

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶
B01D 69/00

(45) 공고일자 1999년06월 15일

(11) 등록번호 10-0200040

(24) 등록일자 1999년03월09일

(21) 출원번호	10-1995-0058499	(65) 공개번호	특1997-0033003
(22) 출원일자	1995년12월27일	(43) 공개일자	1997년07월22일

(73) 특허권자 주식회사 효성 전 원 중
서울특별시 마포구 공덕동 450번지

(72) 발명자 김명석
경기도 군포시 산본동 5단지 가야아파트 514동 202호
최수명
경기도 안양시 호계동 912
정연석
경기도 안양시 호계동 912

(74) 대리인 김학제

심사관 : 김성수

(54) 스폰지구조의 폴리선편 중공사막

요약

본 발명은 중공사막의 단면구조에 있어서 내, 외표면에 0.1~0.25 μm 의 미세 활성층을 갖고 막의 중심부는 0.3~3.0 μm 정도의 망상구조를 이루는 것을 특징으로 하는 스폰지구조의 폴리선편 중공사막 및 그의 제조 방법에 관한 것으로, 본 발명에 의해 제조된 중공사막은 기계적 성질 및 분획성능이 우수하고, 투수성이 높기 때문에 산업용 및 정수기 등에 다양하게 사용될 수 있다.

명세서

[발명의 명칭]

스폰지 구조의 폴리선편 중공사막

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 내,외표면에 미세 활성층을 가지는 망상(網狀)구조의 폴리선편 중공사막에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 중공사막의 중심부에는 망상 구조의 기공이 형성되어 있고 내,외표면에는 미세 활성층으로 되어 있어, 분획 성능 및 기계적 성질인 강,신도가 뛰어나 내압성이 좋을 뿐 아니라 기공율이 높아 투수성이 우수한 중공사막에 관한 것이다.

일반적으로 중공사막은 동일 부피의 다른 형태 막들에 비해 표면적이 월등히 크고 모듈화가 쉽기 때문에 최근 한외여과막을 중심으로 연구개발이 활발히 진행되어, 의료분야, 정밀 산업분야, 정수분야등 많은 분야에서 실용화되어 있다.

선택 투과성을 갖는 분리막 재질에 관해서는 많은 연구가 이루어져 셀룰로오스계, 폴리아미드계, 폴리비닐등이 알려져 있으나, 이들은 내생물 분해성, 내화학적, 내열성등이 약하기 때문에 이러한 단점들을 보완하기 위해 엔프라로 사용되는 수지에 대한 분리막 재질로의 응용이 진행되어 내열성, 내화학적이 우수하고 기계적 성질이 뛰어난 폴리선편 등의 엔프라 수지가 개발되어 정밀여과용 분리막, 한외과용 분리막, 역삼투 및 기체분리 복합막의 지지체로서 사용되고 있다.

중공사막은 단면구조에 따라 크게 지상구조(Finger-like structure)와 스폰지구조(Sponge structure), 복합구조(Complex structure)로 나눌 수 있다.

지상구조의 중공사막은 세공이 매우 작음(약 0.001 μm ~0.01 μm) 중공사막에 있어서, 투수성을 높이기 위해 고안된 구조로써 투수성 및 분획성은 좋으나 내압성이 약해 의료용 이외에 공업용과 같은 장시간 사용에는 문제가 있다.

스폰지 구조의 중공사막은 세공이 비교적 큰(0.1 μm ~1.0 μm) 중공사막에 있어서 내압성을 강화하기 위해 고안된 구조이나, 물의 투과저항이 크기 때문에 투수성이 작고, 투수성을 확보하기 위해 세공을 너무 크게 하게 되면 분획성능이 저하되는 등의 단점이 있다. 한편, 복합구조의 중공사막은 크게 단면에 공동이 있는 스폰지구조의 중공사막과, 외표면쪽은 스폰지구조이고 내표면쪽은 지상구조인 중공사막으로 나눌 수

있는데, 전자와 같이 0.01 μm ~0.1 μm 정도의 세공을 갖는 스폰지구조의 중공사막에서는 투수성이 약한 단점이 있고, 후자의 중공사막은 투수성은 좋지만 막의 지지도가 약한 문제점이 있다.

따라서, 본 발명의 목적은 상술한 종래 중공사막의 문제점을 개선하여 선택성 및 투수성이 뛰어난 스폰지 구조의 폴리설폰 중공사막을 제공하기 위한 것으로, 구체적으로 막의 중심부에는 망상구조로서 $0.3\sim 3\mu\text{m}$ 의 기공이, 내, 외표면에는 $0.1\mu\text{m}\sim 0.25\mu\text{m}$ 정도의 미세활성층이 형성되어 있어 선택성이 우수하며, 또한 막의 구조가 외표면으로부터 미세활성층, 스폰지구조, 미세활성층으로 되어 있어 기공률이 매우 높기 때문에 유체역학적 저항에도 불구하고 투수성이 매우 뛰어난 스폰지 구조의 폴리설폰 중공사막을 제공하는 것이다.

본 발명을 상세히 설명하면 다음과 같다.

본 발명의 폴리설폰 중공사막은 지상구조와 스폰지구조의 장단점들을 절충 보완한 것으로 투수성 및 분획성이 우수하며, 수용성 고분자의 종류, 분자량 및 방사원액의 점도, 방사조건(방사높이, 방사온도, 습도, 토출량, 외부 응고제 온도 등)들을 조절하여 제조됨을 특징으로 한다.

본 발명에 의한 폴리설폰 중공사막은 내,외표면에는 $0.1\mu\text{m}\sim 0.25\mu\text{m}$ 정도의 수많은 미세활성층을 갖고 있는데, 이 미세활성층을 이루는 세공의 폭이 $0.1\mu\text{m}$ 미만에서는 막의 분획성능은 좋아지나 투수성이 적어 본래의 목적을 달성할 수 없으며, 반면 폭이 $0.25\mu\text{m}$ 을 초과하는 경우에는 투수성은 증가하나 막의 분획성능 및 내압성능이 나빠지게 된다. 또한 중공사막 내부의 스폰지구조는 분획성능 측면보다는 지지체로서 목적을 갖고 있기 때문에 통수되기에 충분한 크기의 발포성 구조를 띄는 것이 바람직하다.

한편 막의 표면적에 대한 기공의 면적을 백분율로 나타낸 기공율은 지상구조나 공동이 있는 중공사막의 경우 50% 이상이 되면 막의 내압성이 떨어지는데 비해 스폰지 구조의 중공사막은 기공율이 50%이상 60%미만일 때에도 기계적 성질이 우수하여 동일한 분획분자량을 가지면서도 기공율이 높기 때문에 투수성이 우수함을 알 수 있다.

본 발명의 중공사막은 폴리설폰 수지, 수용성 고분자 및 이들의 공통용매로 이루어진 폴리머 원액을 2중 관형 노즐의 외부에 압출하고 동시에 내부에는 응고성 액체를 주입하면서 계속적으로 공기중에 방사하고 이를 외부 응고액속에 통과시킴으로서 응고되고, 잔류 솔벤트를 추출하여 수득된다.

이때, 폴리설폰 수지의 용매로서는 m-크레졸, 클로로벤젠, N-메틸-2-피롤리돈, 디메틸 설펡사이드, 디메틸아세트아마이드, 디메틸포름아마이드등이 있고, 이들을 단독 또는 2종이상의 혼합 용매를 수용성 고분자와 용해할 수 있도록 적절히 선정 사용한다.

수용성 고분자는 폴리에틸렌 글리콜, 폴리비닐알콜, 폴리비닐피롤리돈 등이 있으며 이들을 단독 또는 2종 이상을 혼합하여 사용한다.

방사원액은 폴리설폰 수지 10~20중량%, 수용성고분자 10~30중량%를 용매 50~80중량%에 용해한다. 또한 방사원액의 점도는 막의 구조에 매우 큰 영향을 미치므로 적절한 조절이 필요한데 점도가 너무 낮으면 망상 구조를 얻을 수 없을 뿐 아니라 방사성도 매우 나쁘게 되고, 점도가 너무 높으면 치밀한 망상 구조가 되어 투수성이 떨어지게 된다.

내부 응고액으로서의 응고가가 너무 높으면 방사 직후에 응고가 일어나지 않게되는 반면 응고가가 너무 낮으면 방사직후 강한 응고가 일어나 내부 치밀층이 두터워져 투수성이 떨어지며 방사속도가 느려진다. 그러므로 내표면에 다공성 망상구조의 세공이 생기고 방사속도를 빠르게 할 수 있는 내부응고액의 응고가가 필요하다. 여기서 내부응고액의 응고가는 폴리설폰 15중량%, 폴리비닐피롤리돈 25중량%의 혼합물을 디메틸아세트아마이드 용매에 1중량%로 용해한 용액 500밀리리터를 상전이 시키는데 필요한 응고액의 양을 밀리리터의 수치로 표시한 것이다. 응고가를 조절하기 위해서는 폴리설폰 양용매와 비용매를 적절히 혼합하면 된다. 응고가 조절용 비용매로서는 물과 비휘발성 유기용제 즉, 에틸렌글리콜, 프로판글리콜, 글리세린등으로서, 이들의 응고가가 20~50, 점도 1~20 센티포아스의 범위를 갖도록 임의 비율로 혼합한다. 본 발명에서는 내부응고액 중 비휘발성 비용매가 5~50중량% 포함되도록 하였다.

중공사막을 방사할 때는 공기중에 방사한 후 외부 응고액에 넣는데 이렇게 공기층을 통과시키는 것은 중공사막의 외표면의 상전이를 지연시킴으로써 세공의 크기조절이 가능하게 하기 위해서이다. 이때 공기층의 거리는 15내지 40센티미터가 적당한데, 10센티미터 미만이면 외부에 치밀층이 생겨 투수성이 낮고, 반면 40센티미터를 초과하면 외표면의 상전이가 내부 응고액에 의해 일어나 외표면의 기공크기가 너무 커져 막의 기계적 성질이 좋지 못하게 된다. 외부 응고액으로서는 보통 물을 사용하는데, 외부 응고액의 온도는 중공사막의 외표면 세공의 크기와 단면의 기공율을 결정하는 요인 중의 하나로서 중공사막의 투수성과 밀접한 관계가 있다. 본 발명에서는 이 외부 응고액의 온도를 $35\sim 45^{\circ}\text{C}$ 범위에서 작업을 하였다.

본 발명으로 제조된 스폰지구조의 폴리설폰 중공사막은 기존의 중공사막의 강도가 $0.2\sim 0.25\text{g/den}$ 인데 비해 0.30g/den 이상으로 높으며, 특히 신도는 45% 이상으로 기존의 중공사막에 비해 10%이상 높아 공업적으로 사용할 때 손상을 방지할 수 있어 취급이 용이하고, 투수성 또한 $600\text{ l/m}^2\cdot\text{hr}\cdot\text{atm}$ 이상으로 매우 높다. 또한 기계적 성질 및 분획성능이 우수하고, 투수성이 높기 때문에 산업용 및 정수기 등에 다양하게 사용될 수 있다.

이하 실시예를 들어 본 발명을 설명한다.

[실시예 1]

폴리설폰 수지(Amicon사 P-3500) 100g과 폴리비닐피롤리돈(시그마사, 분자량 40,000) 150g을 N,N-디메틸아세트아마이드 400g과 함께 95°C 에서 6시간동안 교반하여 용해시켜 방사원액을 제조한 후 20°C 로 냉

각하였다. 이 방사원액을 외경 0.7mm, 내경 0.30mm인 2중관형 노즐 외측부에 압출하는 동시에 내부에는 물 20중량%, N,N-디메틸아세트아마이드 60중량%, 글리세린 20중량%로 이루어진 혼합액을 노즐 내측부에 압출시켜 방사된 중공사막을 25센티미터의 공기층을 통과시키고 40℃의 물로 이루어진 외부응고액조에 넣어 완전히 상전이를 시킨 후 꺼내어 100℃ 물에서 2시간씩 3회 수세한 후 건조하여 외경 0.55mm, 내경 0.39mm로 막의 내, 외표면에는 0.1~0.25µm의 미세 세공이 형성되어 있고, 막의 내부에는 0.3~3.0µm 정도의 스폰지구조인 중공사막을 수득하였다. 막의 강도는 0.31g/den, 신도는 45%이고, 투수성은 650 l/m².hr.atm을 나타내었다.

[비교예 1]

폴리설피론 수지(Amicon사 P-3500) 100g과 폴리비닐피롤리돈(시그마사, 분자량 40,000) 170g을 N,N-디메틸아세트아마이드 450g과 함께 95℃에서 6시간동안 교반하여 용해시켜 방사원액을 제조한 후 20℃로 냉각하였다. 이 방사원액을 실시예 1의 2중관형 노즐 외측부에 압출하는 동시에 내부에는 물 15중량%, 글리세린 20중량%, N,N-디메틸아세트아마이드 60중량%로 이루어진 혼합액을 노즐 내측부에 압출시켜 방사된 중공사막을 30센티미터의 공기층을 통과시키고 45℃의 물로 이루어진 외부 응고액조에 넣어 완전히 상전이를 시킨 후 꺼내어 100℃ 물에서 2시간씩 3회 수세한 후 건조하여 외경 0.53mm, 내경 0.38mm로 막의 내,외표면에는 0.4~0.7µm의 세공이 형성되어 있고, 막의 내부에는 0.5~5.0µm 정도의 스폰지 구조인 중공사막을 수득하였다. 막의 강도는 0.25g/den, 신도는 38%이고, 투수성은 680 l/m².hr.atm을 나타내었다.

[비교예 2]

폴리설피론 수지(Amicon사 P-3500) 100g과 폴리비닐피롤리돈(시그마사, 분자량 40,000) 140g을 N,N-디메틸아세트아마이드 450g과 함께 95℃에서 6시간동안 교반하여 용해시켜 방사원액을 제조한 후 20℃로 냉각하였다. 이 방사원액을 실시예 1의 2중관형 노즐 외측부에 압출하는 동시에, 내부에는 물 20중량%, 글리세린 15중량%, N,N-디메틸아세트아마이드 65중량%로 이루어진 혼합액을 노즐 내측부에 압출시켜 방사된 중공사막을 15센티미터의 공기층을 통과시키고 38℃의 물로 이루어진 외부 응고액조에 넣어 완전히 상전이를 시킨 후 꺼내어 100℃ 물에서 2시간씩 3회 수세한 후 건조하여 외경 0.57mm, 내경 0.40mm로 막의 내,외표면에는 0.05~0.1µm의 미세세공이 형성되어 있고, 막의 내부에는 0.2~1.5µm 정도의 스폰지구조인 중공사막을 수득하였다. 막의 강도는 0.35g/den, 신도는 47%이고, 투수성은 450 l/m².hr.atm을 나타내었다.

[표 1]

구 분	방사 조건		기계적 성질		투수성	분획성능
	높이	Bath 온도	강도	신도		
실시예 1	25cm	40℃	0.31	45%	650 l/m ² .hr.atm	양호
비교예 1	30cm	45℃	0.20	30%	700 l/m ² .hr.atm	불량
비교예 2	15cm	35℃	0.35	47%	450 l/m ² .hr.atm	양호

- 실시예 1)에서와 같이 분획성능이 우수하고, 기계적 성질 및 투수성이 우수한 스폰지구조의 폴리설피론 중공사막을 제조하였다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

중공사막의 단면구조에 있어서, 내,외표면에 0.1~0.25 μm 의 미세 활성층을 갖고 막의 중심부는 0.3~3.0 μm 정도의 망상구조를 이루는 것을 특징으로 하는 스폰지 구조의 폴리설펀 중공사막.