



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0033378

(43) 공개일자 2015년04월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01D 71/34 (2006.01) B01D 67/00 (2006.01)

B01D 69/02 (2006.01) B01D 71/82 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-0113312

(22) 출원일자 2013년09월24일

심사청구일자 2013년09월24일

(71) 출원인

경희대학교 산학협력단

경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)

(72) 발명자

김갑진

경기 수원시 장안구 만석로 29, 713동 302호 (천천동, 현대성우우방아파트)

샤밍아라페르빈

경기 수원시 영통구 청명남로12번길 5-20, B03호 (영통동)

(74) 대리인

이종우

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 폴리비닐리덴 플루오라이드 및 부분술폰화 폴리아릴렌계 고분자의 혼합용액으로부터 제조된 수투과성, 분리선택성 및 내오염성이 개선된 새로운 친수성 멤브레인 제조방법

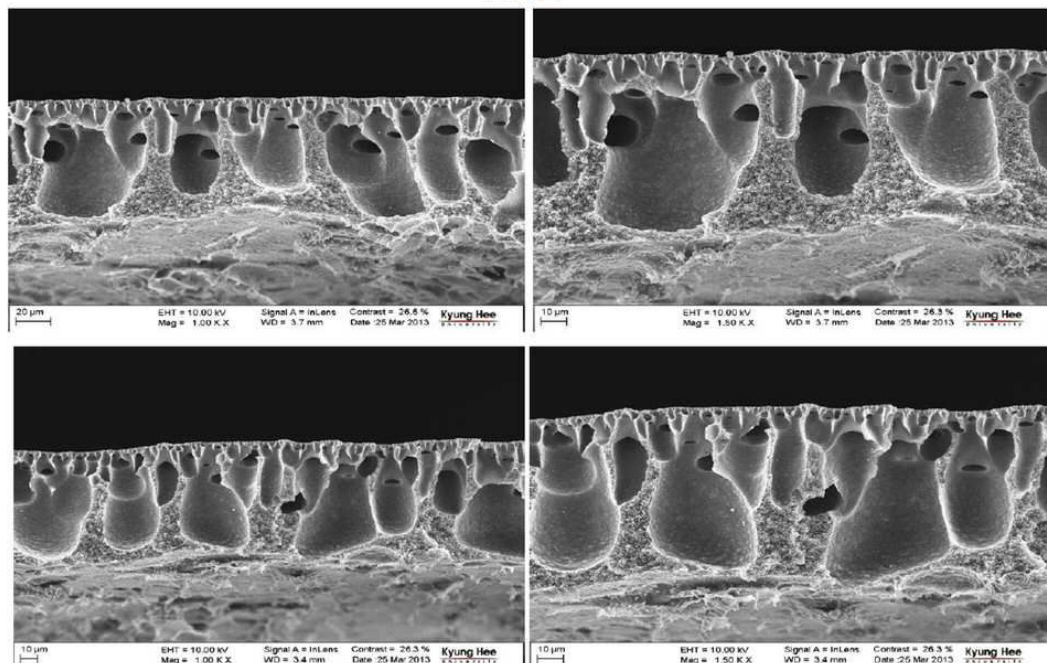
(57) 요약

본 발명은 폴리비닐리덴 플루오라이드 및 부분술폰화 폴리아릴렌계 고분자의 혼합용액으로부터 제조된 수투과성, 분리선택성 및 내오염성이 개선된 새로운 친수성 멤브레인 제조방법에 관한 것으로, 구체적으로 폴리비닐리덴 플루오라이드와 부분술폰화 폴리아릴렌계 고분자를 용매에 용해하여 용액을 제조하고 이 용액을 지지체에 함침 도

(뒷면에 계속)

대표도 - 도5

실험군1



포한 다음 상분리를 유도하여 미세 다공성 막을 제조하는 방법에 관한 것이다.

본 발명에 따르면 PVDF 막의 여과성능을 거의 그대로 유지한 채 수투과성 및 오염 저항성이 개선된 새로운 미세 다공성 막을 제조할 수 있다.

본 발명의 미세 다공성 막은 이러한 개선된 특성으로 인해 폐수처리, 주스나 주류의 여과, 반도체 제조에 사용되는 초순수 물 제조, 금속 회수, 음료나 의약품의 저온살균, 의료, 연속배양, 핵발전소 등의 응축수 정제, 유수분리 등의 분야에서 아주 유용하게 사용될 수 있을 것으로 기대된다.

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	10033474
부처명	지식경제부
연구관리전문기관	한국산업기술평가관리원(KEIT)
연구사업명	산업원천기술개발
연구과제명	난연내장재 제품화기술
기 여 율	1/2
주관기관	경희대학교 산학협력단
연구기간	2009.06.01 ~ 2012.05.31이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호	R11-2005-065
부처명	교육과학기술부
연구관리전문기관	한국연구재단
연구사업명	선도연구센터(ACE)육성사업/공학분야(ERC)
연구과제명	압력감응 촉감감지 텍스타일
기 여 율	1/2
주관기관	경희대학교 산학협력단
연구기간	2005.06.10 ~ 2014.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

폴리비닐리덴 플루오라이드[Poly(vinylidene difluoride)] 및 부분술폰화 폴리아릴렌계 고분자를 용매에 용해하여 고분자 용액을 제조하는 단계; 및

상기 고분자 용액을 사용하여 용매교환법으로 막을 제조하는 단계;를 포함하는 미세 다공성 막 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 폴리아릴렌계 고분자는 폴리파라페닐렌설파이드[Poly(*p*-phenylene sulfide), PPS], 폴리아릴렌설파이드[Poly(arylene sulfide), PAS], 폴리아릴렌설파옥사이드[Poly(arylene sulfoxide), PAS], 폴리아릴렌설파온[Poly(arylene sulfone)], 폴리아릴렌옥사이드[Poly(arylene oxide), PAO], 폴리파라페닐렌옥사이드[Poly(*p*-phenylene oxide)], 폴리-2,6-디메틸-1,4-페닐렌옥사이드[Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide), PPO], 폴리에테르설파온[Polyether sulfone, PES], 폴리아릴렌케톤[Poly(arylene ketone), PAK], 폴리아릴렌에테르케톤[Poly(arylene ether ketone), PEK], 폴리아릴렌에테르에테르케톤[Poly(arylene ether ether ketone), PEEK] 및 폴리페닐렌테레프탈아미드(Poly(phenylene terephthalamide)] 중에서 선택된 것임을 특징으로 하는 미세 다공성 막 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 용매는 N-메틸피롤리돈(N-methylpyrrolidone), 디메틸포름아마이드(dimethylformamide, DMF), 디메틸아세트아마이드(dimethylacetamide, DMAC) 및 디메틸설파옥사이드(dimethyl sulfoxide, DMSO) 중에서 선택된 것임을 특징으로 하는 미세 다공성 막 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 고분자 용액 중 폴리비닐리덴 플루오라이드와 부분술폰화 폴리아릴렌계 고분자의 중량비가 200 : 1 내지 3 : 1인 것을 특징으로 하는 미세 다공성 막 제조방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 고분자 용액은

폴리비닐리덴 플루오라이드 및 부분술폰화 폴리아릴렌계 고분자를 이들을 합한 중량을 기준으로 4 내지 6배 중량의 용매에 첨가하고, 50 내지 70℃에서 1시간 내지 2일간 교반하여 제조하는 것을 특징으로 하는 미세 다공성 막 제조방법.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 부분술폰화 폴리아릴렌계 고분자는

하나의 술폰산기를 갖는 방향족 탄화수소가 총 방향족 탄화수소의 10 내지 30%를 차지하도록 부분술폰화된 것임을 특징으로 하는 미세 다공성 막 제조방법.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 부분술폰화 폴리아릴렌계 고분자는

폴리아릴렌계 고분자와 클로로술폰산(chlorosulfonic acid)을 반응시켜 제조하는 것을 특징으로 하는 미세 다공성 막 제조방법.

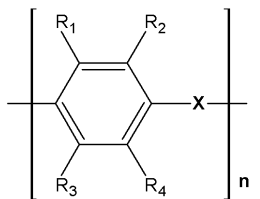
청구항 8

제 7항에 있어서,

상기 폴리아릴렌계 고분자가 다음 화학식 1으로 표시되는 경우,

상기 반응은 폴리아릴렌계 고분자 단량체와 클로로술폰산의 몰비가 1 : 0.75 내지 1 : 7이 되도록 폴리아릴렌계 고분자와 클로로술폰산을 혼합하고 메틸렌클로라이드(methylene chloride)를 반응희석제로 첨가하여 상온에서 2 내지 48시간 이루어지는 것을 특징으로 하는 미세 다공성 막 제조방법.

[화학식 1]



이때, 상기 X는 S, O, 술폭사이드(sulfoxide), 술폰(sulfone), 케톤(ketone) 또는 아마이드(amide)이며, R₁ 내지 R₄는 각각 독립적으로 H 또는 CH₃이고, n은 정수이다.

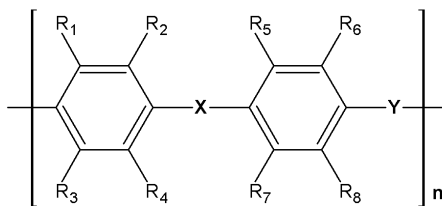
청구항 9

제 7항에 있어서,

상기 폴리아릴렌계 고분자가 다음 화학식 2로 표시되는 경우,

상기 반응은 폴리아릴렌계 고분자 단량체와 클로로술폰산의 몰비가 1 : 0.75 내지 1 : 14가 되도록 폴리아릴렌계 고분자와 클로로술폰산을 혼합하고 메틸렌클로라이드를 반응희석제로 첨가하여 상온에서 2 내지 48시간 이루어지는 것을 특징으로 하는 미세 다공성 막 제조방법.

[화학식 2]



이때, 상기 X 및 Y는 각각 독립적으로 S, O, 술폭사이드(sulfoxide), 술폰(sulfone), 케톤(ketone) 또는 아마이드(amide)로 X 및 Y는 서로 다르며, R₁ 내지 R₈는 각각 독립적으로 H 또는 CH₃이고, n은 정수이다.

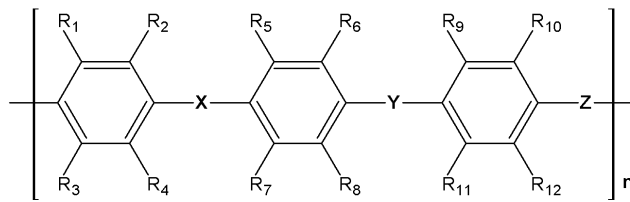
청구항 10

제 7항에 있어서,

상기 폴리아릴렌계 고분자가 다음 화학식 3으로 표시되는 경우,

상기 반응은 폴리아릴렌계 고분자 단량체와 클로로술폰산의 몰비가 1 : 0.75 내지 1 : 21이 되도록 폴리아릴렌계 고분자와 클로로술폰산을 혼합하고 메틸렌클로라이드를 반응희석제로 첨가하여 상온에서 2 내지 48시간 이루어지는 것을 특징으로 하는 미세 다공성 막 제조방법.

[화학식 3]



이때, 상기 X, Y 및 Z는 각각 독립적으로 S, O, 술폭사이드(sulfoxide), 술폰(sulfone), 케톤(ketone) 또는 아마이드(amide)로 X, Y 및 Z 중 어느 하나가 나머지 둘과 다르거나 X, Y 및 Z 모두 서로 다르며, R₁ 내지 R₁₂는 각각 독립적으로 H 또는 CH₃이고, n은 정수이다.

청구항 11

제 1항에 있어서,

상기 막을 제조하는 단계는

상기 고분자 용액을 다공성 지지체에 함침 또는 도포하고,

물, 저급알코올 또는 이들의 혼합용액을 비용매로 하는 용매교환법을 수행하는 것을 특징으로 하는 미세 다공성 막 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 폴리비닐리덴 플루오라이드 및 부분술폰화 폴리아릴렌계 고분자의 혼합용액으로부터 제조된 수투과성, 분리선택성 및 내오염성이 개선된 새로운 친수성 멤브레인 제조방법에 관한 것으로, 구체적으로 폴리비닐리덴 플루오라이드와 부분술폰화 폴리아릴렌계 고분자를 용매에 용해하여 용액을 제조하고 이 용액을 지지체에 함침 도포한 다음 상분리를 유도하여 미세 다공성 막을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF)는 우수한 열적 안정성 및 화학적 저항성으로 인해 한외여과(ultrafiltration), 정밀여과(microfiltration), 투석증발(pervaporation) 막의 제조공정에서 가장 일반적으로 사용되는 소재 중 하나이다.

[0003]

하지만, PVDF는 소수성을 나타내고, 순수 PVDF막은 물이나 폐수를 정수할 때 단백질 및 다른 불순물에 의해 오염되기 쉬워 막의 물 흐름이 급격히 떨어지게 되는 문제가 있다.

[0004]

지금까지 많은 연구자들이 이를 해결하고자 연구하였으며, TiO₂, CNT 등의 무기소재를 PVDF와 블렌드하는 방법 등이 개발된 바 있다. 하지만 이러한 방법은 효과가 그다지 높지 않고 비용도 많이 든다는 문제가 있다.

[0005]

이에 본 발명자는 PVDF 여과막의 이러한 문제점을 개선할 수 있는 방법을 개발하기 위하여 노력하였으며, 이의 결과 부분술폰화 폴리아릴렌계 고분자를 PVDF와 블렌드하여 막을 제조할 경우, 수투과성이 유의적으로 개선되며 오염저항성이 우수하고 규칙적인 미세다공을 갖는 막을 제조할 수 있음을 확인하고 본 발명을 완성하게 되었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 미국공개특허 US2009/0283475 A1

비특허문헌

[0007] (비특허문헌 0001) S.J. Oh, N. Kim, Y.T. Lee. "Preparation and characterization of PVDF/TiO₂ organic-inorganic composite membranes for fouling resistance improvement". Journal of Membrane Science. Volume 345, Issues 1-2, 1 December 2009, Pages 13-20.

(비특허문헌 0002) Y.H. Teow, A.L. Ahmad, J.K. Lim, B.S. Ooi. "Preparation and characterization of PVDF/TiO₂ mixed matrix membrane via in situ colloidal precipitation method". Desalination. Volume 295, 1 June 2012, Pages 61-69.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 따라서 본 발명의 주된 목적은 수투과성 및 오염저항성이 우수하고 규칙적인 미세다공을 갖는 막의 제조방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

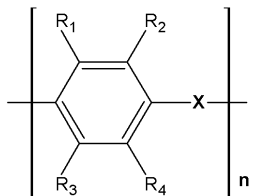
[0009] 본 발명의 한 양태에 따르면, 본 발명은 폴리비닐리덴 플루오라이드[Poly(vinylidene difluoride), PVDF] 및 부분술폰화 폴리아릴렌계 고분자를 용매에 용해하여 고분자 용액을 제조하는 단계; 및 상기 고분자 용액을 사용하여 용매교환법으로 막을 제조하는 단계;를 포함하는 미세 다공성 막 제조방법을 제공한다.

[0010] 본 발명은 PVDF 막을 제조할 때, 부분술폰화 폴리아릴렌계 고분자를 적용하여 막의 수투과성 및 오염 저항성을 개선하는 것을 특징으로 한다.

[0011] 폴리아릴렌계 고분자는 일반적으로 내화학적, 내열성, 기계적 물성이 우수하지만, 유기용매에 용해하려면 매우 높은 온도를 사용해야 하기 때문에 용액공정을 적용하는 것이 어렵다는 문제가 있다. 본 발명에서는 이러한 폴리아릴렌계 고분자를 화학적 개질을 통해 부분술폰화하여 유기용매에 대한 용해성을 높임으로써 용액공정을 적용할 수 있도록 하였다.

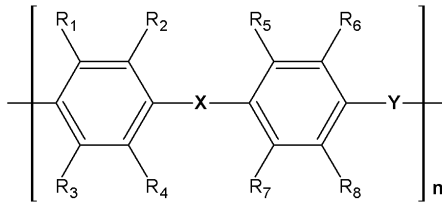
[0012] 본 발명에서 폴리아릴렌계 고분자로 다음 화학식 1 내지 3의 고분자 화합물을 사용할 수 있다.

[0013] [화학식 1]



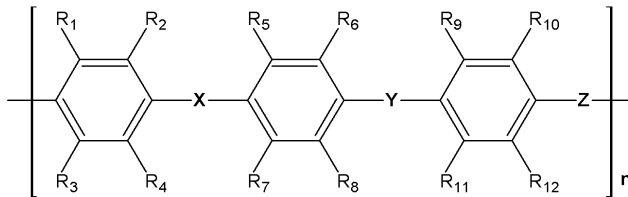
[0014]

[0015] [화학식 2]



[0016]

[0017] [화학식 3]



[0018]

[0019] 이때, 상기 화학식 1 내지 3에서 X, Y 및 Z는 각각 독립적으로 S, O, 술폭사이드(sulfoxide), 술폰(sulfone), 케톤(ketone) 또는 아마이드(amide)일 수 있으며, 화학식 2에서 X와 Y는 서로 다르고, 화학식 3에서 X, Y, Z 중 어느 하나가 나머지 둘과 다르거나 X, Y, Z 모두 서로 다르며, R₁ 내지 R₁₂는 각각 독립적으로 H 또는 CH₃ 일 수 있고, n은 정수이다.

[0020] 본 발명에서 사용할 수 있는 폴리아릴렌계 고분자로는 폴리아릴렌술파이드[Poly(arylene sulfide), PAS], 폴리 파라페닐렌술파이드[Poly(*p*-phenylene sulfide), PPS], 폴리아릴렌술폭사이드[Poly(arylene sulfoxide), PAS], 폴리아릴렌술폰[Poly(arylene sulfone)], 폴리아릴렌옥사이드[Poly(arylene oxide), PAO], 폴리파라페닐렌옥사이드[Poly(*p*-phenylene oxide)], 폴리-2,6-디메틸-1,4-페닐렌옥사이드[Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide), PPO], 폴리에테르술폰[Polyether sulfone, PES], 폴리아릴렌케톤[Poly(arylene ketone), PAK], 폴리아릴렌에테르케톤[Poly(arylene ether ketone), PEK], 폴리아릴렌에테르에테르케톤[Poly(arylene ether ether ketone), PEEK], 폴리페닐렌테레프탈아미드(Poly(phenylene terephthalamide)] 등이 있다. 각 고분자의 분자량은 크게 중요한 것은 아니나, 1,000 내지 100,000 정도의 범위에서 사용할 수 있을 것으로 판단된다.

[0021] 본 발명에서 상기 부분술폰화 폴리아릴렌계 고분자는 폴리아릴렌계 고분자의 단량체 중 일부가 술폰화된 것을 의미한다. 예를 들어, 상기 화학식 1의 폴리아릴렌계 고분자에서 단량체의 일부가 R₁ 내지 R₄ 중 하나 이상이 술폰화된 것; 화학식 2의 폴리아릴렌계 고분자에서 단량체의 일부가 R₁ 내지 R₈ 중 하나 이상이 술폰화된 것; 또는 화학식 3의 폴리아릴렌계 고분자에서 단량체의 일부가 R₁ 내지 R₁₂ 중 하나 이상이 술폰화된 것;일 수 있다.

[0022] 본 발명에서 폴리아릴렌계 고분자의 술폰화 정도에 따라 제조된 미세 다공성 막의 특성이 달라질 수 있다. 본 발명에서는 친전자 치환반응을 통하여 하나의 술폰산기가 술폰화된 방향족 탄화수소의 비율이 총 방향족 탄화수소의 10 내지 30%를 차지하도록 부분술폰화된 폴리아릴렌계 고분자를 사용하는 것이 바람직하다. 폴리아릴렌계 고분자를 술폰화할 때 하나의 방향족 탄화수소에서 수소 하나의 술폰화가 먼저 이루어지는 경향이 있으므로, 술폰화 반응의 조절을 통해 상기 술폰화 정도를 조절할 수 있다.

[0023] 부분술폰화 폴리아릴렌계 고분자는 폴리아릴렌계 고분자를 황산, 발연황산, 삼산화황 또는 클로로술폰산 등의 시약과 반응시켜 제조할 수 있으며, 반응 시 고분자와 상기 시약의 비율, 반응시간 등으로 술폰화 정도를 조절할 수 있다. 예를 들어, 클로로술폰산을 사용하는 경우 메틸렌클로라이드(methylene chloride, CH₂Cl₂)를 반응 용매로 사용하고 폴리아릴렌계 고분자와 클로로술폰산을 반응시켜 부분술폰화 폴리아릴렌계 고분자를 제조할 수 있다. 이때 폴리아릴렌계 고분자가 화학식 1으로 표시되는 경우 폴리아릴렌계 고분자 단량체와 클로로술폰산의 몰비가 1 : 0.75 내지 1 : 7이 되도록 혼합하고, 화학식 2로 표시되는 경우 상기 몰비가 1 : 0.75 내지 1 : 14가 되도록 혼합하며, 화학식 3으로 표시되는 경우 상기 몰비가 1 : 0.75 내지 1 : 21이 되도록 혼합하는 것이 바람직하다. 이에 따르면 본 발명의 미세 다공성 막을 제조하기에 적합한 정도의 부분술폰화(방향족 탄화수소

하나에 하나의 술폰산기를 갖고, 이러한 방향족 탄화수소가 총 방향족 탄화수소의 10 내지 30%를 차지하는 정도의 부분술폰화)가 이루어질 수 있다. 보다 구체적으로 PPS의 경우 PPS 단량체에 대한 클로로술폰산의 물비가 1 : 3 내지 1 : 7이 되도록 하고, PPS, 클로로술폰산 및 메틸렌클로라이드의 혼합물을 상온에서 5 내지 20시간 교반하면 본 발명의 미세 다공성 막을 제조하기에 적합한 정도의 부분술폰화가 이루어진다. 보다 바람직하게는 PPS 단량체에 대한 클로로술폰산의 물비를 1 : 4 내지 1 : 6 정도로 하고 9 ~ 11시간 교반하는 것이 좋다. 이 경우, 방향족 탄화수소 하나에 하나의 술폰산기를 갖고, 이러한 방향족 탄화수소가 총 방향족 탄화수소의 약 18%를 차지하는 정도의 부분술폰화가 이루어진다. 반응희석제로 사용하는 메틸렌클로라이드는 경우에 따라 적당량 첨가하여 사용할 수 있으나, PPS 1g 당 2 ~ 10ml 정도를 첨가하는 것이 적당하다. 반응희석제를 너무 적게 사용하면 PPS가 충분히 적셔질 수 없어 불균일한 술폰화가 이루어질 수 있고, 반대로 너무 많이 사용하면 균일한 술폰화가 이루어질 수는 있으나 반응시간이 너무 길어질 수 있다. PPS의 술폰화 반응을 멈추고 부분술폰화된 PPS를 수득하기 위해, 반응용액을 물, 저급 알코올 또는 이들의 혼합용액과 혼합함으로써 침전되도록 하는 방법을 사용할 수 있다. 이때 작업의 용이성 및 비용의 측면을 고려하여 물을 사용하는 것이 가장 좋으며, 반응용액 중에 남아있는 클로로술폰산으로 인해 발열반응이 일어날 수 있으므로, 되도록 차가운 상태에서 혼합하는 것이 바람직하다. 예를 들어 얼음물을 사용하면 이러한 문제를 해결할 수 있다. PPS 이외에 다른 폴리아릴렌계 고분자를 사용하는 경우에도 상기와 같은 방법으로 술폰화 정도를 조절할 수 있다.

[0024] 본 발명의 고분자 용액을 제조하기 위해서는 부분술폰화한 폴리아릴렌계 고분자와 PVDF가 모두 용해될 수 있는 용매를 사용해야 한다. 이러한 용매로는 N-메틸피롤리돈(N-methylpyrrolidone, NMP), 디메틸포름아마이드(dimethylformamide, DMF), 디메틸아세트아마이드(dimethylacetamide, DMAC) 및 디메틸설폭사이드(dimethyl sulfoxide, DMSO)가 있어, 이들을 본 발명의 용매로 사용할 수 있다. 본래 폴리아릴렌계 고분자는 이들 용매에 용해하지 않는데, 본 발명에서는 부분술폰화를 통해 60℃ 이하의 낮은 온도에서도 용해가 가능하도록 하였다.

[0025] 본 발명에서 상기 고분자 용액 중 PVDF와 부분술폰화 폴리아릴렌계 고분자의 중량비가 200 : 1 내지 3 : 1인 것이 바람직하다. 또한, PVDF 및 부분술폰화 폴리아릴렌계 고분자를 이들을 합한 중량을 기준으로 4 내지 6배 중량의 상기 용매에 첨가하고, 50 내지 70℃에서 1시간 내지 2일간 교반하여 고분자 용액을 제조하는 것이 바람직하다. 본 발명에 따르면 PVDF와 부분술폰화 폴리아릴렌계 고분자의 비율에 따라 제조된 미세 다공성 막의 수투과성, 친수성 오염물질의 여과성능, 오염 저항성 등의 특성이 달라진다. PVDF에 대한 부분술폰화 폴리아릴렌계 고분자의 비율이 상기 조건보다 낮을 경우 제조된 미세 다공성 막의 만족할만한 수투과성 및 오염 저항성을 기대하기 어렵고, 너무 높을 경우 수투과성 및 오염 저항성은 개선될 수 있으나 친수성 오염물질의 여과성능이 현저히 낮아지게 된다. 따라서 상기 제시된 PVDF와 부분술폰화 폴리아릴렌계 고분자의 비율을 적용하는 것이 제조된 미세 다공성 막의 특성을 위해 바람직하다.

[0026] 본 발명에서 고분자 용액을 사용하여 막을 제조할 때에는 다공성 지지체를 적용하는 것이 바람직하다. 부분술폰화 폴리아릴렌계 고분자와 PVDF만으로 이루어진 막은 큰 압력을 견디기 어렵고 내구성도 낮은 편이므로, 수처리 등의 여과막으로 적용하기 어렵다는 문제가 있다. 따라서 이러한 문제를 해결하기 위하여 기계적 강도가 우수한 다공성 지지체를 주형으로 하여 막이 형성되도록 하는 것이 바람직하다. 이러한 다공성 지지체로 섬유 직물이나 부직포 등을 사용할 수 있으며, 고분자 용액을 지지체에 함침하거나 도포하여 막을 형성시킴으로써 PVDF/부분술폰화 폴리아릴렌계 고분자 막과 지지체가 일체화되도록 할 수 있다.

[0027] 본 발명의 고분자 용액에 용매교환법을 적용하면 용이하게 미세 다공성 막을 제조할 수 있다. 용매교환법은 고분자 용액 내의 용매와 비용매의 교환에 의한 고분자의 침전을 이용하는 방법으로, 예를 들어 고분자 용액을 필름형, 튜브형 등의 특정한 형태로 성형한 후 이를 비용매가 담긴 응고조에 함침시키면 확산에 의한 상호교환이 이루어지며 고분자 용액의 조성이 변하게 되고 결국 용해도의 한계를 나타내는 binodal 혹은 spinodal phase separation 영역에서 고분자의 상분리가 일어나면서 고분자의 침전이 일어나고 용매와 비용매가 차지하고 있던 부분이 기공으로 형성되는 원리이다. 본 발명에 따르면 용매교환법에 사용하는 비용매로 물, 저급알코올 또는 이들의 혼합용액을 사용할 수 있으나, 작업의 용이성 및 비용의 측면을 고려하여 물을 사용하는 것이 바람직하다.

[0028] 본 발명의 고분자 용액 및 다공성 지지체를 이용하여 미세 다공성 막을 제조할 때, 함침 또는 도포된 고분자 용액과 다공성 지지체의 총 두께가 100 내지 500 μ m 되도록 하는 것이 바람직하다. 고분자 용액을 다공성 지지체에 함침 또는 도포하고, 상온에 5 내지 30초간 놓아둔 다음, 비용매에 20 내지 30℃에서 5 내지 20분간 침지하는 것이 바람직하다.

발명의 효과

- [0029] 본 발명에 따르면 PVDF 막의 여과성능을 거의 그대로 유지한 채 수투과성 및 오염 저항성이 개선된 새로운 미세 다공성 막을 제조할 수 있다.
- [0030] 본 발명의 미세 다공성 막은 이러한 개선된 특성으로 인해 폐수처리, 주스나 주류의 여과, 반도체 제조에 사용되는 초순수 물 제조, 금속 회수, 음료나 의약품의 저온살균, 의료, 연속배양, 핵발전소 등의 응축수 정제, 유수분리 등의 분야에서 아주 유용하게 사용될 수 있을 것으로 기대된다.

도면의 간단한 설명

- [0031] 도 1은 PPS와 클로로술폰산의 몰비가 1 : 5인 경우, 술폰화 반응시간에 따른 부분술폰화된 PPS (이하 sPPS로 약기)의 FT-IR 흡수스펙트럼을 나타낸 그래프이다.
- 도 2는 PPS와 클로로술폰산의 몰비가 1 : 5 와 1 : 10인 경우, 술폰화 반응시간에 따른 sPPS의 술폰화도를 나타낸 그래프이다.
- 도 3은 PVDF/sPPS 고분자 용액을 제조하기 위해 사용한 반응기의 사진이다.
- 도 4는 PVDF/sPPS 막의 제조과정을 촬영한 사진이다.
- 도 5는 PVDF/sPPS 막(실험군1)의 단면을 SEM으로 촬영한 사진이다.
- 도 6은 PVDF/sPPS 막(실험군2)의 단면을 SEM으로 촬영한 사진이다.
- 도 7은 PVDF/sPPS 막의 수투과성을 측정하여 나타낸 그래프이다.
- 도 8은 PVDF/sPPS 막의 물방울에 대한 접촉각을 측정한 결과이다.
- 도 9는 PVDF/sPPS 막의 PEO에 대한 여과성능을 측정하여 나타낸 그래프이다.
- 도 10은 PVDF/sPPS 막의 BSA에 대한 오염 저항성을 측정하여 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0032] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하기로 한다. 이들 실시예는 단지 본 발명을 예시하기 위한 것이므로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지는 않는다.
- [0033] 본 실시예에서는 폴리아릴렌계 고분자로 폴리파라페닐렌설파이드[Poly(*p*-phenylene sulfide), PPS]를 사용하였다. Ticona사의 Fortron PPS 및 Arkema사의 PVDF(Kynar®761)를 사용하였으며, 부분술폰화 PPS(sPPS)와 PVDF의 공용매로는 국내 Samchun사의 NMP(1-Methyl-2-pyrrolidone)를 사용하였다.
- [0034] PPS 부분 술폰화
- [0035] PPS와 클로로술폰산(ClSO_3H)을 1 : 5 몰비(PPS의 단량체 기준)로 하여 상온에서 시간별로 부분술폰화하였다. 이때 반응희석제인 메틸렌클로라이드(CH_2Cl_2)는 PPS가 충분히 적셔질 수 있는 양[PPS 중량(g)의 5배(ml)]을 사용하였다.
- [0036] 시간별로 부분술폰화한 시료의 FT-IR 흡수스펙트럼을 분석한 결과 도 1에서와 같이 sPPS 내에 존재하는 $-\text{SO}_3^-$ 의 $\nu_s(\text{S}=\text{O})$, $\nu_{as}(\text{S}=\text{O})$, $\nu(\text{S}-\text{O})$ 의 특성피크가 1175 cm^{-1} , 1055 cm^{-1} , 608 cm^{-1} 에 각각 나타나고, 흡수강도는 술폰화 시간의 증가에 따라 증가하는 것으로 나타났다. 이는 PPS의 술폰화가 성공리에 진행되었음을 알 수 있다.
- [0037] 부분술폰화한 PPS(sPPS)내에 존재하는 술폰산기의 농도를 측정하면 술폰화 정도를 평가할 수 있다. 이를 위해 약 150mg 정도의 sPPS 시료를 정확히 취하여(W mg) 100ml 용적의 플라스크에 담은 후 DMSO를 가하여 시료를 용해시키고 DMSO를 더 가하여 전체 용액의 부피가 100ml가 되게 한 DMSO 용액을 제조하였다. 이후 여기서 용액 25

ml를 취하여 약 0.01 규정농도의 NaOH 표준용액(N eq/ℓ)으로 지시약 페놀프탈레인을 사용하여 역적정할 때 소비된 NaOH양 (V ml)을 측정한 후 다음 계산식을 이용하여 술폰화도(degree of sulfonation, DS)를 구하였다.

[계산식]

$$DS = \frac{432 \times \frac{NV}{W}}{1 - 320 \times \frac{NV}{W}}$$

PPS와 클로로술폰산의 몰비를 1 : 5와 1 : 10으로 하고 반응시간은 1시간부터 48시간으로 하여 술폰화한 sPPS의 술폰화도를 표 1에 나타내었다. DS = 0.0818이란 PPS의 반복단위 약 12개당 하나의 술폰기가 생성된 것이며 DS = 0.6697은 PPS의 반복단위 약 3개당 2개의 술폰기가 생성되는 것으로 볼 수 있다. sPPS의 반응시간에 따른 술폰화도를 플롯한 것은 도 2와 같다. 술폰화도는 시간에 비례하여 증가하는 경향을 띄고, PPS에 대한 클로로술폰산의 몰비가 증가함에 따라 동일한 반응시간에 훨씬 큰 값의 술폰화도를 갖는 것으로 나타났다. 이 결과는 도 1의 FT-IR 흡수 스펙트럼에서 반응시간에 따라 술폰화 특성 피크의 강도가 증가하는 것과 일치하므로 PPS가 클로로술폰산과의 반응에서 성공적으로 술폰화가 이루어 졌음을 확인할 수 있다. 표 1에서 술폰화정도에 따른 sPPS의 고유점도의 변화를 보면 반응시간이 증가할수록 고유점도는 감소하는 것으로 보아 술폰화과정에서 PPS의 주쇄의 절단이 부분적으로 일어나고 있음을 알 수 있다. 그리고 동일한 술폰화시간에서는 PPS와 클로로술폰산의 몰비가 클수록 고유점도의 감소는 큰 것으로 나타났다.

표 1

PPS/CISO ₃ H (mole/mole)	반응시간(h)	DS(술폰화도)	[η] 고유점도(dL/gm)
1/5	1	0.0818	0.228
1/5	3	0.1129	0.219
1/5	5	0.1256	0.191
1/5	10	0.1772	0.181
1/5	15	0.2278	0.179
1/5	24	0.2607	0.163
1/5	48	0.3209	0.148
1/10	1	0.1881	0.181
1/10	3	0.3258	0.172
1/10	5	0.4096	0.169
1/10	10	0.4561	0.147
1/10	15	0.5823	0.121
1/10	24	0.6697	0.119
1/10	48	0.7201	0.112

PVDF/sPPS 고분자 용액 제조

PPS와 클로로술폰산의 몰비를 1 : 5로 하고 상온에서 10시간 술폰화한 sPPS(DS = 0.1772)를 사용하였다.

표 2의 비율에 따라 NMP에 PVDF와 sPPS를 첨가하고 60℃에서 24시간 교반(180rpm)하여 막을 제조하기 위한 고분자 용액을 제조하였다. 고분자 용액 제조에는 도 3과 같은 반응용기를 사용하였다.

대조군으로는 PVDF 만을 NMP에 첨가하여 제조한 고분자 용액을 사용하였다.

표 2

	Volume ratio(gm)			Temp.	Time(h)	Speed(rpm)
	sPPS	PVDF	NMP			

대조군	0	16	84	60℃	24	180
실험군1	0.1	16	83.9			
실험군2	0.5	16	83.5			
실험군3	1	16	83			
실험군4	1.5	16	82.5			
실험군5	3	16	81			

[0047] PVDF/sPPS 막 제조

[0048] KNIFE(MEYER-BAR) 코팅 장치를 사용한 건-습 상전환 기술을 적용하여 막을 제조하였다.

[0049] 유리판 위에 폴리에스터(폴리에틸렌테레프탈레이트) 부직포를 올리고, 200 μ m 두께 캐스팅 나이프를 사용하여 고분자 용액을 도포하였다. 10초간 놓아두어 용매를 증발시킨 다음 25℃ 수조에 10분간 침지하였다(도 4 참조).

[0050] 이후 용매를 완전히 제거하기 위해 탈이온수에 24시간 적셨다.

[0051] 미세 다공성 분석

[0052] 제조된 막의 단면을 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM)으로 관찰한 결과, 도 5 및 6과 같이 미세한 크기의 공극이 고르게 형성되어 있어 우수한 여과성능을 나타낼 것이라 예상하였다.

[0053] 수투과성 측정

[0054] S.J. Oh, N. Kim, Y.T. Lee, J. Membrane Sci., 345, 13(2009)에서 제시된 방법에 따라 제조된 막의 수투과성을 측정하였다.

[0055] 이의 결과, 도 7과 같이 sPPS가 첨가됨에 따라 수투과성이 증가하는 것으로 나타났다.

[0056] 접촉각 측정

[0057] S.J. Oh, N. Kim, Y.T. Lee, J. Membrane Sci., 345, 13(2009)에서 제시된 방법에 따라 제조된 막의 물방울에 대한 접촉각을 측정하였다.

[0058] 이의 결과, 도 8 및 표 3과 같이 sPPS가 첨가됨에 따라 물방울과의 접촉각이 감소하는 추세를 보였으며, 이는 sPPS의 첨가에 따라 막의 친수성이 증가한다는 것을 의미한다.

표 3

[0059]

막	접촉각(°)
대조군	76
실험군1	70.29
실험군2	64.35
실험군3	61.87
실험군4	62.07
실험군5	62.82

[0060] 선택 투과성 분석

[0061] 막의 수투과성 및 친수성이 증가할 경우, 친수성 불순물이 여과되지 않고 그대로 통과하는 경우가 발생할 수 있다. 이에 제조된 막의 친수성 불순물에 대한 여과성능을 확인하였다.

[0062] 불순물로는 분자량 300,000의 폴리에틸렌옥사이드(polyethylene oxide, PEO)를 사용하였으며, PEO의 농도가 75.68mg/ℓ 인 수용액을 제조하여 이를 제조된 막으로 여과한 다음, 여과액 중 TOC(total organic carbon)를 분석하여 여과된 PEO의 양을 분석하였다. TOC 분석에는 TOC-VCSN(total organic carbon analyzer, SHIMADZU Corporation, Kyoto, Japan)을 사용하였다.

[0063] 이의 결과, 도 9 및 표 4와 같이, sPPS의 첨가에 따라 수투과성 및 친수성이 증가하였음에도 불구하고, 친수성 불순물의 여과성능은 PVDF 막과 거의 유사한 것으로 나타났다. 하지만, sPPS의 첨가량이 증가할수록 여과성능이 약간씩 낮아지는 추세도 관찰되었다. 따라서 sPPS의 과도한 첨가는 친수성 불순물의 여과성능 측면에서 바람직하지 못할 것으로 판단된다.

표 4

[0064]

	TOC(mg/ℓ)
PEO	75.68
대조군	5.128
실험군1	5.344
실험군2	5.439
실험군3	5.585
실험군4	5.778
실험군5	7.571

[0065]

오염 저항성 분석

[0066]

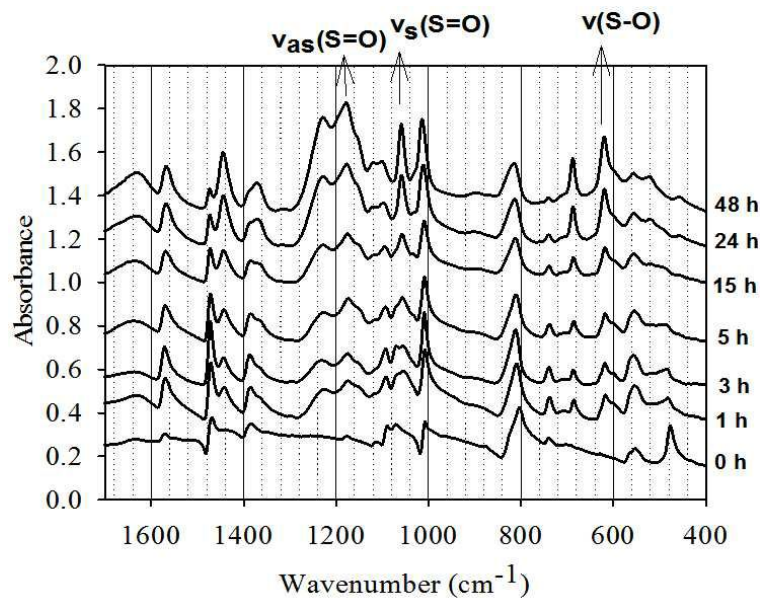
막의 오염 저항성을 분석하기 위해, BSA(bovine serum albumin)을 오염원으로 사용하였다. 1g/ℓ (1,000ppm)의 BSA 수용액을 제조하고, 질소가스(N₂)를 이용하여 1기압 하에서 제조된 막을 통과시켜 수투과성을 측정하였다.

[0067]

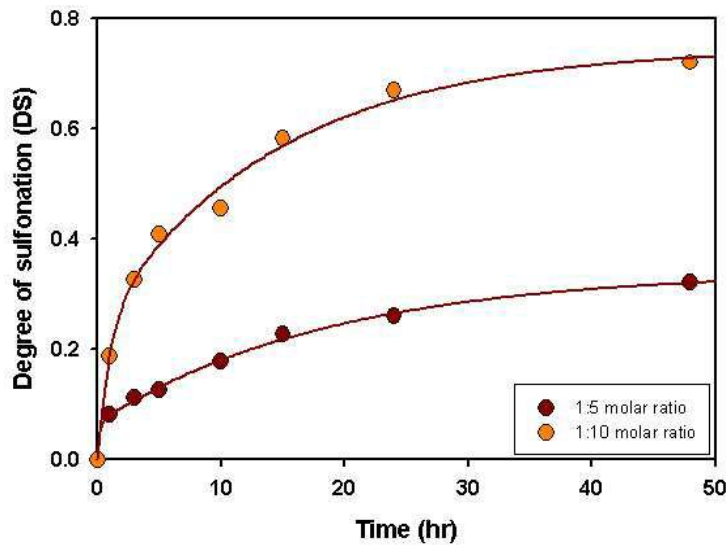
이의 결과, 도 10과 같이, sPPS의 첨가에 따라 오염 저항성이 개선되는 것으로 나타났다.

도면

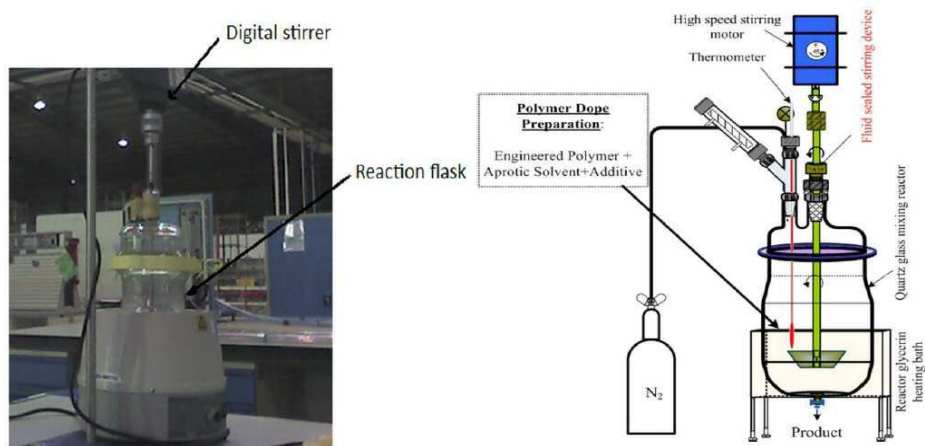
도면1



도면2



도면3

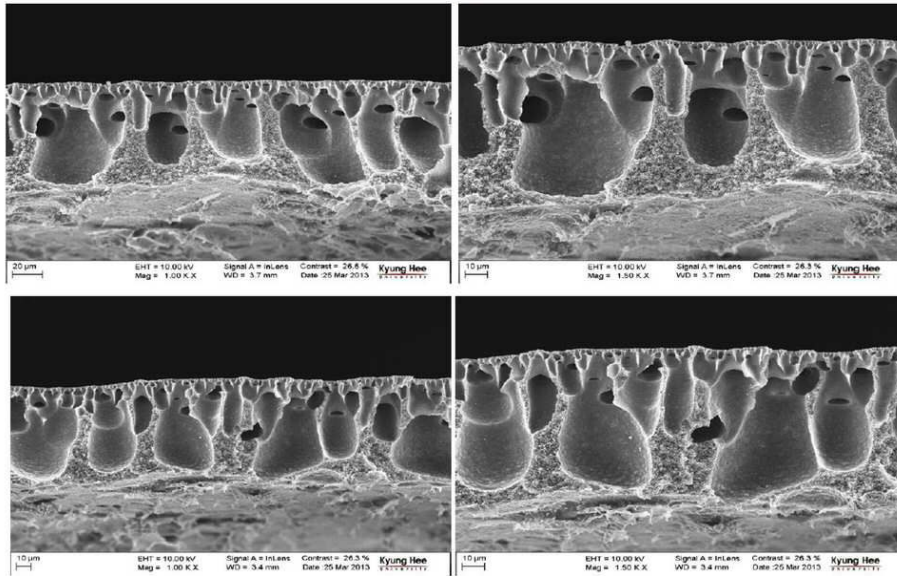


도면4



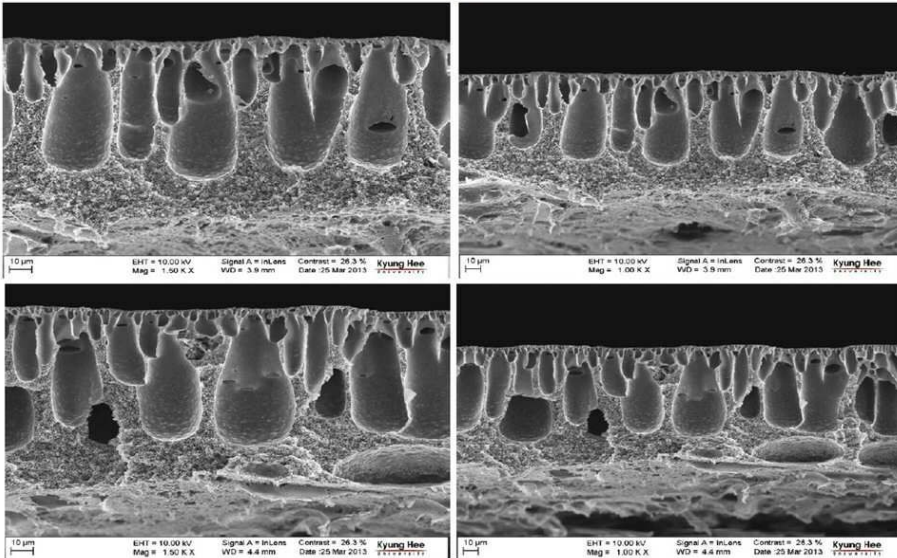
도면5

실험군1

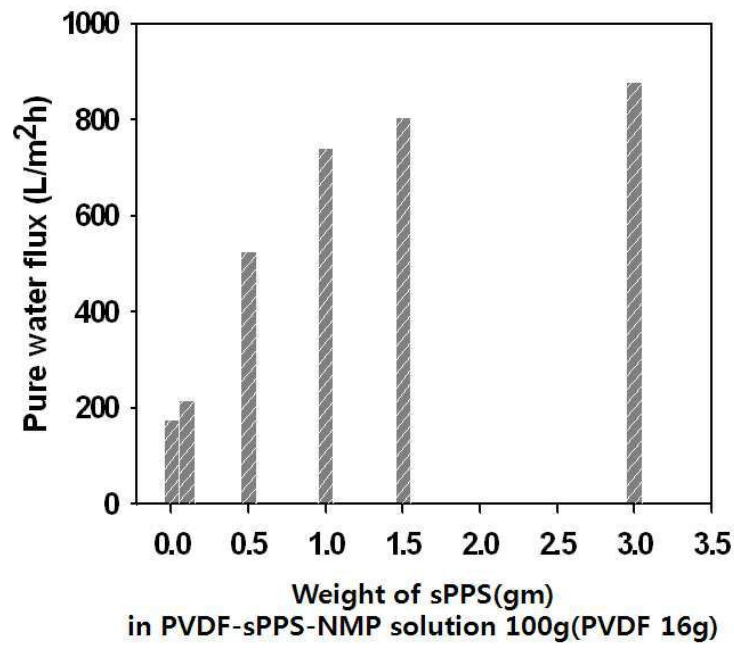


도면6

실험군2



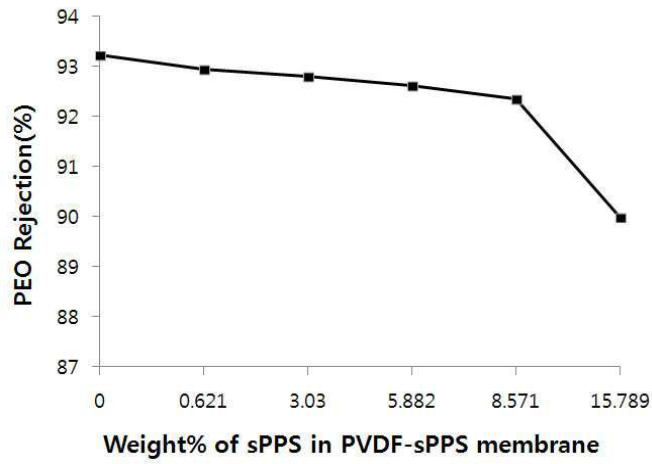
도면7



도면8



도면9



도면10

