(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0131794
(43) 공개일자 2011년12월07일

(51) Int. Cl.
B01D 69/10 (2006.01) *B01D 71/32* (2006.01)
B01D 67/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-0051418
(22) 출원일자 2010년05월31일
심사청구일자 2010년05월31일

(71) 출원인
경상대학교산학협력단
경상남도 진주시 가좌동 900
(72) 발명자
남상용
경상남도 사천시 사천읍 이안애아파트 103동 101호
황해영
경상남도 진주시 봉곡동 14-10번지
오슬기
경상남도 통영시 미수1동 서광빌라 1동 408호
(74) 대리인
황주명, 위병갑, 성정현

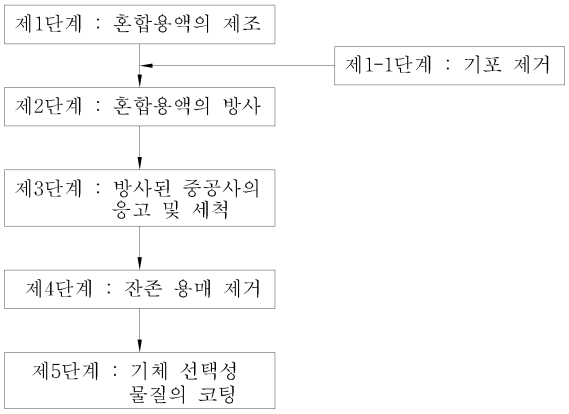
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 고투과성 중공사 지지체 분리막의 제조방법

(57) 요 약

개시된 발명은 따른 중공사 지지체 분리막의 제조방법에 관한 것으로서, 불소계 수지를 용매에 혼합하여 교반하는 제1 단계와, 상기 제1 단계에서 만들어진 혼합용액을 이중관 노즐의 환형 공간을 통해 방사하고, 상기 이중관 노즐의 내관을 통해서는 내부 응고액을 방사하는 제2 단계와, 상기 제2 단계에서 만들어진 중공사가 사전에 정해진 길이의 에어-갭을 통과한 후 외부 응고액에 침지되어 응고 및 세척되는 제3 단계와, 상기 제3 단계를 거친 중공사를 용매 치환하여 잔존 용매를 제거하는 제4 단계 및 상기 제4 단계를 거친 중공사 표면에 기체선택성 물질을 코팅하는 제5 단계를 포함한다.

대 표 도 - 도2



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 06A090626017/2006EID11P101A-21-3-020

부처명 지식경제부/지식경제부

연구관리전문기관

연구사업명 이공계 전문가 기술지원서포터즈 사업/지식경제 기술혁신사업(에너지 자원 기술개발사업)

연구과제명 기체분리용 고투과성 고분자 분리막 지지체 제조 기술 개발/탄화수소 회수농축용 막분리 공정 개발

기여율

주관기관 경상대학교/(주)에어레인

연구기간 2009년 8월 1일 ~ 2010년 2월 28일/2009년 9월 1일 ~ 2011년 8월 31일

특허청구의 범위

청구항 1

불소계 수지를 용매에 혼합하여 교반하는 제1 단계;

상기 제1 단계에서 만들어진 혼합용액을 이중관 노즐의 환형 공간을 통해 방사하고, 상기 이중관 노즐의 내관을 통해서는 내부 응고액을 방사하는 제2 단계;

상기 제2 단계에서 만들어진 중공사가 사전에 정해진 길이의 에어-갭을 통과한 후 외부 응고액에 침지되어 응고 및 세척되는 제3 단계;

상기 제3 단계를 거친 중공사를 용매 치환하여 잔존 용매를 제거하는 제4 단계; 및

상기 제4 단계를 거친 중공사 표면에 기체선택성 물질을 코팅하는 제5 단계;

를 포함하는 중공사 지지체 분리막의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 불소계 수지는 PVdF-HFP이고, 상기 용매는 NMP인 것을 특징으로 하는 중공사 지지체 분리막의 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 PVdF-HFP의 농도는 18~20중량%인 것을 특징으로 하는 중공사 지지체 분리막의 제조방법.

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 내부 응고액과 외부 응고액은 모두 물인 것을 특징으로 하는 중공사 지지체 분리막의 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 외부 응고액은 흐르는 물로서, 상기 제3 단계는 적어도 하루 이상 진행되는 것을 특징으로 하는 중공사 지지체 분리막의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 제1 단계 이후에

교반이 완료된 상기 혼합용액을 50~70℃ 오븐에서 적어도 하루 이상 방치하여 기포를 제거하는 제1-1 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 중공사 지지체 분리막의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 제4 단계는 메탄올 용액에서 30분간 용매 치환하는 것을 특징으로 하는 중공사 지지체 분리막의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 제3 단계에서의 에어-갭의 길이는 10~50㎝인 것을 특징으로 하는 중공사 지지체 분리막의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 기체선택성 물질은 PDMS 또는 TTD 80중량% 와 TFE 20중량%로 구성된 중공합체인 것을 특징으로 하는 중공사 지지체 분리막의 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 기체선택성 물질의 코팅은 딥-코팅법에 의해 이루어지는 것을 특징으로 하는 중공사 지지체 분리막의 제조방법.

청구항 11

제2항에 있어서,

상기 PVdF-HFP의 농도는 23중량%이고, 첨가제로 포함된 메탄올은 10중량%인 것을 특징으로 하는 중공사 지지체 분리막의 제조방법.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항의 방법에 의해 제조된 중공사 지지체 분리막.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 고투과성 중공사 지지체 분리막의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 내화학성이 높은 불소계 고분자를 사용하여 건습식 방사법으로 고투과성의 분리막 지지체를 만들고 이 분리막 지지체 표면에 기체선택성 물질을 코팅함으로써 기체분리 또는 회수를 위한 중공사 지지체 분리막을 형성하는 것을 특징으로 하는 고투과성 중공사 지지체 분리막의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 분리막 시스템은 유체와 입자 또는 이종의 유체들을 물리적인 작용을 통해 분리함으로써 오염물질을 제거하여 정화하거나 관심 있는 물질을 선택적으로 분리 또는 회수하는 시스템으로서 근자에는 제조기술의 발달에 힘입어 크게 주목받고 있는 분야이다.

[0003] 분리막 시스템을 이루는 구성품 중 전체 비용의 40% 정도는 분리막 모듈이 차지하고 있는데, 매년 12~15%씩 성장하는 분리막 시장을 감안한다면 분리막 제조 분야의 지속적 성장이 예상되므로 이에 대한 연구개발이 중요시되고 있다.

[0004] 특히 근자에는 온실가스의 주범으로 지목되는 이산화탄소는 물론 주유소나 도장공장 등에서 다량 발생되는 휘발성유기화합물(VOCs)을 분리할 수 있는 기체분리막이 큰 관심을 끌고 있다.

[0005] 온실가스의 주범인 이산화탄소 분리의 경우, 우리나라가 2012년에 1999년 기준 온실가스 배출량의 8% 감축을 요구받게 되고, 이에 따른 온실가스 처리의 직접비용은 4.476억 US$에 이를 것으로 예측된다. 그러나 현재까지 개발된 이산화탄소의 분리 공정은 분리막 공정에 비해 유지 비용이 높고, 소모적이거나 구동 시 많은 에너지를 소모하는 단점을 가지고 있기 때문에 이를 분리막으로 대체할 경우 분리막의 시장성은 무한할 것으로 예상된다.

[0006] 또한 탄화수소의 회수가 가능한 분리막이 개발될 경우 주유소에서 중기상으로 배출되는 가솔린의 95% 이상이 회수 가능하게 되는데, 이는 년간 대략 2000억원에 해당하는 규모일 것으로 추정된다(1,200L/달×12×10,000개(주유소)×1,500/L ≒ 2160억원).

[0007] 이처럼 기체 분리막 기술은 미래의 에너지 환경 분야에서 큰 성장가능성을 가진 분야이지만, 아직까지는 연구개발의 초기단계에 있어 시장의 다양한 요구를 수용할 만한 수준의 분리막이 소개되어 있지 않은 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 따라서 본 발명은 내화학적 저항성과 많은 용매에 대한 용해 용이성, 그리고 기계적 안정성을 가져 여러 분야에 활용될 수 있는 구조적 기틀을 가진 것은 물론 분리막으로서의 효율을 좌우하는 높은 투과도와 기체 선택도를 가진 고투과성 중공사 지지체 분리막의 제조방법을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명에 따른 중공사 지지체 분리막의 제조방법은 불소계 수지를 용매에 혼합하여 교반하는 제1 단계와, 상기 제1 단계에서 만들어진 혼합용액을 이중관 노즐의 환형 공간을 통해 방사하고, 상기 이중관 노즐의 내관을 통해서는 내부 응고액을 방사하는 제2 단계와, 상기 제2 단계에서 만들어진 중공사가 사전에 정해진 길이의 에어-갭을 통과한 후 외부 응고액에 침지되어 응고 및 세척되는 제3 단계와, 상기 제3 단계를 거친 중공사를 용매 치환하여 잔존 용매를 제거하는 제4 단계 및 상기 제4 단계를 거친 중공사 표면에 기체선택성 물질을 코팅하는 제5 단계를 포함한다.

[0010] 본 발명의 실시예에서 상기 불소계 수지는 PVdF-HFP이고, 상기 용매는 NMP으로 이루어진다.

[0011] 이때 상기 PVdF-HFP의 농도는 18~20중량%인 것을 특징으로 한다.

[0012] 그리고 상기 내부 응고액과 외부 응고액은 모두 물인 것을 특징으로 한다.

[0013] 특히 상기 외부 응고액은 흐르는 물로서, 상기 제3 단계는 적어도 하루 이상 진행되는 것이 바람직하다.

[0014] 한편 상기 제1 단계 이후에는 교반이 완료된 상기 혼합용액을 50~70℃ 오븐에서 적어도 하루 이상 방치하여 기포를 제거하는 제1-1 단계를 더 포함한다.

[0015] 그리고 상기 제4 단계는 메탄올 용액에서 30분간 용매 치환하는 것을 특징으로 한다.

[0016] 또한 상기 제3 단계에서의 에어-갭의 길이는 10~50㎝인 것을 특징으로 한다.

[0017] 한편 본 발명의 실시예에서, 상기 기체선택성 물질은 PDMS 또는 TTD 80중량% 와 TFE 20중량%로 구성된 중공합체인 것을 특징으로 한다.

[0018] 이때 상기 기체선택성 물질의 코팅은 딥-코팅법에 의해 이루어진다.

[0019] 한편 본 발명의 또 다른 실시예에서, 상기 혼합용액은 PVdF-HFP의 농도가 23중량%이고, 첨가제로 포함된 메탄올의 농도는 10중량%인 것을 특징으로 한다.

[0020] 아울러 본 발명은 상기의 방법으로 제조된 중공사 지지체 분리막을 제공한다.

발명의 효과

[0021] 상기와 같은 구성을 가진 본 발명의 중공사 지지체 분리막의 제조방법에 의하면, PVdF-HFP 공중합체로 중공사가 이루어져 있기 때문에 높은 열안정성과 내화학적 저항성, 상 전이 공정에 적용 가능한 많은 용매에 대한 용해 용이성 및 기계적 안정성을 가지므로 광범위한 응용 범위에 적용 가능하다는 장점을 가진다.

[0022] 특히 본 발명의 중공사 지지체 분리막의 제조방법에 따르면 분리막으로서의 효율을 좌우하는 투과도와 기체 선택도가 매우 높은 수준을 유지하는 고투과성 중공사 지지체 분리막의 제조를 가능하게 들기 때문에 현실적으로 즉시 상업화에 가능하다는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0023] 도 1은 본 발명에 따른 중공사 지지체 분리막을 제조하기 위한 장치에 대한 개략도.

도 2는 본 발명에 따른 중공사 지지체 분리막의 제조방법의 전체적인 공정을 보여주는 흐름도.

도 3a 내지 도 3d는 각각 PVdF-HFP의 농도가 18중량%인 경우에 에어-갭의 길이를 0/10/30/50㎝로 변경하였을 때의 각 중공사의 단면을 주사 전자현미경으로 촬영한 사진.

도 4a 내지 도 4d는 각각 PVdF-HFP의 농도가 20중량%인 경우에 에어-갭의 길이를 0/10/30/50㎝로 변경하였을 때의 각 중공사의 단면을 주사 전자현미경으로 촬영한 사진.

도 5a 내지 도 5d는 각각 PVdF-HFP의 농도가 23중량%인 경우에 에어-갭의 길이를 0/10/30/50㎝로 변경하였을 때의 각 중공사의 단면을 주사 전자현미경으로 촬영한 사진.

도 6a 내지 도 6c는 PVdF-HFP의 농도과 에어-갭의 길이에 따른 분리막의 투과성능을 비교한 그래프.

도 7a 내지 도 7d는 각각 PVdF-HFP/NMP/MeOH의 농도가 23/67/10중량%이고 에어-갭의 길이가 각각 0/10/30/50㎝일 때의 중공사 단면을 주사 전자현미경으로 촬영한 사진.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 이하 첨부된 도면을 참조하여 본 발명에 따른 중공사 지지체 분리막의 제조방법에 대해 상세히 설명한다.

[0025] 본 발명에 대한 상세한 설명은 기본적인 중공사 지지체 분리막의 제조방법에 대해 설명한 후, 불소계 수지의 농도에 따른 투과성능의 변화와 기체선택성 물질의 종류에 따른 O2/CO2/N2와 탄화수소/VOCs의 선택도 및 불소계 수지에 첨가제를 추가한 경우의 중공사 지지체의 특성변화에 대해 각각 설명하는 순서를 따를 것이다.

[0026] **중공사 지지체 분리막 제조방법의 개요**

[0027] 도 1은 본 발명에 따른 중공사 지지체 분리막을 제조하기 위한 장치에 대한 개략도이고, 도 2는 중공사 지지체 분리막의 제조방법의 전체적인 공정을 보여주는 흐름도이다.

[0028] 본 발명에 따른 따른 중공사 지지체 분리막 제조방법의 이해를 돕고자 도 1을 참조하여 전체적인 공정의 흐름을 설명하면 다음과 같다.

[0029] 중공사 지지체 분리막은 고분자 용액의 상분리 이론을 바탕으로 건습식 방사법에 의해 제조된다.

[0030] 먼저 불소계 수지와 용매가 혼합된 고분자 도프 용액은 도프 탱크(13)에 주입된 질소가스의 압력에 의해 기어펌프(11) 쪽으로 이동한 후 라인필터(12)를 거쳐 이중관 노즐(10)을 통해 방사되고, 보어 탱크(14)에 저장된 내부 응고액은 모세관(17)을 거쳐 LC 펌프(15)를 통해 노즐(10)의 내부 관을 통해 방출되어 중공사의 안쪽을 응고시킨다. 이때 내부 응고액의 양은 배압 레귤레이터(16)에 의해 조절된다.

[0031] 이중관 노즐(10)에서 방사된 중공사는 조절된 에어-갭(air-gap)을 지나 외부 응고액(18)인 물에서 응고와 세척과정을 거친 후 권취 장치에 감기게 된다.

[0032] 응고된 중공사는 권취 속도에 따라 분리막에 연신을 가할 수 있는데, 본 실시예에서는 도프 용액의 방사 속도와 중공사의 권취 속도를 동일하게 유지함으로써 연신이 중력과 물의 저항에 의존하여 조절되도록 하였다.

[0033] 방사가 끝난 후 권취진 중공사 지지체 분리막은 흐르는 물에서 하루 이상 세척한 뒤 메탄올 용액에 30분간 용매 치환 과정을 거쳐 잔존 용매가 완전히 제거되도록 한다.

[0034] 위와 같은 공정을 거치는 중공사 지지체 분리막 제조방법을 도 2를 참조하여 각 단계별로 상세히 설명하면 다음과 같다.

[0035] 먼저 제1 단계는 불소계 수지를 용매에 혼합하여 교반하는 단계이다. 본 발명의 실시예에서 불소계 수지로는 PVdF-HFP(PolyVinylidene Fluoride-HexaFluoro Propylene)가 사용되었고, 용매로는 NMP(NMethyl-pyrrolidone)이 사용되었다.

[0036] 특히 본 발명은 제1 단계 이후에 교반이 완료된 혼합용액을 50~70℃ 오븐에서 적어도 하루 이상 방치하는 제1-1 단계를 더 포함하는 것이 바람직한데, 이는 교반과정을 통해 고분자 수지가 용해될 때 발생된 기포를 완전히 제거하기 위함이다. 혼합용액에 존재하는 기포는 중공사 지지체의 구조를 취약하게 만들고 이중관 노즐에서의 방사특성에 악영향을 미치기 때문에 충분한 시간을 거쳐 완전히 제거되어야 한다.

[0037] 이후 제1 단계에서 만들어진 혼합용액을 이중관 노즐의 환형 공간을 통해 방사하는 한편 이중관 노즐의 내관을 통해서는 내부 응고액을 방사하는 제2 단계가 진행된다. 여기서 내부 응고액으로는 물이 사용된다.

[0038] 제2 단계에서 만들어진 중공사는 사전에 정해진 길이의 에어-갭을 통과한 후 외부 응고액에 침지되어 응고 및 세척되는 제3 단계를 거치게 된다. 에어-갭을 통과하면서 공기 중에 노출된 중공사는 분리막 내 용매-비용매 교환에 의한 거대 기공 형성이 활발히 일어나기 때문에 에어-갭의 길이는 중공사 지지체 분리막의 투과성능에 큰 영향을 미친다. 이러한 에어-갭 길이에 따른 중공사 분리막 지지체의 투과성능에 대해서는 후술하기로 한다.

[0039] 그리고 외부 응고액에 침지된 중공사는 완전히 응고시키는 동시에 상분리에 의한 분리막 내 기공 형성을 완성하게 된다. 본 발명의 실시예에서 외부 응고액은 흐르는 물로서 적어도 하루 이상 세척되도록 구성하였다.

[0040] 위 제3 단계를 거친 중공사는 용매 치환에 의해 잔존 용매를 제거하는 제4 단계에 들어간다. 이때 본 발명의 실시예에서는 메탄올 용액에서 30분간 용매 치환하여 중공사 내의 잔존 용매를 완전히 제거하였다.

[0041] 마지막으로 제5 단계에서는 잔존 용매가 제거된 중공사 표면에 기체선택성 물질을 코팅한다. 코팅 물질의 종류에 따라 분리막에 의해 분리되는 기체의 종류가 달라지며, 코팅 물질의 농도에 따라서는 기체 선택도에 차이가 생기게 되는데, 이에 대한 상세한 설명도 해당 부분에서 상술하기로 한다.

[0042] **PVdF-HFP의 농도에 따른 투과성능의 변화**

[0043] 전술한 바와 같이 본 발명의 실시예에서는 불소계 수지로 PVdF-HFP를 사용하였다. 그런데 상분리에 의한 중공사 내의 기공 형성은 고분자인 PVdF-HFP의 농도과 에어-갭의 길이에 따라 변화되므로, 본 발명은 위 두 가지 인자에 대한 중공사 지지체 분리막의 투과성능을 시험하였다. 시험과 관련된 조건은 아래의 표 1과 같으며, PVdF-HFP의 농도는 18/20/23 중량%로 변화시켰고 에어-갭의 길이는 0/10/30/50㎝로 변경하였다.

표 1

[0044]

Process parameters / Spinning conditions	Value
Spinning solution	PVdF-HFP/NMP
Polymer conc. (wt%)	18 / 20 / 23
Spinneret O.D./I.D (mm)	0.44 / 0.2
Bore liquid	Distilled water
Air gap distance (cm)	0, 10, 30, 50
External coagulant	Tap water
External coagulation bath temp. (℃)	50
Dope extrusion rate (cc/min)	2.4
Bore flow rate (cc/min)	1.3
Spinning temperature/relative humidity (%)	24 / 80

[0045] 도 3a 내지 도 3d는 각각 PVdF-HFP의 농도가 18중량%인 경우에 에어-갭의 길이를 0/10/30/50㎝로 변경하였을 때의 각 중공사의 단면을, 도 4a 내지 도 4d는 각각 PVdF-HFP의 농도가 20중량%인 경우에 에어-갭의 길이를 0/10/30/50㎝로 변경하였을 때의 각 중공사의 단면을, 그리고 도 5a 내지 도 5d는 각각 PVdF-HFP의 농도가 23중량%인 경우에 에어-갭의 길이를 0/10/30/50㎝로 변경하였을 때의 각 중공사의 단면을 주사 전자현미경(SEM)으로 촬영한 것이다.

[0046] 도 3a 내지 도 3d에 나타난 바와 같이, PVdF-HFP의 농도가 18중량%일 때 에어-갭의 길이, 즉 공기 중 노출 시간의 변화에 따른 분리막의 모폴로지 관찰 결과 공기 중의 노출 시간이 0㎝일 경우에는 스펀지 형태의 구조를 관찰할 수 있으며, 노출 시간이 증가할수록 거대기공의 크기가 점점 증가함이 관찰된다. 특히 에어-갭이 길어짐에 따라 분리막 내 용매-비용매 교환에 의한 거대 기공 형성이 활발히 일어난다. 이에 반해 분리막 표면은 공기 중의 노출 시간의 변화에 관계없이 결함 없는 매끈한 표면을 보였다.

[0047] PVdF-HFP의 농도가 23중량%로 증가한 경우 스펀지 형태의 구조가 모든 에어-갭에서 관찰되며, PVdF-HFP의 농도가 18중량%와 20중량%일 때보다 기공의 크기가 현저하게 작아짐이 관찰된다. 따라서 PVdF-HFP의 농도가 18~20중량%일 때 높은 투과성능을 발휘할 것임을 확인할 수 있다.

[0048] 한편 에어-갭의 증가에 따라 분리막의 내부 보어 측에 거대 기공이 형성되며 내부 기공 크기 또한 증가함을 보인다. 따라서 에어-갭이 없을 경우에는 스펀지 형태의 구조를 가지기 때문에 충분한 투과성능을 기대할 수 없게 된다.

[0049] 도 6a 내지 도 6c는 PVdF-HFP의 농도과 에어-갭의 길이에 따른 분리막의 투과성능을 비교한 그래프이다.

[0050] 중공사 분리막의 투과성능 평가는 산소와 질소 및 이산화탄소 기체투과도 테스트를 통하여 진행하였다. 제조된 중공사 분리막에는 PDMS(polydimethylsiloxane)를 코팅하여 기체투과도를 측정하였다. PDMS 코팅 용액은 3중량% PDMS/hexane을 사용하였으며 딥 코팅법으로 제조하였다.

[0051] 시험 결과 높은 투과도를 나타내는 중공사 분리막이 낮은 고분자 농도 하에서 제조되었음을 확인할 수 있었다. 18~20중량%의 PVdF-HFP 농도가 사용된 경우 모든 기체에 대한 기체 투과도가 1000GPU(1GPU = 1×10^{-6} cm^3(STP)/(cm^2scmHg) 이상을 나타내었고, 특히 에어-갭이 증가함에 따라 기체 투과도가 크게 증가함을 나타낸다. 이는 에어-갭 증가에 따른 표면의 결함 및 크랙의 증가에 의해 투과도가 증가된 것이다.

[0052] 이러한 경향은 도 6a 내지 도 6c의 에어-갭 변화 및 PVdF-HFP 농도 변화에 따른 투과도 변화에서 뚜렷이 관찰 가능하다. 특히 18wt%의 낮은 고분자 농도에서 에어-갭에 더 큰 영향을 받음을 확인할 수 있다. 에어-갭의 확장은 표면의 결함 및 크랙을 형성하고, 이 경우 미세 결함은 PDMS 등과 같은 코팅 물질에 의해 커버가 가능하다. 아래의 표 2에 PDMS 코팅 전 후의 기체 투과도 및 선택도 결과값을 나타내었다. 지지체 분리막의 높은 투과도로 인해 PDMS의 고유 선택도에 비해 다소 낮은 선택도가 얻어지지만, 이는 후술할 바와 같이 코팅 용액의 농도를 높이거나 또는 코팅 물질을 변화시킴으로써 극복 가능하다.

표 2

[0053]

코팅		CO_2	O_2	N_2	O_2/N_2	CO_2/N_2
전	30cm	8,824	8,099	8,901	0.91	0.99
	50cm	11,983	10,359	12,650	0.82	0.95
후	30cm	4,275	3,125	2,097	1.49	2.04
	50cm	5,873	4,230	2,765	1.53	2.12

[0054] **<u>첨가제에 의한 분리막 내 기공 형성의 변화</u>**

[0055] 본 발명의 또 다른 실시예에서는 혼합용액에서의 PVdF-HFP의 농도를 23중량%로 하면서, 여기에 첨가제인 메탄올을 10중량%의 농도로 첨가하였다. 이 경우의 도프 용액의 조성과 방사조건은 아래의 표 3과 같다.

표 3

[0056]

Process parameters/ Spinning conditions	Value
Spinning solution	PVdF-HFP/NMP/MeOH
Polymer conc. (wt%)	23
Additive conc. (wt%)	10
Spinneret O.D./I.D (mm)	0.44 / 0.2
Bore liquid	Distilled water
Air gap distance (cm)	0, 10, 30, 50
External coagulant	Tap water
External coagulation bath temp. (℃)	50
Dope extrusion rate (cc/min)	2.4
Bore flow rate (cc/min)	1.3
Spinning temperature / relative humidity (%)	24 / 80

[0057] 도 7a 내지 도 7d는 PVdF-HFP/NMP/MeOH의 농도가 23/67/10중량%이고 에어-갭의 길이가 각각 0/10/30/50cm일 때

의 중공사 단면을 주사 전자현미경(SEM)으로 촬영한 것이다.

[0058] 도면에 나타난 것처럼 메탄올이 첨가제로 사용된 경우 물방울 모양의 큰 기공이 분리막 내부에서 관찰된다. 따라서 첨가제인 메탄올을 넣으면 고분자의 농도가 다소 높더라도 충분한 투과성능을 가질 수 있게 된다.

[0059] **기체선택성 물질의 종류에 따른 기체 선택도**

[0060] 앞에서는 기체선택성 물질로 PDMS를 사용한 경우의 산소와 질소 및 이산화탄소 투과도 및 기체선택도를 살펴 보았다. 여기서는 기체선택성 물질로서 TTD(2,2,4 trifluoro 5-triflurometoxy-1,3 dioxole) 80중량% 와 TFE(Tetra Fluoro Ethylene) 20중량%로 구성된 중공합체를 사용하여, 본 발명에 따른 중공사 지지체 분리막이 탄화수소 또는 VOCs와 같은 유기증기의 회수 또는 분리에 사용될 수 있음을 보여준다. 기체선택성 물질은 역시 딥-코팅법에 의해 이루어졌다.

[0061] 코팅 용액의 농도에 따른 투과도 및 선택도 영향을 확인하기 위해 1중량%와 5중량% 농도의 코팅용액이 사용되었다. 1중량% 코팅용액으로 코팅한 분리막은 아래의 표 4에 나타난 것과 같이 O_2/N_2 선택도가 코팅물질의 고유선택도인 2.5에 못 미치는 1.29의 값을 나타내었다. 이는 중공사지지체 분리막 위에 선택 분리층 코팅이 잘 이루어지지 않아 투과도는 매우 높으나 선택성이 떨어지기 때문이다. 그러나 5중량%로 코팅한 분리막의 경우 코팅물질의 고유선택도를 나타내며 air/hexane, air/heptane의 선택도가 전부 100을 상위하는 결과를 나타내었다. 따라서 본 발명은 유기증기의 회수 또는 분리에 사용되기에 충분함을 알 수 있다.

표 4

[0062]

코팅농도	air	O_2	N_2	hexane	heptane	O_2/N_2	air/hexane	air/heptane
1%	167.6	203.7	158	29.9	29.4	1.29	5.6	5.7
5%	50.7	97	38.4	0.31	0.27	2.5	163	188

부호의 설명

[0063] < 도면의 주요부분에 대한 부호의 설명 >

10 : 이중관 노즐 11 : 기어 펌프

12 : 라인필터 13 : 도프 탱크

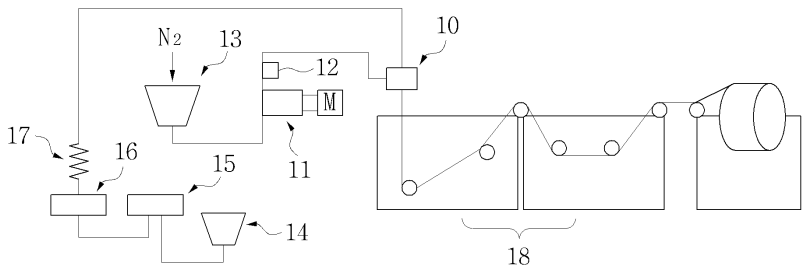
14 : 보어 탱크 15 : LC 펌프

16 : 배압 레귤레이터 17 : 모세관

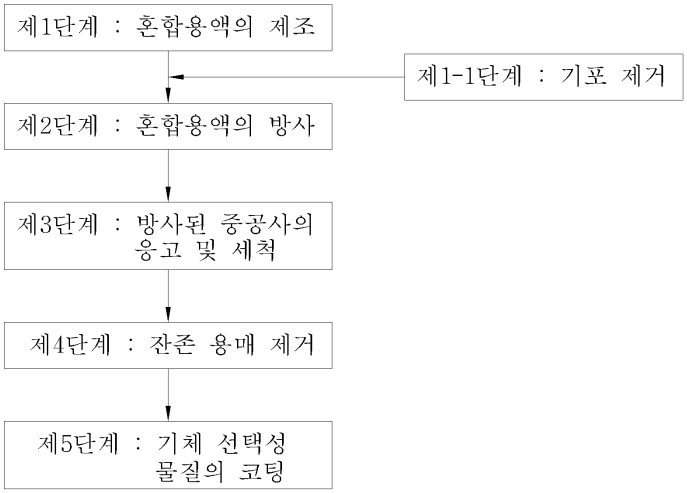
18 : 외부 응고액

도면

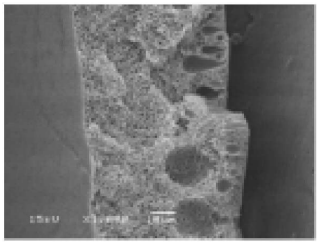
도면1



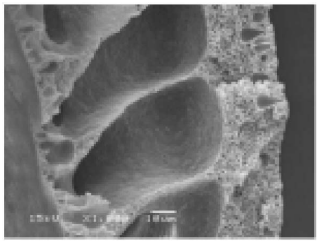
도면2



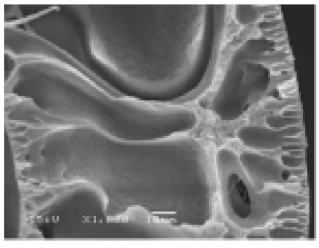
도면3a



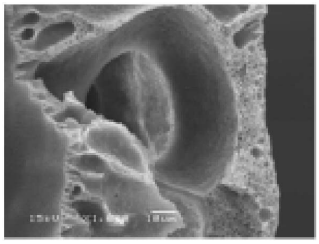
도면3b



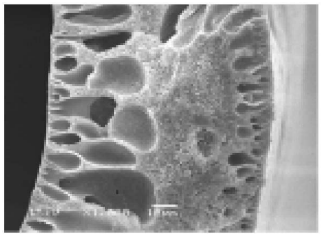
도면3c



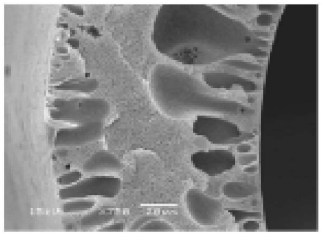
도면3d



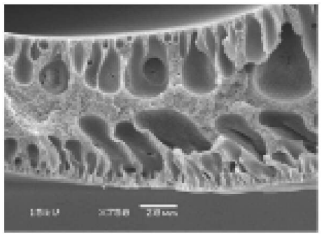
도면4a



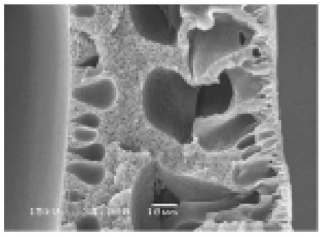
도면4b



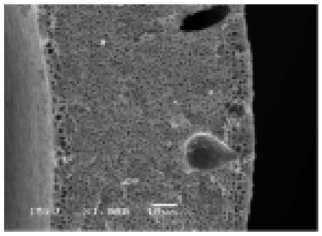
도면4c



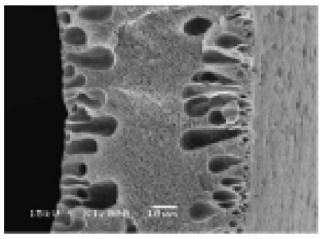
도면4d



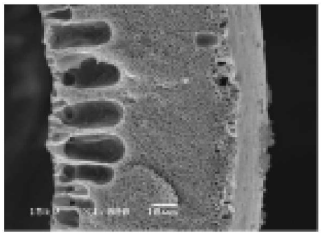
도면5a



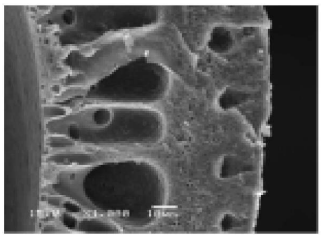
도면5b



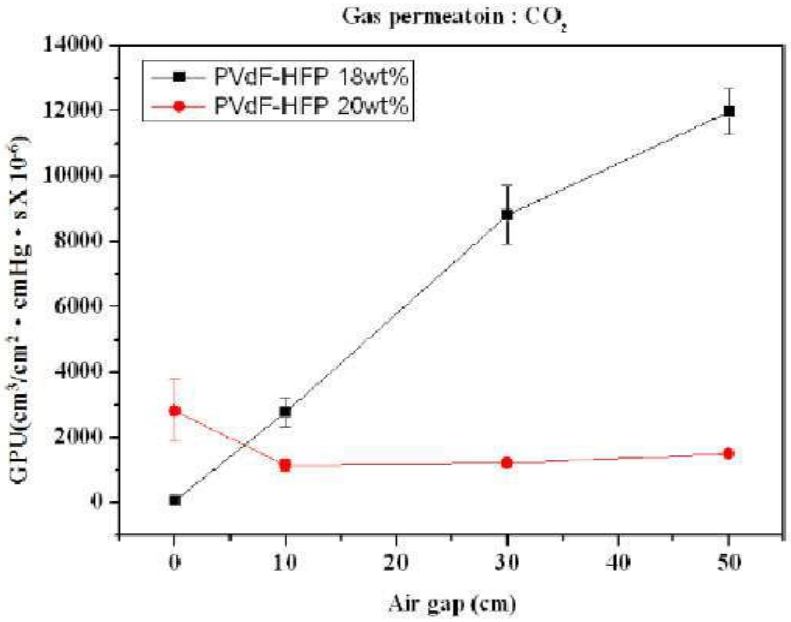
도면5c



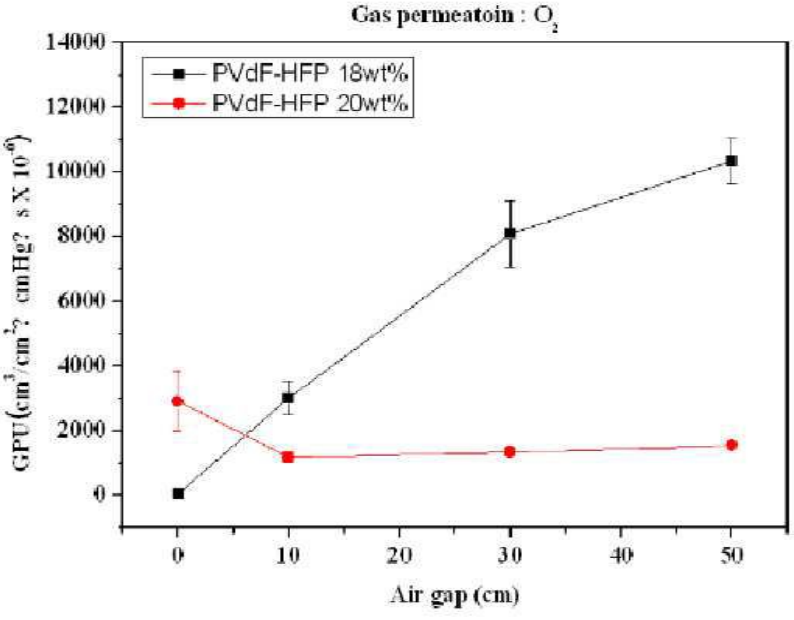
도면5d



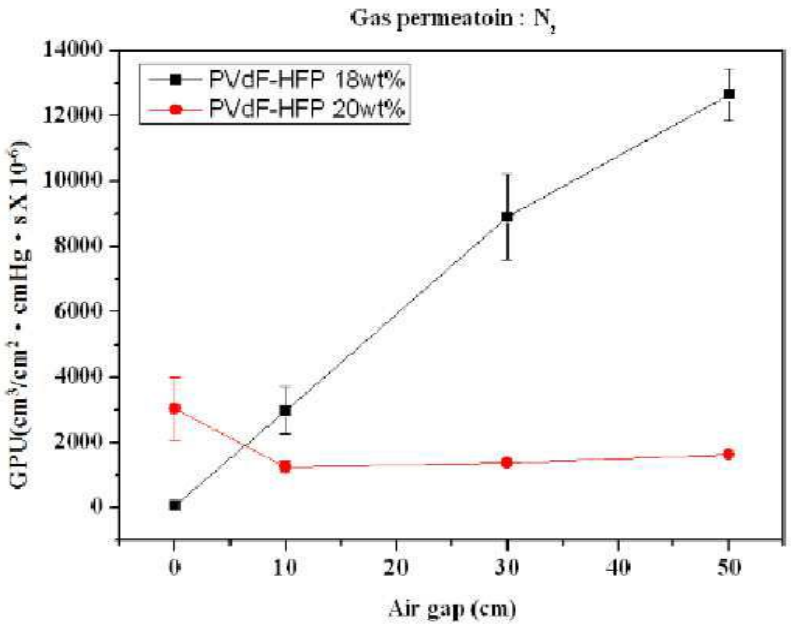
도면6a


Gas permeatoin : CO_2
PVdF-HFP 18wt%
PVdF-HFP 20wt%
GPU(cm³/cm² • cmHg • s X 10⁻⁶)
14000
12000
10000
8000
6000
4000
2000
0
0
10
20
30
40
50
Air gap (cm)

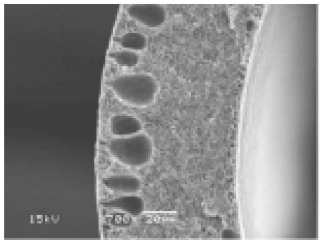
도면6b


Gas permeatoin : O_2
PVdF-HFP 18wt%
PVdF-HFP 20wt%
GPU(cm³/cm²? cmHg? s X 10⁻⁶)
14000
12000
10000
8000
6000
4000
2000
0
0
10
20
30
40
50
Air gap (cm)

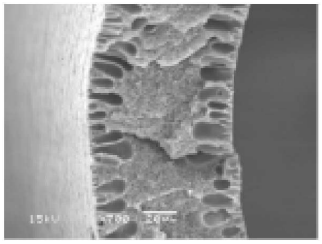
도면6c



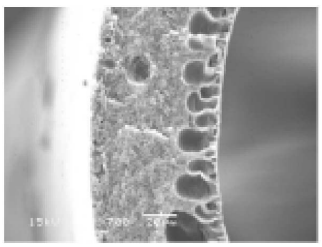
도면7a



도면7b



도면7c



도면7d

