

명세서

발명의 명칭: 복합 중공사막 및 그 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 복합 중공사막 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 구체적으로는, 향상된 수투과도 및 박리강도를 갖는 복합 중공사막 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 유체처리를 위한 분리 방법으로는 가열이나 상변화를 이용하는 분리 방법, 및 여과막을 이용하는 분리 방법 등이 있다. 여과막을 이용하는 분리 방법은 여과막의 세공 크기에 따라 원하는 수질을 안정적으로 얻을 수 있으므로 공정의 신뢰도를 높일 수 있다는 장점이 있고, 또한, 여과막을 이용하면 가열 등의 조작이 필요 없기 때문에 가열 등에 의해 영향을 받을 수 있는 미생물을 사용하는 분리 공정에 널리 이용될 수 있다는 장점이 있다.
- [3] 여과막은 그 형태에 따라 평막과 중공사막으로 분류될 수 있다.
- [4] 내부에 중공(lumen)을 갖는 중공사막은 평막에 비해 월등히 큰 표면적을 갖기 때문에 수처리 효율 측면에서 평막에 비해 유리하다. 중공사막은 무균수, 음용수, 초순수 제조 등 정밀 여과 분야에 널리 사용되고 있으며, 최근에는 하/폐수처리, 정화조에서의 고액 분리, 산업폐수에서의 부유 물질(SS: Suspended Solid) 제거, 하천수의 여과, 공업용수의 여과, 및 수영장 물의 여과 등으로 그 응용 범위가 확대되고 있다.
- [5] 여과막이 수처리에 응용되기 위해서는 기본적으로 우수한 투과 성능을 가져야함과 동시에, 우수한 내압성 및 기계적 강도를 가져야 한다. 그러나, 중공사막은 다공성 구조의 특성상 불충분한 기계적 강도만을 갖는다. 중공사막의 기계적 강도를 높이려는 노력의 일환으로서, 튜브형 편물을 사용하여 중공사막을 보강하려는 시도들이 있어왔다.
- [6] 예를 들어, 미국 특허 제7,909,177호 및 미국 특허 제8,201,485호는 지지체인 튜브형 편물의 외표면 상에 고분자막을 코팅함으로써 제조되는 복합 중공사막을 각각 개시하고 있다.
- [7] 이들 선행기술들은 튜브형 편물과 고분자막의 접착 면적을 증대시키기 위하여 0.01 내지 0.4 데니어의 섬도를 갖는 모노필라멘트들로 구성된 세섬도 멀티필라멘트를 그 단독으로 또는 다른 섬유와 함께 이용하여 튜브형 편물을 제조하였다.
- [8] 그러나, 세섬도 멀티필라멘트를 포함하는 튜브형 편물은 그 공극이 작을 수밖에 없어 복합 중공사막의 수투과도를 저하시킨다.
- [9] 뿐만 아니라, 세섬도 멀티필라멘트를 포함하는 튜브형 편물의 작은 공극은 고분자막 형성시 고분자 용액이 튜브형 편물을 그 두께 방향으로 관통하지

못하게 한다. 그 결과, 튜브형 편물과 고분자막 사이의 박리강도를 향상시키는데 한계가 있다.

- [10] 또한, 고분자 용액이 튜브형 편물을 그 두께 방향으로 관통하지 못함으로써 튜브형 편물의 내표면이 복합 중공사막의 내표면이 된다. 그런데, 튜브형 편물은 편물 자체의 특성상 불균일한 내표면을 가질 수밖에 없다. 튜브형 편물의 불균일한 내표면은 복합 중공사막 내의 유체 흐름에 대한 저항을 증가시킴으로써 복합 중공사막의 수투과도를 저하시킨다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [11] 따라서, 본 발명은 위와 같은 관련 기술의 제한 및 단점들에 기인한 문제점들을 방지할 수 있는 복합 중공사막 및 그 제조방법에 관한 것이다.
- [12] 본 발명의 일 관점은, 우수한 수투과도 및 박리강도를 갖는 복합 중공사막을 제공하는 것이다.
- [13] 본 발명의 다른 관점은, 우수한 수투과도 및 박리강도를 갖는 복합 중공사막의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [14] 위에서 언급된 본 발명의 관점 외에도, 본 발명의 다른 특징 및 이점들이 이하에서 설명되거나, 그러한 설명으로부터 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제 해결 수단

- [15] 위와 같은 본 발명의 일 관점에 따라, 외표면 및 내표면을 갖는 튜브형 고분자막; 및 상기 고분자막의 외표면 및 내표면 사이에 배치된 튜브형 편물을 포함하되, 상기 튜브형 편물은 복수의 원사들로 제조되고, 상기 원사들 각각은 제1 멀티필라멘트 및 제2 멀티필라멘트를 포함하고, 상기 제1 멀티필라멘트는 3 내지 50 데니어의 섬도를 각각 갖는 다수의 제1 모노필라멘트들을 포함하며, 상기 제2 멀티필라멘트는 0.4 초과 3 미만의 데니어의 섬도를 각각 갖는 다수의 제2 모노필라멘트들을 포함하는 것을 특징으로 하는 복합 중공사막이 제공된다.
- [16] 상기 제1 멀티필라멘트는 30 내지 150개의 상기 제1 모노필라멘트들을 포함하고, 상기 제2 멀티필라멘트는 20 내지 100개의 상기 제2 모노필라멘트들을 포함할 수 있다.
- [17] 상기 제1 멀티필라멘트는 100 내지 600 데니어의 섬도를 갖고, 상기 제2 멀티필라멘트는 10 내지 200 데니어의 섬도를 가질 수 있다.
- [18] 상기 각 원사는 1 내지 4개의 상기 제1 멀티필라멘트들 및 1 내지 4개의 상기 제2 멀티필라멘트를 포함하고, 상기 각 원사에 포함되어 있는 상기 제1 및 제2 멀티필라멘트들의 개수의 합은 3개 이상일 수 있다.
- [19] 상기 각 원사는 150 내지 800 데니어의 섬도를 가질 수 있다.
- [20] 상기 튜브형 편물은 8 내지 60개의 상기 원사들로 제조될 수 있다.
- [21] 상기 제1 및 제2 모노필라멘트들은 폴리에틸렌 수지,

폴리에틸렌테레프탈레이트 및 폴리아미드 수지 중 적어도 하나를 포함하고, 상기 고분자막은 폴리설폰 수지, 폴리에테르설폰 수지, 설폰화 폴리설폰 수지, 폴리비닐리덴플루오라이드 수지 또는 폴리아크릴로니트릴 수지, 폴리이미드 수지, 폴리아미드이미드 수지 및 폴리에스테르이미드 수지 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

- [22] 상기 튜브형 편물은 1.2 내지 2.0 mm의 외경을 갖고, 상기 외경에 대한 상기 튜브형 편물의 두께의 비율은 15 내지 35%일 수 있다.
- [23] 상기 고분자막의 내표면과 상기 튜브형 편물 사이의 거리는 상기 튜브형 편물의 두께의 1 내지 50%일 수 있다.
- [24] 본 발명의 다른 관점에 따라, 3 내지 50 데니어의 섬도를 각각 갖는 다수의 제1 모노필라멘트들로 제1 멀티필라멘트를 제조하는 단계; 0.4 초과 3 미만의 데니어의 섬도를 각각 갖는 다수의 제2 모노필라멘트들로 제2 멀티필라멘트를 제조하는 단계; 상기 제1 및 제2 멀티필라멘트들로 원사를 제조하는 단계; 튜브형 편물을 제조하기 위하여 복수개의 상기 원사들을 브레이딩하는 단계; 및 상기 튜브형 편물의 외표면 상에 고분자 용액을 가하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 복합 중공사막의 제조방법이 제공된다.
- [25] 상기 고분자 용액을 가하는 단계는 상기 고분자 용액이 상기 튜브형 편물의 두께 방향으로 상기 튜브형 편물을 관통하는 방식으로 수행될 수 있다.
- [26] 상기 고분자 용액을 가하는 단계는, 상기 튜브형 편물을 이중 튜브형 노즐의 내측 관을 통과시키는 단계; 및 상기 이중 튜브형 노즐의 외측 관을 통해 상기 고분자 용액을 방사하는 단계를 포함할 수 있다.
- [27] 상기 고분자 용액을 가하는 단계는 상기 튜브형 편물을 상기 고분자 용액에 디핑하는 단계를 포함할 수 있다.
- [28] 위와 같은 일반적 서술 및 이하의 상세한 설명 모두는 본 발명을 예시하거나 설명하기 위한 것일 뿐으로서, 특허청구범위의 발명에 대한 더욱 자세한 설명을 제공하기 위한 것으로 이해되어야 한다.

발명의 효과

- [29] 본 발명에 의하면, 세섬도 멀티필라멘트 대신에 태섬도 멀티필라멘트를 사용함으로써 상대적으로 큰 공극을 갖는 튜브형 편물을 제조할 수 있고, 그 결과, 복합 중공사막의 수투과도는 물론이고 박리강도를 현저히 향상시킬 수 있다.
- [30] 구체적으로 설명하면, 튜브형 편물이 큰 공극을 갖기 때문에 고분자막 형성 시 고분자 용액이 튜브형 편물을 그 두께 방향으로 관통하게 되고 복합 중공사막의 내표면이 매끄러운 고분자막으로 형성될 수 있다. 튜브형 편물의 큰 공극 및 복합 중공사막의 매끄러운 내표면은 복합 중공사막의 수투과도를 향상시킬 수 있다. 또한, 고분자 용액이 튜브형 편물을 그 두께 방향으로 관통함으로써 상기 튜브형 편물이 고분자막 내에 완전히 박혀 있는 형태가 만들어지게 되고, 그

결과 복합 중공사막의 박리강도가 현저히 향상될 수 있다.

- [31] 본 발명에 의하면, 중섬도 멀티필라멘트를 상기 태섬도 멀티필라멘트와 함께 사용함으로써, 중공 막힘을 야기할 정도로 지나치게 많은 고분자 용액이 튜브형 편물을 그 두께 방향으로 관통하지 못하도록 제어할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [32] 첨부된 도면은 본 발명의 이해를 돕고 본 명세서의 일부를 구성하기 위한 것으로서, 본 발명의 실시예들을 예시하며, 발명의 상세한 설명과 함께 본 발명의 원리들을 설명한다.
- [33] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 의한 복합 중공사막의 단면을 개략적으로 보여주고,
- [34] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 의한 원사의 단면을 개략적으로 보여주고,
- [35] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 의한 태섬도 멀티필라멘트의 단면을 개략적으로 보여주며,
- [36] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 의한 중섬도 멀티필라멘트의 단면을 개략적으로 보여준다.

발명의 실시를 위한 형태

- [37] 이하에서는 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 복합 중공사막 및 그 제조방법을 상세하게 설명한다.
- [38] 본 발명의 기술적 사상 및 범위를 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명의 다양한 변경 및 변형이 가능하다는 점은 당업자에게 자명할 것이다. 따라서, 본 발명은 특허청구범위에 기재된 발명 및 그 균등물의 범위 내에 드는 변경 및 변형을 모두 포함한다.
- [39] 본 발명의 명세서에서 사용되는 용어 '세섬도 멀티필라멘트'는 0.01 내지 0.4 데니어(denier)의 섬도를 갖는 모노필라멘트들로 이루어진 멀티필라멘트로 정의되고, 용어 '중섬도 멀티필라멘트'는 0.4 초과 3 미만의 데니어의 섬도를 갖는 모노필라멘트들로 이루어진 멀티필라멘트로 정의된다. 세섬도 멀티필라멘트 및 중섬도 멀티필라멘트 외에, 3 데니어 이상의 섬도를 갖는 모노필라멘트(들)로 이루어진 멀티필라멘트는 일반적으로 '태섬도 멀티필라멘트'로 분류된다.
- [40] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 의한 복합 중공사막의 단면을 개략적으로 보여준다.
- [41] 도 1에 예시된 바와 같이, 본 발명의 복합 중공사막은 외표면(210) 및 내표면(220)을 갖는 튜브형 고분자막(200) 및 상기 고분자막(200)의 외표면 및 내표면 사이에 배치된 튜브형 편물(100)을 포함한다.
- [42] 상기 튜브형의 고분자막(200)은 폴리설폰 수지, 폴리에테르설폰 수지, 설폰화 폴리설폰 수지, 폴리비닐리덴플루오라이드 수지 또는 폴리아크릴로니트릴 수지, 폴리아미드 수지, 폴리아미드이미드 수지 및 폴리에스테르이미드 수지 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

- [43] 상기 고분자막(200)은 치밀한 구조의 스킨층과 스폰지 구조의 내층으로 구성될 수 있다. 상기 스킨층에는 공경이 $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ 인 미세공들이 형성되어 있고, 상기 내층에는 공경이 $10 \mu\text{m}$ 이하, 더욱 바람직하기로는 공경이 $5 \mu\text{m}$ 이하인 미세공들이 형성되어 있다.
- [44] 본 발명의 고분자막(200)의 내층에는 $10 \mu\text{m}$ 를 초과하는 결손부위, 다시말해 공경이 $10 \mu\text{m}$ 를 초과하는 미세공들이 존재하지 않는다. 내층에 $10 \mu\text{m}$ 를 초과하는 결손부위가 존재할 경우에는 여과신뢰도가 크게 감소될 수 있다.
- [45] 상기 튜브형 편물(100)은 복수의 원사들(110)을 포함한다. 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 튜브형 편물(100)은 150 내지 800 데니어의 섬도를 각각 갖는 8 내지 60개의 원사들(110)로 제조될 수 있다.
- [46] 본 발명의 일 실시예에 따른 튜브형 편물(100)은 1.2 내지 2.0 mm의 외경(ED)을 갖는다. 튜브형 편물(100)의 외경(ED)이 1.2 mm 미만일 경우에는 복합 중공사막의 내경까지도 과도하게 작아져서 너무 낮은 투과 유량을 야기하게 된다. 반대로, 튜브형 편물(100)의 외경(ED)이 2.0 mm를 초과하게 되면 한 다발의 복합 중공사막들의 단면들이 일정 면적을 차지할 때 상기 복합 중공사막 다발의 막면적이 유의미하게 증가될 수 없다.
- [47] 한편, 복합 중공사막 다발의 막면적을 증가시키기 위해서는 튜브형 편물(100)의 외경(ED)을 작게 하는 것도 중요하지만, 이에 못지않게 중요한 것이 튜브형 편물(100)의 두께(T)를 얇게 하는 것이다. 튜브형 편물(100)의 외경(ED)이 작아지면서 그 내경(ID)도 역시 비례하여 작아질 경우 복합 중공사막(200)의 투과 유량 증대를 기대할 수 없기 때문이다.
- [48] 따라서, 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 튜브형 편물(100)의 외경(ED)에 대한 상기 튜브형 편물(100)의 두께(T)의 비율은 15 내지 35%이다.
- [49] 튜브형 편물(100)의 외경(ED)에 대한 튜브형 편물(100)의 두께(T) 비율이 35%를 초과하면, 즉 튜브형 편물(100)의 두께(T)가 그 외경(ED)에 비해 지나치게 두꺼우면, 튜브형 편물(100)의 내경(ID)이 작아져 복합 중공사막의 중공을 따라 흐르는 여과수 흐름이 작아질 뿐만 아니라 복합 중공사막의 두께 증가로 인해 막을 투과하는 유체의 양 자체도 작아지는 문제점이 발생한다.
- [50] 반대로, 튜브형 편물(100)의 외경(ED)에 대한 튜브형 편물(100)의 두께(T) 비율이 15% 미만이면, 즉 튜브형 편물(100)의 두께(T)가 그 외경(ED)에 비해 지나치게 얇으면 기계적 강도 저하로 인해 튜브형 편물(100)의 보강재로서의 기능이 담보될 수 없게 된다.
- [51] 따라서, 본 발명의 일 실시예에 의하면, 튜브형 편물(100)은 1.2 내지 2.0 mm의 외경(ED) 및 0.2 내지 0.7 mm의 두께(T)를 갖는다.
- [52] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 고분자막(200)의 내표면(220)과 상기 튜브형 편물(100) 사이의 거리(D)는 상기 튜브형 편물(100)의 두께(T)의 1 내지 50%이다.
- [53] 상기 거리(D)가 상기 튜브형 편물(100)의 두께(T)의 1% 미만이면, 복합

중공사막의 박리강도가 유의미하게 향상될 수 없으며 상기 튜브형 편물(100)의 불균일한 형태가 고분자막(200)의 내표면(220)에 그대로 전사되어 복합 중공사막 내의 유체 흐름에 대한 저항을 의도하는 정도로 감소시킬 수 없다.

[54] 반대로, 상기 거리(D)가 상기 튜브형 편물(100)의 두께(T)의 50%를 초과하면, 복합 중공사막의 중공이 지나치게 협소하게 되어 복합 중공사막 내의 유체 흐름에 대한 저항이 커진다.

[55] 본 발명에서 튜브형 편물(100)의 외경(ED), 내경(ID) 및 두께(T), 그리고 상기 고분자막(200)의 내표면(220)과 상기 튜브형 편물(100) 사이의 거리(D)는 다음과 같은 방법에 의해 측정된다.

[56] FE-SEM 단면 절취용 마이크로톰(microtome)으로 복합 중공사막을 임의의 지점에서 그 길이방향에 수직으로 잘라 샘플을 얻은 후 FE-SEM으로 그 단면을 분석한다. 튜브형 편물(100)의 외경(ED) 및 내경(ID) 각각의 최장 길이와 최단 길이 사이의 편차가 20% 이내인 샘플 5개를 선택한다. 선택된 각 샘플에서 튜브형 편물(100)의 외경(ED)은 최장 외경 및 최단 외경의 평균치로 결정되고, 튜브형 편물(100)의 내경(ID)은 최장 내경 및 최단 내경의 평균으로 결정되며, 고분자막(200)의 내표면(220)과 튜브형 편물(100) 사이의 거리(D)는 최장 거리 및 최단 거리의 평균으로 결정된다. 5개 샘플들의 튜브형 편물(100) 외경들(ED), 튜브형 편물(100) 내경들(ID), 및 고분자막(200)의 내표면(220)과 튜브형 편물(100) 사이의 거리들(D)을 각각 산술 평균함으로써 튜브형 편물(100) 외경(ED), 튜브형 편물(100) 내경(ID), 및 고분자막(200)의 내표면(220)과 튜브형 편물(100) 사이의 거리(D)가 최종적으로 구해진다. 튜브형 편물(100)의 두께(평균 두께를 의미함)는 튜브형 편물(100) 외경(ED)과 튜브형 편물(100) 내경(ID)의 차이이다.

[57] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 의한 원사(110)의 단면을 개략적으로 보여준다.

[58] 도 2에 예시된 바와 같이, 본 발명의 원사들(110) 각각은 제1 멀티필라멘트(111) 및 제2 멀티필라멘트(112)를 포함한다. 상기 제1 멀티필라멘트는 100 내지 600 데니어의 섬도를 갖고, 상기 제2 멀티필라멘트는 10 내지 200 데니어의 섬도를 가질 수 있다.

[59] 상기 각 원사는 1 내지 4개의 상기 제1 멀티필라멘트들 및 1 내지 4개의 상기 제2 멀티필라멘트를 포함하고, 상기 각 원사에 포함되어 있는 상기 제1 및 제2 멀티필라멘트들의 개수의 합은 3개 이상일 수 있다.

[60] 도 3 및 도 4는 본 발명의 제1 및 제2 멀티필라멘트들(111, 112)의 단면들을 각각 개략적으로 보여준다.

[61] 도 3 및 도 4에 예시된 바와 같이, 본 발명의 상기 제1 멀티필라멘트(111)는 3 내지 50 데니어의 섬도를 각각 갖는 다수의 제1 모노필라멘트들(10)을 포함하는 태섬도 멀티필라멘트이고, 본 발명의 상기 제2 멀티필라멘트(112)는 0.4 초과 3 미만의 데니어의 섬도를 각각 갖는 다수의 제2 모노필라멘트들(20)을 포함하는 중섬도 멀티필라멘트이다.

- [62] 세섬도 멀티필라멘트 대신에 태섬도 멀티필라멘트(111)를 포함하는 본 발명의 튜브형 편물(100)은 상대적으로 큰 공극을 갖기 때문에 복합 중공사막의 수투과도는 물론이고 박리강도가 현저히 향상될 수 있다.
- [63] 구체적으로 설명하면, 튜브형 편물(100)이 큰 공극을 갖기 때문에 고분자막(200) 형성 시 고분자 용액이 튜브형 편물(100)을 그 두께 방향으로 관통하게 되고 복합 중공사막의 내표면이 매끄러운 고분자막(200)으로 형성될 수 있다. 튜브형 편물(100)의 큰 공극 및 복합 중공사막의 매끄러운 내표면은 복합 중공사막의 수투과도를 향상시킨다. 또한, 고분자 용액이 튜브형 편물(100)을 그 두께 방향으로 관통함으로써 상기 튜브형 편물(100)이 고분자막(200) 내에 완전히 박혀 있는 형태가 만들어지게 되고, 그 결과 복합 중공사막의 박리강도가 현저히 향상될 수 있다.
- [64] 한편, 본 발명의 튜브형 편물(100)은 태섬도 멀티필라멘트(111) 외에 중섬도 멀티필라멘트(112)를 더 포함하기 때문에, 중공 막힘을 야기할 정도로 지나치게 많은 고분자 용액이 튜브형 편물(100)을 그 두께 방향으로 관통함으로써 복합 중공사막의 중공이 막히는 것을 방지할 수 있다.
- [65] 상기 제1 멀티필라멘트(111)는 30 내지 150개의 상기 제1 모노필라멘트들(10)을 포함하고, 상기 제2 멀티필라멘트(112)는 20 내지 100개의 상기 제2 모노필라멘트들(20)을 포함할 수 있다.
- [66] 상기 제1 및 제2 모노필라멘트들(10, 20)은 폴리올레핀 수지, 폴리에틸렌테레프탈레이트 및 폴리아미드 수지 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [67] 이하에서는 본 발명의 일 실시예에 따른 복합 중공사막의 제조방법을 구체적으로 설명한다.
- [68] 먼저, 튜브형 편물(100)을 제조한다. 상기 튜브형 편물(100)의 제조방법은 3 내지 50 데니어의 섬도를 각각 갖는 다수의 제1 모노필라멘트들(10)로 제1 멀티필라멘트(111)를 제조하는 단계, 0.4 초과 3 미만의 데니어의 섬도를 각각 갖는 다수의 제2 모노필라멘트들(20)로 제2 멀티필라멘트(112)를 제조하는 단계, 상기 제1 및 제2 멀티필라멘트들(111, 112)로 원사(110)를 제조하는 단계, 및 복수개의 상기 원사들(110)을 브레이딩하는 단계를 포함한다.
- [69] 이어서, 상기 원사들(110)을 브레이딩함으로써 완성된 튜브형 편물(100)의 외표면 상에 고분자 용액을 가하여 고분자막(200)을 형성함으로써 복합 중공사막을 완성한다.
- [70] 상기 고분자 용액은 고분자 수지 및 첨가제(폴리비닐피롤리돈 및/또는 친수성 화합물)를 유기용매에 용해함으로써 제조될 수 있다. 상기 고분자 용액은 10~50 중량%의 고분자 수지, 1~30 중량%의 첨가제(폴리비닐피롤리돈 및/또는 친수성 화합물), 및 20~89 중량%의 유기용매를 포함할 수 있다.
- [71] 상기 고분자 수지는 폴리설폰 수지, 폴리에테르설폰 수지, 설폰화 폴리설폰 수지, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF) 수지, 폴리아크릴로니트릴(PAN) 수지,

- 폴리이미드 수지, 폴리아미드이미드 수지, 또는 폴리에스테르이미드일 수 있다.
- [72] 상기 유기용매는 디메틸아세트아미드, 디메틸포름아미드 또는 이들의 혼합액일 수 있다.
- [73] 상기 친수성 화합물로는 물 또는 글리콜류 화합물, 더욱 바람직하기로는 분자량 2,000 이하인 폴리에틸렌 글리콜이 사용될 수 있다. 친수성 화합물은 고분자 용액의 안정성을 낮추는 역할을 하므로 고분자막(200)에 스폰지형 구조가 발현될 가능성을 상대적으로 높인다. 즉, 고분자 용액의 안정성이 높을수록 고분자막(200) 내부에 결손부위(공경이 10 μ m를 초과하는 미세공)가 형성되어 핑거형(Finger-like) 구조가 되기 쉬우므로, 첨가제로서 물 또는 글리콜류 화합물과 같은 친수성 화합물을 첨가함으로써 고분자 용액의 안정성을 낮춤과 동시에 고분자막(200)을 친수화시켜 복합 중공사막의 수투과도를 증가시킬 수 있다.
- [74] 상기 튜브형 편물(100)의 외표면 상에 상기 고분자 용액을 가하는 단계는 상기 고분자 용액이 상기 튜브형 편물(100)의 두께 방향으로 상기 튜브형 편물(100)을 관통하는 방식으로 수행될 수 있다.
- [75] 예를 들어, 상기 고분자 용액을 가하는 단계는, 상기 튜브형 편물(100)을 이중 튜브형 노즐의 내측 관을 통과시키는 단계 및 상기 이중 튜브형 노즐의 외측 관을 통해 상기 고분자 용액을 방사하는 단계를 포함할 수 있다. 방사되는 상기 고분자 용액은 상기 내측 관을 통과하는 상기 튜브형 편물(100)의 외표면 상에 도포되면서 상기 튜브형 편물(100)의 두께 방향으로 상기 튜브형 편물(100)을 관통한다.
- [76] 상기 고분자 용액이 상기 튜브형 편물(100)과 함께 이중 튜브형 노즐로부터 공기 중으로 토출된 후 응고액 내에서 응고된다. 이어서, 수세 및 건조 공정이 순차적으로 수행된다.
- [77] 상기 고분자 용액이 응고됨으로써 형성되는 고분자막(200)이 균일한 두께를 갖도록 하기 위해서는 상기 튜브형 편물(100)의 진행속도와 상기 이중 튜브형 노즐의 외측 관으로 유입되는 상기 고분자 용액의 양의 균형이 맞아야 하며, 이를 고분자 용액의 공급속도(Q)와 튜브형 편물(100)의 속도(v)로 표현한 관계식은 다음과 같다.
- [78] $Q = \pi \rho v D_0 T$
- [79] [여기서 Q는 시간당 공급되는 고분자 용액의 양, ρ 는 고분자 용액의 밀도, v는 튜브형 편물(100)의 진행속도, D₀는 튜브형 편물(100)의 외경, T는 고분자막(200)의 두께임.]
- [80] 위의 식에서 알 수 있듯이, 고분자막(200)의 두께(T)는 고분자 용액의 공급량, 방사용액의 밀도, 튜브형 고분자 발포체(210)의 진행속도 등을 이용하여 조절될 수 있다.
- [81] 대안적으로, 상기 고분자 용액을 가하는 단계는 상기 튜브형 편물(100)을 상기 고분자 용액에 디핑(dipping)함으로써 수행함으로써 수행될 수도 있다. 상기

다평 공정 후에 건조/가열 공정이 추가적으로 수행된다.

[82]

[83] 이하, 실시예들 및 비교예들을 통하여 본 발명을 더욱 구체적으로 살펴본다.

[84] 튜브형 편물의 제조

[85] 실시예 1

[86] 3.125 데니어의 섬도를 갖는 PET 모노필라멘트 48개로 이루어진 태섬도 멀티필라멘트 3개와 2.083 데니어의 섬도를 갖는 PET 모노필라멘트 36개로 이루어진 중섬도 멀티필라멘트 1개를 합사하여 원사를 제조하였다. 이와 같은 원사 20개를 브레이딩하여 1.4mm의 외경을 갖는 튜브형 편물을 제조하였다.

[87] 비교예 1

[88] 3.125 데니어의 섬도를 갖는 PET 모노필라멘트 48개로 이루어진 태섬도 멀티필라멘트 3개를 합사하여 원사를 제조하였다. 이와 같은 원사 20개를 브레이딩하여 1.4mm의 외경을 갖는 튜브형 편물을 제조하였다.

[89] 비교예 2

[90] 0.3 데니어의 섬도를 갖는 PET 모노필라멘트 216개로 이루어진 세섬도 필라멘트 6개를 합사하여 원사를 제조하였다. 이와 같은 원사 12개를 브레이딩하여 2.4mm의 외경을 갖는 튜브형 편물을 제조하였다.

[91] 비교예 3

[92] 0.3 데니어의 섬도를 갖는 PET 모노필라멘트 216개로 이루어진 세섬도 필라멘트 3개와 7.5 데니어의 섬도를 갖는 PET 모노필라멘트 48개로 이루어진 태섬도 필라멘트 1개를 합사하여 원사를 제조하였다. 이와 같은 원사 20개를 브레이딩하여 2.1mm의 외경을 갖는 튜브형 편물을 제조하였다.

[93] 비교예 4

[94] 0.31 데니어의 섬도를 갖는 PET 모노필라멘트 200개로 이루어진 세섬도 필라멘트 3개와 2 데니어의 섬도를 갖는 PET 모노필라멘트 72개로 이루어진 중섬도 필라멘트 1개를 합사하여 원사를 제조하였다. 이와 같은 원사 20개를 브레이딩하여 1.8mm의 외경을 갖는 튜브형 편물을 제조하였다.

[95] 고분자 용액의 제조

[96] 폴리설펜 17중량%, 폴리비닐피롤리돈 9중량% 및 폴리에틸렌글리콜 10중량%를 64중량%의 디메틸포름아미드(유기용매)에 교반하면서 용해시켜 투명한 고분자 용액을 제조하였다.

[97] 복합 중공사막의 제조

[98] 실시예 2

[99] 상기 고분자 용액을 이중 튜브형 노즐의 외측 관(직경: 2.38mm)을 포함하는 이중 튜브형 노즐에 공급함과 동시에 실시예 1에 의해 제조된 튜브형 편물을 상기 이중 튜브형 노즐 내측 관으로 통과시켰다. 이때 고분자 용액의 공급속도에 대한 튜브형 편물의 진행속도 비(k)는 750g/m² 로 세팅되었다. 상기 고분자 용액이 가해진 튜브형 편물을 10cm의 에어젯을 통과시킨 후 35°C의 응고조 및

세정조를 순차적으로 통과시킴으로써 복합 중공사막을 제조하였다.

[100] 비교예 5

[101] 실시예 1에 의해 제조된 튜브형 편물 대신에 비교예 1에 의해 제조된 튜브형 편물을 사용하였다는 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 복합 중공사막을 제조하였다.

[102] 비교예 6

[103] 실시예 1에 의해 제조된 튜브형 편물 대신에 비교예 2에 의해 제조된 튜브형 편물을 사용하였다는 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 복합 중공사막을 제조하였다.

[104] 비교예 7

[105] 실시예 1에 의해 제조된 튜브형 편물 대신에 비교예 3에 의해 제조된 튜브형 편물을 사용하였다는 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 복합 중공사막을 제조하였다.

[106] 비교예 8

[107] 실시예 1에 의해 제조된 튜브형 편물 대신에 비교예 4에 의해 제조된 튜브형 편물을 사용하였다는 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 복합 중공사막을 제조하였다.

[108]

[109] 실시예 2 및 비교예 5 내지 8에 의해 각각 제조된 복합 중공사막들의 수투과도 및 박리강도를 다음의 방법들에 의해 각각 구하였고, 그 결과를 아래의 표 1에 나타내었다.

[110] 수투과도(Lp)

[111] 직경 10mm 및 길이 170mm인 아크릴 튜브와 복합 중공사막을 준비하였다. 상기 복합 중공사막을 160mm의 길이로 절단한 후 그 일단을 접착제로 밀봉하였다. 상기 복합 중공사막을 상기 아크릴 튜브에 넣은 후, 아크릴 튜브의 일 말단과 상기 복합 중공사막 사이를 밀봉하였다. 이어서, 아크릴 튜브에 순수를 넣고 질소압을 걸어 1분 동안 복합 중공사막을 투과하는 순수의 양을 측정하였다. 상기 수투과도(Lp)의 단위는 $\text{ml}/(\text{cm}^2 \times \text{min} \times \text{kg}/\text{cm}^2)$ 이다.

[112] 박리강도

[113] 튜브형 편물로부터 고분자막이 박리되는 순간의 하중을 인장시험기를 이용하여 측정하였고, 이를 전단력이 가해지는 면적(m^2)으로 나누어 박리강도를 산출하였다. 구체적인 측정 조건들은 다음과 같다.

[114] - 측정기기: 인스트론 4303

[115] - 로드셀(Load Cell): 1KN

[116] - 크로스헤드 속도(Crosshead Speed): 25mm/분

[117] - 파지거리: 50mm

[118] - 시편: 6mm 직경의 폴리프로필렌 튜브에 복합 중공사막 1가닥을 접착부 길이가 10cm가 되도록 폴리우레탄 수지로 접착, 고정하여 제조함.

[119] * 박리강도(Pa) = 항복점의 하중(kg)/전단력이 가해지는 면적(m²)

[120] 박리강도는 시편 인장시 코팅된 고분자막에 가해지는 단위면적당 전단력(shear strength)으로 정의되고, 전단력이 가해지는 면적(m²)은 " $\pi \times$ 복합 중공사막의 외경(m) $\times$ 복합 중공사막의 접착부의 길이(m)"로 계산된다.

[121] 표 1

[Table 1]

	튜브형 편물의 원사	복합 중공사막	
		수투과도[ml/(cm ² ×min×kg/cm ²)]	박리강도(kg/m ²)
실시예 2	태섬도 멀티필라멘트 3개+중섬도 멀티필라멘트 1개	3.0	1.7
비교예 5	태섬도 멀티필라멘트 3개	0.5	1.3
비교예 6	세섬도 멀티필라멘트 6개	1.5	1.5
비교예 7	세섬도 멀티필라멘트 3개+태섬도 멀티필라멘트 1개	2.0	1.0
비교예 8	세섬도 멀티필라멘트 3개+중섬도 멀티필라멘트 1개	1.8	1.2

[122] 위 표 1로부터 알 수 있는 바와 같이, 세섬도 멀티필라멘트 없이 태섬도 멀티필라멘트를 포함하는 튜브형 편물로 제조된 실시예 2의 복합 중공사막은 세섬도 멀티필라멘트를 포함하는 튜브형 편물로 각각 제조된 비교예 6 내지 8의 복합 중공사막들에 비하여 우수한 수투과도 및 박리강도를 갖는다.

[123] 실시예 2의 복합 중공사막의 튜브형 편물이 큰 공극을 갖기 때문에 고분자막 형성 시 고분자 용액이 튜브형 편물을 그 두께 방향으로 관통함으로써 복합 중공사막의 내표면이 매끄러운 고분자막으로 형성된다. 이에 반해, 비교예 6 내지 8의 복합 중공사막들의 튜브형 편물들은 세섬도 멀티필라멘트의 존재로 인해 상대적으로 작은 공극을 갖기 때문에 고분자 용액이 튜브형 편물을 그 두께 방향으로 관통하지 못하게 되고, 그 결과 튜브형 편물의 불균일한 내표면이 복합 중공사막의 내표면이 된다.

[124] 결과적으로, 튜브형 편물의 큰 공극 자체 및 복합 중공사막의 매끄러운 내표면이 실시예 2의 복합 중공사막의 수투과도를 비교예 6 내지 8의 복합

중공사막들의 수투과도에 비해 향상시키는 것으로 여겨진다. 또한, 상기 튜브형 편물이 고분자막 내에 완전히 박혀 있는 형태가 만들어짐으로써 복합 중공사막의 박리강도가 향상되는 것으로 여겨진다.

- [125] 한편, 태섬도 멀티필라멘트만으로 이루어진 튜브형 편물로 제조된 비교예 5의 복합 중공사막은 실시예 2의 복합중공사막과 유사한 박리강도를 갖는 반면 현저히 더 낮은 수투과도를 나타내었는데, 이것은 지나치게 많은 고분자 용액 튜브형 편물을 관통하여 복합 중공사막의 중공이 거의 막힐 정도로 좁아졌기 때문인 것으로 여겨진다.

청구범위

- [청구항 1] 외표면 및 내표면을 갖는 튜브형 고분자막; 및
상기 고분자막의 외표면 및 내표면 사이에 배치된 튜브형 편물을 포함하되,
상기 튜브형 편물은 복수의 원사들로 제조되고,
상기 원사들 각각은 제1 멀티필라멘트 및 제2 멀티필라멘트를 포함하고,
상기 제1 멀티필라멘트는 3 내지 50 데니어의 섬도를 각각 갖는 다수의 제1 모노필라멘트들을 포함하며,
상기 제2 멀티필라멘트는 0.4 초과 3 미만의 데니어의 섬도를 각각 갖는 다수의 제2 모노필라멘트들을 포함하는 것을 특징으로 하는 복합 중공사막.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 제1 멀티필라멘트는 30 내지 150개의 상기 제1 모노필라멘트들을 포함하고,
상기 제2 멀티필라멘트는 20 내지 100개의 상기 제2 모노필라멘트들을 포함하는 것을 특징으로 하는 복합 중공사막.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 제1 멀티필라멘트는 100 내지 600 데니어의 섬도를 갖고,
상기 제2 멀티필라멘트는 10 내지 200 데니어의 섬도를 갖는 것을 특징으로 하는 복합 중공사막.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 각 원사는 1 내지 4개의 상기 제1 멀티필라멘트들 및 1 내지 4개의 상기 제2 멀티필라멘트를 포함하고,
상기 각 원사에 포함되어 있는 상기 제1 및 제2 멀티필라멘트들의 개수의 합은 3개 이상인 것을 특징으로 하는 복합 중공사막.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 각 원사는 150 내지 800 데니어의 섬도를 갖는 것을 특징으로 하는 복합 중공사막.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 튜브형 편물은 8 내지 60개의 상기 원사들로 제조된 것을 특징으로 하는 복합 중공사막.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 제1 및 제2 모노필라멘트들은 폴리에틸렌 수지, 폴리에틸렌테레프탈레이트 및 폴리아미드 수지 중 적어도 하나를 포함하고,
상기 고분자막은 폴리설폰 수지, 폴리에테르설폰 수지, 설폰화

폴리설펀 수지, 폴리비닐리덴플루오라이드 수지 또는 폴리아크릴로니트릴 수지, 폴리이미드 수지, 폴리아미드이미드 수지 및 폴리에스테르이미드 수지 중 적어도 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 복합 중공사막.

[청구항 8]

제1항에 있어서,
상기 튜브형 편물은 1.2 내지 2.0 mm의 외경을 갖고,
상기 외경에 대한 상기 튜브형 편물의 두께의 비율은 15 내지 35%인 것을 특징으로 하는 복합 중공사막.

[청구항 9]

제8항에 있어서,
상기 고분자막의 내표면과 상기 튜브형 편물 사이의 거리는 상기 튜브형 편물의 두께의 1 내지 50%인 것을 특징으로 하는 복합 중공사막.

[청구항 10]

3 내지 50 데니어의 섬도를 각각 갖는 다수의 제1 모노필라멘트들로 제1 멀티필라멘트를 제조하는 단계;
0.4 초과 3 미만의 데니어의 섬도를 각각 갖는 다수의 제2 모노필라멘트들로 제2 멀티필라멘트를 제조하는 단계;
상기 제1 및 제2 멀티필라멘트들로 원사를 제조하는 단계;
튜브형 편물을 제조하기 위하여 복수개의 상기 원사들을 브레이딩하는 단계; 및
상기 튜브형 편물의 외표면 상에 고분자 용액을 가하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 복합 중공사막의 제조방법.

[청구항 11]

제10항에 있어서,
상기 고분자 용액을 가하는 단계는 상기 고분자 용액이 상기 튜브형 편물의 두께 방향으로 상기 튜브형 편물을 관통하는 방식으로 수행되는 것을 특징으로 하는 복합 중공사막의 제조방법.

[청구항 12]

제10항에 있어서,
상기 고분자 용액을 가하는 단계는,
상기 튜브형 편물을 이중 튜브형 노즐의 내측 관을 통과시키는 단계; 및
상기 이중 튜브형 노즐의 외측 관을 통해 상기 고분자 용액을 방사하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 복합 중공사막의 제조방법.

[청구항 13]

제10항에 있어서,
상기 고분자 용액을 가하는 단계는 상기 튜브형 편물을 상기 고분자 용액에 디핑하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 복합 중공사막의 제조방법.