(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0082937
(43) 공개일자 2010년07월21일

(51) Int. Cl.
B01D 71/42 (2006.01) *B01D 69/08* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2009-0002236
(22) 출원일자 2009년01월12일
심사청구일자 2009년01월12일

(71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 궁동 220번지 충남대학교
(72) 발명자
이영석
대전광역시 유성구 전민동 464-1 엑스포 아파트 503동 1101호
김민일
경북 구미시 원평동 19-3
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이동희

전체 청구항 수 : 총 10 항

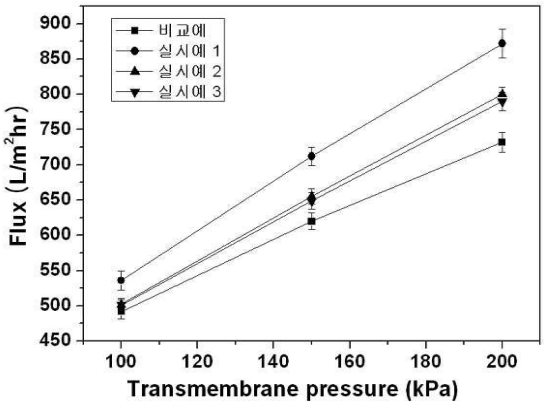
(54) 폴리아크릴로니트릴계 중공사 분리막의 표면 개질 방법

(57) 요 약

폴리아크릴로니트릴계 중공사 분리막의 표면을 개질시키는 방법이 개시된다.

본 발명에 따른 폴리아크릴로니트릴계 중공사 분리막의 표면 개질 방법은, (1) 폴리아크릴로니트릴계 중공사 분리막을 반응기에 장착시키고, 대기압 플라즈마 처리를 하는 단계; (2) 상기 '단계 (1)'의 과정을 거친 중공사 분리막에 산소가스를 반응시키는 단계; 및 (3) 상기 '단계 (2)'의 과정을 거친 중공사 분리막에 불소와 비활성 기체의 혼합가스를 반응시켜, 폴리아크릴로니트릴계 중공사 분리막의 표면을 친수성으로 개질시키는 단계;를 포함하여 이루어진다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

이정민

대전광역시 유성구 장대동 신성 월드컵아파트 106동 501호

허강무

대전광역시 유성구 어은동 한빛아파트 138동 302호

권혁윤

대전광역시 유성구 신성동 두레아파트 102동 1504호

박병재

대전시 유성구 관평동 대덕 테크노아파트 506동 2302호

특허청구의 범위

청구항 1

폴리아크릴로니트릴계 중공사 분리막의 표면을 개질하는 방법에 있어서,

(1) 폴리아크릴로니트릴계 중공사 분리막을 반응기에 장착시키고, 대기압 플라즈마 처리를 하는 단계;

(2) 상기 '단계 (1)'의 과정을 거친 중공사 분리막에 산소가스를 반응시키는 단계; 및

(3) 상기 '단계 (2)'의 과정을 거친 중공사 분리막에 불소와 비활성 기체의 혼합가스를 반응시켜, 폴리아크릴로니트릴계 중공사 분리막의 표면을 친수성으로 개질시키는 단계;를 포함하여 이루어지는 폴리아크릴로니트릴계 중공사 분리막의 표면 개질 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 '단계 (1)'의 대기압 플라즈마 처리는 10 내지 100 초 동안 이루어지는 것을 특징으로 하는 폴리아크릴로니트릴계 중공사 분리막의 표면 개질 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 '단계 (2)'의 산소가스를 반응시키는 단계에서 산소가스의 압력은 0.1 내지 0.5 기압인 것을 특징으로 하는 폴리아크릴로니트릴계 중공사 분리막의 표면 개질 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 '단계 (2)'의 산소가스를 반응시키는 단계에서 반응시간은 1 내지 30 분인 것을 특징으로 하는 폴리아크릴로니트릴계 중공사 분리막의 표면 개질 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 '단계 (3)'의 불소와 비활성 기체의 혼합가스를 반응시키는 단계에서 불소의 부분압은 0.01 내지 0.5 기압인 것을 특징으로 하는 폴리아크릴로니트릴계 중공사 분리막의 표면 개질 방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 불소의 부분압은 0.1 내지 0.3 기압인 것을 특징으로 하는 폴리아크릴로니트릴계 중공사 분리막의 표면 개질 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 '단계 (3)'의 불소와 비활성 기체의 혼합가스를 반응시키는 단계에서 반응시간은 1 내지 30분인 것을 특징으로 하는 폴리아크릴로니트릴계 중공사 분리막의 표면 개질 방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 '단계 (1)'의 대기압 플라즈마 처리 이전에 폴리아크릴로니트릴계 중공사 분리막을 세척하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리아크릴로니트릴계 중공사 분리막의 표면 개질 방법.

청구항 9

제8항에 있어서 상기 폴리아크릴로니트릴계 중공사 분리막을 세척하는 단계는 증류수를 이용하여 수행하는 것을 특징으로 하는 폴리아크릴로니트릴계 중공사 분리막의 표면 개질 방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항의 어느 한 항에 의한 방법에 의하여 표면이 친수성으로 개질된 폴리아크릴로니트릴계 중공사 분리막.

명 세 서

발명의 상세한 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 폴리아크릴로니트릴계 중공사 분리막의 표면을 개질시키는 방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 폴리아크릴로니트릴계 중공사 분리막에 대기압 플라즈마 처리를 하고, 이를 다시 산소가스, 불소와 비활성 기체의 혼합가스와 순차적으로 반응시켜 폴리아크릴로니트릴계 중공사 분리막의 표면을 친수성으로 개질시키는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 일반적으로 폴리아크릴로니트릴계 중공사 분리막은 상전환법에 의해서 제조되며, 이렇게 제조된 중공사 분리막은 다공성 지지층과 선택적 분리를 돕는 표면층으로 이루어진다.

[0003] 폴리아크릴로니트릴계 중공사 분리막에 의한 분리는 에너지 소비가 적고 친환경적이지만, 표면의 기공이 소수성을 띄고 있어, 이로 인하여 막 오염이 심하게 일어나게 된다. 즉, 표면에 집중되는 막 오염은 투과 플럭스를 떨어뜨리게 되고, 이로 인하여 폴리아크릴로니트릴계 중공사 분리막을 이용한 분리공정에서는 오염 물질의 제거가 필수적으로 요구되며, 이는 분리효율의 저하 및 운전비용을 상승시키는 문제점을 유발하게 된다.

[0004] J. Membr. Sci., 115, 31 (1996) (M. Ulbricht 등) 에는 친수성과 소수성 분리막의 파울링 현상에 대한 연구가 개시되어 있다. 일반적으로 소수성의 분리막보다 친수성의 분리막이 파울링 현상이 더 적게 나타난다고 보고되고 있다. 파울링을 감소시키는 방법 중에 하나로 표면에 친수성을 도입하는 방법이 논의되고 있으며, 현재까지 분리막 표면에 친수성을 부여하기 위하여 시도되는 방법에는 코팅, 흡착, 표면 그라프팅 중합, 화학적 개질 등과 같은 방법이 있다.

[0005] 그러나 중공사 분리막에 친수성을 도입하기 위하여 시도되고 있는 상기와 같은 방법들은 여러 가지 문제점을 내포하고 있다. 즉, 방법에 따라 공정의 특수성 등으로 인하여 설비의 복잡화, 처리 비용의 증가, 개시제 및 촉매의 필수적 요구 등과 같은 여러 가지 문제점을 지니고 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0006] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로서, 수처리용 폴리아크릴로니트릴계 중공사 분리막에 우수한 물 분리능을 부여하고, 장시간 사용하여도 여과 성능이 저하되지 않도록 중공사 분리막의 표면을 친수성으로 개질하는 방법을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

[0007] 또한 본 발명의 다른 목적은 중공사 분리막의 표면에 유도된 친수성 관능기로 인하여 우수한 수 투과능을 가지며, 내오염성이 뛰어난 중공사 분리막을 제공하는 것에 있다.

과제 해결수단

[0008] 본 발명은 폴리아크릴로니트릴계 중공사 분리막의 표면을 개질하는 방법을 제공하는데, 본 발명에 따른 폴리아크릴로니트릴계 중공사 분리막의 표면 개질 방법은, (1) 폴리아크릴로니트릴계 중공사 분리막을 반응기에 장착시키고, 대기압 플라즈마 처리를 하는 단계; (2) 상기 '단계 (1)'의 과정을 거친 중공사 분리막에 산소가스를 반응시키는 단계; 및 (3) 상기 '단계 (2)'의 과정을 거친 중공사 분리막에 불소와 비활성 기체의 혼합가스를 반응시켜, 폴리아크릴로니트릴계 중공사 분리막의 표면을 친수성으로 개질시키는 단계;를 포함하여 이루어진다.

[0009] 상기 '단계 (1)'의 대기압 플라즈마 처리는 10 내지 100 초 동안 이루어지는 것이 바람직하다.

[0010] 상기 '단계 (2)'의 산소가스를 반응시키는 단계에서 산소가스의 압력은 0.1 내지 0.5 기압인 것이 바람직하며, 반응시간은 1 내지 30 분인 것이 바람직하다.

[0011] 상기 '단계 (3)'의 불소와 비활성 기체의 혼합가스를 반응시키는 단계에서 불소의 부분압은 0.01 내지 0.5 기압인 것이 바람직하며, 0.1 내지 0.3 기압인 것이 더욱 바람직하다.

[0012] 상기 '단계 (3)'의 불소와 비활성 기체의 혼합가스를 반응시키는 단계에서 반응시간은 1 내지 30분인 것이 바람직하다.

[0013] 또한 본 발명은 상기 '단계 (1)'의 대기압 플라즈마 처리 이전에 폴리아크릴로니트릴계 중공사 분리막을 세척하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0014] 또한 본 발명은 상술한 방법에 의하여 표면이 친수성으로 개질된 폴리아크릴로니트릴계 중공사 분리막을 제공한다.

효 과

[0015] 상술한 바와 같은 본 발명에 의하게 되면, 우수한 물 분리능을 가지며, 장시간 사용하여도 여과 성능이 저하되지 않도록 표면이 친수성으로 개질된 폴리아크릴로니트릴계 중공사 분리막을 얻을 수 있게 된다.

[0016] 본 발명에 의한 표면이 친수성으로 개질된 폴리아크릴로니트릴계 중공사 분리막은 식품산업, 음료산업, 낙농산업, 폐수처리 분야, 생체기술 및 의학분야 등 다양한 산업분야에서 활용될 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0017] 이하 본 발명을 상세히 설명한다.

[0018] 본 발명은 폴리아크릴로니트릴계 중공사 분리막의 표면을 개질하는 방법을 제공하는데, 본 발명에 따른 폴리아크릴로니트릴계 중공사 분리막의 표면 개질 방법은, (1) 폴리아크릴로니트릴계 중공사 분리막을 반응기에 장착시키고, 대기압 플라즈마 처리를 하는 단계; (2) 상기 '단계 (1)'의 과정을 거친 중공사 분리막에 산소가스를 반응시키는 단계; 및 (3) 상기 '단계 (2)'의 과정을 거친 중공사 분리막에 불소와 비활성 기체의 혼합가스를 반응시켜, 폴리아크릴로니트릴계 중공사 분리막의 표면을 친수성으로 개질시키는 단계;를 포함하여 이루어진다.

[0019] 상기 '단계 (1)'에서 이루어지는 대기압 플라즈마의 처리는 중공사 분리막의 표면을 활성화시키고, 표면에너지를 증가시키기 위하여 이루어진다. 즉, 폴리아크릴로니트릴계 중공사 분리막을 대기압 플라즈마 반응기에 넣고 대기압 플라즈마 처리를 하게 되면, 중공사 분리막의 표면에서 산화반응이 일어나 카르복실기, 히드록실기, 케

톤기, 퍼옥사이드기 등의 여러 종류의 반응기가 생성되며, 이로 인하여 표면이 활성화되고, 표면에너지가 증가하게 된다. 이러한 과정과, 이어지는 산소가스, 불소가스와의 반응을 통하여 중공사 분리막의 표면이 친수성으로 개질된다.

[0020] 대기압 플라즈마의 처리 과정 및 장치는 일반적인 기술이므로 이의 상세한 설명은 생략한다.

[0021] 대기압 플라즈마의 처리는 10 내지 100 초의 시간 동안 이루어지는 것이 바람직하다. 처리시간이 10 초보다 짧을 경우에는 충분한 표면 활성화 및 표면에너지의 증가가 이루어지지 않으며, 처리시간이 100 초를 초과하는 경우에는 과도한 활성화 및 표면에너지의 증가로 인하여 분리막의 성능 및 수명이 오히려 저하되는 문제점이 발생하므로 바람직하지 않다.

[0022] 상기 '단계 (2)'의 산소가스를 반응시키는 단계는 산소 극성 관능기를 유도하기 위한 과정이다. 이러한 산소 반응 단계는 '단계 (3)'의 불소와 비활성 기체의 혼합가스와 반응시키는 단계보다 선행되는 것이 바람직하다. 산소 반응 단계를 선행시킴으로 인하여 중공사 분리막의 표면에 친수성 증대에 도움이 되는 산소 극성 관능기가 소수성을 증가시키는 CF, CF_2, CF_3 관능기보다 상대적으로 많이 형성되어 친수성을 보다 향상시키고, 불소 가스 반응시 중공사 분리막 표면에 부분적으로 과불소화 반응이 일어나 생기게 되는 표면 결함을 완충하는 효과를 얻을 수 있기 때문이다.

[0023] 이러한 산소 반응 단계에서 산소가스의 압력은 0.1 내지 0.5 기압, 반응시간은 1 내지 30 분인 것이 바람직하다.

[0024] 산소가스의 압력이 0.1 기압보다 낮거나 반응시간이 1 분보다 짧은 경우에는 원하는 만큼의 산소 극성 관능기가 유도되지 않아, 표면을 친수성을 개질하는데 바람직하지 않으며, 산소가스의 압력이 0.5 기압보다 높거나 반응시간이 30 분보다 긴 경우에는, 불필요한 반응만 초래할 뿐, 실익이 없기 때문이다.

[0025] 상기 '단계 (3)'의 불소와 비활성 기체의 혼합가스를 반응시키는 단계는 상기 '단계 (2)'의 산소 반응 단계 이후에 이루어지며, 이 과정을 거침으로써 최종적으로 중공사 분리막의 표면이 친수성으로 개질된다.

[0026] 본 단계에서 불소가스를 반응시키는 것은 건식 화학적 표면처리법으로서, 중공사 분리막의 표면에 친수성을 부여하기 위한 것이다. 즉, 앞서 실행한 대기압 플라즈마 처리와 산소 반응 단계를 거친 중공사 분리막에 불소가스를 반응시킴으로서 중공사 분리막의 표면에 친수성이 부여된다.

[0027] 중공사 분리막에 불소가스를 반응시키게 되면, 불소가스와 중공사 분리막 표면의 탄화수소기가 자발적으로 반응하게 되며, 여타의 방법과 달리 표면처리 반응의 개시를 위한 개시제 및 촉매가 필요하지 않게 된다.

[0028] 보다 구체적으로 살펴보면, 중공사 분리막의 표면에 불소가스를 반응시키는 경우, 불소가스가 중공사 분리막의 표면에서 균일하게 반응하면서 중공사 분리막의 표면에 친수성을 증가시키게 된다. 즉, 불소의 반응성에 의하여 생성된 탄소라티칼과 산소가 반응하여 표면에 산성불화기(acid fluoride group, -COF)와 >C=O, -COOH 등이 생성된다. 표면에 생성된 -COF는 불안정하며, 이는 다시 수분과 접촉하여 서서히 acid group(-COOH) 으로 변한다. 이러한 관능기들이 젖음성을 증가시켜 폴리아크릴로니트릴계 중공사 분리막의 친수성을 증가시키게 된다.

[0029] 본 단계에서 비활성기체를 불소가스와 혼합하여 반응시키는 것은, 불소가스의 강한 반응성을 완충시키기 위해서이다. 불소가스만을 반응시킬 경우, 불소가스의 강한 반응성으로 인하여, 중공사 분리막의 표면이 파괴되거나, 결함이 발생할 수 있다. 즉, 폴리아크릴로니트릴계 중공사 분리막에 불소가스만을 반응시키게 되면 급격한 반응이 일어나면서, 발생하는 열에 의하여 중공사 분리막의 표면 파괴 및 결함이 발생할 가능성이 매우 높다. 이러한 현상을 방지하기 위하여 불소가스와 비활성기체의 혼합가스를 반응시켜 상기의 문제점을 방지하고자 하는 것이다.

[0030] 본 단계에서 불소의 부분압은 0.01 내지 0.5 기압인 것이 바람직하며, 0.1 내지 0.3 기압인 것이 더욱 바람직하다. 불소의 부분압이 0.01 기압보다 낮은 경우에는 원하는 만큼의 친수성 증대효과를 거두기 힘든 문제점이 있고, 불소의 부분압이 0.5 기압보다 높은 경우에는 상술한 문제점, 즉, 중공사 분리막의 표면 파괴 및 결함이 발생할 우려가 높기 때문에 바람직하지 않다. 특히 반복된 실험결과 불소의 부분압은 0.1 내지 0.3 기압의 범위내에 있는 것이 가장 바람직하게 나타났다. 즉, 반복된 실험결과 불소의 부분압이 0.1 내지 0.3 기압의 범위내에 있을때 친수성 증대 효과가 가장 큰 것으로 확인되었다.

[0031] 본 단계에서 불소와 비활성 기체의 혼합가스를 반응시키는 반응시간은 1 내지 30분인 것이 바람직하다. 반응시간이 1 분 미만일 경우에는 원하는 만큼의 친수성 증대효과를 거두기 힘든 문제점이 있고, 반응시간이 30 분

을 초과하는 경우에는 중공사 분리막의 표면 파괴 및 결함이 발생할 우려가 높기 때문에 바람직하지 않다.

[0032] 또한 본 발명은 상기 '단계 (1)'의 대기압 플라즈마 처리 이전에 폴리아크릴로니트릴계 중공사 분리막을 세척하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0033] 이는 폴리아크릴로니트릴계 중공사 분리막의 제조과정에서 중공사 분리막에 포함되어 있는 다양한 분자량의 디메틸포르아미드(dimethylforamide), N-메틸-2-피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidone), 디메틸아세트아마이드(dimethylacetamide), 디메틸술폭사이드(dimethylsulfoxide)와 같은 용매와 글리세린(glycerine)과 같은 방부물질을 제거하기 위한 과정이다. 상기와 같은 용매와 방부물질이 포함된 상태에서 전술한 대기압 플라즈마 처리, 산소 반응 단계, 불소 반응 단계를 거칠 경우, 원하지 않는 부반응이 발생하여 중공사 분리막의 표면에 친수성을 증가시키는데 역효과가 발생하기 때문에 세척 과정을 거치는 것이 바람직하다. 세척은 불필요한 부반응을 방지하기 위하여 증류수로 하는 것이 가장 바람직하다.

[0034] 또한 본 발명은 지금까지 상술한 방법에 의하여 표면이 친수성으로 개질된 폴리아크릴로니트릴계 중공사 분리막을 제공한다.

[0035] 이하, 실시예에 의하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[0036] 실시예 : 친수성이 증가된 폴리아크릴로니트릴계 중공사 분리막의 제조

[0037] 시중에 유통되는 폴리아크릴로니트릴계 중공사 분리막에 본 발명을 적용하여 친수성이 증가된 폴리아크릴로니트릴계 중공사 분리막을 얻었다.

[0038] 구체적인 과정은 다음과 같다.

[0039] 먼저 중공사 분리막을 60 ℃의 증류수로 세척하고 상온에서 건조시켰다.

[0040] 다음으로 중공사 분리막을 대기압 플라즈마 장치에 장착하고, 대기압 플라즈마 처리를 하였다. 이때 대기압 플라즈마 장치의 전원 주파수는 100 kHz, 인가전압은 50 kV, 공정가스의 유속은 20 ㎜/초, 전극과 중공사 분리막 표면과의 거리는 4 ㎜로 하였다.

[0041] 다음으로 중공사 분리막에 산소를 반응시키는 단계를 거쳤다. 산소가스의 압력은 0.2 기압, 반응시간은 10 분이었다.

[0042] 다음으로 불소와 아르곤의 혼합가스를 반응시키는 단계를 거쳤다. 반응시간은 10 분이었으며, 불소가스의 부분압을 달리하여 중공사 분리막을 처리하였다. 즉, 혼합가스의 압력을 1 기압으로 하고, 불소가스의 부분압을 각각 0.1 기압, 0.02 기압, 0.45 기압으로 하였으며, 이들 각각의 처리에 따라 얻어진 중공사 분리막을 실시예 1, 실시예 2, 실시예 3으로 선정하였다.

[0043] 비교예

[0044] 시중에 유통되는 폴리아크릴로니트릴계 중공사 분리막을 비교예로 하였다. 즉, 상기 실시예에 따른 처리를 하지 않은 폴리아크릴로니트릴계 중공사 분리막을 비교예로 선정하였다.

[0045] 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예에 따른 중공사 분리막을 대상으로 하여 다양한 시험을 하였으며, 그 구체적인 내용은 다음과 같다.

[0046] (1) 접촉각을 측정하고, 이를 이용하여 표면 자유에너지를 구하고 그 결과를 하기의 표에 나타내었다. 접촉각 측정은 owens wendt geometric mean 측정방법을 이용하여 증류수(water)와 디아이오도메탄(diiodomethane)을 젖음액으로 사용하였다. 표준상태에서 각 시편이 제조된 직후 실시예 1 내지 3과 비교예에 대하여 10회 이상 접촉각을 측정하여 그 평균값을 취하였고, 이를 이용하여 표면자유에너지를 구하였다.

구 분	접촉각(도)		표면 자유 에너지		
	물	디아이오도메탄	극성	비극성	전체
비 교 예	57.0	28.6	13.539	40.302	53.840
실시예 1	38.0	20.8	23.690	41.549	65.240
실시예 2	39.6	26.9	23.795	39.590	63.385
실시예 3	48.1	30.7	19.317	38.719	58.036

[0047]

[0048] 상기의 표에서 확인할 수 있듯이 실시예 1 내지 3 모두 비교예에 비하여 친수성이 증가함을 확인할 수 있었고, 특히 불소의 부분압이 0.1 기압인 실시예 1이 불소의 부분압이 0.02 기압, 0.45 기압인 실시예 2와 실시예 3보다 친수성이 보다 증가함을 확인할 수 있었다.

[0049] (2) 실시예 및 비교예에 따른 중공사 분리막을 대상으로 투과수 유량을 측정하여 이를 도 1에 나타내었다. 적용 압력은 100, 150, 200 kPa, 온도는 25℃로 하였으며, 한외여과용 투과장치에서 공급액으로 증류수를 사용하였고, 3 inch × 25 cm로 제작된 모듈로 cross-flow 방식을 이용하여 측정하였다. 분리막 모듈내 압력에 따라 투과수 유량이 증가함을 확인할 수 있었으며, 실시예 1 내지 3 모두 비교예에 비하여 모든 압력에서 투과수 유량이 증가함을 확인할 수 있었다. 실시예 중에서 불소의 부분압이 0.1 기압이었던 실시예 1이 100 kPa과 200 kPa에서 각각 536, 872 L/m^2hr의 투과량을 나타내어 가장 높은 투과수 유량을 나타내었다.

[0050] (3) 본 발명에 따른 중공사 분리막의 표면 변화를 확인하기 위하여 실시예 1 내지 3 및 비교예에 따른 중공사 분리막을 대상으로 주사형 전자 현미경(SEM, JSM-6300, JEOL Ltd, Japan)으로 표면을 관찰하여 이를 도 2에 나타내었다. 도면에서 확인되는 바와 같이, 본 발명의 실시예에 따른 중공사 분리막과 비교예에 따른 중공사 분리막 간에 형태상의 차이점은 없었다. 이는 본 발명의 실시예에 따른 중공사 분리막의 친수성 증대효과가 얇은 표면에서만 일어나고, 화학결합을 하였기 때문으로 판단된다.

[0051] (4) 실시예 및 비교예에 따른 중공사 분리막의 표면 관능기의 변화 스펙트럼을 확인하기 위하여 ATR-IR 분광기(Travel IR, SensIR Technologies Co)를 사용하여 분석하고 이를 도 3에 나타내었다(주사 범위 : 600~4000 cm^{-1}). 3000~2840 cm^{-1}과 1475 cm^{-1}, 1375 cm^{-1}에서 CH_2 stretching vibration 피크와 CH bending vibration에 의한 PAN의 특성피크가 발생하였으며, 1750 cm^{-1}에서의 카르보닐 그룹들에 기인하는 C=O 피크가 불소 처리에 의해 증가하였음이 관찰되었다. 또한 1200 cm^{-1} 부근의 C-O 피크들도 함께 증가하는 것이 관찰되었고 1300 cm^{-1}~1000 cm^{-1}에서 넓게 분포된 C-F stretching 역시 산소, 불소 처리에 의해 피크의 강도가 증가하였다. 즉, 본 발명의 실시예에 따른 중공사 분리막의 경우, 전체적으로 친수성 관능기가 증가하였음을 확인할 수 있었다.

[0052] (5) 도 4는 실시예 1 내지 3과 비교예에 따른 중공사 분리막을 XPS 분석한 것이다. 실시예의 경우, 532 eV 부근의 산소 특성피크가 점차 증가하였고, 686 eV 부근의 불소 특성피크 역시 크게 증가하였다. 자세한 분석결과는 하기의 표에 나타내었다.

구 분	C1s		O1s		F1s		N1s		O1s/C1s (원자비,%)	F1s/C1s (원자비,%)
	원자량 (at%)	결합 에너지 (eV)	원자량 (at%)	결합 에너지 (eV)	원자량 (at%)	결합 에너지 (eV)	원자량 (at%)	결합 에너지 (eV)		
비 교 예	75.87	285.50	5.54	531.17	-	-	18.58	398.74	7.3	-
실시예 1	77.92	285.50	3.63	531.63	0.26	685.29	18.19	398.85	4.7	0.3
실시예 2	74.53	285.50	6.26	531.67	2.01	685.71	17.20	398.70	8.4	2.7
실시예 3	66.35	285.50	12.38	531.98	8.55	686.48	12.71	398.99	18.7	12.9

[0053]

[0054] (6) 도 6은 실시예 1 내지 3 및 비교예에 따른 중공사 분리막에서 탄소의 작용기를 분석하기 위하여, Carbon 1s 각 스펙트럼에 대한 분해 결과를 나타낸 것이다. 확인되는 바와 같이 불소 부분압의 세기가 CF 및 CF_2 피크의 증가에 영향을 미치는 것을 알 수 있었다. 285.5, 286.6, 288.8, 289.1, 291.3 eV는 각각 $-CH_2-$(C(1)), $-C\equiv N/-CH$(C(2)), $O-C=O/CH_3-O$(C(3)), CF(C(4)), CF_2(C(5)) 피크를 나타낸다. 자세한 결과는 하기의 표에 기재하였다.

조 성	비교예			실시예 1			실시예 2			실시예 3		
	피크 (eV)	반폭값 (eV)	함량 (%)	피크 (eV)	반폭값 (eV)	함량 (%)	피크 (eV)	반폭값 (eV)	함량 (%)	피크 (eV)	반폭값 (eV)	함량 (%)
C(1)	285.5	2.04	41.52	285.5	1.97	38.64	285.5	2.11	36.87	285.5	2.70	41.51
C(2)	286.7	1.97	55.07	286.7	1.99	59.44	286.6	2.02	59.81	286.7	2.72	46.46
C(3)	288.8	2.01	3.41	288.8	1.00	0.50	288.8	1.73	1.36	288.5	2.16	3.72
C(4)	-	-	-	289.1	1.90	1.41	289.1	1.83	1.93	289.1	2.34	8.24
C(5)	-	-	-	291.3	0.50	0.01	291.3	0.92	0.03	291.3	0.58	0.07

[0055]

[0056] (7) 도 6은 실시예 1 내지 3과 비교예에 따른 중공사 분리막에 대하여 불소의 작용기를 분석하기 위하여 Fluorine 1s 각 스펙트럼에 대한 분해 결과를 나타낸 것이다. 불소 부분압의 증가에 따라 불소가 중공사 분리막의 표면에 보다 강하게 결합하여 공유결합 CF/공유결합 CF_2 피크가 증가하였다. 686.8±0.1과 688.3 eV는 각각 반공유결합 C-F(F(1))와 공유결합 CF/공유결합 CF_2(F(2))를 나타낸다. 분석결과를 하기의 표에 나타내었다.

조 성	비교예			실시예 1			실시예 2			실시예 3		
	피크 (eV)	반폭값 (eV)	함량 (%)	피크 (eV)	반폭값 (eV)	함량 (%)	피크 (eV)	반폭값 (eV)	함량 (%)	피크 (eV)	반폭값 (eV)	함량 (%)
F(1)	-	-	-	686.8	2.61	96.43	686.8	2.65	95.76	686.9	2.65	92.15
F(2)	-	-	-	688.3	1.84	3.57	688.3	2.41	4.24	688.3	2.02	7.85

[0057]

[0058] (8) 도 7은 실시예 1과 비교예에 따른 중공사 분리막에 대하여 산소의 작용기를 분석하기 위하여 Oxygen 1s 각 스펙트럼에 대한 분해 결과를 나타낸 것이다. 실시예 1의 경우, 산소 반응 단계를 거치면서 산소 극성 관능기

를 형성함을 보였다. 531.95-532.30과 533.34-533.50 eV는 각각 C=O 관능기(케톤, 락톤, 카르보닐)(O(1))과 C-OH/C-O-C(O(2))를 나타낸다. 분석 결과를 하기의 표에 기재하였다.

[0059]

조 성	비교예			실시예 1		
	피크 (eV)	반폭값 (eV)	함량 (%)	피크 (eV)	반폭값 (eV)	함량 (%)
O (1)	532.00	3.03	86.94	531.95	3.10	90.86
O (2)	533.35	2.56	13.06	533.34	2.58	9.14

[0060] 지금까지 상세하게 설명한 바와 같이 본 발명에 의할 경우, 우수한 물 분리능을 가지며, 장시간 사용하여도 여과 성능이 저하되지 않도록 표면이 친수성으로 개질된 폴리아크릴로니트릴계 중공사 분리막을 얻을 수 있게 된다.

[0061] 본 발명은 상기한 바람직한 실시 예와 첨부한 도면을 참조하여 설명되었지만, 본 발명의 개념 및 범위 내에서 상이한 실시 예를 구성할 수도 있다. 따라서 본 발명의 범위는 첨부된 청구범위에 의해 정해지며, 본 명세서에 기재된 특정 실시 예에 의해 한정되지 않는 것으로 해석되어야 한다.

도면의 간단한 설명

[0062] 도 1은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 중공사 분리막을 대상으로 수투과도를 측정하여 나타낸 도면이다.

[0063] 도 2는 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 중공사 분리막의 표면 형태를 나타낸 것이다.

[0064] 도 3은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 중공사 분리막의 표면 관능기의 변화 스펙트럼을 확인하기 위하여 ATR-IR 분광기(Travel IR, SensIR Technologies Co.)를 사용하여 분석한 것이다.

[0065] 도 4는 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 중공사 분리막을 XPS 분석한 것이다.

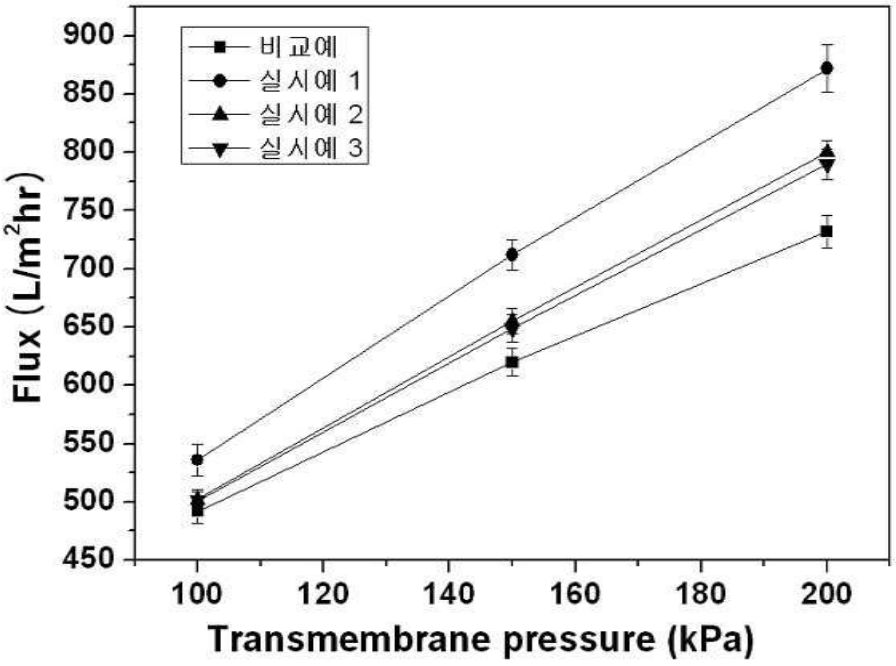
[0066] 도 5는 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 중공사 분리막에 대하여 탄소의 작용기를 분석하기 위하여 Carbon 1s 각 스펙트럼에 대한 분해 결과를 나타낸 것이다.

[0067] 도 6은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 중공사 분리막에 대하여 불소의 작용기를 분석하기 위하여 Fluorine 1s 각 스펙트럼에 대한 분해 결과를 나타낸 것이다.

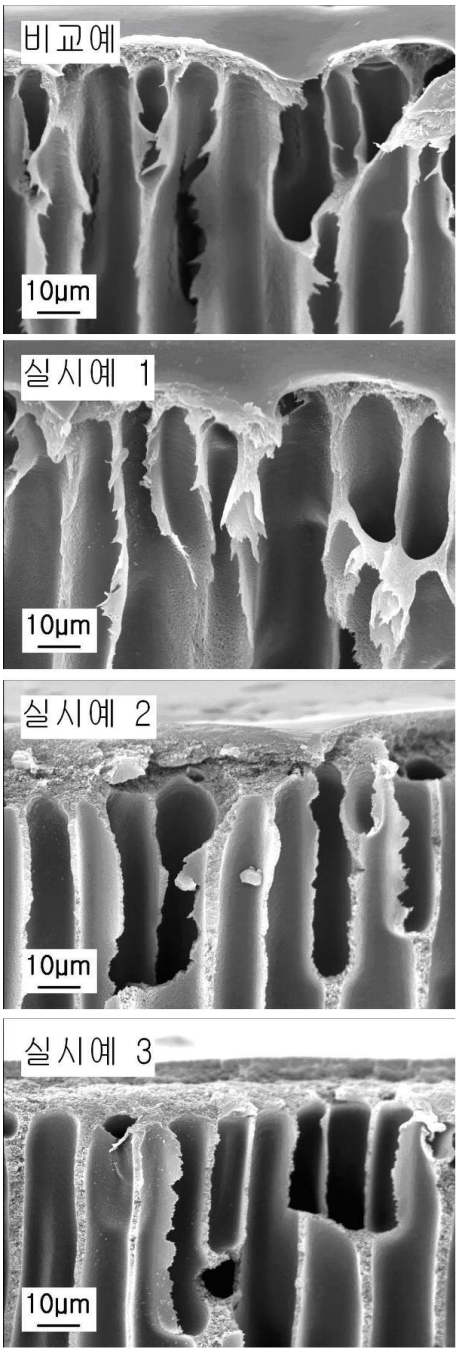
[0068] 도 7은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 중공사 분리막에 대하여 산소의 작용기를 분석하기 위하여 Oxygen 1s 각 스펙트럼에 대한 분해 결과를 나타낸 것이다.

도면

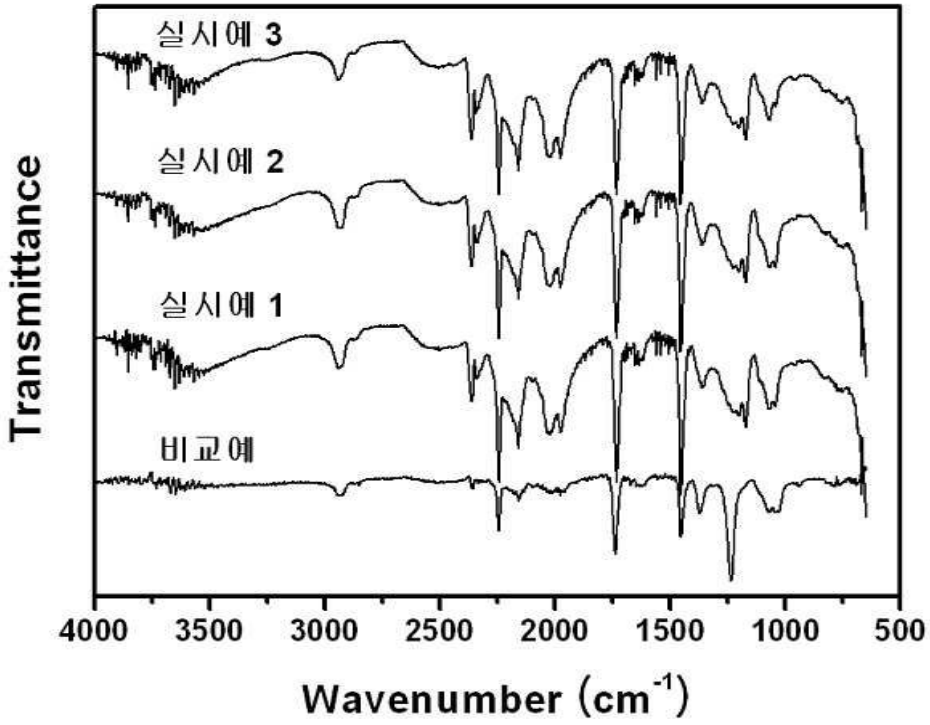
도면1


비교예
실시예 1
실시예 2
실시예 3
Flux (L/m²hr)
900
850
800
750
700
650
600
550
500
450
100
120
140
160
180
200
Transmembrane pressure (kPa)

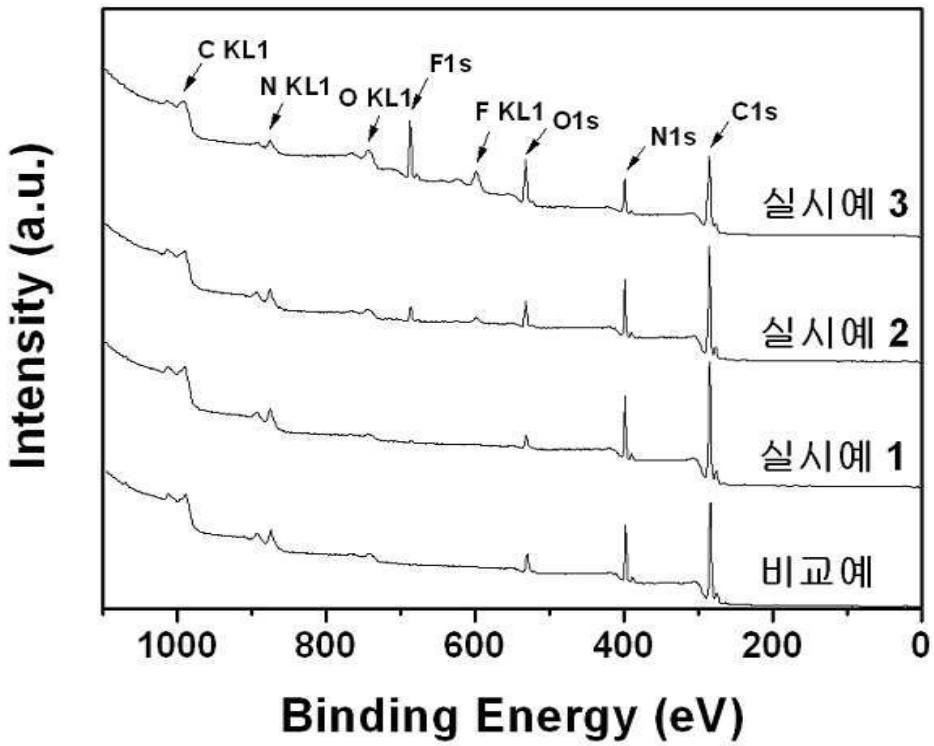
도면2



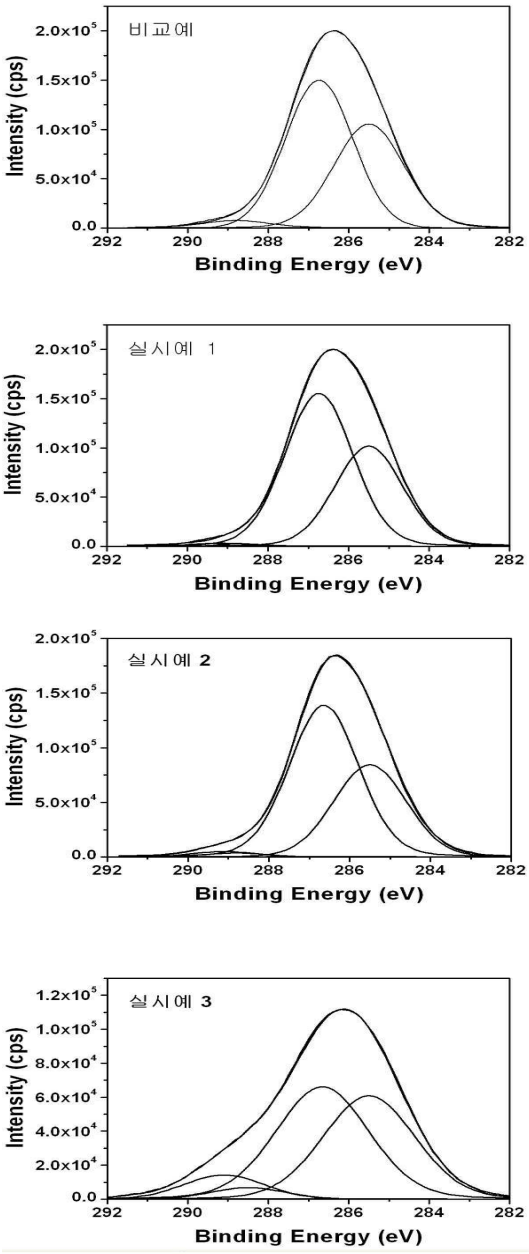
도면3


실시예 3
실시예 2
실시예 1
비교예
Transmittance
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
Wavenumber (cm-1)

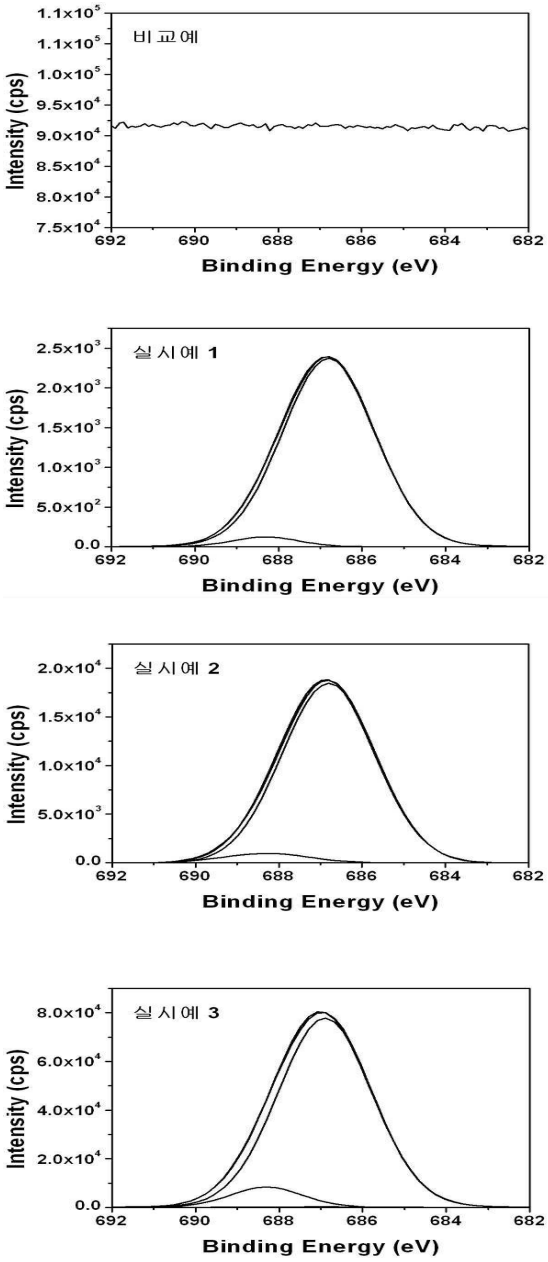
도면4


C KL1
N KL1
O KL1
F1s
F KL1
O1s
N1s
C1s
실시예 3
실시예 2
실시예 1
비교예
Intensity (a.u.)
1000
800
600
400
200
0
Binding Energy (eV)

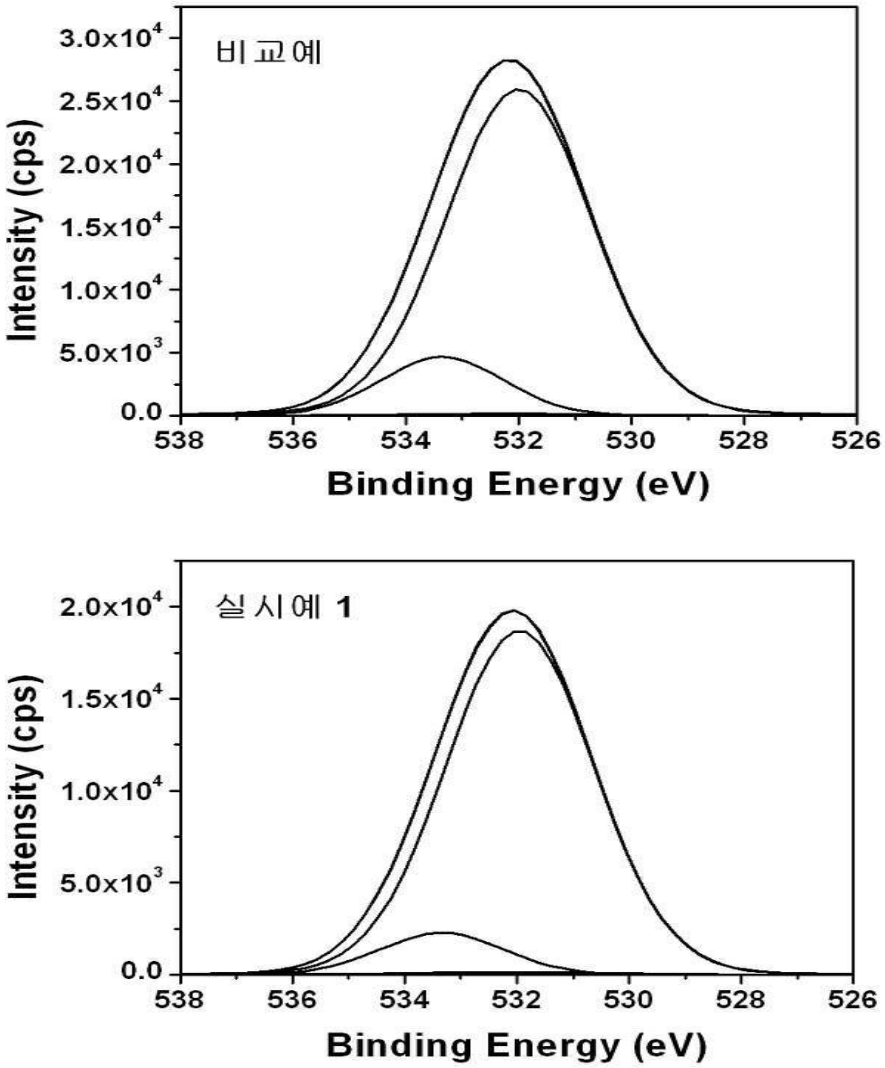
도면5


비교예
실시예 1
실시예 2
실시예 3
Intensity (cps)
Binding Energy (eV)
292
290
288
286
284
282

도면6


비교예
실시예 1
실시예 2
실시예 3
Intensity (cps)
Binding Energy (eV)
692
690
688
686
684
682

도면7


비교예
Intensity (cps)
3.0x10^4
2.5x10^4
2.0x10^4
1.5x10^4
1.0x10^4
5.0x10^3
0.0
538
536
534
532
530
528
526
Binding Energy (eV)
실시예 1
Intensity (cps)
2.0x10^4
1.5x10^4
1.0x10^4
5.0x10^3
0.0
538
536
534
532
530
528
526
Binding Energy (eV)