



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2017년09월14일  
 (11) 등록번호 10-1778683  
 (24) 등록일자 2017년09월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 C08J 9/28 (2006.01) C08J 5/18 (2006.01)  
 C08J 7/02 (2006.01) C08J 9/40 (2006.01)  
 (52) CPC특허분류  
 C08J 9/286 (2013.01)  
 C08J 5/18 (2013.01)  
 (21) 출원번호 10-2015-0041752  
 (22) 출원일자 2015년03월25일  
 심사청구일자 2015년03월25일  
 (65) 공개번호 10-2016-0115057  
 (43) 공개일자 2016년10월06일  
 (56) 선행기술조사문헌  
 JP11302437 A\*  
 (뒷면에 계속)

(73) 특허권자  
 상명대학교산학협력단  
 서울특별시 종로구 홍지문2길 20 (홍지동, 상명대학교)  
 (72) 발명자  
 강상욱  
 서울특별시 동대문구 무학로34길 58, 102-188호  
 황정현  
 서울특별시 마포구 연남로 67, A동 202호(연남동, 이조빌라)  
 (74) 대리인  
 김윤보

전체 청구항 수 : 총 6 항

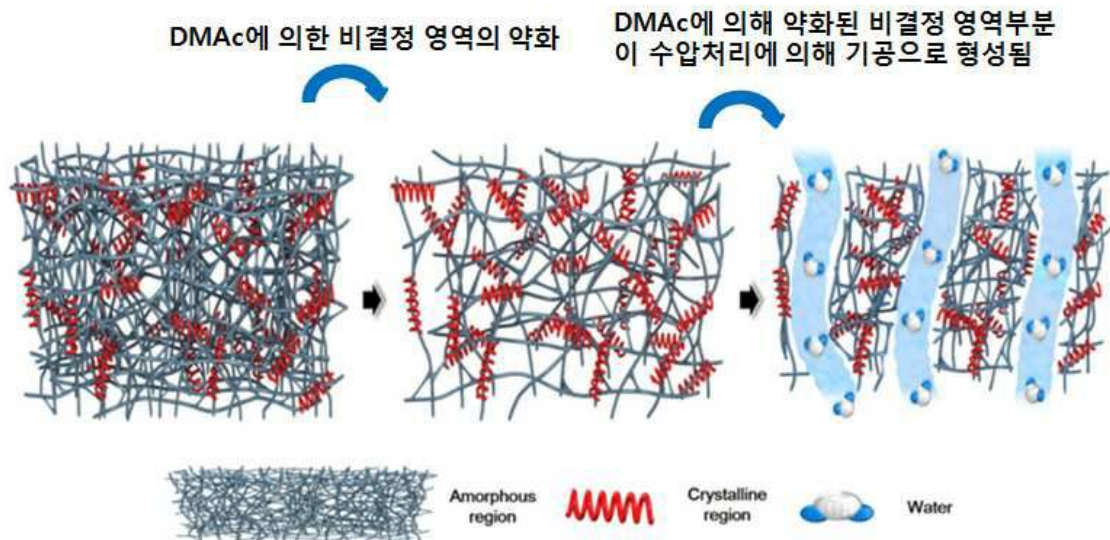
심사관 : 오세주

(54) 발명의 명칭 **유기 용매 및 수압을 이용한 고분자 필름에 기공을 형성하는 방법**

**(57) 요약**

본 발명은 고분자 필름 내에 기공을 형성하는 방법에 관한 기술로서, 특히, 고분자 필름을 유기 용매에 침지하여 비결정 영역의 고분자 체인 간의 상호작용을 약화시킨 후, 수압 처리에 의해 상기 약화된 비결정 영역에서 기공이 형성되도록 하는 것을 특징으로 한다.

**대표도** - 도1



(52) CPC특허분류  
C08J 7/02 (2013.01)  
C08J 9/40 (2013.01)  
C08J 2333/20 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌  
KR1020080005993 A  
KR1020110079140 A  
KR1020050119487 A  
KR1020130009480 A  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2014004242
부처명	미래창조과학부
연구관리전문기관	연구재단
연구사업명	(구)신진연구지원사업 (후속연구지원)
연구과제명	고온 내구성 보유한 천연가스 정제용 신개념 이산화탄소 촉진수송분리막
기여율	1/1
주관기관	상명대학교서울산학협력단
연구기간	2014.05.01 ~ 2015.04.30

---

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

고분자 용액을 이용하여 필름을 제조하는 필름화 단계; 상기 단계에서 제조된 고분자 필름을 유기 용매에 일정 시간 침지(dipping)하여, 상기 고분자 필름 내의 비결정 영역의 결합력을 약화시키는 비결정 영역 약화 단계; 및 상기 비결정 영역의 분자 결합력이 약화된 고분자 필름을 수압으로 처리하여 상기 약화된 비결정 영역이 찢어지거나 벌려짐으로써 기공이 형성되도록 하는 기공 형성 단계를 포함하는 유기 용매 및 수압을 이용한 고분자 필름에 기공을 형성하는 방법.

**청구항 2**

제1항에서, 상기 고분자는 비결정 영역이 일부 존재하지만, 전체적으로 결정성인 고분자인 것을 특징으로 하는 유기 용매 및 수압을 이용한 고분자 필름에 기공을 형성하는 방법.

**청구항 3**

제2항에서, 상기 비결정 영역 약화 단계에서, 고분자 필름의 침지 시간은, 고분자 필름 내의 비결정 영역의 결합력이 약화될 뿐 고분자 필름이 전체적 형상을 유지할 수 있는 시간인 것을 특징으로 하는 유기 용매 및 수압을 이용한 고분자 필름에 기공을 형성하는 방법.

**청구항 4**

제1항에서, 상기 비결정 영역 약화 단계의 용매는 상기 고분자가 용해될 수 있는 유기 용매인 것을 특징으로 하는 유기 용매 및 수압을 이용한 고분자 필름에 기공을 형성하는 방법.

**청구항 5**

제1항에서, 상기 고분자는 PAN(polyacrylonitrile)인 것을 특징으로 하는 유기 용매 및 수압을 이용한 고분자 필름에 기공을 형성하는 방법.

**청구항 6**

제1항에서, 상기 유기 용매는 DMAc(dimethylacetamide)인 것을 특징으로 하는 유기 용매 및 수압을 이용한 고분자 필름에 기공을 형성하는 방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

본 발명은 고분자 필름 내에 기공을 형성하는 방법에 관한 기술로서, 본 발명의 방법으로 제조되는 기공을 갖는 고분자 필름은 분리막, 필터, 세퍼레이터, 기공성 파이버 등 다양한 분야에 적용 가능하다.

**배경 기술**

[0001]

- [0002] 기공을 갖는 고분자 필름의 다양한 용도, 예를 들어, 분리막, 필터, 세퍼레이터, 기공성 파이버 등의 용도로 인하여, 고분자 필름(이하 설명에서 "필름"은 고분자를 이용한 증공사, 파이버 등 고분자 용액을 이용하여 고체 형상으로 제조되는 모든 형상을 포함하는 포괄적인 용어로 사용됨)에 기공을 형성하는 방법이 매우 중요한 기술이다. 따라서 종래에도 다공성 고분자 물질, 필름 또는 파이버에 대한 연구가 많이 진행되었다. 이러한 연구는 두 가지 분야로 나눌 수 있다. 첫 번째는 고분자 자체에 기공을 형성하는 방법이며, 두 번째는 고분자에 기공형성용 물질을 첨가하여 기공을 형성하는 방법이다.
- [0003] 첫 번째 방법의 예들은 다음과 같다.
- [0004] Z. Ma 등의 논문에서 "breath-figure method"를 이용하여 마이크로 크기 기공을 갖는 공중합체 고분자 필름을 제조하였다. 폴리스타이렌 및 폴리아크릴산이 상기 공중합체 고분자 필름을 제조하기 위해 사용되었으며, 평균 기공 크기는 0.64 ~ 1.79  $\mu\text{m}$ 였다.
- [0005] 또한, H. Uyama 등은 고분자 모노리스(polymer monolith)에 TIPS(Thermally Induced Phase Separation)를 이용하여 기공을 형성하였다. 상기 방법에서는 폴리(메틸 메타크릴레이트) 파우더를 이용하였으며, 기공의 크기 조절이 가능하였다.
- [0006] 또한, J. Hao 등은 공기/물의 계면 자기 조립(air/water interfacial self-assembly)에 의해 벌집 패턴 형상의 기공을 제조하였다. 상기 연구에서 폴리스타이렌 및 금 나노입자가 클로로포름에 용해되었으며, 계면활성제가 상기 물 표면에 추가되었다. 상기 고분자 용액은 물 표면 위에 코팅되었다. 클로로포름의 증발 및 물의 응축으로 인해 양끝이 연결된 비대칭 마이크로 기공(asymmetric micropore)이 얻어졌다.
- [0007] 또한, J. L. Zhang 등은 템플레이트의 사용 없이 메조기공(mesopore)을 갖는 고분자를 합성하였다. 상기 방법에서는 템플레이트 대신 친환경적인 이온성액체가 사용되었다. 이온성액체 내의 알킬 체인이 서로 응집된 후, 비극성 영역을 형성하였으며, 이온성액체의 양이온과 음이온이 함께 모여 극성 영역을 형성하였다. 그 후 모노머와 개시제가 상기 극성영역에 침투하여 고분자화하였다. 즉, 상기 극성 영역 및 나머지 비극성 영역은 각각 고분자와 메조기공으로 형성되었다. 상기 방법에서는 약 50 - 100 nm 또는 3 nm의 다양한 크기의 기공이 얻어졌다.
- [0008] 두 번째 방법의 예는 다음과 같다.
- [0009] K. Zhang 및 H. Wang 등이 고분자에 메조기공을 갖는 실리카(mesoporous silica)를 첨가하여 기공을 제조하였다.
- [0010] 또한, K. Nijmeijer 등은 대표적인 다공성 물질인 금속-유기 골격(MOF, metal-organic framework)을 고분자에 추가하였다. 상기 방법에서는 MIL-53(Al), ZIF-8 및  $\text{Cu}_3\text{BTC}_2$ 의 3가지 타입의 MOF를 사용했으며, MOF의 함량은 0 - 30 wt%로 다양하게 조절하였으며, 상기 방법에 의해 제조된 고분자/MOF는 가스 분리를 위한 분리막에 사용되었다.
- [0011] 또한, M. Rahimi 등은 산화그래핀(graphene oxide, GO) 나노플레이트를 폴리에테르설폰(PES)과 혼합하여 전보다 더 큰 기공을 얻었으며, 최적의 GO 함량은 0.5 wt%였다. 상기 방법으로 제조된 GO/PES는 나노 여과 분리막으로 사용되었다.

- [0012] 또한, V. Vantanpour 등은 환원 그래핀 산화물(reduced graphene oxide, rGO) 및 TiO<sub>2</sub>를 이용하여 PVDF 한외여과막을 제조하였는데, 상기 한외여과막은 핑거형(finger type) 구조를 가졌음을 SEM을 통하여 확인하였다.
- [0013] 한편, 관련 특허기술을 살펴보면, 특허등록 제10-1240953호에서는 다공성 분리막을 제조하기 위하여 용매 성분이 포화농도로 함유된 대기에 캐스팅된 액막을 노출시킨 후, 상기 대기의 공기 유속을 조절함으로써 기공 크기를 조절하는 방법에 대하여 개시하고 있으며, 특허등록 제10-1296110호에서는 고분자 용액이 캐스팅된 표면을 상대습도 40~100%이고, 0.01~1.0m/sec의 유속으로 공급되는 수증기가 함유된 공기에 노출하되, 2 내지 70℃의 수증기가 함유된 공기에 2 내지 60초 동안 노출시켜 멤브레인 표면의 기공크기를 제어하는 기술을 개시하고 있다.
- [0014] 지금까지 살펴본 방법들은 그 방법이 복잡하거나, 고비용이거나, 고에너지소비형이거나, 환경에 악영향을 주는 등의 단점이 있기 때문에 상기와 같은 문제점이 없는 신규한 방법이 요구되고 있다.

### 선행기술문헌

#### 특허문헌

- [0015] (특허문헌 0001) 특허등록 제10-1240953호  
(특허문헌 0002) 특허등록 제10-1296110호

#### 비특허문헌

- [0016] (비특허문헌 0001) [비특허문헌 1] X.Y. Li, Q.L. Zhao, T.T. Xu, J. Huang, L.H. Wei, Z. Ma, Highly ordered microporous polystyrene-b-poly(acrylic acid) films: Study on the influencing factors in their fabrication via a static breath-figure method, Eur. Polym. J. 50 (2014) 135-141.
- (비특허문헌 0002) [비특허문헌 2] S. Yoneda, W. Han, U. Hasegawa, H. Uyama, Facile fabrication of poly(methyl methacrylate) monolith via thermally induced phase separation by utilizing unique cosolvency, Polymer. 55 (2014) 3212-3216.
- (비특허문헌 0003) [비특허문헌 3] H. Ma, J. Cui, A. Song, J. Hao, Fabrication of freestanding honeycomb films with through-pore structures via air/water interfacial self-assembly, Chem. Commun. 47 (2011) 1154-1156.
- (비특허문헌 0004) [비특허문헌 4] X. X. Sang, L. Peng, J. L. Zhang, B. X. Han, Z. M. Xue, C. C. Liu, G. Y. Yang, Template-free synthesis of mesoporous polymers, Chem. Commun. 50 (2014) 8128-8130.
- (비특허문헌 0005) [비특허문헌 5] J. Huang, K. Zhang, K. Wang, Z. Xie, B. Ladewig, H. Wang, Fabrication of polyethersulfone-mesoporous silica nanocomposite ultrafiltration membranes with antifouling properties, J. Membr. Sci. 423-424 (2012) 362-370.
- (비특허문헌 0006) [비특허문헌 6] J. Huang, K. Zhang, K. Wang, Z. Xie, B. Ladewig, H. Wang, Fabrication of polyethersulfone-mesoporous silica nanocomposite ultrafiltration membranes with antifouling properties, J. Membr. Sci. 423-424 (2012) 362-370.
- (비특허문헌 0007) [비특허문헌 7] S. Shahid, K. Nijmeijer, Performance and plasticization behavior of polymer-MOF membranes for gas separation at elevated pressures, J. Membr. Sci. 470 (2014) 166-177.
- (비특허문헌 0008) [비특허문헌 8] S. Zinadini, A. A. Zinatizadeh, M. Rahimi, V. Vatanpour, H. Zangeneh, Preparation of a novel antifouling mixed matrix PES membrane by embedding graphene oxide

nanoplates, J. Membr. Sci. 453 (2014) 292-301.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0017] 본 발명의 목적은 간단, 저비용, 에너지효율 및 친환경적인 방법으로 고분자 필름 내에 기공을 형성하는 방법을 제공하는 데 있다.

[0018] 특히, 본 발명의 목적은 상기 기공의 기공도 및 크기를 용이하게 제어할 수 있는 방법을 제공하는 데 있다.

**과제의 해결 수단**

[0019] 본 발명은 고분자 용액을 이용하여 필름을 제조하는 필름화 단계; 상기 단계에서 제조된 고분자 필름을 유기 용매에 일정 시간 침지(dipping)하여, 상기 고분자 필름 내의 비결정 영역의 결합력을 약화시키는 비결정 영역 약화 단계; 및 상기 비결정 영역의 분자 결합력이 약화된 고분자 필름을 수압으로 처리하여 상기 약화된 비결정 영역이 찢어지거나 벌러짐으로써 기공이 형성되도록 하는 기공 형성 단계를 포함하는 유기 용매 및 수압을 이용한 고분자 필름에 기공을 형성하는 방법을 제공한다.

[0020] 특히, 상기 고분자는 비결정 영역이 일부 존재하지만, 전체적으로 결정성인 고분자가 바람직하다.

[0021] 특히, 상기 비결정 영역 약화 단계에서, 고분자 필름의 침지 시간은 고분자 필름 내의 비결정 영역의 결합력이 약화될 뿐 고분자 필름이 전체적 형상을 유지될 시간 동안이 바람직하다.

[0022] 특히, 상기 비결정 영역 약화 단계의 용매는 상기 고분자가 용해될 수 있는 유기 용매가 바람직하다.

[0023] 특히, 상기 고분자는 PAN(polyacrylonitrile)일 수 있다.

[0024] 특히, 상기 유기 용매는 DMAc(dimethylacetamide)일 수 있다.

**발명의 효과**

[0025] 본 발명은 유기 용매 및 수압을 이용하여 고분자, 특히 결정성 고분자에 기공(pore)을 형성하는 방법에 관한 기술이다. 본 발명의 실험예에서는 결정성 고분자로서 PAN 필름이 유기 용매에 침지된 후, 수압처리되었으며, 상기 PAN 필름에는 기공이 형성되었는데, 작은 것은 2.5  $\mu\text{m}$ 였으며, 상대적으로 큰 경우에는 평균 기공 크기가 10  $\mu\text{m}$ , 기공도(porosity) 6.1%였다. 이러한 결과는 PAN이 유기 용매에 노출되었을 때 비정질 영역(amorphous region)에서 고분자의 체인 상호 작용이 약화되었기 때문이며, 이러한 결과로 인하여 수압에 노출되는 경우 상기 기공이 형성된다.

**도면의 간단한 설명**

[0026] 도 1은 본 발명의 방법을 도식화한 도면이다.

도 2는 DMAc에 침지된 본 발명의 방법에 의해 제조된 PAN 필름의 수압 테스트 결과 그래프이다.

도 3은 DMAc에 디핑된 후 2.5bar에서 수압처리된 본 발명의 PAN 필름의 기공 크기 및 기공도를 측정된 결과 그래프이다.

도 4a는 DMAc에 침지되지 않고 수압 처리만 한 비교예의 PAN 필름의 단면 SEM 측정 사진이며, 도 4b는 본 발명의 방법에 의해 제조된 PAN 필름(수압 2.5 bar 처리)의 단면 SEM 측정 사진이다.

도 5는 DMAc에 침지되지 않고 수압 처리만 한 비교예의 PAN 필름과 본 발명의 방법에 의해 제조된 PAN 필름(수압 2.5 bar 처리)의 FT-IR 스펙트로스코피 측정 그래프이다.

도 6은 DMAc에 침지되지 않고 수압 처리만 한 비교예의 PAN 필름과 본 발명의 방법에 의해 제조된 PAN 필름(수압 2.5 bar 처리)의 TGA 측정 결과 그래프이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0027] 본 발명은 고분자 필름(이하 설명에서 "필름"은 고분자를 이용한 중공사, 파이버 등 고분자 용액을 이용하여 고체 형상으로 제조되는 모든 형상을 포함하는 포괄적인 용어로 사용됨)에 기공을 형성하는 방법에 관한 것이다.

[0028] 도 1은 본 발명의 방법의 이해를 돕기 위하여 도식화한 것으로서, 비결정질 영역이 유기 용매에 의해 체인이 약화된 후, 수압에 의하여 약화된 비결정 영역에서 기공이 형성되는 것을 보여주고 있으며, 본 발명의 방법을 각 단계별로 세분화하면 (1) 필름화 단계, (2) 비결정 영역 약화 단계, (3) 기공 형성 단계를 포함한다.

[0029] 이하에서는 각 단계별로 보다 자세히 설명하기로 한다.

**[0030] 필름화 단계**

[0031] 고분자와 용매의 혼합용액을 이용하여 필름으로 제조한다. 물론, 이러한 필름은 진술한 바와 같이 단순한 평판형의 필름 이외에 중공사, 파이버 등 다양한 형태를 포함하는 의미로 사용되었음을 재차 밝히는 바이다. 상기 고분자 필름은 비결정 영역이 일부이거나 극소 부분으로서, 전체적으로는 결정성인 것이 바람직하다. 그 이유는 후술하는 바와 같이 일부의 비결정 영역이 기공으로 형성하며, 기공이 너무 많으면 필름 자체가 파손되거나, 기공이 과하게 많아져 분리막으로서 기능을 상실하기 때문에 기공이 형성되는 비결정 영역이 일부인 전체적으로 결정성 고분자인 것이 바람직하다. 다만, 이러한 비결정 영역이 필름 전체에 균일하게 분포되어 있어야 필름 전체적으로 기공이 균일하게 형성될 수 있다. 본 발명은 PAN이 결정성 고분자의 일 예로서 실험되었으나, 본 발명은 PAN 이외의 고분자, 특히 결정성 고분자에 모두 적용됨을 명시한다.

**[0032] 비결정 영역 약화 단계**

[0033] 다음으로, 상기 고분자 필름을 유기 용매에 일정 시간 침지(dipping)하여, 상기 고분자 필름 내의 비결정 영역의 결합력을 약화시킨다. 이때 침지 시간을 조절함으로써, 비결정 영역이 결정 영역에 비하여 유기 용매에 먼저 약화되는 시간차를 이용한다. 일반적으로 결정 영역은 비결정 영역에 비하여 고분자 사슬이 촘촘히 존재하므로, 사슬 간의 인력이 비결정 영역에 비하여 강하기 때문에 유기 용매에 의한 사슬 간의 인력 약화를 위해 더 많은 시간이 소요되기 때문에 침지 시간을 조절함으로써, 비결정 영역만이 약화되는 시간 동안만 유기 용매에 침지한다.

[0034] 즉, 침지 시간을 조절함으로써 고분자 필름의 전체적인 형상은 그대로 유지되며, 고분자 필름의 미세 구조 내의 비결정 영역의 체인만이 약화되도록 할 정도의 시간 동안만 침지한다. 이러한 침지 시간은 사용되는 고분자의 종류, 필름의 두께, 유기 용매의 종류, 원하는 기공도, 기공 크기 등의 매우 다양한 변수가 있기 때문에 일괄적으로 바람직한 침지 시간을 정할 수는 없다. 예를 들어, 후술하는 실험에서 PAN 고분자 필름을 유기 용매

DMAc(dimethylacetamide)에 침지할 때는 30분 동안 침지하여 본 발명의 목적으로 하는 기공을 갖는 필름을 제조할 수 있었다.

[0035] 또한, 상기 유기 용매는 당연히 고분자 필름 성분이 용해될 수 있는 유기 용매를 말하는데, 이러한 유기 용매의 종류는 고분자마다 다를 뿐만 아니라, 하나의 고분자에 대해서도 매우 많은 수의 유기 용매가 존재하므로, 본 발명에서는 구체적인 유기 용매에 한정되지 않는다. 또한, 필름화 단계에서 고분자 용액의 제조시 사용되는 유기 용매를 다시 비결정 영역 약화 단계의 유기 용매로도 사용할 수도 있다.

[0036] 기공 형성 단계

[0037] 상기 비결정 영역 약화 단계에서 비결정 영역의 분자 결합력이 약화된 고분자 필름을 수압으로 처리하여 상기 약화된 비결정 영역이 찢어지거나 벌려짐 등의 작용으로 인하여 기공이 형성되도록 하는 기공을 형성한다. 이러한 수압은 고분자의 종류, 필름의 두께, 전단계에서 사용된 유기 용매의 종류, 원하는 기공도, 기공 크기 등의 매우 다양한 변수가 있기 때문에 일괄적으로 바람직한 수압 크기 및 수압 처리 시간을 획일화할 수는 없다. 예를 들어, 후술하는 실험에서 PAN 고분자 필름을 유기 용매로 DMac(dimethylacetamide)에 침지한 후, 5bar까지 수압을 가하였다.

[0038] 이하에서는 실험을 통하여 본 발명에 대하여 설명하기로 한다.

[0039] 실시에

[0040] PAN은 NMP(1-메틸-2-피롤리디논)에 용해하여 15 wt% 용액을 제조하였다.

[0041] 상기 용액을 필름화하기 위하여 유리 플레이트 위에 상기 용액을 붓고 닥터 블레이드를 사용하여 제막화하였다. 상기 제막화된 필름은 실온에서 24시간 동안 건조되었으며, 60℃ 오븐에서 2시간 동안 건조되어 용매가 제거되고 필름화되었다.

[0042] 증류수를 사용하여 상기 유리 플레이트로부터 상기 PAN 필름을 벗겨냈으며 다시 DMac(N,N-디메틸아세트아미드)에 30분 동안 침지하였다. 30분 후, 여과 장치를 이용하여 급수압(feed pressure)이 1.5, 2.5, 3, 4 및 5 bar로 수압처리하였다. 비교예로서, DMac에 담지되지 않은 PAN 필름은 8 bar까지 수압처리하였다.

[0043] 실험예

[0044] 실험예 1 : 수투과유속(water flux) 측정

[0045] 도 2는 DMac에 침지된 PAN 필름의 수압 테스트 평균값을 보여준다. 참고로, 도면에는 별도의 데이터로 기재하지 않았으나, 비교예로서 DMac에 디핑되지 않은 순수한 PAN 필름에 대하여 8 bar의 압력까지 수투과유속(water flux)을 측정하였으나 거의 0에 가까워 분리막으로 사용이 불가능함을 확인하였다. 본 발명에 의해 제조된 PAN 필름은 압력이 증가할수록, 수투과유속 또한 증가하였다. 이러한 결과로부터, DMac에 디핑된 PAN 필름을 수압으로 처리한 경우 특별한 수로(water pathway)가 형성되는 것으로 생각되었다.



[0046] **실험예 2 : 기공 크기 및 기공도 측정**

[0047] DMAc에 디핑된 후 2.5bar에서 수압처리된 PAN 필름의 기공 크기 및 기공도를 측정한 결과 도 3과 같은 기공도 데이터를 얻었다. 기공 크기는 매우 넓은 범위로 분산되었으며, 기공 직경은 보통 매우 컸으며, 주로 0 ~ 3000 nm 사이에 집중되었다. 또한, 상기 PAN 필름의 기공도는 6.1%였다.

[0048] **실험예 3 : SEM 측정**

[0049] 도 4a는 DMAc에 침지되지 않고 수압 처리만 한 비교예의 PAN 필름의 단면 SEM 측정 사진이며, 도 4b는 본 발명의 방법에 의해 제조된 PAN 필름(수압 2.5 bar 처리)의 단면 SEM 측정 사진이다.

[0050] 본 발명의 방법으로 제조된 PAN 필름에는 특별한 수로가 형성되어 있음을 확인할 수 있었다. 도 4b와 같이, 많은 수직 수로가 명확히 확인되었다. 그러나 도 4b와는 달리, 도 4a는 약간 다른 단면 이미지를 보였다. 도 4a와 같이, 본 발명의 방법으로 만들지 않은 PAN 필름의 경우 수직으로 바닥까지 이어진 수로 또는 크랙이 발견되지 않아 기공이 제대로 형성되지 않았음을 알 수 있었다. 따라서, PAN 필름의 유기 용매 처리와 수압 처리의 2가지 요소를 동시에 진행하여야만 본 발명이 목적으로 하는 결과를 얻을 수 있음을 확인할 수 있었다.

[0051] **실험예 4 : FT-IR 스펙트로스코피**

[0052] 본 발명의 방법으로 만들어진 PAN 필름의 화학적 구조 변화를 측정하기 위하여, FT-IR 스펙트로스코피를 측정하였으며, 그 결과는 도 5와 같다. DMAc에 침지되지 않고 수압으로만 처리한 비교예의 PAN 필름의 경우, 2000-2500  $\text{cm}^{-1}$ (C≡N 스트레칭)와 3000-4000  $\text{cm}^{-1}$ (C-H 스트레칭)에서 각각 특징적인 피크가 관찰되었다. 그러나 본 발명의 방법으로 제조된 PAN 필름(DMAc 처리, 2.5 bar 수압처리)의 경우 3000-4000  $\text{cm}^{-1}$ 에서의 피크는 약간 오른쪽으로 이동하였으며, 세기 또한 상기 비교예의 PAN 필름에 비하여 감소하였다. 비교예 및 본 발명의 필름 모두 1500 - 2000  $\text{cm}^{-1}$ 에서의 피크는 PAN을 용해하기 위해 사용된 잔류 NMP(필름화 이후에도 PAN 필름에 극소량 남아 있는 NMP)의 아마이드 본드를 의미한다. 본 발명의 방법으로 제조된 PAN 필름에서 상기 피크가 왼쪽으로 이동했으며 세기 또한 비교예에 비하여 줄어들었다. 이러한 결과로부터 본 발명의 방법에 따라 유기 용매에 침지하고 수압을 가하여 제조된 PAN 필름의 화학적인 구조 변화가 있음을 확인할 수 있었다.

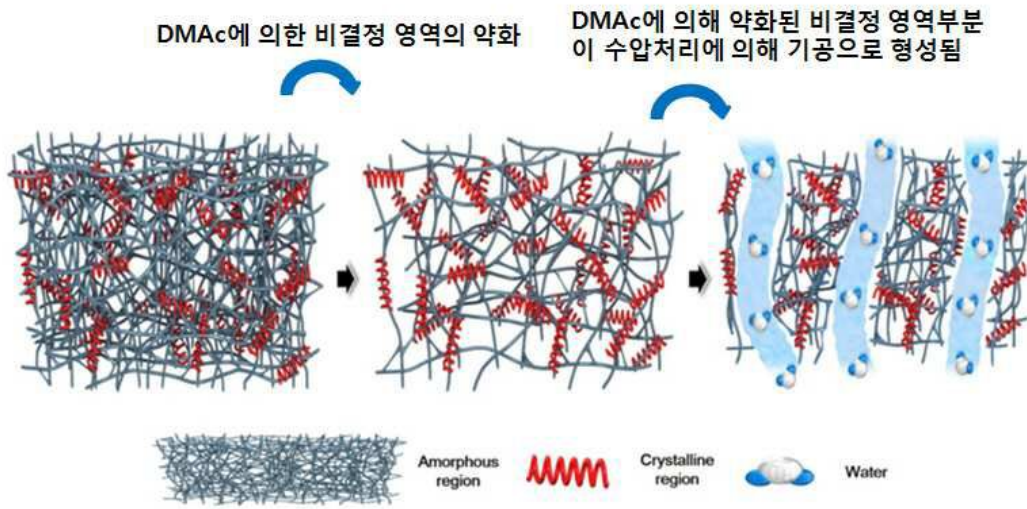
[0053] **실험예 5 : TGA 실험**

[0054] 도 6은 PAN 필름의 열적 안정도를 보여준다. 수압처리만 하고 DMAc에 디핑되지 않은 비교예의 PAN 필름은 285℃에서 최대 무게 감소(major weight loss)가 나타났으나, 반면에 본 발명의 PAN 필름은 비교예의 PAN 필름에 비해 높은 285℃ 이상에서 최대 무게 감소(major weight loss)가 관찰되었다. 또한, 비교예의 PAN 필름은 본 발명의 PAN 필름에 비하여 훨씬 큰 최종 무게 감소를 보였다. 따라서 본 발명과 같이 DMAc에 담지하는 경우 열적 안정도가 증가하는 것으로 생각되었다. 이러한 결과들로부터, 본 발명의 방법으로 제조된 PAN 필름의 기계적 강도 또한 열적 안정도와 함께 증가함을 알 수 있었다. 이러한 안정도 증가는 DMAc 용매에 노출된 결정 영역의 재결정화 때문이다.

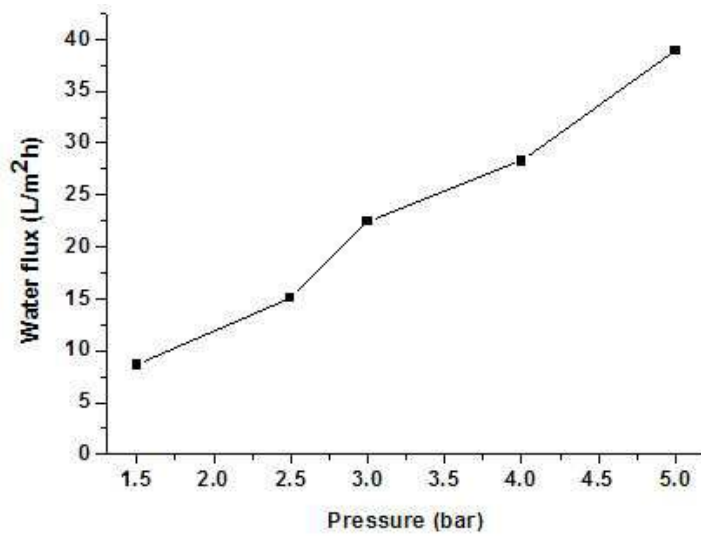
[0055] 지금까지 살펴본 바와 같이, 본 발명에서는 유기 용매 및 수압을 이용하여 고분자, 특히, 결정성 고분자에 기공을 형성하는 쉬운 방법을 제공한다. 본 발명의 방법으로 제조된 다공성 고분자 필름은 분리막, 필터, 세퍼레이터, 기공성 파이버 등 다양한 분야에 사용 가능하다.

도면

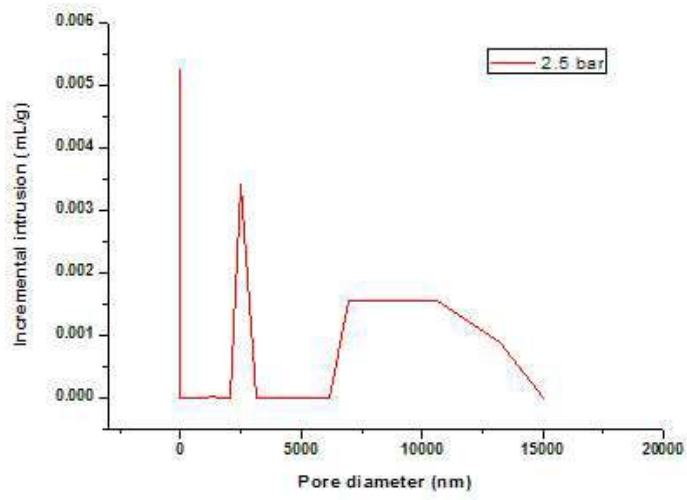
도면1



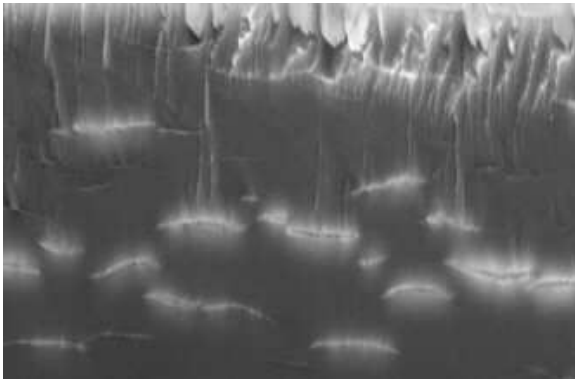
도면2



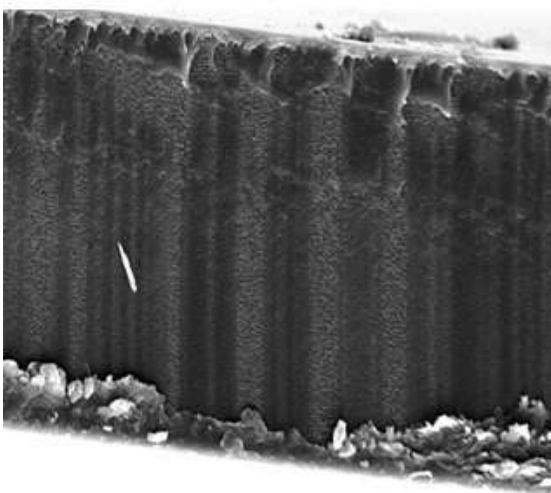
도면3



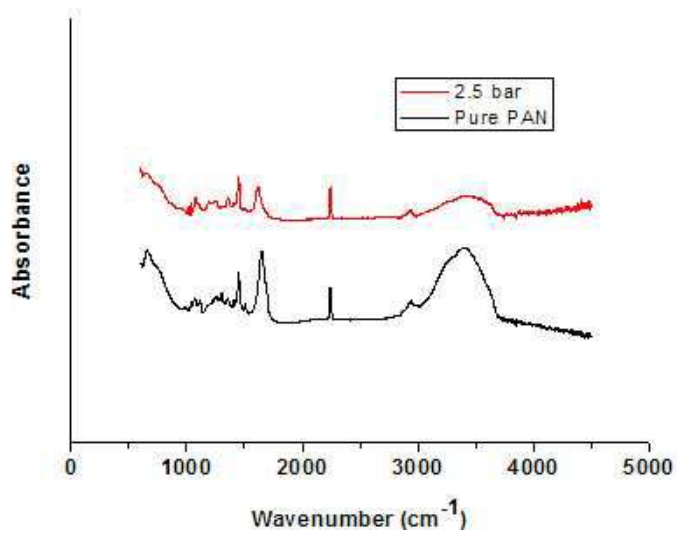
도면4a



도면4b



도면5



도면6

