**

[0121] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 PPS 중공사막을 제조하되, 하기 표 2와 같이 비교예 4는 방사조액 내 용매와 비용매를 달리 사용하여 실시하고, 비교예 5는 내부응고제 내 용매와 비용매 중량비를 달리 사용하였다.

[0123] **실험예 : 대칭형 플렉서블 PPS 중공사막의 물성측정**

[0124] **(1) 순수투과도 측정 방법**

[0125] 실시예 및 비교예의 PPS 중공사막을 중공사 분리막 모듈에 적용하였다. 그리고, 상온의 순수를 1.0 기압으로 전량 여과 방식으로 모듈의 한 측면에 공급하고, 투과도는 물의 양을 측정한 후, 단위시간, 단위막 면적, 단위압력 당 투과량으로 환산하여, PPS 중공사막의 순수투과도를 측정하였고, 그 결과를 하기 표 1 및 표 2에 나타내었다.

[0126] (2) 인장강도 측정 방법

[0127] 인장시험기(도요 볼드윈사, RTM-100)를 사용하여 온도 23℃, 상대습도 50% 중에서 초기 시료 길이 100mm, 크로스헤드 속도 20mm/min의 조건하에서 측정하였다.

[0128] (3) 꺾임간격 측정 방법

[0129] 완전히 건조된 PPS 중공사막을 길이 7cm로 준비하고, 양끝단에서 중앙쪽으로 1cm 지점인 두 지점에 표기를 한다. 이 두 지점을 서로 만나게 하여 중공사막 중간부분이 꺾이도록 접는다. 이때 중공사막이 끊어지는 순간의 두 지점간의 간격을 측정하였다.

표 1

[0130]

구분	실시예1	실시예2	실시예3	실시예4	실시예5	실시예6
방사조액	PPS/BP ⁽¹⁾ /DOA ⁽²⁾	PPS/BP/DOA	PPS/BP/DOA	PPS/BP/DOA	PPS/BP/ATBC ⁽³⁾	PPS/BP/ATBC ⁽³⁾
PPS 수지 용융지수(g/10min)	70	90	70	70	70	70
방사조액	PPS 수지	100	100	100	100	100
방사조액 조성	용매	130	130	90	152	130
	비용매	20	20	10	22	20
	용매/비용매 중량비	1:0.15	1:0.15	1:0.11	1:0.14	1:0.15
내부응고제 조성	용매/비용매	BP/DOA	BP/DOA	BP/DOA	BP/DOA	BP/ATBC
	용매:비용매 중량비	1:0.25	1:0.25	1:0.25	1:0.25	1:0.11
연신비	1.7	1.4	2.3	1.3	1.3	1.1
평균공경(μm)	0.15	0.14	0.13	0.12	0.16	0.12
인장강도(Mpa)	9.3	6.6	12.6	5.3	7.8	4.2
꺾임간격(mm)	12	33	10 미만	25	30	38
수투과도(LMH)	1,461	853	505	1,304	933	504

(1) : Benzophenone, (2) : Dioctyladipate, (3):Acetyltributylcitrate

표 2

[0131]

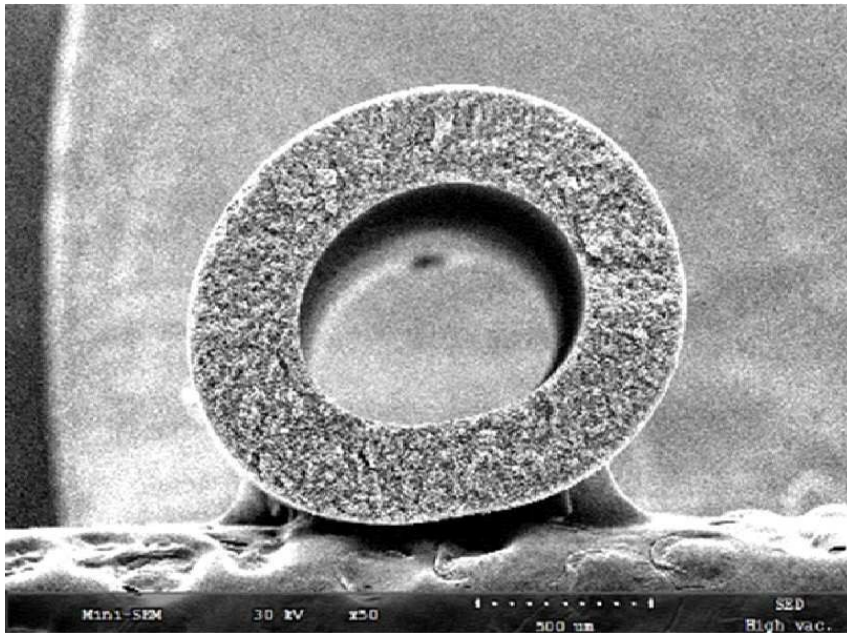
구분	비교예1	비교예2	비교예3	비교예4	비교예5
방사조액	PPS/BP/DOA	PPS/BP/DOA	PPS/BP	PPS/BP/DOA	PPS/BP/DOA
PPS 수지 용융지수(g/10min)	170	70	70	70	70
방사조액	PPS 수지	100	100	100	100
방사조액 조성	용매	130	375	132	95
	비용매	20	25	0	32
	용매/비용매 중량비	1:0.15	1:0.067	-	1:0.33
내부응고제 조성	용매/비용매	BP/DOA	BP/DOA	BP	BP/DOA
	용매:비용매 중량비	1:0.25	1:0.25	-	1:0.25
연신비	1.05	과단	과단	방사 불량으로 생산 불가	1.2
평균공경(μm)	0.08	-	-	-	-
인장강도(Mpa)	2.2	-	-	-	5.5

꺾임간격(mm)	과단(측정불가)	-	-	-	35
수투과도(LMH)	186	-	-	-	스킨층발생(측정불가)
(1) : Benzophenone, (2) : Dioctyladipate, (3):Acetyltributylcitrate					

- [0133] 상기 표 1의 실험 결과를 살펴보면 실시예 1 ~ 실시예 6 경우, 인장강도 4MPa ~ 20Mpa, 평균공경 0.01 ~ 5.0 μ m, 꺾임간격 40mm 이하를 갖는 것을 확인할 수 있었다.
- [0134] 그러나 표 2를 살펴보면, 비교예 1과 같이 용융흐름지수가 120 g/10min 을 초과하는 경우 인장강도가 매우 낮고, 유연성이 없어서 꺾임간격 측정이 불가능하였다. 그리고, 비교예 2 ~ 비교예 3과 같이 방사조액 내 용매 사용량이 230 중량부를 초과하거나, 비용매를 사용하지 않는 경우 중공사막이 방사공정에서 권취 중 과단이 나는 문제가 있었으며, 이는 비용매의 양이 농도가 낮거나 비용매의 미첨가시 방사된 방사물의 인장강도가 매우 낮아지기 때문인 것으로 판단된다. 비교예 4는 용매:비용매가 1:0.30 중량비 초과시 PPS 고분자가 용해되지 않는 문제가 발생하였으며, 비교예 5는 내부응고제가 1:0.54 중량비 초과시 중공사막 표면에 스킨층이 발생하여 평균공경 및 수투과도 측정이 불가하였다.
- [0136] 상기 실시예 및 실험예를 통하여 본 발명이 제시하는 조성물 및 방법으로 우수한 물성을 가지는 대칭형 플렉서블 폴리레틸렌 셀파이드 중공사막을 제조할 수 있음을 확인할 수 있었다.

도면

도면1



도면2

