



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년12월31일

(11) 등록번호 10-1477848

(24) 등록일자 2014년12월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01D 71/80 (2006.01) *B01D 71/56* (2006.01)

B01D 69/10 (2006.01) *B01D 61/02* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2011-0145110

(22) 출원일자 2011년12월28일

심사청구일자 2013년03월27일

(65) 공개번호 10-2013-0076498

(43) 공개일자 2013년07월08일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020080075765 A

JP2001327840 A

KR1020110115856 A

전체 청구항 수 : 총 11 항

(73) 특허권자

주식회사 엘지화학

서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)

(72) 발명자

유정은

대전광역시 서구 청사로 148, 2114호 (둔산동, 매그놀리아)

신정규

대전광역시 유성구 신성서로 27 (하기동)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

정순성

심사관 : 한승수

(54) 발명의 명칭 초친수층을 포함하는 역삼투막 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은 다공성 지지체; 상기 다공성 지지체 상에 형성되는 폴리아미드 활성층; 및 상기 폴리아미드 활성층 상에 형성되는 초친수층을 포함하며, 상기 초친수층은 하기 화학식 1로 표시되는 물질을 포함하는 역삼투막 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

(72) 발명자

고영훈

경기도 시흥시 은행로 222, 202동 906호 (대야동,
우성아파트)

권혜진

서울 노원구 마들로3길 37, 404동 1206호 (월계동,
성원아파트)

특허청구의 범위

청구항 1

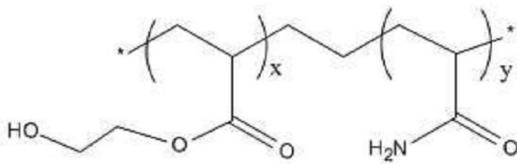
다공성 지지체;

상기 다공성 지지체 상에 형성되는 폴리아미드 활성층; 및

상기 폴리아미드 활성층 상에 형성되는 초친수층을 포함하며,

상기 초친수층은 하기 화학식 1로 표시되는 물질을 포함하는 역삼투막.

[화학식 1]



상기 [화학식 1]에서, x는 70 ~ 95인 정수이고, y는 5 ~ 30인 정수임.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 초친수층은 그 두께가 1 ~ 10nm 인 역삼투막.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 다공성 지지체는 부직포 상에 폴리설폰, 폴리에테르설폰, 폴리카보네이트, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리이미드, 폴리에테르이미드, 폴리에테르에테르케톤, 폴리프로필렌, 폴리메틸펜텐, 폴리메틸클로라이드 및 폴리비닐리덴 플루오라이드로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 코팅하여 형성된 것인 역삼투막.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 폴리아미드 활성층은 아민 화합물과 아실 할라이드 화합물의 계면 중합체 의해 형성되는 것인 역삼투막.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 아민 화합물은 m-페닐렌디아민, p-페닐렌디아민, 1,3,6-벤젠트리아민, 4-클로로-1,3-페닐렌디아민, 6-클로로-1,3-페닐렌디아민, 3-클로로-1,4-페닐렌 디아민 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 역삼투막.

청구항 6

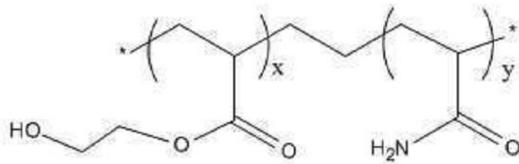
제4항에 있어서,

상기 아실 할라이드 화합물은 트리메조일클로라이드, 이소탈로일클로라이드 및 테레프탈로일클로라이드로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 역삼투막.

청구항 7

폴리아미드 활성층이 형성된 다공성 지지체를 하기 화학식 1의 초친수성 물질이 함유된 수용액으로 처리하는 단계를 포함하는 역삼투막 제조 방법.

[화학식 1]



상기 [화학식 1]에서, x는 70~95인 정수이고, y는 5~30인 정수임.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 수용액은 화학식 1로 표시되는 초친수성 물질을 0.0001 중량% 내지 10 중량%의 함량으로 포함하는 역삼투막 제조 방법.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 처리는 침지법에 의해 수행되는 역삼투막 제조 방법.

청구항 10

제7항에 있어서,

상기 화학식 1의 초친수성 물질은 2-히드록시에틸 아크릴레이트와 아크릴아미드를 70 : 30 ~ 95 : 5의 당량비로 혼합한 후 반응시켜 제조된 것인 역삼투막 제조 방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 반응은 45 내지 80℃에서 1 내지 6 시간동안 수행되는 역삼투막 제조 방법.

명세서

기술분야

본 발명은 역삼투막에 관한 것으로, 보다 상세하게는 초친수층을 포함하여 내오염 성능이 우수한 역삼투막에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

[0002] 반투과성막으로 격리된 두 용액 사이에서 용매가 용질의 농도가 낮은 용액에서 높은 용액 쪽으로 분리막을 통과하여 이동하는 현상을 삼투 현상이라 하며, 이때 용매의 이동으로 용질의 농도가 높은 용액 측에 작용하는 압력을 삼투압이라고 한다. 그런데 삼투압보다 높은 외부 압력을 걸어주면 용매는 용질의 농도가 낮은 용액 쪽으로 이동하게 되는데, 이 현상을 역삼투라고 한다. 역삼투 원리를 이용하여 압력 구배를 구동력으로 해서 반투과성막을 통해 각종 염이나 유기 물질을 분리해낼 수 있다. 이러한 역삼투 현상을 이용한 역삼투 분리막은 분자 수준의 물질을 분리하고, 염수 또는 해수에서 염을 제거하여 가정용 및 건축용, 산업용 용수를 공급하는데 사용되고 있다.

[0003] 이러한 역삼투 분리막의 대표적인 예로는, 폴리아미드계 역삼투 분리막을 들 수 있으며, 폴리아미드계 역삼투 분리막은 미세 다공층 지지체 상에 폴리아미드 활성층을 형성하는 방법으로 제조되고 있으며, 보다 구체적으로는, 부직포 위에 폴리설폰층을 형성하여 미세 다공성 지지체를 형성하고, 이 미세 다공성 지지체를 m-페닐렌 디아민(m-Phenylene Diamine, mPD) 수용액에 침지시켜 mPD층을 형성하고, 이를 다시 트리메조일클로라이드(Trimesoyl Chloride, TMC) 유기 용매에 침지시켜 mPD층을 TMC와 접촉시켜 계면 중합시킴으로써 폴리아미드층을 형성하는 방법으로 제조되고 있다.

[0004] 한편, 최근에는 역삼투막의 성능을 개선하기 위해 폴리아미드층 상에 내구성이나 내오염성을 향상시키기 위해 폴리아미드 활성층 표면에 비닐 모노머를 그래프트 공중합하거나(미국공개특허 20090308804), 폴리아미드 활성층에 TiO₂ 와 같은 무기입자를 도입하는 방법(미국등록특허 6551536) 등이 제안되었다. 그러나, 상기 기술들의 경우, 그 효과가 미미하거나, 여러층의 코팅층을 형성하여야 하기 때문에 역삼투막의 두께가 두꺼워지고, 그로 인해 정수 기능이 저하될 수 있으며, 제조 공정이 복잡하다는 문제점이 있다.

발명의 내용

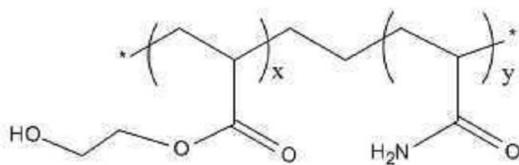
해결하려는 과제

[0005] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로, 염제거율, 투과 유량과 같은 정수 성능을 저하시키지 않으면서도 우수한 내오염성을 가지며, 박형으로 구현할 수 있는 역삼투막을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0006] 일 측면에서, 본 발명은 다공성 지지체; 상기 다공성 지지체 상에 형성되는 폴리아미드 활성층; 및 상기 폴리아미드 활성층 상에 형성되는 초친수층을 포함하며, 상기 초친수층은 하기 화학식 1로 표시되는 물질을 포함하는 역삼투막을 제공한다.

[0007] [화학식 1]



[0008]

- [0009] 상기 [화학식 1]에서, x는 70 내지 95인 정수이고, y는 5 내지 30인 정수이다.
- [0010] 이때, 상기 초친수층의 두께는 1 내지 10nm 정도인 것이 바람직하다.
- [0011] 다른 측면에서 본 발명은 폴리아미드 활성화층이 형성된 다공성 지지체를 상기 화학식 1의 초친수성 물질이 함유된 수용액으로 처리하는 단계를 포함하는 역삼투막 제조 방법을 제공한다.
- [0012] 이때, 상기 수용액은 화학식 1로 표시되는 초친수성 물질을 0.0001 중량% 내지 10 중량%의 함량으로 포함하는 것이 바람직하며, 상기 처리는 침지법에 의해 수행될 수 있다.
- [0013] 한편, 상기 화학식 1의 초친수성 물질은 2-히드록시에틸 아크릴레이트와 아크릴아민을 70 : 30 ~ 95 : 5의 당량비로 혼합한 후 반응시켜 제조될 수 있으며, 이때, 상기 반응은 45 내지 80℃에서 1 내지 6시간동안 수행되는 것이 바람직하다.

발명의 효과

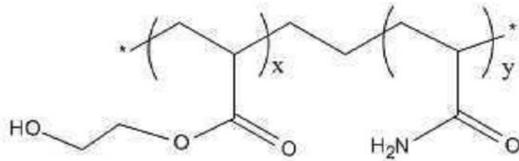
- [0014] 본 발명의 초친수층을 포함하는 역삼투막은 정수 성능을 저하시키지 않으면서도 종래의 역삼투막에 비해 우수한 내오염성을 갖는다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0015] 이하, 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다.
- [0016] 본 발명자들은 정수 성능을 저하시키지 않으면서도 내오염성이 우수한 역삼투막을 개발하기 위해, 연구를 거듭한 결과, 폴리아미드 활성화층 상에 하기 화학식 1로 표시되는 초친수성 물질을 포함하는 초친수층을 형성함으로써, 상기과 같은 목적을 달성할 수 있음을 알아내고, 본 발명을 완성하였다.
- [0017] 본 발명의 역삼투막은 (1) 다공성 지지체 (2) 폴리아미드 활성화층 및 (3) 초친수층을 포함한다.
- [0018] 상기 (1) 다공성 지지체로는, 부직포 상에 고분자 재료의 코팅층이 형성된 것을 사용할 수 있으며, 상기 고분자 재료로는, 예를 들면, 폴리설폰, 폴리에테르설폰, 폴리카보네이트, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리아미드, 폴리에테르이미드, 폴리에테르에테르케톤, 폴리프로필렌, 폴리메틸펜텐, 폴리메틸클로라이드 및 폴리비닐리덴플루오라이드 등이 사용될 수 있으나, 반드시 이들로 제한되는 것은 아니다. 이 중에서도 특히 폴리설폰이 바람직하다.
- [0019] 한편, 상기 (2) 폴리아미드 활성화층은 아민 화합물과 아실 할라이드 화합물의 계면 중합체 의해 형성될 수 있으며, 이때 상기 아민 화합물은, 이로써 제한되는 것은 아니나, 예를 들면, m-페닐렌디아민, p-페닐렌디아민, 1,3,6-벤젠트리아민, 4-클로로-1,3-페닐렌디아민, 6-클로로-1,3-페닐렌디아민, 3-클로로-1,4-페닐렌 디아민 또는 이들의 혼합물인 것이 바람직하다. 또한, 상기 아실 할라이드 화합물은, 이로써 제한 되는 것은 아니나, 예를 들면, 트리메조일클로라이드, 이소프탈로일클로라이드, 테레프탈로일클로라이드 또는 이들의 혼합물인 것이 바람직하다.

[0020] 다음으로, 상기 (3) 초친수층은 하기 [화학식 1]로 표시되는 물질을 포함하는 것을 그 특징으로 한다.

[0021] [화학식 1]



[0022]

[0023] 상기 [화학식 1]에서, x는 70 ~ 95인 정수이며, y는 5~30인 정수일 수 있으며, 바람직하게는 x는 85~95인 정수, y는 5~15인 정수, 가장 바람직하게는 x는 85~90인 정수이고, y는 10~15인 정수이다.

[0024] 한편, 상기 [화학식 1]로 표시되는 물질은 다량의 하이드록실 및 아민 그룹을 갖는 초친수성 물질로, 상기 물질이 폴리아미드 활성층 위에 코팅이 되면 보통 소수성을 가지는 먼지 등의 오염 물질이 잘 달라 붙지 않기 때문에 역삼투막의 내오염성을 향상시키는 역할을 한다

[0025] 상기 [화학식 1]로 표시되는 물질은 2-히드록시에틸 아크릴레이트와 아크릴아미드를 70 : 30 ~ 95 : 5의 당량비로 혼합한 후 반응시켜 제조될 수 있다. 이때 상기 반응은 45 내지 80℃에서 1 내지 6시간동안 수행되는 것이 바람직하다.

[0026] 한편, 상기 [화학식 1]로 표시되는 물질을 포함하는 상기 초친수층은 그 두께가 1 ~ 10nm 정도인 것이 바람직하다. 초친수층의 두께가 상기 범위 내일 때, 내오염성과 정수 성능이 모두 양호하게 나타나기 때문이다.

[0027] 다음으로 본 발명의 역삼투막의 제조 방법에 대해 설명한다.

[0028] 본 발명의 역삼투막은 폴리아미드 활성층이 형성된 다공성 지지체를 상기 [화학식 1]의 초친수성 물질이 함유된 수용액으로 처리하는 단계를 포함하여 제조될 수 있다.

[0029] 이때, 상기 다공성 지지체 상에 폴리아미드 활성층을 형성하는 방법은 특별히 제한되지 않으며, 당해 기술 분야에 잘 알려진 역삼투막 제조 방법에 의해 수행될 수 있다. 예를 들면, 다공성 지지체를 m-페닐렌 디아민(m-Phenylene Diamine, mPD) 수용액에 침지하여 mPD층을 형성하고, 이를 다시 트리메조일클로라이드(TriMesoyl Chloride, TMC) 유기 용매에 침지하여 mPD층을 TMC와 접촉시켜 계면 중합시킴으로써 폴리아미드 활성층을 형성할 수 있다. 또한, 침지법 대신 스프레이 또는 코팅 등의 방법을 통해 폴리아미드 활성층을 형성할 수도 있다.

[0030] 한편, 폴리아미드 활성층이 형성된 다공성 지지체를 상기 [화학식 1]의 초친수성 물질이 함유된 수용액으로 처리하는 단계는, 예를 들면, 상기 폴리아미드 활성층이 형성된 다공성 지지체를 상기 [화학식 1]의 초친수성 물질이 함유된 수용액에 침지시키는 방법으로 수행될 수 있다. 이때, 상기 수용액은 초친수성 물질을 0.0001 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.0001 내지 5 중량%, 가장 바람직하게는 0.0001 내지 1 중량%의 함량으로 포함하는 것이 바람직하다. 초친수성 물질의 농도가 0.0001 중량% 보다 작아지면 폴리아미드 활성층 위에 전체적으로 코팅이 되지 않으며, 10 중량% 보다 커지면 초친수성 물질을 코팅한 두께가 두꺼워져서 역삼투막의 성능 저하에 영향을 미칠 수 있기 때문이다.

- [0031] 또한, 상기 침지 시간은 2 내지 3시간 정도인 것이 바람직하다. 침지 시간이 짧아지면 초친수성 물질이 폴리아미드 활성화층에 잘 붙지 않으며 시간이 길어지면 초친수성 물질들 사이에 반응을 해서 물질들 사이에 집합을 이루어 역삼투막 성능 저하에 영향을 미치기 때문이다.
- [0032] 상기 침지 처리를 통해 폴리아미드 활성화층 상에 초친수층이 코팅되면, 초친수층과 폴리아미드 활성화층의 밀착성을 향상시키기 위해 약 50 내지 60℃에서 약 30 내지 40분 동안 건조시키는 단계를 수행하는 것이 바람직하다.
- [0033] 한편, 본 발명에서 사용되는 상기 [화학식 1]로 표시되는 물질은 2-히드록시에틸 아크릴레이트와 아크릴아미드를 70 : 30 ~ 95 : 5의 당량비로 혼합한 후 반응시켜 제조될 수 있다. 이때 상기 반응은 45 내지 80℃에서 1 내지 6시간동안 수행되는 것이 바람직하다.
- [0034] 상기와 같은 방법으로 제조된 본 발명의 역삼투막은 표면에 초친수층이 형성되어 있기 때문에 유기물에 대한 방오성이 매우 강하며, 초기 염배겨울 및 초기 투과유량과 같은 정수 기능에 있어서도 종래의 역삼투막과 동등하거나 그 이상의 성능을 갖는 것으로 나타났다.
- [0035] 이하, 구체적인 실시예를 통해 본 발명을 더 자세히 설명한다.
- [0036] **제조예 1 - 폴리아미드 활성화층이 형성된 다공성 지지체 제조**
- [0037] DMF(N,N-디메틸포름아미드) 용액에 18중량%의 폴리술폰 고형분을 넣고 80℃에서 12시간 이상 녹여 균일한 액상이 얻었다. 이 용액을 폴리에스테르 재질의 95 ~ 100 μ m 두께의 부직포 위에 45 ~ 50 μ m 두께로 캐스팅하여 다공성 폴리술폰 지지체를 형성하였다.
- [0038] 상기 방법으로 제조된 다공성 폴리술폰 지지체를 2중량%의 메타페닐렌디아민을 포함하는 수용액에 2분 동안 담갔다 꺼낸 후, 지지체 상의 과잉의 수용액을 25psi 롤러를 이용하여 제거하고, 상온에서 1분간 건조하였다.
- [0039] 그런 다음, 상기 지지체를 ISOL-C(SK Chem)용매를 사용한 0.1중량%의 트리메조일클로라이드 유기 용액에 1분간 담갔다 꺼내고, 60℃ 오븐에서 10분간 건조하였다. 그런 다음, 0.2중량% 탄산나트륨 수용액에서 상온에서 2시간 이상 수세한 후, 증류수로 수세하여 200nm 두께의 폴리아미드 활성화층을 갖는 다공성 지지체를 제조하였다.
- [0040] **제조예 2 - 화학식 1의 초친수성 물질의 제조**
- [0041] 2-히드록시에틸 아크릴레이트와 아크릴아미드를 9 : 1의 당량비로 수용액 상에 넣고 60℃에서 3시간 동안 반응시켜 화학식 1의 물질을 얻었다.
- [0042] **실시예 1**
- [0043] 제조예 1에 의해 제조된 폴리아미드 활성화층을 갖는 다공성 지지체를 증류수로 세척한 후, 제조예 2에 의해 제조된 화학식 1의 물질을 0.0001-10 중량%의 함량으로 함유하는 수용액에 2 내지 3시간 동안 침지시킨 후, 60℃ 오븐에서 30 내지 40분간 건조시켜 초친수층을 형성하였다.
- [0044] **실시예 2**
- [0045] 수용액 내의 화학식 1의 물질의 함량을 0.001 중량%로 한 점 외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 초친수층을 형

성하였다.

[0046]

실시예 3

[0047]

수용액 내의 화학식 1의 물질의 함량을 0.01 중량%로 한 점 외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 초친수층을 형성하였다.

[0048]

실시예 4

[0049]

수용액 내의 화학식 1의 물질의 함량을 0.1 중량%로 한 점 외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 초친수층을 형성하였다.

[0050]

실시예 5

[0051]

수용액 내의 화학식 1의 물질의 함량을 1 중량%로 한 점 외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 초친수층을 형성하였다.

[0052]

실시예 6

[0053]

수용액 내의 화학식 1의 물질의 함량을 10 중량%로 한 점 외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 초친수층을 형성하였다.

[0054]

비교예

[0055]

비교를 위해 제조예 1에 의해 제조된 폴리아미드 활성층을 갖는 다공성 지지체를 증류수로 세척한 후, 어떠한 표면처리도 하지 않은 상태로 그대로 사용하였다.

[0056]

실험예 1 - 정수 성능 평가

[0057]

상기 실시예 1 ~ 6 및 비교예에 의해 제조된 역삼투막의 초기 염 배제율 및 초기 투과 유량을 측정하였다. 초기 염배제율과 초기 투과 유량은 25℃에서 32,000ppm의 염화나트륨 수용액을 1400mL/min의 유량으로 공급하면서 측정하였다. 막 평가에 사용한 역삼투막 셀 장치는 평판형 투과셀과 고압펌프, 저장조 및 냉각 장치를 구비하였으며, 평판형 투과 셀의 구조는 크로스-플로우(cross-flow) 방식으로 유효 투과면적은 140cm²이다. 세척한 역삼투막을 투과셀에 설치한 다음, 평가 장비의 안정화를 위하여 3차 증류수를 이용하여 1시간 정도 충분히 예비 운전 을 실시하였다. 그런 다음, 32,000ppm의 염화나트륨 수용액으로 교체하여 압력과 투과 유량이 정상 상태에 이를 때까지 1시간 정도 장비 운전을 실시한 후, 10분간 투과되는 물의 양을 측정하여 유량을 계산하고, 전도도 미터 (Conductivity Meter)를 사용하여 투과 전후 염 농도를 분석하여 염배제율을 계산하였다. 측정 결과는 하기 [표 1]에 나타내었다.

표 1

[0058]

	초기 염배제율(%)	초기 투과유량(gallon/ft ² · day)
실시예 1	97.64	27.12
실시예 2	97.98	26.63
실시예 3	98.46	27.46
실시예 4	98.97	27.85
실시예 5	98.36	26.43
실시예 6	98.07	27.28
비교예	97.80	27.48

[0059] 실험예 2 - 내오염성 평가

[0060] 실시예 4 및 비교예에 의해 제조된 역삼투막의 내오염성을 평가하였다. 내오염성 평가는 32,000ppm의 NaCl 수용액과 100ppm의 카제인 혼합 수용액을 사용하여 측정하였다. 초기 염 배제율 및 유량을 평가한 후, 100ppm의 카제인 수용액을 평가기 탱크에 투입하고, 즉시 염배제율과 유량의 변화를 측정하였다. 그런 다음 2시간 후에 염 배제율과 유량의 변화를 측정하였다. 카제인은 pH 11 이상의 수용액에 녹여 사용하였다. 측정 결과는 [표 2]에 나타내었다.

표 2

[0061]

	카제인 투입 직후 초기유량	카제인 투입 2시간 후 초기 유량	카제인 투입 직후 염 제거율	카제인 투입 2시간 후 염 제거율
실시예 4	27.56	26.98	98.69	98.71
비교예	26.89	23.61	97.15	96.58