



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2007-0102011
(43) 공개일자 2007년10월18일

(51) Int. Cl.

B01D 71/34 (2006.01) *B01D 63/02* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2006-0033601

(22) 출원일자 2006년04월13일

심사청구일자 2006년04월13일

(71) 출원인

명지대학교 산학협력단

경기 용인시 처인구 남동 산 38-2 명지대학교

(72) 발명자

김 현

경기도 성남시 분당구 정자동 한솔마을한일아파트
306동 1702호

차봉준

서울특별시 은평구 응암2동 669-1 대주아파트 10
2동 1407호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

유미특허법인

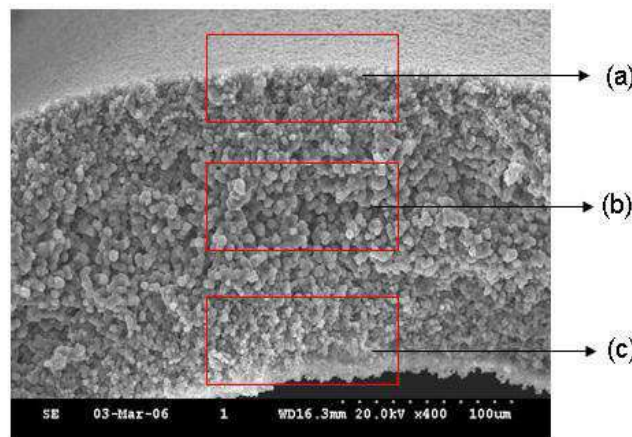
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 고수투과성 폴리불화비닐리덴계 다공성 중공사막 및 이의제조방법

(57) 요약

본 발명은 우수한 수투과성을 지닌 폴리불화비닐리덴계 다공성 중공사막 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 중공사막의 중공 중심부로부터 외부쪽으로 평균입경이 5 마이크로미터 이하의 다수의 구형입자를 포함하는 내부층, 평균입경이 5 마이크로미터를 초과하는 다수의 구형입자를 포함하는 중간층, 및 평균입경이 5 마이크로미터 이하의 다수의 구형입자를 포함하는 표면층을 포함하는 폴리불화비닐리덴계 다공성 중공사막 고투과성 폴리불화비닐리덴계 다공성 중공사막 및 이의 제조방법을 제공한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

최영진

서울특별시 송파구 문정동 150 웨밀리아파트 224동
204호

이종성

서울특별시 금천구 독산1동 1003-21 태영아파트
403호

특허청구의 범위

청구항 1

중공사막의 중공 중심부로부터 외부쪽으로

평균입경이 5 마이크로미터(μm) 이하의 다수의 구형입자를 포함하는 내부층,

평균입경이 5 마이크로미터(μm)를 초과하는 다수의 구형입자를 포함하는 중간층, 및

평균입경이 5 마이크로미터(μm) 이하의 다수의 구형입자를 포함하는 표면층

을 포함하고,

막표면상에서 0.1 내지 10 마이크로미터(μm)이하의 평균공경을 포함하는 폴리불화비닐리덴계 다공성 중공사막.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 내부층 및 표면층의 구형 입자의 평균 입경이 각각 1 내지 5 μm 이고, 상기 중간층의 구형 입자의 평균 입경이 1 내지 10 μm 인 폴리불화비닐리덴계 다공성 중공사막.

청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 내부층과 표면층은 두께가 1 내지 30 μm 이고, 중간층의 두께가 1 내지 40 μm 인 폴리불화비닐리덴계 다공성 중공사막.

청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 중공사막의 외경이 0.8 내지 1.2 mm이고, 막두께는 0.1 내지 0.4 mm 인 폴리불화비닐리덴계 다공성 중공사막.

청구항 5

제 1항에 있어서, 상기 중공사막은 60℃ 이상의 방사용액을 40 ℃이하의 외부응고액에 토출시킴과 동시에, 상온의 중공형성제를 이용하여 형성되며, 상기 방사용액은 폴리불화비닐리덴계 고분자, 양용매 및 비용매를 포함하고, 상기 외부응고액은 양용매 및 비용매를 포함하고, 중공형성제는 양용매, 비용매 및 고분자를 포함하는 폴리불화비닐리덴계 다공성 중공사막.

청구항 6

a) 폴리불화비닐리덴계 고분자, 양용매 및 비용매를 포함하는 방사용액을 제조하고,

b) 상기 방사용액을 적어도 60℃ 이상의 온도를 유지하는 이중노즐의 외부관으로 이송한 뒤, 40 ℃ 이하로 유지되는 양용매 및 비용매를 포함하는 외부응고액으로 토출시킴과 동시에, 상온의 양용매, 비용매 및 고분자를 포함하는 중공형성제를 상기 이중 노즐의 내부로 이송시켜 중공사막을 제조하는 단계

를 포함하는 폴리불화비닐리덴계 다공성 중공사막의 제조방법.

청구항 7

제 6항에 있어서, 상기 이중노즐의 온도는 60 내지 180℃의 온도로 유지되고, 상기 외부응고액의 온도는 -40 내지 40℃로 유지되는 것인 폴리불화비닐리덴계 다공성 중공사막의 제조방법.

청구항 8

제 6항에 있어서, 상기 방법은 상기 중공사막을 물로 세척하는 과정을 더욱 포함하는 것인 폴리불화비닐리덴계 다공성 중공사막의 제조방법.

청구항 9

제 6항에 있어서, 상기 방사용액은 폴리비닐리덴계 고분자 25 내지 55 중량% 및 양용매/비용매의 혼합물 45 내지 75 중량%를 포함하고, 외부응고액은 양용매 10내지 60중량% 및 비용매 40 내지 90 중량%를 포함하고, 중공형

성제는 양용매 10 내지 60 중량%, 비용매 30 내지 80 중량%, 및 고분자를 10중량% 이내로 포함하는 것인 폴리불화비닐리덴계 다공성 중공사막 제조방법.

청구항 10

제 6항에 있어서, 상기 폴리비닐리덴계 고분자는 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오르프로필렌, 폴리비닐리덴플루오라이드-트리클로로플루오르에틸렌 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되며,

상기 양용매는 N-메틸피롤리돈, 디메틸아세트아미드, 디메틸설펍사이드, 디메틸포름아마이드 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되며,

상기 비용매는 γ -부틸락톤, 사이클로헥사논, 3-헥사논, 3-헵타논, 3-옥타논, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되며,

상기 비용매는 글리세롤, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 저분자량 폴리에틸렌글리콜 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되며,

상기 중공형성제에 포함되는 고분자는 폴리에틸렌글리콜, 폴리비닐알콜, 폴리에틸렌이민, 폴리비닐피롤리돈 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것인 폴리불화비닐리덴계 다공성 중공사막의 제조방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <8> 본 발명은 고수투과성 폴리불화비닐리덴계 다공성 중공사막 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 적절한 배제율 및 인장강도를 유지함과 동시에 수투과성이 매우 우수하여, 정밀여과에 적합한 용도를 가진 폴리불화비닐리덴계 다공성 중공사막 및 이의 제조방법에 관한 것이다.
- <9> 최근에 에너지 절약 및 환경보호를 주목적으로 하여, 여러 응용분야에 걸쳐 다양한 분리막 및 이를 이용한 막분리 공정이 활발히 전개되고 있다. 특히 정밀여과막용 분리막은 수마이크로미터에서 수십마이크로 미터 크기의 기공을 가지기 때문에 폐수처리, 용수제조, 식품 및 의료공업 등을 포함한 여러 분야에 적용되고 있으며 최근 먹는물에 대한 관심이 증가함에 따라 그 활용이 점차 증가하고 있는 추세이다.
- <10> 이를 테면, 정수처리분야에선 적은 막면적으로도 대용량의 물을 처리할 수 있는 고수투과성 및 심각한 운전조건 하에서도 막손상 없는 기계적 성질이 우수한 고내압성 분리막이 요구되고 있다. 더불어 막 표면의 오염에 의한 투과성능의 저하 및 막표면에 부착된 오염물을 제거하기 위한 여러가지 수처리제의 도입에 따른 막열화의 문제를 근본적으로 방지하기 위해 내오염성 및 내화학적성이 우수한 분리막 소재가 또한 요구된다. 이를 위하여 최근에 주목받고 있는 분리막 소재가 폴리불화비닐리덴계 고분자이다. 널리 알려진 바와 같이 폴리불화비닐리덴계 고분자 소재는 낮은 표면에너지, 우수한 기계적, 내화학적 성질을 가진 것으로 잘 알려져 있기 때문에 오래전부터 코팅제, 압전소재, 분리소재 등에 많이 이용되어 왔다.
- <11> 근래 폴리불화비닐리덴계 수지는 다공성 매체로서 개발되어 왔는데, 이를 가공한 분리막의 제조예로는 다음과 같다. 대한민국 특허공개 제2004-0041091호에서는 60 중량% 이상의 폴리불화비닐리덴 수지를 함유한 고분자 및 비용매로 구성된 고분자 용액을 고분자의 상분리 온도인 80℃ 이상의 온도에서 용융한 뒤, 상분리 온도 이하로 낮추어진 노즐부로 이송시킴으로써 젤 상태의 고분자 혼합액을 냉각욕으로 토출시켜 중공사막을 제조하는 방법을 개시하고 있다. 또한, 상기 방법은 75 중량% 이상의 일정량의 비용매를 함유한 중공사 성형부 및 냉각욕의 사용을 제시하고 있다. 이렇게 제조된 중공사막은 내/외표면에 치밀층이 없는 구상구조로 이루어져 있어 높은 수투과 성능의 발현에 매우 유리하다. 또한, 대한민국 특허공개 제2003-0001474호에서는 고분자 및 프탈산디메틸 같은 유기액상체와 실리카 같은 무기미분체를 혼합, 용융하여 고분자 복합체를 제조하고, 이를 다시 용융압출하여 중공사막을 성형한 뒤, 상기 복합체로부터 첨가제 등을 추출하고 연신하여 다공성 중공사막을 제조하는 방법을 개시하고 있다. 이렇게 제조된 중공사막은 피브릴 구조로 구성되어 있으며, 수투과 성능 또한 우수한 것으로 보고되었다. 최근에 막성능을 보완하여 개시한 방법으로, 대한민국 특허 공개 제2005-0056245호에서는 폴

리에스터 같은 고분자 가소제, N-메틸피롤리돈 같은 양용매로 구성된 조성물을 용융압출하여 중공사막을 형성하고 형성된 중공사막에서 가소제 및 양용매를 알코올류 및 염소화탄화수소류 등을 이용하여 추출하고 열처리한 후 연신하여 다공성 중공사막을 제조하는 방법을 개시하고 있다. 또 다른 일례로는 대한민국 특허공개 제2005-0018624호는, 삼차원의 메쉬상(network) 구조와 구상구조를 모두 갖는 다공질막의 제조방법을 개시하고 있다. 상기 방법은 1종의 수지용액으로부터 삼차원메쉬상 구조와 구상구조를 동시에 모두 형성하는 방법, 구상구조를 갖는 다공질막의 어느 한쪽면에 메쉬상 구조를 나중에 형성하는 방법, 및 2종 이상의 수지 용액을 방사극으로부터 동시에 토출하여 다공질 막을 제조하는 방법을 개시하고 있다. 또한, 상기 방법은 토출된 방사용액을 고화하기 위해, 용매, 빈용매, 및 비용매로 구성된 냉각액체의 조성을 변화시킴에 따라 다양한 메쉬/구상 구조로 이루어진 다공질막이 제조될 수 있음을 보여주고 있다.

<12> 그러나, 상기의 방법들은 중공사막을 제조하기 위한 이중노즐로의 젤 상태의 고분자 용액의 토출시 노즐 토출부 및 용융된 고분자 용액온도에 대한 정교한 온도조절이 요구되고, 수투과성을 증가시키기 위하여 연신등의 부가적인 공정을 필요로 한다. 더불어, 무기첨가제의 추출과 동반된 수투과성 향상을 위해 pH 2이하의 강산 및 12 이상의 강염기로 구성된 용리액 처리를 필수적인 공정으로 개시하고 있는 바, 이는 탈불산 및 열화작용에 의해 막의 내구성에 심각한 영향을 준다.

<13> 또한, 대한민국 특허공개 제 2006-0022866호에서는 폴리불화비닐리덴 수지에 고분자 등의 제 1 첨가제 및 무기염 등의 제 2첨가제로 구성된 방사용액을 상온에서 토출하고, 제습챔버 및 응고조를 연속적으로 통과시켜 막내외 표면에 이중황설층을 가진 4층 구조의 다공성 중공사막 제조방법을 개시하고 있다. 그러나 상기의 방법에 의해 제조된 중공사막은 막내부 및 외부표면에 두께 1내지 5 마이크로미터(mm) 이하의 무정형 치밀층을 형성하고 있기 때문에 내압성 측면에서는 유리할 수 있으나 높은 수투과도를 기대하기 어려우며, 제습챔버등의 사용으로 중공사막 제조시 부가적인 에너지 소비가 요구된다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

<14> 일반적으로 상온의 폴리불화비닐리덴계 용액으로부터 제조된 중공사막은 대개의 경우 액-액 상분리에 의해 치밀층 및 마크로보이드로 구성된 다공성 막구조를 갖고 있으며, 이러한 구조는 높은 선택성을 얻는데 매우 바람직하다. 그러나, 수투과도 측면에서 매우 불리하기 때문에, 보다 향상된 수투과도 및 균형화된 인장강도와 배제율을 가진 중공사막의 제조가 바람직하다. 이를 위해서는 다공성막 구조안의 구형입자의 크기를 미세 조절하는 것이 필수적이며, 보다 더 유리하게는 크기가 서로 다른 구형입자의 분포를 막의 일측면에 선택적으로 위치시킴으로써 투과성능의 향상을 추진함과 동시에 양호한 인장강도 및 저지율을 가진 여과막 개발을 도모하는 것이 더욱 바람직하다.

<15> 이에, 본 발명자들은 종래의 기술적인 문제점을 해결하기 위하여, 저렴한 제조비용으로, 연신 등의 복잡하고 부가적인 공정없이 폴리불화비닐리덴계 고분자로부터 보다 우수한 수투과성과 양호한 내압성 및 저지율을 가진 중공사막을 제조하기 위해 노력한 결과, 수 내지 수십 마이크로미터 크기의 구형입자를 갖는 다층의 다공성 막구조를 형성하면서 각 층들의 입자크기를 다르게 하여 다공성 막구조 일측면에 선택적으로 분포되도록 한번의 공정으로 입자크기를 미세 조절함으로써 수투과성이 향상된 중공사막을 개발하여, 본 발명을 완성하였다.

<16> 따라서, 본 발명의 목적은 연신 등의 부가적인 공정없이 단순한 제조공정과 저렴한 비용을 통해 우수한 수투과 성능 및 양호한 저지율, 인장강도를 갖는 폴리불화비닐리덴계 다공성 중공사막을 제공하는 것이다.

<17> 본 발명의 다른 목적은 상기 다공성 중공사막의 제조방법을 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

<18> 상기의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 막단면상에서 중공사막의 중공 중심부로부터 외부쪽으로 평균입경이 5 마이크로미터(μm) 이하의 다수의 구형입자를 포함하는 내부층, 평균입경이 5 마이크로미터(μm)를 초과하는 다수의 구형입자를 포함하는 중간층, 및 평균입경이 5 마이크로미터(μm) 이하의 다수의 구형입자를 포함하는 표면층을 포함하고,

<19> 막표면상에서 0.1 내지 10 마이크로미터(μm)이하의 평균공경을 포함하는 폴리불화비닐리덴계 다공성 중공사막을 제공한다.

<20> 또한, 본 발명은 a) 폴리불화비닐리덴계 고분자, 양용매 및 빈용매를 포함하는 방사용액을 제조하고,

<21> b) 상기 방사용액을 적어도 60℃ 이상의 온도를 유지하는 이중노즐의 외부관으로 이송한 뒤, 40 ℃ 이하로 유지

되는 양용매 및 비용매를 포함하는 외부응고액으로 토출시킴과 동시에, 상온의 양용매, 비용매 및 고분자를 포함하는 중공형성제를 상기 이중 노즐의 내부로 이송시켜 중공사막을 제조하는 단계

<22> 를 포함하는 폴리불화비닐리덴계 다공성 중공사막의 제조방법을 제공한다.

<23> 보다 바람직하게, 본 발명의 다공성 중공사막의 제조방법은

<24> a) 폴리불화비닐리덴계 고분자 및 상기 폴리불화비닐리덴계 고분자를 실질적으로 균일하게 용해시킬 수 있는 양용매 및 비용매의 혼합물을 60 내지 180 °C에서 혼합하여 방사용액을 제조하고,

<25> b) 상기 방사용액을 60 내지 180 °C의 온도로 유지되는 이중노즐의 외부관으로 이송한 뒤, 상기 고분자에 대한 양용매 및 비용매의 혼합물로 구성되고, -40 내지 40°C로 유지되는 외부응고액으로 토출시킴과 동시에, 이중노즐의 내부관으로 상온의 양용매, 비용매 및 고분자의 혼합물을 포함하는 중공형성제를 방출시켜 중공사막의 중공 중심부로부터 최외곽 표면 쪽으로 미세 구형의 다공성 내부층, 중간구형의 다공성 중간층, 및 미세구형의 다공성 표면층의 3층 구조를 포함하는 중공사막을 형성하는 단계; 및 c) 상기 중공사막을 물로 세척하는 단계를 포함할 수 있다.

<26> 이하에서 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

<27> 본 발명의 다공성 중공사막은 다공성층을 구성하는 구형입자의 크기를 서로 다르게 하고, 이를 막단면에 걸쳐 선택적으로 분포시킴으로써, 중공사막의 중공 중심부로부터 외부쪽으로 미세구형 다공성 내부층, 중간구형 다공성 중간층, 및 미세구형 다공성 표면층의 3층 구조를 포함하게 된다. 따라서, 본 발명의 중공사막은 종래 다공성 중공사막에 비해 현저히 우수한 수투과도를 가지며, 양호한 입자 저지율과 인장강도를 갖는 것을 특징으로 한다.

<28> 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본원발명의 중공사막의 바람직한 일실시예를 설명하면 다음과 같다.

<29> 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 고수투과성 폴리불화비닐리덴계 다공성 중공사막의 일부단면을 400배 확대한 전자주사현미경 사진이다. 상기 도 1에서 (a), (b) 및 (c)는 중공사막 단면의 미세구공 표면층, 미세구형 중간층 및 미세구공 내부층을 각각 나타낸 것이다. 도 2a 내지 2c는 각각 상기 도 1에서의 다수의 미세구형을 갖는 내부층(a), 평균입경이 5 마이크로미터를 초과하는 다수의 구형입자를 갖는 중간층(b) 및 평균입경이 5 마이크로미터 이하의 다수의 구형입자를 갖는 표면층(c)의 단면구조를 1,000 배로 확대하여 나타낸 전자주사현미경 사진이다. 또한, 도 3a는 본 발명의 일실시예에 따른 고수투과성 폴리불화비닐리덴계 다공성 중공사막의 전체단면을 90배 확대한 전자주사현미경 사진이고, 도 3b는 본 발명의 일실시예에 따른 고수투과성 폴리불화비닐리덴계 다공성 중공사막의 표면을 1,000배 확대한 전자주사현미경 사진이고, 도 3c는 본 발명의 일실시예에 따른 고수투과성 폴리불화비닐리덴계 다공성 중공사막의 전체 단면 표면을 개략적으로 표현한 모식도이다.

<30> 본 발명의 중공사막은 도 1 내지 도 3c에 나타낸 바와 같이, 막단면상에서 중공사막의 중공 중심부로부터 외부쪽으로 평균입경이 5 마이크로미터(μm) 이하의 다수의 구형입자를 포함하는 내부층, 평균입경이 5 마이크로미터(μm)를 초과하는 다수의 구형입자를 포함하는 중간층, 및 평균입경이 5 마이크로미터(μm) 이하의 다수의 구형입자를 포함하는 표면층을 포함한다. 또한, 도 3c에서 도면 부호 1은 미세구형을 갖는 내부층이고, 2는 중간구형을 갖는 중간층이고, 3은 미세구형을 갖는 표면층을 나타내는 것으로서, 3층 구조를 포함하고 있다.

<31> 상기 구조를 갖는 본 발명의 중공사막은 60°C 이상의 방사용액을 40 °C이하의 외부응고액에 토출시킴과 동시에, 상온의 중공형성제를 이용하여 형성되는 특징이 있으며, 상기 방사용액은 폴리불화비닐리덴계 고분자, 양용매 및 비용매를 포함하는 것이 바람직하다. 또한, 상기 외부응고액은 양용매 및 비용매를 포함하고, 중공형성제는 양용매, 비용매 및 고분자를 포함하는 것이 바람직하다.

<32> 본 발명에서 내부층이라 함은 막의 중공 중심부로부터 최내부에 위치하며 구형의 입자로 구성되고 그 평균 입경이 5 마이크로미터 이하인 것으로 정의한다. 또한, 중간층이라 함은 막 단면상의 중간에 위치하며, 중공 중심부로부터 상기 내부층의 외부쪽으로 위치하며, 그 평균 입경이 5 마이크로미터 내외인 것으로 정의한다. 또한, 본 발명에서 표면층이라 함은 막의 중공 중심부로부터 외부쪽으로 최외곽 표면에 위치하며, 상기 중간층의 외부쪽으로 위치하며, 구형의 입자로 구성되고 그 평균입경이 5 마이크로미터 이하인 것으로 정의한다.

<33> 상기 내부층 및 표면층의 구형 입자의 평균 입경은 각각 1 내지 5 μm 이고, 상기 중간층의 구형입자의 평균 입경이 1 내지 10 μm 인 것이 바람직하다. 또한, 상기 내부층과 표면층의 두께는 1 내지 30 μm 이고, 중간층의 두께가 1 내지 40 μm 인 것이 바람직하다.

- <34> 또한, 막표면상의 평균공경이 0.1 내지 10 마이크로미터(μm)이하인 것이 바람직하고, 상기 중공사막의 외경은 0.8 내지 1.2 mm이고, 내부 직경은 0.4 내지 0.6 mm이고, 막두께는 0.1 내지 0.4 mm인 것이 바람직하다.
- <35> 이러한 본 발명의 중공사막은 순수투과도가 적어도 $5,000 \text{ l/m}^2 \text{ hr}$ 이상이 되며, 보다 바람직하게는 5,000 내지 30,000 $\text{l/m}^2 \text{ hr}$ 이 된다.
- <36> 한편, 본 발명의 다공성 중공사막의 제조방법은, a) 폴리불화비닐리덴계 고분자, 양용매 및 비용매를 혼합하여 방사용액을 제조하고, b) 적어도 60℃ 이상의 온도에서 상기 방사용액을 양용매 및 비용매로 이루어진 적어도 40 ℃ 이하의 온도를 유지하는 외부응고액으로 토출시킴과 동시에 상온을 유지하는 양용매, 비용매 및 고분자로 이루어진 중공형성제를 이용하여 중공사막을 제조하는 단계를 포함한다. 이러한 단계를 거쳐 막단면상에서 내부층, 중간층 및 표면층의 형성이 동시에 이루어진다.
- <37> 이하에서, 본 발명의 중공사막의 제조공정을 구체적으로 설명한다.
- <38> (a) 방사용액의 제조공정
- <39> 상술한 바와 같이, 본 발명에서 방사용액은 중공사막을 형성하는 폴리불화비닐리덴계 수지, 양용매 및 비용매로 구성되고, 60℃ 이상의 온도에서 침전물이나 부유물의 형성없이 균일하게 혼합된 것을 가리킨다. 따라서, 본 발명에서 방사용액은 60 내지 180℃에서 제조되는 것이 바람직하고, 일반적으로 60℃ 이상의 온도에서 균일한 조성의 고분자 용액으로 존재하며, 비용매와의 접촉시 상분리에 의하여 중공사막의 형성을 촉진한다. 또한, 중공사막의 형성시에는 적어도 60 ℃ 이상의 온도, 바람직하게는 60 내지 180℃의 온도를 유지하는 노즐을 통해 방사액을 외부응고액으로 토출시키는 것이 바람직하다.
- <40> 상기 방사 용액에 있어서, 각 성분의 조성비는 전체 방사용액 조성물에 대하여 15 내지 55 중량%의 폴리불화비닐리덴계 고분자, 및 45 내지 85 중량%의 양용매/비용매의 혼합물을 포함하는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하기로는 고분자 물질 25 내지 45 중량%, 및 혼합용매 55 내지 75 중량%인 것이 좋다. 또한, 상기 용매 혼합물에서, 양용매와 비용매의 혼합비율은 10 내지 50 중량% 및 50 내지 90 중량%를 포함하고, 양용매는 50 중량% 이하를 포함하는 것이 더욱 유리하다.
- <41> 이때, 상기의 온도범위 내에서 상기 폴리불화비닐리덴계 고분자의 함량이 25 중량% 미만인 경우에는 저점도로 인하여 연속적인 막의 제조가 불가능하고, 제조되었다 하더라도 인장강도가 매우 낮은 중공사막이 제조되며, 55 중량%를 초과하는 경우에는 방사용액의 고점도로 인하여 막의 제조가 거의 불가능하고, 제조된 막 또한 낮은 수투과성을 나타낸다.
- <42> 상기 폴리불화비닐리덴계 고분자는 단일 중합체, 또는 공중합체를 모두 사용 가능하나, 바람직하게는 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF) 등과 같은 단일 중합체, 상기 중합체에 헥사플루오르프로필렌(PVDF-HFP) 혹은 클로로트리플루오르에틸렌(PVDF-TCFE) 등을 포함하는 공중합체 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택하여 사용할 수 있다. 또한, 폴리불화비닐리덴계 고분자는 인장강도 등의 기계적 강도의 향상을 위해 단독 중합체보다는 단일 중합체 및 공중합체의 혼합물을 사용하는 것이 보다 바람직하며, 혼합물을 사용하는 경우 단일 중합체의 비율은 5 내지 50 중량%로 사용하는 것이 더욱 바람직하다. 또한 분자량에 대하여, 모든 중합체의 경우 5만 내지 50만 이하의 중량평균 분자량인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 10만 내지 40만 이하의 것을 사용하는 것이 좋다.
- <43> 또한, 본 발명에서는 폴리비닐리덴계 고분자에 대하여 양용매 및 비용매의 혼합물을 사용하는데, 상기 혼합물은 양용매 및 비용매로 이루어진 군에서 1종 이상 선택되는 것을 사용할 수 있다. 보다 바람직하게, 상기 혼합용매는 양용매로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상, 및 비용매로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상의 것을 혼합하여 사용하는 것이 더욱 유리하며, 대표적인 것으로는 디메틸아세트아마이드와 γ -부티로락톤의 혼합물을 사용할 수 있다.
- <44> 이때, 본 발명에서 사용되는 양용매는 60 ℃의 온도에서 55 중량%까지의 폴리불화비닐리덴계 고분자를 침전물의 형성없이 균일하게 완전 용해시키는 것으로 정의할 수 있다. 본 발명에서 사용가능한 대표적인 양용매로는 N-메틸피롤리돈, 디메틸아세트아마이드, 디메틸설포사이드, 디메틸포름아마이드 등이 있으며, 이들은 단독 또는 1종 이상 혼합 사용이 가능하다.
- <45> 상기 비용매는 100℃ 이상의 온도에서 50 중량%까지의 폴리불화비닐리덴계 고분자를 용해하는 것으로 정의될 수 있다. 상기 비용매로는 γ -부티로락톤, 사이클로헥산, 3-헥산, 3-헵탄, 3-옥탄 등이 있고, 이들은 단

독 또는 1 종 이상 혼합 사용이 가능하다.

- <46> (b) 중공사막의 제조
- <47> (외부응고액의 조성 및 응고액의 온도 조절)
- <48> 본 발명에서는 상기에서 제조된 방사용액을 외부응고액으로 토출하고 동시에 중공형성제를 이용하여 평균 입경이 다른 구형입자를 포함하는 3층 구조를 갖는 중공사막을 제조한다.
- <49> 이때, 본 발명에서 사용하는 외부응고액은 일정량의 양용매를 함유한 비용매로 구성되며, 방사용액 내의 용매와의 접촉시 계면에서의 고분자의 농도를 급격히 감소시켜 막외표면층에서의 다공도를 향상시킴과 동시에 구형입자의 크기를 감소시키는 역할을 하는 것으로서 정의된다. 또한, 비용매는 전체 온도범위하에서 실질적으로 상기 고분자를 전혀 용해시키지 않고 상기 양용매 및 비용매와 균일하게 혼합될 수 있는 것으로 정의된다. 상기 양용매는 상기한 바와 동일한 화합물 중에서 선택하여 사용 가능하며, 바람직하게는 디메틸아세트아마이드를 사용한다. 비용매의 예를 들면, 글리세롤, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 저분자량 폴리에틸렌글리콜 및 이들의 혼합물 등이 사용될 수 있으며, 보다 바람직하게는 에틸렌글리콜이다.
- <50> 이러한 외부응고액의 선택은 종래의 물을 사용하는 것에 비해 응고액의 온도조절 범위를 다양하게 확대할 수 있는 잇점을 제공하며, 외부 및 내부에 크기가 각각 다른 구형입자의 분포를 지닌 다공성층 형성에 매우 유리하다.
- <51> 상기 외부응고액의 조성비는 전체 용매 혼합물에 대하여 양용매 10내지 60중량%와 비용매 40 내지 90 중량%를 포함하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 30내지 55중량%의 양용매와 45내지 70 중량%의 비용매로 구성된다. 만약 양용매의 함량이 상기 조성범위를 벗어나게 되면 막의 용해로 중공사막 형성이 불가능하거나 내, 외부표면에 치밀층이 형성하게 되어 매우 낮은 수투과도를 가진 중공사막이 형성하게 된다.
- <52> 외부 응고액의 온도는 막 단면에 걸쳐 구형입자의 형성을 촉진하는 것으로서, 이는 결정성 고분자 및 용매 혼합물에서의 고-액 상분리의 결과와 유사하다. 본 발명에서는 응고액의 온도가 낮을수록 외부 및 내부 표면층의 구형입자 크기를 다르게 하는데 매우 유리하다. 따라서 바람직한 응고액의 온도는 40 ℃ 이하이고, 보다 바람직하게는 5 ℃ 이하이고, 가장 바람직하게는 -40 내지 40 ℃이다. 만약 응고액의 온도가 40 ℃를 초과하게 되면 외부 치밀층이 형성되거나 부분적으로 막의 용해가 일어나 바람직한 중공사막 형성이 불가능하다.
- <53> 상기 중공형성제는 비용매, 양용매, 및 고분자를 포함하는 것으로 그 온도는 0 내지 40 ℃로 유지되고, 상온인 것이 바람직하다. 상기 비용매는 상기 언급한 비용매 군중에서 1종 이상 선택될 수 있으며, 보다 바람직하게는 에틸렌글리콜이다. 또한 중공형성제에서 바람직한 양용매로는 상기 언급한 양용매 군중에서 1종 이상 선택될 수 있으며, 보다 바람직하게는 디메틸아세트아마이드이다. 중공형성제에 사용되는 고분자는 폴리에틸렌글리콜, 폴리비닐알콜, 폴리에틸렌이민, 폴리비닐피롤리돈 등이 있으며, 이들은 단독 또는 1종 이상 혼합 사용이 가능하며, 더욱 바람직하게는 폴리비닐피롤리돈이다. 상기 중공형성제의 조성비는 전체 혼합물에 대하여 10 내지 60 중량%의 양용매, 30 내지 80 중량%의 비용매, 10중량% 이내의 고분자로 구성되는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하기로는 양용매 30 내지 60 중량%, 비용매 65 내지 35 중량%, 고분자 5 중량%로 구성된다. 만약 중공형성제에서 고분자가 포함되지 않으면 균일한 외경을 가진 중공사막을 연속적으로 제조하기가 어려우며, 용매의 함량이 60 중량%를 초과하게 되면 실질적의 막의 용해로 인해 균일한 중공성형이 불가능하다. 또한, 비용매 함량이 65 중량%를 초과하게 되면 중공 내부표면에 치밀층이 형성하게 되어 낮은 수투과도를 가진 막의 형성을 초래한다.
- <54> (세척과정)
- <55> 또한, 본 발명에서는 응고액으로부터 대기중으로 이송된 중공사막의 막내외에 잔존하는 용매를 포함한 유기물을 제거하기 위해 세척과정을 더욱 포함할 수 있다. 세척액으로 물의 사용이 바람직하며, 세척시간은 특별히 한정되지는 않으나, 적어도 1일 이상, 5일 이하가 바람직하다.
- <56> 이하, 본 발명의 구성 및 작용을 다음의 실시예를 통해 설명한다. 그러나, 본 발명이 아래 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- <57> [실시예]
- <58> (실시예 1 내지 3)
- <59> 미세구형 다공성층, 중간구형 다공성층, 미세구형 다공성층의 3층 구조로 구성된 중공사막 제조

<60> 하기 표 1과 같은 함량으로 40중량%의 고분자 농도가 되도록, N,N-디메틸아세트아마이드(DMAC) 및 γ -부티로락톤(γ -BL) 각각에 폴리비닐리덴플루오라이드(Solvay, Mw: 304,000)/폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오르프로필렌의 공중합체(Solvey, Mw: 136,000)(50/50의 중량비)를 서서히 첨가한 후 이들을 혼합하여 140℃에서 균일한 방사용액을 제조하였다. 그런 다음, 제조된 균일한 고분자 방사용액속에 함유된 기포를 진공펌프를 이용하여 제거한 뒤, 기어펌프를 이용하여 방사용액을 내부직경이 0.6 mm, 외부직경이 1.4 mm이고 140℃로 유지되는 이중노즐로 이송시켰다. 이후, 에틸렌글리콜/디메틸아세트아마이드(50 중량%/50중량%)로 구성된 외부응고액의 온도를 하기 표 1과 같이 변화시켜가면서 상기 방사용액을 연속적으로 방사하여 중공사막을 제조하였다. 이때, 용액토출량은 2.8 cc/min이었으며, 중공형성제로는 상온의 디메틸아세트아마이드/에틸렌글리콜/폴리비닐피롤리돈의 혼합물(45 중량%/50 중량%/5 중량%)을 사용하였다. 이어서, 외부응고액을 통과한 중공사막을 연속적으로 대기중으로 30초간 이송시킨 뒤, 바로 물속에 1/2정도 담겨진 권취보빈을 통해 권취하고, 잔존하는 더 많은 유기용매를 제거하기 위해 물세척조내에서 96시간 동안 세척하였다. 완전 세척된 중공사막을 50 중량%의 글리세린 수용액에 24시간 침지후 상온에서 건조시켰으며, 내부직경이 0.6 mm이고 외부직경이 1.0 mm인 중공사막 300 가닥 정도를 유효길이 21 cm로 하여 막면적이 0.2 m²인 막모듈을 제조하였다.

<61> 상기 중공사막 및 모듈을 이용하여 순수투과도, 입자저지율(폴리스티렌 단분산 입자; 직경200 nm) 및 인장파단강도를 하기한 방법으로 측정하였고, 그 결과를 표 1에 나타내었고, 중공사막 단면 및 미세구조를 도 1 및 도 2a 내지 2b에 나타내었다. 이때, 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 고수투과성 폴리불화비닐리덴계 다공성 중공사막의 일부단면을 400배 확대한 전자주사현미경 사진이다. 도 2a 내지 2c는 각각 상기 도 1에서의 다수의 미세구형을 갖는 내부층(a), 평균입경이 5 마이크로미터를 초과하는 다수의 구형입자를 갖는 중간층(b) 및 평균입경이 5 마이크로미터 이하의 다수의 구형입자를 갖는 표면층(c)의 단면구조를 1,000 배로 확대하여 나타낸 전자주사현미경 사진이다.

<62> 도 1 및 도 2a 내지 도 2c를 보면, 본 발명의 중공사막은 5 μ m 이하의 다수의 구형입자로 이루어진 내부층(도1, 도2a), 5 μ m 이상의 다수의 구형입자로 이루어진 중간층(도1, 도2b), 및 5 μ m 이하의 다수의 구형입자로 이루어진 표면층(도1, 도2c)의 구조를 포함하고 있음을 알 수 있다.

<63> (1) 순수투과도의 측정

<64> 제조된 중공사막 모듈에 대해 상온의 순수를 1.0기압하에 dead-end방식으로 모듈의 한 측면으로 공급하여 투과된 물의 양을 측정한 뒤, 단위시간, 단위막면적, 단위압력당 투과량으로 환산하였다.

<65> (2) 저지율의 측정

<66> 폴리스티렌 입자(폴리사이언스사, 200 nm크기) 수용액을 상온의 순수에 분산시켜 26 ppm 입자수용액을 제조하였다. 상기 제조된 모듈의 일측면으로 입자수용액을 1.0 kg/cm²의 압력으로 공급하여 투과된 수용액 및 초기 공급된 원수에 분산된 폴리스티렌 농도를 자외선 분광기(Shimadzu사, UV-1601PC)를 이용하여 측정하였다. 이후, 240 nm의 파장에서 측정된 흡수피크의 상대적인 비를 하기 식을 이용하여 백분율로 환산하여 저지율을 결정하였다.

<67> (수학적 식 1)

<68> 저지율(%) = (원액농도-투과액농도) ÷ 원액농도 X 100

<69> (3) 인장파단강도의 측정

<70> 인장강도는 인장시험기를 이용하여, 파지거리 60 mm의 시료를 50 mm/분의 크로스헤드 속도로 5회 측정하여 평균값을 취하였다.

【표 1】

실시예	조성(중량%)	응고액 온도(℃)	순수투과도(1/m ² hr)	폴리스티렌 입자 저지율(%)	인장파단 강도(kg/개)	막구조(외표면+내부+내표면)
1	PVDF/PVDF-HFP /DMAC/ γ -BL 20/20/30/30	-20	15335	97.7	0.43	미세구형+중간구형+미세구형

<71>

2	PVDF/PVDF-HFP /DMAC/ γ-BL 20/20/30/30	0	10260	98.7	0.31	미세구형+중간구형+미세구형
3	PVDF/PVDF-HFP /DMAC/ γ-BL 20/20/30/30	20	9744	99.0	0.50	미세구형+중간구형+미세구형

<72> (비교예 1)

<73> 내외표면 치밀층을 가진 다공성 중공사막 제조

<74> 방사용액 내에 양용매 및 공중합체를 함유하지 않고 내부 및 외부응고액을 상온의 에틸렌글리콜을 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 조건하에서 중공사막을 제조하였다. 이후, 상기와 같은 방법으로 순수투과도, 폴리스티렌 입자 저지율 및 인장파단강도를 측정하였고, 그 결과를 표 2에 나타내었다. 또한, 비교예 1에 따른 막단면, 표면의 미세구조의 전자현미경 사진을 도 4a 및 4b에 나타내었다.

【표 2】

비교예	조성(중량%)	응고액 온도 (°C)	순수투과도 (l/m ² hr)	폴리스티렌 입자 저지율 (%)	인장파단 강도 (kg/cm ²)	막구조 (외표면+내부+내표면)
1	PVDF/ γ-BL 40/60	20	260	99.0	0.33	치밀+중간구형+치밀

<76> (비교예 2-3)

<77> 내표면 치밀층이 없는 다공성 중공사막 제조

<78> 외부응고액으로 상온의 에틸렌글리콜만을 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 조건하에서 중공사막을 제조하였다. 이후, 상기와 같은 방법으로 순수투과도, 폴리스티렌 입자 저지율 및 인장파단강도를 측정하였고, 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다. 또한, 비교예 3에 따른 막단면 및 표면의 미세구조의 전자현미경 사진을 도 5a 및 5b에 나타내었다.

【표 3】

비교예	조성(중량%)	응고액 온도 (°C)	순수투과도 (l/m ² hr)	폴리스티렌 입자 저지율 (%)	인장파단 강도 (kg/cm ²)	막구조 (외표면+내부+내표면)
2	PVDF/ PVDF-HFP /DMAC 20/20/60	15	455	98.1	0.42	중간구형+치밀
3	PVDF/ PVDF-HFP /DMAC 20/20/60	30	651	99.4	0.38	중간구형+치밀

<80> 비교예에 따른 도 4a 내지 5b의 경우, 입자크기가 모두 작은 치밀층을 포함하거나, 크게 이루어진 층을 갖는 중공사막임을 알 수 있다.

<81> 따라서, 상기 표 1 내지 3의 결과로부터, 본 발명의 실시예 1과 같이 폴리불화비닐리덴계 중공사막 제조시 양용매를 함유한 응고액 및 방사용액을 사용하게 되면, 비교예 1 내지 3에 비해 인장강도 및 저지율의 심각한 저하 없이 수투과도가 현저히 향상된 중공사막이 제조됨을 알 수 있다. 또한, 본 발명의 실시예에는 외부응고액의 온도를 감소시킴에 따라 수투과도는 더욱 증가하며 미세구형 다공성층, 중간구형 다공성층 및 미세구형 다공성층 형

성에 매우 유리함을 알 수 있다.

발명의 효과

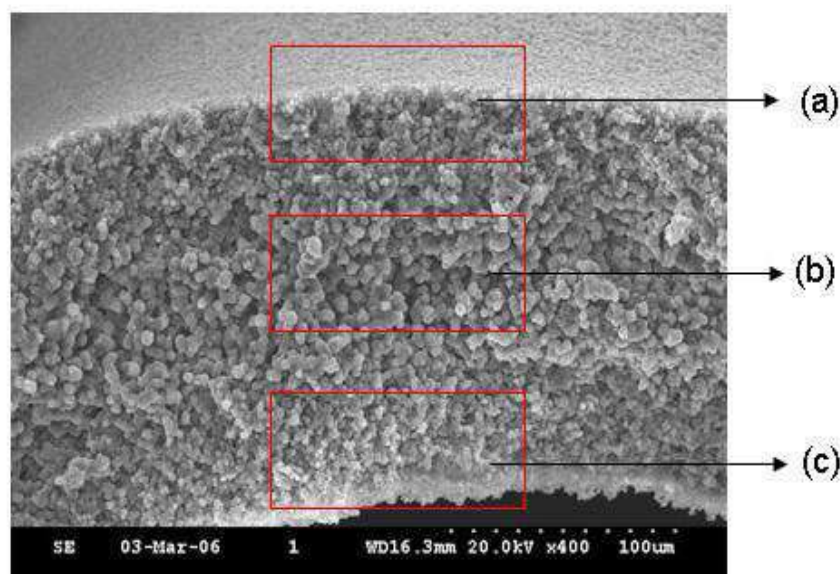
- <82> 이상에서 상세히 설명한 바와 같이, 본 발명에 따른 폴리불화비닐리텐계 다공성 중공사막은 외부응고액으로서 에틸렌글리콜 및 디메틸아세트아마이드와 같은 양용매/빈용매의 혼합물을 사용하고, 응고액의 온도를 감소시킴에 따라 평균 입경이 다른 다공성층의 3층 구조로 이루어진 중공사막을 제조할 수 있다. 따라서, 본 발명의 중공사막은 종래의 다공성 중공사막에 비해 우수한 수투과도를 유지함과 동시에, 양호한 저지율 및 인장강도를 유지함으로써, 정밀여과 및 한외여과를 포함한 차세대 고효율 분리공정산업에 수처리막으로 사용하기에 매우 적합하다.

도면의 간단한 설명

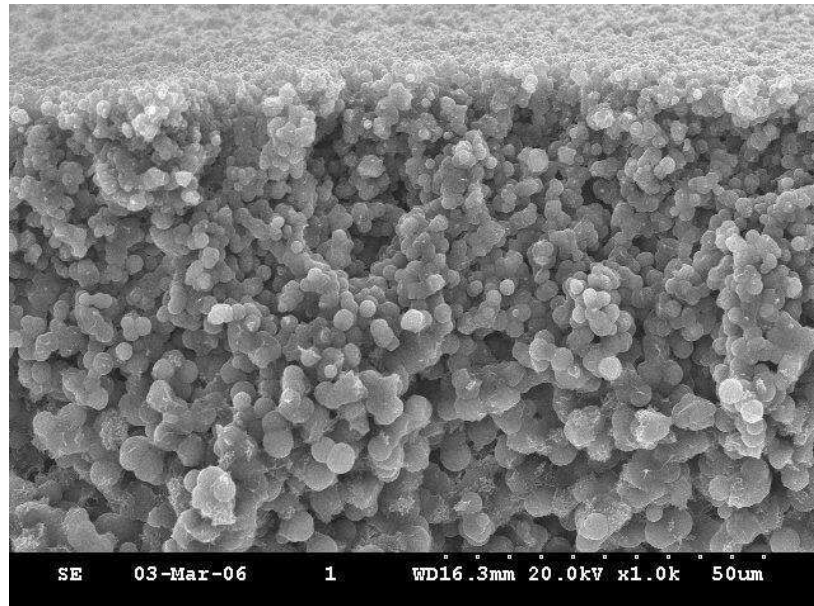
- <1> 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 고수투과성 폴리불화비닐리텐계 다공성 중공사막의 일부단면을 400배 확대한 전자주사현미경 사진.
- <2> 도 2a 내지 2c는 각각 상기 도 1에서의 다수의 미세구형을 갖는 내부층, 평균입경이 5 마이크로미터를 초과하는 다수의 구형입자를 갖는 중간층 및 평균입경이 5 마이크로미터 이하의 다수의 구형입자를 갖는 표면층의 단면구조를 1,000 배로 확대하여 나타낸 전자주사현미경 사진.
- <3> 도 3a는 본 발명의 일실시예에 따른 고수투과성 폴리불화비닐리텐계 다공성 중공사막의 전체단면을 90배 확대한 전자주사현미경 사진.
- <4> 도 3b는 본 발명의 일실시예에 따른 고수투과성 폴리불화비닐리텐계 다공성 중공사막의 표면을 1,000배 확대한 전자주사현미경 사진.
- <5> 도 3c는 본 발명의 일실시예에 따른 고수투과성 폴리불화비닐리텐계 다공성 중공사막의 전체단면을 개략적으로 표현한 모식도.
- <6> 도 4a 및 도 4b는 종래 비교예 1, 2에 의한 폴리불화비닐리텐계 다공성 중공사막의 표면 및 단면을 확대한 전자주사현미경 사진.
- <7> 도 5a 및 5b는 종래 비교예 1, 2에 의한 폴리불화비닐리텐계 다공성 중공사막의 표면 및 단면을 확대한 전자주사현미경 사진.

도면

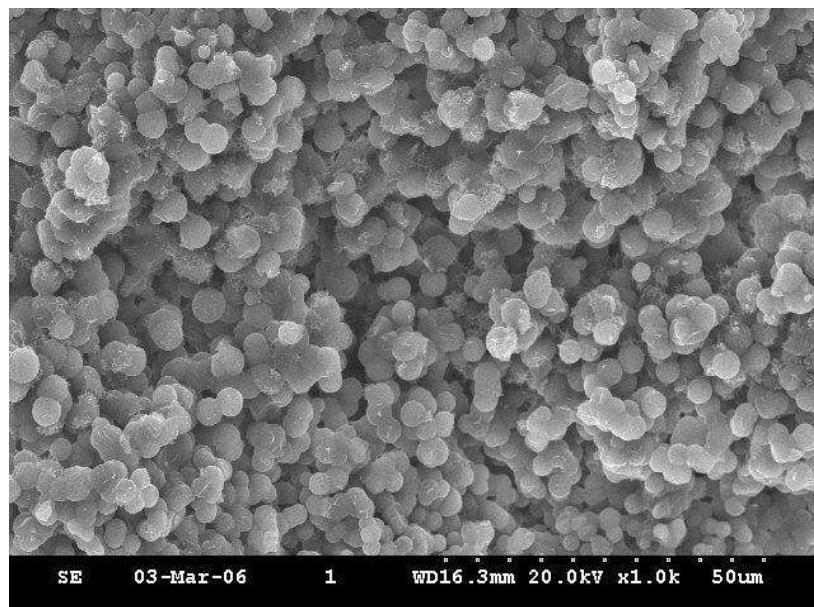
도면1



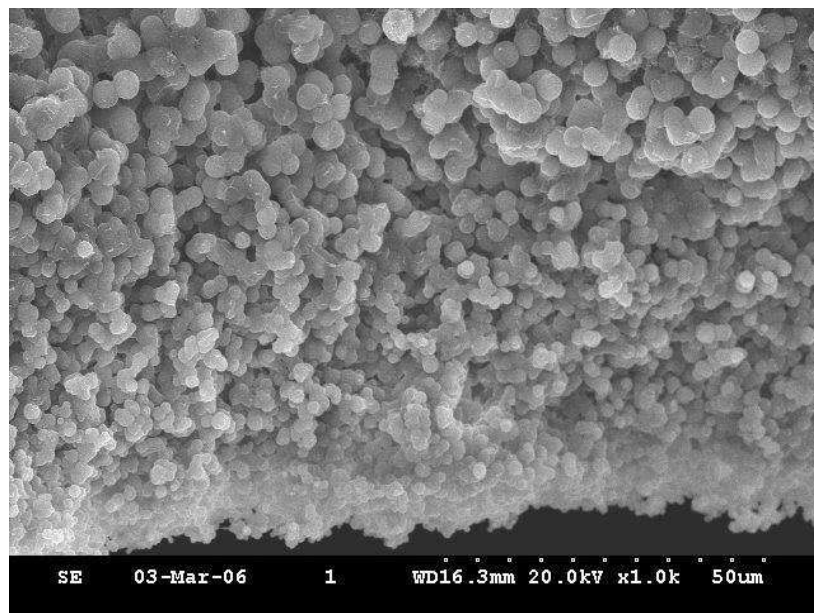
도면2a



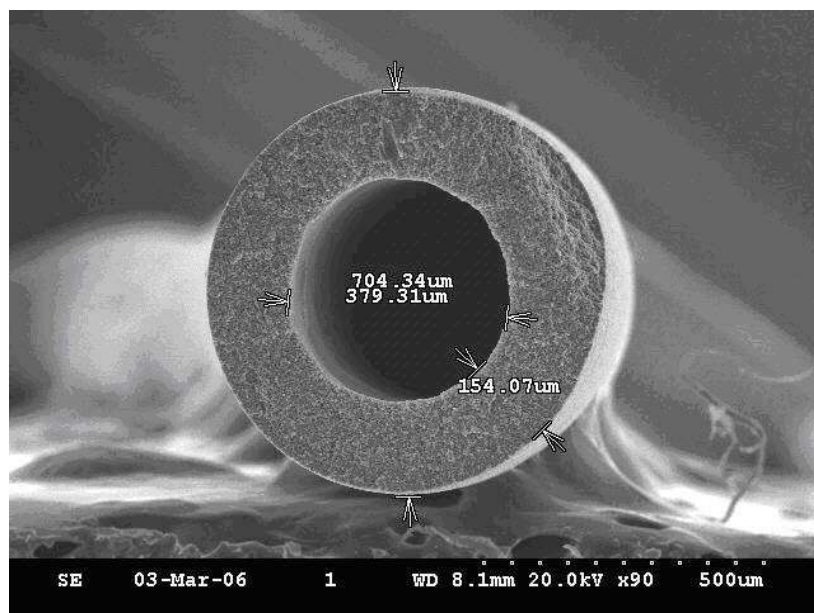
도면2b



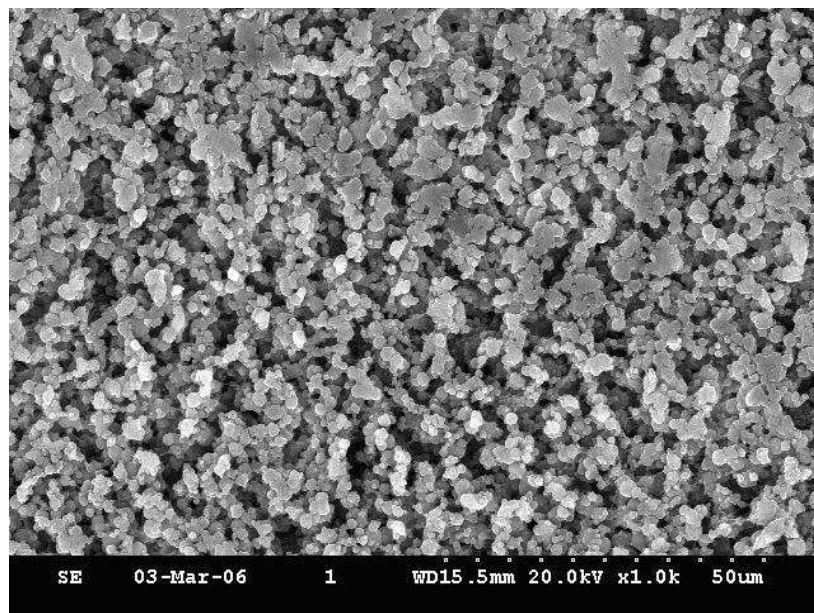
도면2c



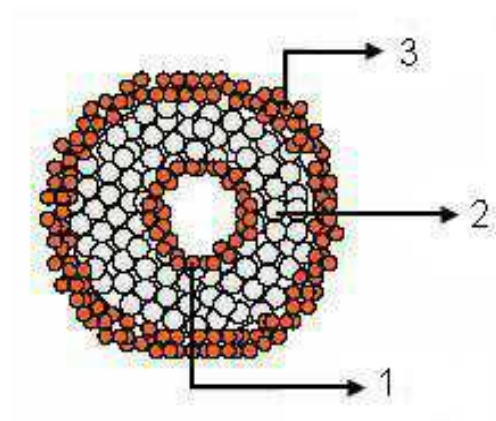
도면3a



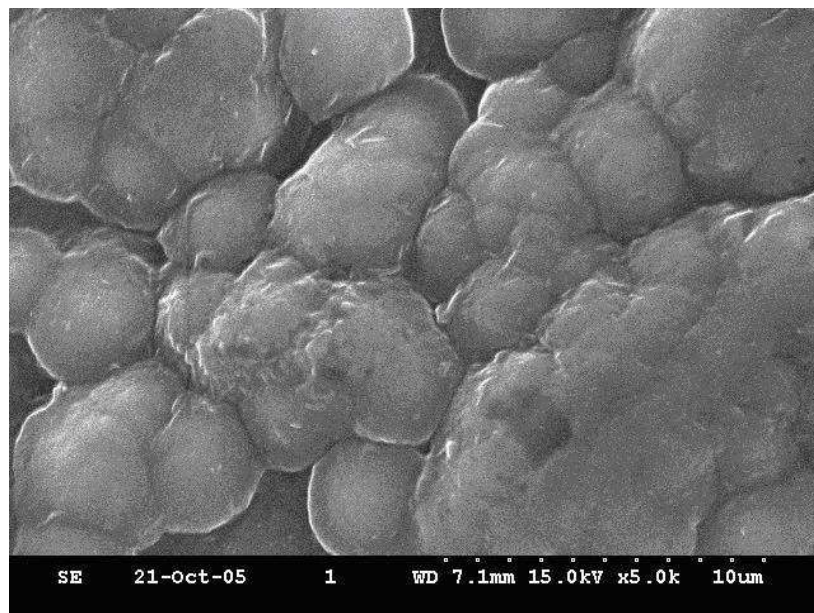
도면3b



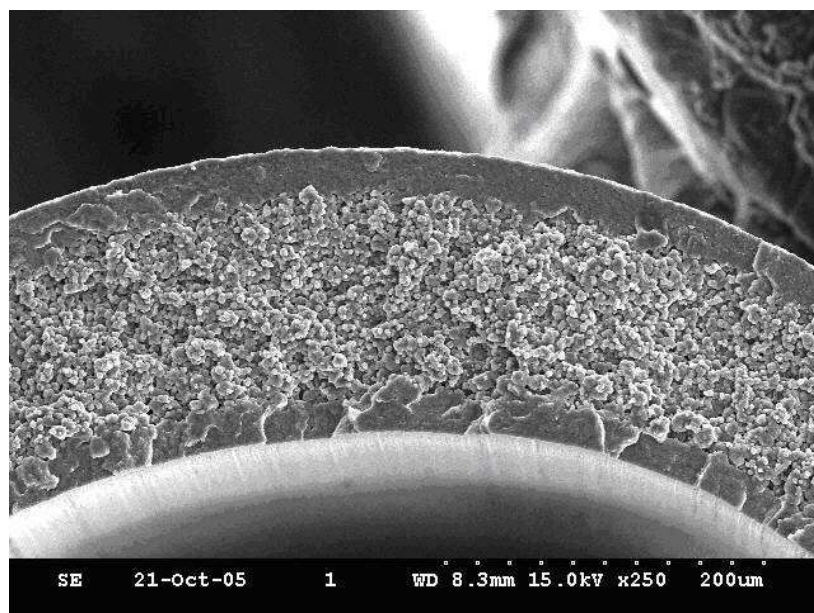
도면3c



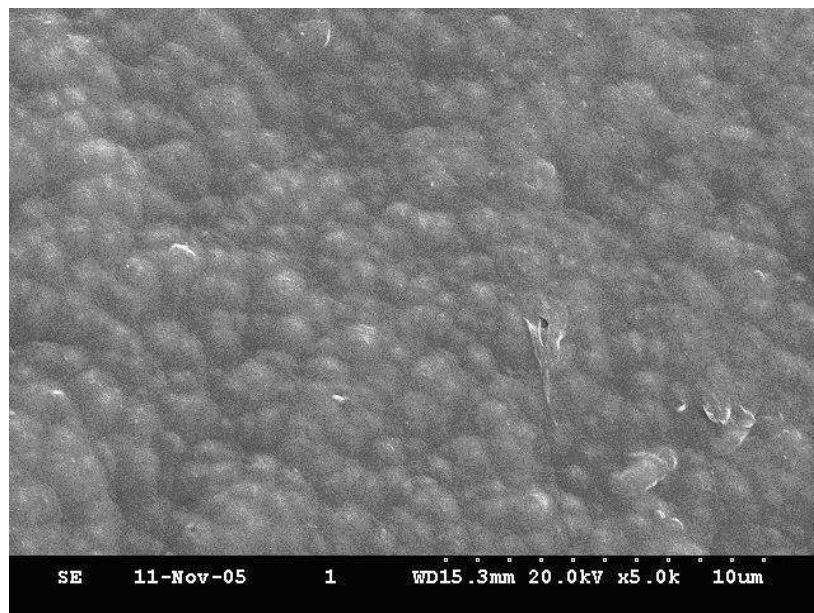
도면4a



도면4b



도면5a



도면5b

