



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호

10-2016-0090535

(43) 공개일자

2016년08월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01D 69/08 (2006.01) B01D 63/02 (2006.01)

B01D 71/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01D 69/08 (2013.01)

B01D 63/02 (2013.01)

(21) 출원번호

10-2015-0010436

(22) 출원일자

2015년01월22일

심사청구일자

2015년01월22일

(71) 출원인

경상대학교산학협력단

경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)

(72) 발명자

남상용

경상남도 사천시 사남면 월성1길 89, 101동 1302호 (엘아이지 사천리가)

우승문

경상남도 창원시 마산회원구 석전서6길 138, 103호 (회성동, 덕천빌라맨션)

(74) 대리인

특허법인충현

전체 청구항 수 : 총 17 항

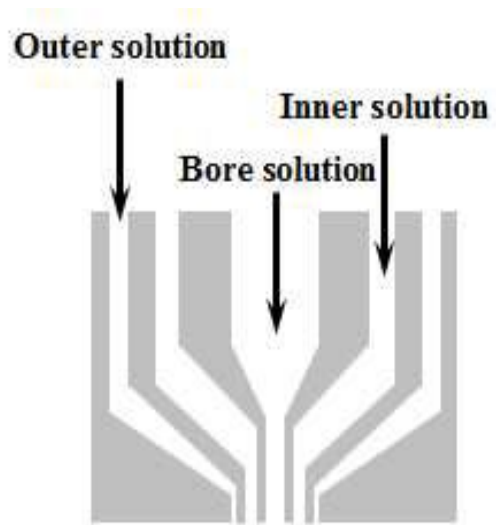
(54) 발명의 명칭 이중층 한외여과 증공사막 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은 거대기공을 갖는 다공성 내부 지지층; 및 미세기공을 갖는 다공성 외부 선택층;을 포함하는 이중층 한외여과 증공사막 및 그 제조방법을 제공한다.

본 발명에 따르면, 내부 및 외부 도프용액의 조성과 방사조건을 최적화함으로써 내부 지지층과 외부 선택층의 박리가 발생하지 않고, 수투과도 및 제거율이 우수한 이중층 한외여과 증공사막을 제조할 수 있으며, 이를 정수기를 비롯하여 산업용 분리막에 응용하는 것이 가능하다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01D 63/021 (2013.01)

B01D 69/087 (2013.01)

B01D 71/00 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2014-0407

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 경상대학교 LINC사업

연구과제명 이중구조를 가지는고분자 중공사 멤브레인의 개발

기 여 율 1/1

주관기관 경상대학교 산학협력단

연구기간 2014.06.01 ~ 2014.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

거대기공을 갖는 다공성 내부 지지층; 및
미세기공을 갖는 다공성 외부 선택층;을 포함하는 이중층 한외여과 중공사막.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 거대기공은 그 크기가 $0.1\sim 100\mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 하는 이중층 한외여과 중공사막.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 내부 지지층은 폴리술폰, 폴리에테르술폰, 폴리아크릴로니트릴, 폴리아미드, 폴리아미드, 폴리에테르이미드, 폴리에테르에테르케톤, 폴리비닐리덴플루오라이드, 셀룰로오스 아세테이트, 및 셀룰로오스 트리아세테이트로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 것을 특징으로 하는 이중층 한외여과 중공사막.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 미세기공은 그 크기가 $0.01\sim 1\mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 하는 이중층 한외여과 중공사막.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 외부 선택층은 폴리술폰, 폴리에테르술폰, 폴리아크릴로니트릴, 폴리아미드, 폴리아미드, 폴리에테르이미드, 폴리에테르에테르케톤, 폴리비닐리덴플루오라이드, 셀룰로오스 아세테이트, 및 셀룰로오스 트리아세테이트로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 것을 특징으로 하는 이중층 한외여과 중공사막.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 중공사막은 그 두께가 $100\sim 400\mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 하는 이중층 한외여과 중공사막.

청구항 7

- I) 제1 고분자 소재, 용매 및 첨가제를 혼합하여 내부 도프용액을 얻는 단계;
- II) 제2 고분자 소재, 용매 및 첨가제를 혼합하여 외부 도프용액을 얻는 단계;
- III) 상기 내부 및 외부 도프용액을 보어용액과 함께 삼중 방사노즐로 공급 및 토출하는 단계; 및
- IV) 상기 토출된 도프용액을 응고액에 접촉시켜 중공사막을 형성하는 단계;를 포함하는 이중층 한외여과 중공사막의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 제1 고분자 소재는 폴리술폰, 폴리에테르술폰, 폴리아크릴로니트릴, 폴리아미드, 폴리아미드, 폴리에테르이미드, 폴리에테르에테르케톤, 폴리비닐리덴플루오라이드, 셀룰로오스 아세테이트, 및 셀룰로오스 트리아세테이트로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 것을 특징으로 하는 이중층 한외여과 중공사막의 제조방법.

청구항 9

제7항에 있어서, 상기 제2 고분자 소재는 폴리술폰, 폴리에테르술폰, 폴리아크릴로니트릴, 폴리아미드, 폴리아미드, 폴리에테르이미드, 폴리에테르에테르케톤, 폴리비닐리덴플루오라이드, 셀룰로오스 아세테이트, 및 셀룰로오스 트리아세테이트로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 것을 특징으로 하는 이중층 한외여과 중공사막

의 제조방법.

청구항 10

제7항에 있어서, 상기 I) 단계 또는 II) 단계의 용매는 N-메틸피롤리돈(NMP), 디메틸아세트아미드(DMAc), 디메틸포름아미드(DMF), 디메틸설폭사이드(DMSO), 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 것을 특징으로 하는 이중층 한외여과 중공사막의 제조방법.

청구항 11

제7항에 있어서, 상기 I) 단계 또는 II) 단계의 첨가제는 친수성 고분자인 것을 특징으로 하는 이중층 한외여과 중공사막의 제조방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 친수성 고분자는 폴리비닐피롤리돈 또는 폴리에틸렌글리콜인 것을 특징으로 하는 이중층 한외여과 중공사막의 제조방법.

청구항 13

제7항에 있어서, 상기 내부 도프용액 중의 제1 고분자 소재의 함량은 15~25 중량%인 것을 특징으로 하는 이중층 한외여과 중공사막의 제조방법.

청구항 14

제7항에 있어서, 상기 외부 도프용액 중의 제2 고분자 소재의 함량은 10~20 중량%인 것을 특징으로 하는 이중층 한외여과 중공사막의 제조방법.

청구항 15

제7항에 있어서, 상기 보어용액은 물, 이소프로판올, 에틸렌글리콜, 글리세롤, 디메톡시에탄올, 디에톡시에탄올, 부톡시에탄올, 디메톡시부틸렌옥사이드, 디글리시딜디메틸에테르, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 것을 특징으로 하는 이중층 한외여과 중공사막의 제조방법.

청구항 16

제7항에 있어서, 상기 III) 단계에서 내부 도프용액의 토출량은 1.0~15.0g/min, 외부 도프용액의 토출량은 1.0~15.0g/min, 및 보어용액의 토출량은 1.0~10.0g/min인 것을 특징으로 하는 이중층 한외여과 중공사막의 제조방법.

청구항 17

제7항에 있어서, 상기 IV) 단계의 응고액은 물, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 펜탄, 헥산, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 것을 특징으로 하는 이중층 한외여과 중공사막의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 이중층 한외여과 중공사막 및 그 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 거대기공을 갖는 다공성 내부 지지층; 및 미세기공을 갖는 다공성 외부 선택층;을 포함하는 이중층 한외여과 중공사막 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

일반적으로 수돗물에 연결하여 사용하는 정수기는 대부분 부직포 필터, 활성탄 및 분리막 등으로 구성되어 있으며, 가장 중요한 정수기능은 분리막이 그 역할을 수행하고 있다. 이러한 분리막을 이용한 정수방식은 주로 역삼투 방식과 한외여과 방식으로 크게 나눌 수 있다.

- [0003] 역삼투 방식은 강제로 압력을 가하여 물속 불순물의 농도를 높은 쪽으로부터 낮은 쪽으로 이동시켜 정수시키는 방법으로서, 불순물의 제거율이 높은 장점이 있으나, 유해 성분뿐만 아니라 유익한 미네랄 성분까지도 모두 걸러지게 된다는 점과 물의 소비량이 많다는 단점이 있다. 반면, 한외여과 방식은 인위적인 고압의 펌프가 아닌 수돗물의 수도압으로 작동이 가능하한 것으로, 정수량이 풍부하여 별도의 저수조가 필요 없고 저수조에서 발생되는 2차 오염이나 미생물 번식 등의 문제가 발생하지 않으며, 버리는 물이 전혀 없기 때문에 물 낭비가 없는 장점을 가지고 있다.
- [0004] 상기 분리막 기술을 이용한 수처리 공정에 적용되는 고분자 소재로서는 폴리스ulfon, 폴리에테르sulfon, 폴리아크릴로니트릴, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 셀룰로오스아세테이트 또는 폴리비닐리덴플루오라이드 등을 예로 들 수 있다.
- [0005] 한편, 분리막은 그 구조에 따라 막 전체가 균일한 대칭막과 기공의 크기가 상이한 비대칭막으로 나눌 수 있고, 특히 비대칭막은 지지층에서 막의 기계적인 강도를 확보하면서 선택층에서 막의 제거성능을 증가시킬 수 있는 장점이 있어 활발한 연구가 이루어지고 있다.
- [0006] 이러한 비대칭 구조의 중공사막에 관한 선행기술로서는 외부표면에 미세기공이 분포하고, 단면은 스폰지 구조를 가짐과 동시에 외부표면에서 내부표면으로 갈수록 기공의 크기가 커지는 비대칭 구조이면서 내부표면에는 거대기공이 분포함으로써 수투과도가 향상되는 폴리스ulfon계 중공사막이 알려져 있으나, 지지층과 선택분리층의 이중층 구조가 아니어서 중공사막의 기계적 강도 및 분리성능에 한계가 있을 것으로 보인다(특허문헌 1).
- [0007] 또한, 스폰지 구조의 지지층 및 그 지지층의 외주를 따라 분리층으로서 폴리아미드층이 코팅된 나노여과 중공사막의 제조기술도 공지되어 있는데, 분리막 표면을 플라즈마로 처리하여 친수성 라디칼을 도입함으로써 지지층과 분리층의 결합력을 증가시켜 견고하고 균일한 폴리아미드 코팅층을 형성하는 것에 기술적 특징이 있는바, 이를 통하여 내오염성, 내화학적 및 높은 염배제율을 달성하는 효과를 가질 수는 있으나, 수처리 공정에 장시간 사용시 지지층과 분리층(코팅층)이 박리되는 문제가 발생할 수 있고, 그에 따라 분리성능이 떨어질 수 있는 단점이 있다(특허문헌 2).
- [0008] 그러므로 본 발명자들은 비대칭 구조의 중공사 분리막을 제조함에 있어서, 종래 통상의 이중 노즐을 통하여 중공사를 형성하던 것과는 달리, 삼중 노즐을 통하여 거대기공을 갖는 다공성 내부 지지층 및 미세기공을 갖는 다공성 외부 선택층을 동시에 형성하면, 지지층과 선택층의 박리가 발생하지 않아 높은 제거율과 수투과도를 달성할 수 있는 이중층 한외여과 중공사막을 제조할 수 있고, 이를 정수기에 적용할 수 있음에 착안하여 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0009] (특허문헌 0001) 특허문헌 1. 공개특허공보 제10-2009-0072321호
(특허문헌 0002) 특허문헌 2. 공개특허공보 제10-2014-0003296호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 감안하여 안출된 것으로, 본 발명의 목적은 지지층과 선택층의 박리가 발생하지 않고, 수투과도 및 제거율이 우수한 정수기용 이중층 한외여과 중공사막 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0011] 상기한 바와 같은 목적을 달성하기 위한 본 발명은 거대기공을 갖는 다공성 내부 지지층; 및 미세기공을 갖는 다공성 외부 선택층;을 포함하는 이중층 한외여과 중공사막을 제공한다.

- [0012] 상기 거대기공은 그 크기가 0.1~100 μ m인 것을 특징으로 한다.
- [0013] 상기 내부 지지층은 폴리술폰, 폴리에테르술폰, 폴리아크릴로니트릴, 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리에테르이미드, 폴리에테르에테르케톤, 폴리비닐리덴플루오라이드, 셀룰로오스 아세테이트, 및 셀룰로오스 트리아세테이트로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 것을 특징으로 한다.
- [0014] 상기 미세기공은 그 크기가 0.01~1 μ m인 것을 특징으로 한다.
- [0015] 상기 외부 선택층은 폴리술폰, 폴리에테르술폰, 폴리아크릴로니트릴, 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리에테르이미드, 폴리에테르에테르케톤, 폴리비닐리덴플루오라이드, 셀룰로오스 아세테이트, 및 셀룰로오스 트리아세테이트로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 것을 특징으로 한다.
- [0016] 상기 중공사막은 그 두께가 100~400 μ m인 것을 특징으로 한다.
- [0017] 또한, 본 발명은 I) 제1 고분자 소재, 용매 및 첨가제를 혼합하여 내부 도프용액을 얻는 단계; II) 제2 고분자 소재, 용매 및 첨가제를 혼합하여 외부 도프용액을 얻는 단계; III) 상기 내부 및 외부 도프용액을 보어용액과 함께 삼중 방사노즐로 공급 및 토출하는 단계; 및 IV) 상기 토출된 도프용액을 응고액에 접촉시켜 중공사막을 형성하는 단계;를 포함하는 이중층 한외여과 중공사막의 제조방법을 제공한다.
- [0018] 상기 제1 고분자 소재는 폴리술폰, 폴리에테르술폰, 폴리아크릴로니트릴, 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리에테르이미드, 폴리에테르에테르케톤, 폴리비닐리덴플루오라이드, 셀룰로오스 아세테이트, 및 셀룰로오스 트리아세테이트로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 것을 특징으로 한다.
- [0019] 상기 제2 고분자 소재는 폴리술폰, 폴리에테르술폰, 폴리아크릴로니트릴, 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리에테르이미드, 폴리에테르에테르케톤, 폴리비닐리덴플루오라이드, 셀룰로오스 아세테이트, 및 셀룰로오스 트리아세테이트로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 것을 특징으로 한다.
- [0020] 상기 I) 단계 또는 II) 단계의 용매는 N-메틸피롤리돈(NMP), 디메틸아세트아미드(DMAc), 디메틸포름아미드(DMF), 디메틸설폭시드(DMSO), 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 것을 특징으로 한다.
- [0021] 상기 I) 단계 또는 II) 단계의 첨가제는 친수성 고분자인 것을 특징으로 한다.
- [0022] 상기 친수성 고분자는 폴리비닐피롤리돈 또는 폴리에틸렌글리콜인 것을 특징으로 한다.
- [0023] 상기 내부 도프용액 중의 제1 고분자 소재의 함량은 15~25 중량%인 것을 특징으로 한다.
- [0024] 상기 외부 도프용액 중의 제2 고분자 소재의 함량은 10~20 중량%인 것을 특징으로 한다.
- [0025] 상기 보어용액은 물, 이소프로판올, 에틸렌글리콜, 글리세롤, 디메톡시에탄올, 디에톡시에탄올, 부톡시메탄올, 디메톡시부틸렌옥사이드, 디글리시딜디메틸에테르, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 것을 특징으로 한다.
- [0026] 상기 III) 단계에서 내부 도프용액의 토출량은 1.0~15.0g/min, 외부 도프용액의 토출량은 1.0~15.0g/min, 및 보어용액의 토출량은 1.0~10.0g/min인 것을 특징으로 한다.
- [0027] 상기 iv) 단계의 응고액은 물, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 펜탄, 헥산, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [0028] 본 발명에 따르면, 삼중 방사노즐을 통하여 지지층과 선택층의 박리가 발생하지 않고, 수투과도 및 제거율이 우수한 이중층 한외여과 중공사막을 제조할 수 있으며, 이를 정수기를 비롯하여 산업용 분리막에 응용하는 것이 가능하다.

도면의 간단한 설명

- [0029] 도 1은 본 발명에 따른 이중층 한외여과 중공사막을 제조하기 위한 삼중 방사노즐의 단면도.

도 2는 본 발명의 실시예 1로부터 제조된 이중층 한외여과 중공사막의 단면을 촬영한 주사전자현미경(SEM) 사진.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0030] 이하에서는 본 발명에 따른 이중층 한외여과 중공사막 및 그 제조방법에 관하여 상세히 설명하기로 한다.
- [0031] 본 발명은 거대기공을 갖는 다공성 내부 지지층; 및 미세기공을 갖는 다공성 외부 선택층;을 포함하는 이중층 한외여과 중공사막을 제공한다.
- [0032] 상기 거대기공은 그 크기가 0.1~100 μ m인 것을 특징으로 하는바, 거대기공의 크기가 0.1 μ m 미만이면 기공의 크기가 너무 작아 수투과도가 떨어질 수 있고, 거대기공의 크기가 100 μ m를 초과하면 기공의 크기가 너무 커서 제거율이 감소할 수 있으므로 상기 범위에서 거대기공의 크기를 조절하는 것이 바람직하다.
- [0033] 또한, 상기 내부 지지층은 이중층 한외여과 중공사막이 정수기 이외에 장치산업에 적용되어 고압에서도 견딜 수 있도록 외부 선택층의 지지체 역할을 수행하는 것으로 기계적 성질이 우수하여야 하므로, 고분자 사슬 사이의 인력이 높은 유리상의 소수성 고분자 소재가 바람직하다. 따라서 폴리스ulfon(PSF), 폴리에테르sulfon(PES), 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리아미드(PA), 폴리아이미드(PI), 폴리에테르이미드(PEI), 폴리에테르에테르케톤(PEEK), 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 셀룰로오스 아세테이트(CA), 및 셀룰로오스 트리아세테이트(CTA)로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 것을 사용할 수 있으며, 특히 상업화된 폴리스ulfon 또는 폴리에테르sulfon을 더욱 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0034] 상기 미세기공은 그 크기가 0.01~1 μ m인 것을 특징으로 하는바, 미세기공의 크기가 0.01 μ m 미만이면 기공의 크기가 너무 작아 수투과도가 감소할 수 있고, 미세기공의 크기가 1 μ m를 초과하면 기공의 크기가 너무 커서 선택층(제거층)의 성능이 떨어지는 단점이 있으므로 상기 범위에서 미세기공의 크기를 조절하는 것이 바람직하다.
- [0035] 또한, 상기 외부 선택층은 실질적으로 선택분리층의 기능을 수행하는 것인바, 외부 선택층을 형성하는 고분자 소재로서는 상기 내부 지지층의 고분자 소재인 폴리스ulfon(PSF), 폴리에테르sulfon(PES), 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리아미드(PA), 폴리아이미드(PI), 폴리에테르이미드(PEI), 폴리에테르에테르케톤(PEEK), 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 셀룰로오스 아세테이트(CA), 및 셀룰로오스 트리아세테이트(CTA)로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 것 중에서 동일하거나 상이하게 선택할 수 있다.
- [0036] 게다가 본 발명의 이중층 한외여과 중공사막은 그 두께가 100~400 μ m인 것을 특징으로 하는바, 중공사막의 두께가 100 μ m 미만이면 기계적 강도가 떨어질 우려가 있고, 그 두께가 400 μ m를 초과하면 분리성능이 감소할 수 있어 상기 범위 내에서 중공사막의 두께를 조절하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0037] 또한, 본 발명은 I) 제1 고분자 소재, 용매 및 첨가제를 혼합하여 내부 도프용액을 얻는 단계; II) 제2 고분자 소재, 용매 및 첨가제를 혼합하여 외부 도프용액을 얻는 단계; III) 상기 내부 및 외부 도프용액을 보어용액과 함께 삼중 방사노즐로 공급 및 토출하는 단계; 및 IV) 상기 토출된 도프용액을 응고액에 접촉시켜 중공사막을 형성하는 단계;를 포함하는 이중층 한외여과 중공사막의 제조방법을 제공한다.
- [0038] 상기 I) 단계의 제1 고분자 소재로서는 폴리스ulfon(PSF), 폴리에테르sulfon(PES), 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리아미드(PA), 폴리아이미드(PI), 폴리에테르이미드(PEI), 폴리에테르에테르케톤(PEEK), 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 셀룰로오스 아세테이트(CA), 및 셀룰로오스 트리아세테이트(CTA)로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 것을 사용할 수 있고, 특히 상업화된 폴리스ulfon 또는 폴리에테르sulfon을 더욱 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0039] 또한, 상기 II) 단계의 제2 고분자 소재로서는 I) 단계의 제1 고분자 소재인 폴리스ulfon(PSF), 폴리에테르sulfon(PES), 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리아미드(PA), 폴리아이미드(PI), 폴리에테르이미드(PEI), 폴리에테르에테르케톤(PEEK), 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 셀룰로오스 아세테이트(CA), 및 셀룰로오스 트리아세테이트(CTA)로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 것 중에서 동일하거나 상이하게 선택할 수 있다.
- [0040] 도 1에는 본 발명에 따른 이중층 한외여과 중공사막을 제조하기 위한 삼중 방사노즐의 단면도를 도시하였다.
- [0041] 본 발명에 따른 이중층 한외여과 중공사막을 제조하기 위해서는 방사과정의 첫 번째 단계로서 내부 도프용액 및 외부 도프용액의 두 가지 도프용액이 필요한바, 상기 I) 단계 또는 II) 단계의 용매로서는 상대적으로 비점이 높은(150 $^{\circ}$ C 이상) 용매를 사용하는 것이 바람직하다. 비점이 낮으면 중공사 방사과정에서 유기용매의 급격한 증발로 인하여 중공사의 선택층에 결함이 발생할 수 있고, 비점이 너무 높으면 방사용액이 공기를 통과하는 동안 유기용매의 증발이 일어나지 않아 원활한 선택층을 얻을 수 없게 된다. 따라서 대표적인 극성 비양성자성 용매

(polar aprotic solvent)인 N-메틸피롤리돈(NMP), 디메틸아세트아미드(DMAc), 디메틸포름아미드(DMF), 및 디메틸설폭시드(DMSO)로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 것을 사용할 수 있으며, 이들의 혼합물도 가능하다.

[0042] 또한, 상기 I) 단계 또는 II) 단계에서 첨가제로 친수성 고분자를 사용함으로써 내부 도프용액으로부터 형성되는 내부 지지층과 외부 도프용액으로부터 형성되는 외부 선택층의 결합력을 향상시켜 두 층 간의 박리를 방지함과 동시에 수투과도를 증가시키는데 기여한다. 상기 친수성 고분자로서는 폴리비닐피롤리돈 또는 폴리에틸렌글리콜을 바람직하게 사용할 수 있다.

[0043] 아울러 상기 I) 단계에서 내부 도프용액 중의 제1 고분자 소재의 함량은 15~25 중량%인 것이 바람직한데, 내부 도프용액 중의 제1 고분자 소재의 함량이 15 중량% 미만이면 이중층 한외여과 중공사막의 지지체 역할을 수행하는 내부 지지층의 기계적 강도가 떨어질 수 있을 뿐만 아니라, 방사과정에서 발생하는 내부 지지층의 수축현상을 방지하기 어렵고, 25 중량%를 초과하면 분리층을 선택적으로 통과한 유체의 흐름에 대한 저항성을 최소화하는데 문제가 발생할 수 있다.

[0044] 또한, 상기 II) 단계에서 외부 도프용액 중의 제2 고분자 소재의 함량은 10~20 중량%인 것이 바람직한데, 외부 도프용액 중의 제2 고분자 소재의 함량이 10 중량% 미만이면 도프용액의 점도가 낮아 제조된 중공사막의 기공 크기가 증가되어 제거율이 떨어지는 단점이 있고, 20 중량%를 초과하면 균일한 상의 도프용액을 얻기가 어려울 뿐만 아니라, 이중층 한외여과 중공사막의 선택분리층 역할을 수행하는 외부 선택층의 투과성이 현저하게 감소하는 문제가 발생할 수 있으므로, 외부 도프용액 중의 제2 고분자 소재의 함량은 10~20 중량%로 조절하는 것이 바람직하다.

[0045] 다음으로, 상기 내부 및 외부 도프용액을 보어용액과 함께 삼중 방사노즐로 공급 및 토출하게 되는데, 먼저 내부 및 외부 도프용액을 각각 저장조로 옮기고 50℃ 오븐에서 12시간 동안 정치시켜 기포를 제거한 다음, 필터를 사용하여 이물질을 제거한 후 기어펌프를 통하여, 그리고 보어용액은 액체이송펌프(HPLC 펌프)를 통하여 삼중 방사노즐로 각각 공급한다. 이때, 상기 보어용액(bore solution)은 내부응고제로 작용하여 도프용액 간의 상전이가 시작되어 중공사의 형성에 기여하는 것으로서, 물, 이소프로판올, 에틸렌글리콜, 글리세롤, 디메톡시에탄올, 디에톡시에탄올, 부톡시메탄올, 디메톡시부틸렌옥사이드, 디글리시딜디메틸에테르, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 것을 사용할 수 있는데, 물과의 혼합물을 사용하는 것이 더욱 바람직하다.

[0046] 상기 III) 단계에 있어서, 방사시 2차 연신이 일어나지 않도록 내부 및 외부 도프용액의 토출량과 보어용액의 토출량을 각각 기어펌프와 액체이송펌프(HPLC 펌프)를 이용하여 조절하는데, 내부 도프용액의 토출량은 1.0~15.0g/min, 외부 도프용액의 토출량은 1.0~15.0g/min, 및 보어용액의 토출량은 1.0~10.0g/min 범위로 조절하는 것이 바람직하다. 이어서 상기 토출된 도프용액을 응고액에 접촉시켜 고화함으로써 중공사막을 형성하게 되는데, 응고액으로서는 비용매를 포함하는 것이면 제한 없이 사용할 수 있으나, 물, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 펜탄, 헥산, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 것이 바람직하다.

[0047] 마지막으로, 상기 형성된 중공사막을 통상의 방법으로 세정 및 건조시켜 이중층 한외여과 중공사막을 제조한다.

[0048] 이하 구체적인 실시예를 상세히 설명한다.

[0049] (실시예 1) 이중층 한외여과 중공사막의 제조

[0050] 교반기가 부착된 1L 둥근 바닥 플라스크에 폴리술폰(PS)[Udel[®]] 15g을 N-메틸피롤리돈(NMP) 80g에 서서히 주입하고, 폴리비닐피롤리돈(PVP) 5g을 첨가하여 50℃에서 12시간 동안 충분히 교반시켜 내부 도프용액을 얻었다. 한편으로, 폴리에테르술폰(PES)[Victrex[®]] 15g, NMP 80g 및 PVP 5g의 조성으로 위와 같이 외부 도프용액을 얻었다. 상기 내부 및 외부 도프용액을 각각 저장조로 옮기고 50℃ 오븐에서 12시간 동안 정치시켜 기포를 제거하였다. 도 1에 나타난 삼중 방사노즐을 구비한 중공사막 제조 장치를 이용하여 내부, 외부 도프용액 및 보어용액(물 : 에틸렌글리콜 = 8:2 중량%)을 각각 기어펌프와 HPLC 펌프를 통하여 삼중 방사노즐로 공급 및 토출하였다. 방사시 2차 연신이 일어나지 않도록 권취속도를 일정하게 유지하였고, 토출된 방사용액을 물이 채워진 응고조에 접촉시켜 상전이를 마무리함으로써 중공사막을 형성시킨 후, 통상의 방법에 따라 세척 및 건조하여 한외여과 이중층 중공사막을 제조하였다.

[0051] **(실시예 2 내지 10) 이중층 한외여과 중공사막의 제조**

[0052] 내부 및 외부 도프 용액의 조성을 아래 표 1에 나타낸 바대로 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 한외여과 이중층 중공사막을 제조하였다.

표 1

[0053]

중공사막	내부 도프용액			외부 도프용액		
	제1 고분자(g)	용매(g)	첨가제(g)	제2 고분자(g)	용매(g)	첨가제(g)
실시예 2	PSF 15	NMP 80	PVP 5	PES 20	NMP 70	PVP 10
실시예 3	PSF 15	NMP 80	PVP 5	PVDF 20	NMP 70	PVP 10
실시예 4	PSF 15	NMP 80	PVP 5	PEI 20	NMP 70	PVP 10
실시예 5	PSF 15	NMP 80	PVP 5	PSF 20	NMP 75	PVP 5
실시예 6	PSF 20	NMP 75	PVP 5	PSF 20	NMP 75	PVP 5
실시예 7	PSF 20	NMP 75	PVP 5	PES 20	NMP 70	PVP 10
실시예 8	PSF 20	NMP 75	PVP 5	PVDF 20	NMP 70	PVP 10
실시예 9	PSF 20	NMP 75	PVP 5	PEI 20	NMP 70	PVP 10
실시예 10	PSF 20	NMP 75	PVP 5	PSF 20	NMP 75	PVP 5

[0054] **(비교예) 단일층 중공사막의 제조**

[0055] 폴리스ulfon(PS)[Udel[®]] 15g, NMP 80g 및 PVP 5g의 조성으로 50℃에서 12시간 동안 충분히 교반시켜 얻은 한 개의 도프용액만을 사용하여, 이중 방사노즐을 구비한 통상의 중공사 방사장치로 실시예 1에 개시된 방사조건과 같은 조건하에서 단일층 중공사막을 제조하였다.

[0056] 도 2에 본 발명의 실시예 1로부터 제조된 이중층 한외여과 중공사막의 단면을 촬영한 주사전자현미경(SEM) 사진을 나타내었다. 도 2에서 보는 바와 같이, 거대기공을 갖는 다공성 내부 지지층과 미세기공을 갖는 다공성 외부 선택층이 명확하게 결합되어 있고, 내부 지지층은 기공 구조가 핑거 형태(finger-like)로, 외부 지지층은 기공 구조가 마크로보이드(macrovoid)가 없는 스펀지 형태(sponge-like)로 되어 있음을 확인할 수 있다.

[0057] **(시험예) 수투과도 및 제거율 측정**

[0058] 상기 실시예 1 내지 10 및 비교예로부터 제조한 중공사막의 수투과도 및 제거율을 측정하기 위하여 지름 50 mm, 길이 80 mm 의 크기를 갖는 중공사막 모듈을 제작하였다. 수투과도는 1.0 bar의 압력에서 1분당 투과되는 양을 측정하였고, 아래의 식에 의해 수투과도를 계산하였다.

[0059]
$$\text{Flux} = L/m^2 h$$

[0060] (상기 식에서, L : 투과액의 부피, m² : 유효 막면적, h : 투과 시간)

[0061] 제거율은 0.05μm 폴리스티렌 라텍스 비드를 100 ppm의 농도로 제조한 공급액을 사용하여 1.0 bar의 압력에서 투과액을 회수한 후 UV 분광광도계로 그 농도를 3회에 걸쳐 측정하였으며, 그 결과를 각각 아래 표 2에 나타내었다.

표 2

[0062]

중공사막	수투과도(L/m ² h bar)	0.05μm 폴리스티렌 라텍스 비드 제거율 (%)			
		1회	2회	3회	평균
실시예 1	787	100	100	100	100
실시예 2	814	100	100	100	100
실시예 3	803	100	100	100	100
실시예 4	825	100	100	100	100

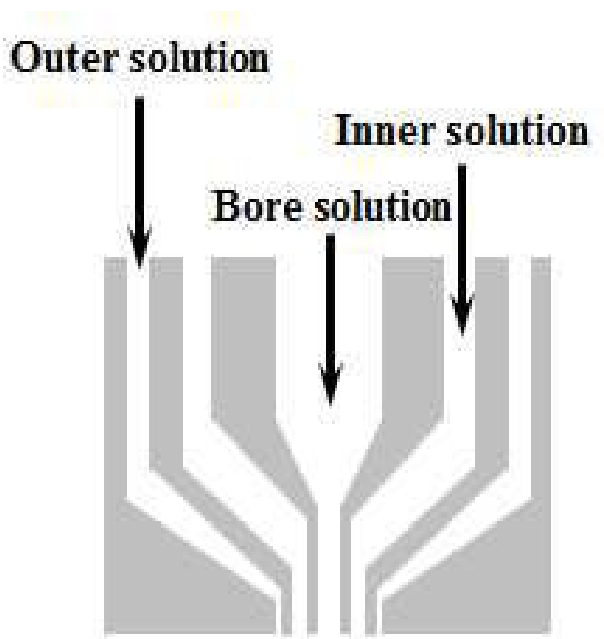
실시예 5	802	100	100	100	100
실시예 6	792	100	100	100	100
실시예 7	780	100	100	100	100
실시예 8	769	100	100	100	100
실시예 9	779	100	100	100	100
실시예 10	781	100	100	100	100
비교예	677	100	100	100	100

[0063] 상기 표 2에서 보는 바와 같이, 실시예 1 내지 10으로부터 제조된 이중층 증공사막은 비교예로부터 제조된 단일층 증공사막에 비하여 수투과도가 훨씬 높은 값을 갖는 것을 알 수 있고, 특히 실시예 1 내지 10으로부터 제조된 이중층 증공사막은 외부 도프 용액의 조성을 다양하게 변화시켜 방사를 진행한 결과, 모두 100%에 이르는 0.05 μ m 폴리스티렌 라텍스 비드의 제거율을 나타내어 우수한 제거성능을 보였다.

[0064] 그러므로 본 발명에 따르면, 내부 및 외부 도프용액의 조성과 방사조건을 최적화함으로써 내부 지지층과 외부 선택층의 박리가 발생하지 않고, 수투과도 및 제거율이 우수한 이중층 한외여과 증공사막을 제조할 수 있으며, 이를 정수기를 비롯하여 산업용 분리막에 응용하는 것이 가능하다.

도면

도면1



도면2

