(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.[6]
C08J 5/22

(11) 공개번호 특1998-020428
(43) 공개일자 1998년06월25일

(21) 출원번호 특1996-038910
(22) 출원일자 1996년09월09일

(71) 출원인 제일합섬 주식회사 한형수
경상북도 경산시 중산동 1번지
(72) 발명자 임대우
서울특별시 송파구 오금동 165 상아아파트 3동 102호
김순식
서울특별시 송파구 오륜동 올림픽아파트 101동 1301호
김권일
인천광역시 남동구 간석4동 간석우성아파트 12동 906호
한진
경기도 용인군 기흥읍 구갈리 동무아파트 102동 902호
(74) 대리인 박희규

심사청구 : 없음

(54) 폴리아미드계 복합분리막의 제조방법

요약

본 발명은 미세다공기질 표면에 다관능성 아민용액과 다관능성 산할로겐화물 용액을 계면 중합시켜서 얻은 가교폴리아미드계 복합 삼두막을 제조함을 그 목적으로 하며, 다관능성 산할로겐화물 용액의 용매로써 탄소수가 8개 이상인 n-알칸과 탄소수가 8개인 포화 및 불포화 탄산수소의 구조 이성질체를 혼합하고 첨가제로 디메틸에테르와 부틸에테르를 첨가하는 것을 특징으로 하는 폴리아미드계 복합분리막의 제조방법에 관한 것이다.

명세서

[발명의 명칭]

폴리아미드계 복합분리막의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 미세다공기질 표면에 다관능성 아민용액과 다관능성 산할로겐화물 용액을 계면 중합시켜서 얻은 가교폴리아미드계 복합 물리막의 제조방법에 관한 것이다.

최근 산업의 발달과 인구의 도시집중으로 산업 폐수 및 생활하수에 의한 수질오염과 강수량 증감에 의한 용수부족등으로 용수원의 확보 및 양질의 순수 제조의 필요성은 심각하다. 따라서 수중 오염물 제거 목적으로 역삼투막법, 전기투석법, 증발법, 냉동법 및 이온교환법 등이 이용되고 있으나, 수자원 부족 및 수자원 오염시 에너지의 소비량이 적고 운전이 간편하여 자동화가 가능한 역삼투막법에 대한 연구가 활발하다.

원수의 COD(Chemical Oxygen Demand)가 4~10ppm이고 TDS가 110ppm 이상에서는 역삼투막법과 이온교환법을 병행하여 순수를 생산하는 것이 경제성은 물론 양질의 고순수를 생산하는 것이 결정성은 물론 양질의 고순수를 생산할 수 있다. 특히 유기물 오염시 알킬벤젠 슬포네이트의 농도가 높고, 미생물 등이 번식하고 있을 때는 활성탄 및 이온교환 수지의 오염도가 심하므로 역삼투막법으로 처리한 후 이온교환법으로 고순수를 생산하는 것이 효과적이다.

또한 역삼투막법을 이용할 경우 하천수, 지하수 및 상수도의 수질보다 수질이 양호하므로 순수제조의 효율향상은 물론 유기물 및 미생물이 거의 없는 순수를 생산할 수 있다. 역삼투막은 액-액 시스템에서 물에 대한 투과도는 높고 미생물, 콜로이드 입자, 물에 녹아있는 염 및 유기물을 투과시키지 않아 이들을 제거할 수 있을 뿐 아니라, 10Å 이내의 용질 분리에 적용되는 분리막으로 사용된다. 분리막에 의한 분리공정의 구동력은 정밀여과나 한외여과 같은 압력에 의한 것과 기체분리 및 투과증발과 같은 농도차에 의한 것으로 구분되나 역삼투는 압력차와 농도차가 구동력으로 함께 작용한다. 역삼투막은 정밀 여과막이나 한외 여과막으로 제거할 수 없는 1가 이온이나 혹은 염을 제거할 수 있는 분리막으로 신규 발전소와 해안 매립지에 건설되는 대단위 공단의 용수 공급, 산업 폐수처리, 반도체 세정용 초순수 제조 및 기타 공정(우유 농축, 특정물질 축출, 의약품 제조) 등에서 용수원 확보 및 공정상의 한 방법으로 고려할 수 있으며, 계속적인 용수의 수질악화 및 후속기 건설에 따른 용수의 부족시 역삼투 시스템을 적극 활용

할 수 있다.

1960년대 초에 로브(Lobe)에 소리라잔(Sourirajan)에 의해 최초의 역삼투막인 비대칭형 셀룰로우즈 디아세테이트막이 개발되고, 이 셀룰로우즈 디아세테이트막은 가격이 저렴하다는 장점은 있으나, 미생물에 대해 취약하고 강염기 하에서 쉽게 가수분해되며 사용온도와 pH의 범위가 좁다는 단점이 있어 셀룰로우즈의 개질과 여러 셀룰로우즈의 합금을 통해 사용되고 있지만 이들 단점을 완전히 극복할 수는 없다. 그 후 셀룰로우즈막의 단점을 보와하기 위해 폴리아미드계, 폴리우레탄계, 방향족 폴리슬폰계, 방향족 폴리아미드계 등을 대상으로 연구가 활발히 진행되었다.

현재 이들 중에서 방향족 폴리슬폰을 다공성 지지막으로 하고 방향족 폴리아미드를 활성층으로 하는 복합막이 개발되어 상업화가 이루어지고 있다. 즉 복합막은 기계적 강도를 유지하기 위한 지지층과 선택적 투과성을 갖는 활성층으로 이루어져 있다. 복합막의 제조방법은 박층 분산법, 침지 코딩법, 기상 증착법, Langmuir-Blodgett법, 계면 중합법 등이 있으며 특히 역삼투막에서는 계면 중합법이 복합막의 제조에 주로 이용되고 있다. 개면 중합법에 의한 역삼투용 복합막은 다공성 폴리슬폰 지지체에 폴리에틸렌아민 수용액과 핵산중의 톨루엔 디아이소시아네이트를 반응시켜 제조하였다. 반응성 모노머를 사용하여 복합막을 개발한 미국의 필름테크사는 폴리슬폰계의 미소다공성 기질에 m-페닐렌디아민이나 p-페닐렌디아민 등의 다관능성 아민 수용액을 함침시키고, 그 기질상에 다관능성 산활로겐화물 용액을 도포하여 아민과 계면중합이 일어나게 된다. 이 가교폴리아미드계 복합막은 현재 알려진 역삼투용 복합막 중에서 가장 성능이 좋다.

그러나 이 가교폴리아미드계 복합막은 그 제조공정에 큰 결점을 가지고 있다. 그것은 다관능성 산할로겐화물 용액의 가장 일반적 용매로써 핵산 또는 프레온이 사용된다는 것이다. 핵산은 인화점과 비점이 낮아서 폭발이나 화재에 대한 위험이 많아 안정상의 대책으로 인한 경제적인 관점에서 부적합하다. 반면에 프레온계의 용매는 안전성이 높고, 양호한 성능의 막을 제조하기 쉬우므로 가장 많이 사용되고 있으나, 최근 오존층 파괴로 인한 지구 환경 오염물질로 그 사용이 큰 문제화 되고있다. 프레온계는 불연성, 무독성이고 쉽게 기화 또는 액화할 수 있으며 적절한 친유성을 갖는 등 극히 특정적인 성질을 보유하고 있어서 세정제, 냉매, 발포제 등과 같은 다수의 용도로 사용되고 있다. 그러나 프레온계는 성층권의 오존층을 파괴하는 성질이 있어서 지구환경에 중대한 영향을 미친다고 지정되고 있다. 태양에서 방사된 전자파중 파장이 300nm보다 짧은 자외선을 오존층에 흡수되어 지상에 도달하지 않는다. 이 자외선은 강한 에너지를 보유하고 있으므로 생물체에 매우 유해하다.

따라서 오존층 파괴는 지구상의 생명체에 심각한 문제가 된다. 이 때문에 UNEP(United Nations Environment Planning)가 호소하는 오존층 보호에 관한 비엔나 조약(1985년), 몬트리얼 의정서(1987년), 헬싱키 선언(1989년)이 선택 되었다. 따라서 프레온계의 사용은 전세계적인 규모로 제한되고 있으며 헬싱키 선언에서는 서기 2000년까지 공업용도에 사용되는 모든 종류의 프레온계의 생산과 소비를 금지한다고 선언하고 있다. 이러한 상황을 비추어 볼 때 복합막 제조에서도 프레온계의 대체물질 개발이 시급하다.

복합삼투막의 제조방법에서 프레온계 사용의 구체예를 들면, 일본 특공소 63-36803호 공보에는 폴리슬폰 기질에 m-페닐렌디아민이나 p-페닐렌디아민을 트리메조일 클로라이드나 이소프탈로일 클로라이드를 사용하여 계면중합시키는 방법을 나타내고 있는데, 이때 산염화물의 용매로 트리클로로트리플루오로에탄이 사용되고 있다. 또 일본의 특개평1-130707호 공보에는 아민으로 피페라진을 사용하는데 여기에서도 반응용매로 트리클로로트리플루오로에탄이 사용된다. 그러나 특개소62-49909호 공보에서는 폴리슬폰 미소다공성기질을 사용하여, 폴리비닐알코올과 피페라진 등의 아마노화합물을 트리메조일 클로라이드를 사용하여 동시에 가교한다. 이 방법에서는 트리메조일 클로라이드의 용매로 n-핵산, 시크로핵산 등이 사용되었다. 이러한 저비점 탄화수소의 사용은 기질상에서 계면중합에 의한 복합막 제조광정에서 다관능성 산할로겐화물 용액을 반응성 모노머 또는 폴리머와 접촉시킨 후, 용매를 증발시키는 과정이 있으므로 이와 같이 저비점 탄화수소를 사용하였으나, 저비점 또는 중비점의 용매는 일반적으로 인화점이 낮아 안전상에 문제가 있다. 특개소 59-179103, 특공소 63-36803에는 가교제의 용매로 트리클로로트리플루오로에탄, n-핵산 등의 저비점 용매외에 고비점 용매도 사용하고 있다.

본 발명의 목적은 오존층을 파괴하는 기존의 용매를 다른 용매로 대체하며, 고인화점을 가져 취급시 안전한 용매의 사용으로 높은 역삼투성능(염배제율 및 수투과량)을 갖는 복합분리막의 제조방법을 목적으로 한다. 본 발명의 목적에 적합한 용매의 물리적 성질로는 인화점이 10℃ 이상으로 용매의 취급이 용이하며, 비점이 200℃ 이하로 용매의 증발에 필요한 시간이 짧고 용매의 증발온도가 낮아 막의 성능에 나쁜 영향을 주지 않아야 한다.

이하, 본 발명을 자세하게 설명하면 다음과 같다.

미세 다공 기질표면에 다관능성 아민 용액과 다관능성 산할로겐화물 용액을 계면중합시켜서 얻은 가교폴리아미드계 복합삼투막을 제조함에 있어서, 다관능성 산할로겐화물 용액의 용매로써 탄소수가 8개 이상인 n-알칸(normal alkane)에 탄소수가 8개인 포화 및 불포화 탄화수소의 구조이성질체를 혼합한다. 탄화수소 용매의 바람직한 예로는 n-옥탄, n-노단, n-데칸, n-운데칸, n-도데칸 등에 2,2-디메틸핵산, 2,5-디메틸핵산, 헥사메틸에탄, 2-메틸헵탄, 4-메틸헵탄, 2,2,4-트리메틸펜탄, 2,3,4-트리메틸펜탄 등을 0.1~30.0중량% 혼합한 용매의 사용이 좋으며, 특히 0.1~15.0중량%의 사용이 바람직하다. 여기에 첨가제로 에틸메틸 에테르와 부틸에틸 에테르를 0.1~8.0중량% 첨가하여 보다 높은 수투과량을 얻을 수 있으며, 특히 3.0~6.0중량%의 혼합이 바람직하다. 이와 같은 범위에서 만들어진 용매로 제조된 막의 역삼투 성능은, 농도가 2,000ppm 식염(NaCl) 수용액을 25℃, 15kg/cm^2의 압력하에서 염배제율과 수투과량을 측정하여 평가하였다. 염배제율은 다음의 식에 의하여 계산 되었다.

염배제율(%)=$(1-C_P/C_F)\times 100$

여기에서 C_F는 공급수 중의 NaCl 농도이며, C_P는 투과수 중의 NaCl 농도를 나타낸다. 본 발명으로 제조된

복합분리막은 기존의 방법으로 제조된 복합분리막과 비슷한 농도의 염배제율을 가지나 수투과량은 보다 높게 나타내었다.

이하, 본 발명을 실시예와 비교예의 의거 더욱 상세하게 설명한다.

[실시예 1]

폴리에스터 부직포상에 디메틸포름아미드와 폴리슬폰 10중량% 용액을 두께가 약 100㎛로 캐스트하고, 즉시 이것을 30℃ 온도의 수욕중에 침지하여 고형화 시킨후 부직포 보강 폴리슬폰 미소다공성 기질을 충분히 수세하여 기질 중의 용매와 물을 치환한 후, 상온에서 건조 시켰다. 이렇게 얻은 폴리슬폰 미소다공성 기질을 농도가 4.0중량%인 m-페닐렌디아민 수용액에 20시간 침지 시킨후 1.0중량%의 트리메조일 클로라이드 용액(용매;n-옥탄:2-메틸헵탄:에틸메틸 에테르=85.0:10.0:5.0중량%)을 5분간 도포하였다. 이렇게 제조된 복합막을 상온에서 건조시켰다. 이와 같이 제조된 복합막의 염 배제율 및 수투과량은 각각 99.2%, 1145ℓ/m^2·day의 결과를 나타내었다.

[실시예 2]

트리메조일 클로라이드 용액의 용매로 n-노난:2,2디메틸핵산:부틸에틸 에테르=80.0:15.0:5.0중량%를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리에스터 부직포 보강 복합막을 제조하였다. 이 복합막의 염배제율과 수투과량은 각각 99.3%, 1145ℓ/m^2·day의 결과를 나타내었다.

[실시예 3]

트리메조일 클로라이드 용액의 용매로 n-데칸:2,5디메틸핵산:에틸메틸 에테르=80.0:14.0:6.0중량%를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리에스터 부직포 보강 복합막을 제조하였다. 이 복합막의 염배제율과 수투과량은 각각 99.2%, 1160ℓ/m^2·day의 결과를 나타내었다.

[비교예 1]

트리메조일 클로라이드 용액의 용매로 n-옥탄만을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리에스터 부직포 보강 복합막을 제조하였다. 이 복합막의 염배제율과 수투과량은 각각 99.3%, 910ℓ/m^2·day의 결과를 나타내었다.

[비교예 2]

트리메조일 클로라이드 용액의 용매로 프레온만을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리에스터 부직포 보강 복합막을 제조하였다. 이 복합막의 염배제율과 수투과량은 각각 99.2%, 860ℓ/m^2·day의 결과를 나타내었다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

미세다공 기질 표면에 다관능성 아민 용액과 다관능성 산할로겐화물 용액을 계면중합시켜서 얻은 가교폴리아미드계 복합삼투막을 제조하는 방법에 있어서, 다관능성 산할로겐화물 용액의 용매로써, 탄소수가 8개 이상인 n-알칸과 단소수가 8개인 포화 및 불포화 탄산 수소의 구조이성질체를 혼합하고 첨가제로 에틸메틸 에테르와 부틸에틸 에테르를 첨가하는 것을 특징으로 하는 폴리아미드계 복합분리막의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 다관능성 산할로겐화물 용액의 용매가 n-옥탄, 2-메틸헵탄 그리고 메틸에틸에테르의 혼합물이고 2-메틸헵탄의 중량%가 0.1~30.0이고 에틸메틸 에테르의 중량%가 0.1~8.0인 것을 특징으로 하는 폴리아미드계 복합분리막의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 다관능성 산할로겐화물 용액의 용매가 n-노난, 2,2-디메틸핵산 그리고 부틸에틸 에테르의 혼합물이며 2,2-디메틸핵산의 중량%가 0.1~30.0이고 부틸에틸 에테르의 중량%가 0.1~8.0인 것을 특징으로 하는 복합막의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 다관능성 산할로겐화물 용액의 용매가 n-데칸, 2,5디메틸핵산 그리고 메틸에틸 에테르의 혼합물이며 2,5-디메틸액산의 중량%가 0.1~30.0이고 에틸메틸 에테르의 중량%가 0.1~8.0인 것을 특징으로 하는 폴리아미드계 복합분리막의 제조방법.