



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0093160
(43) 공개일자 2011년08월18일

(51) Int. Cl.

B01D 71/68 (2006.01) B01D 69/10 (2006.01)

B01D 67/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-0013035

(22) 출원일자 2010년02월11일

심사청구일자 2010년02월11일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울 성북구 안암동5가 1

(72) 발명자

김성현

서울특별시 강남구 대치3동 66 쌍용@ 5-1008

박기태

서울특별시 용산구 서계동 234-5번지 508호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인이지

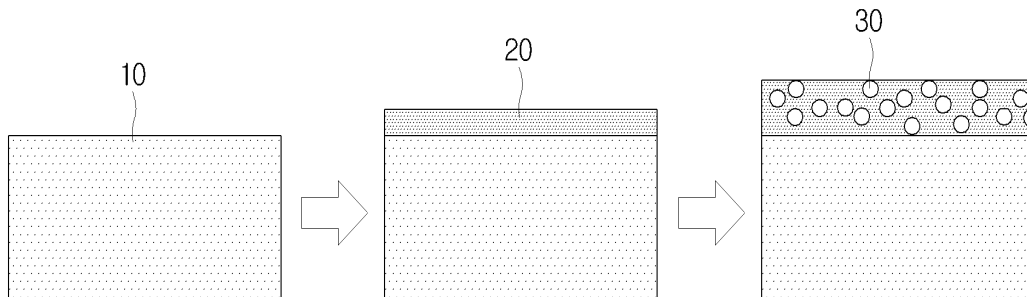
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 폴리에테르술폰 계열 고유량 나노복합막 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 폴리에테르술폰 계열 고유량 나노복합막 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 카르복실기를 가지는 폴리에테르술폰(cPES) 공중합체와 다관능성 아실할라이드와 나노입자를 계면중합시켜 제조되는 폴리에테르술폰 계열 고유량 나노복합막 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 폴리에테르술폰 계열 고유량 나노복합막 제조방법에 의해 제조된 나노복합막은, 기존의 폴리아미드 막에 비하여 투과유량, 내염소성 및 내화화성이 우수하다. 특히, 염제거율을 거의 유지하면서도 월등한 투과유량을 나타내는 효과가 있다. 또한, 기존의 막보다 낮은 압력 하에서도 고유량을 나타내므로 해수의 담수화 및 여과와 같은 분리공정뿐만 아니라 광범위한 분야에서 산업상 효율적으로 이용될 수 있는 효과를 가진다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

김상곤

경기도 고양시 일산서구 주엽2동 문촌마을라이프아
파트 203동 1103호

방준하

서울특별시 동작구 사당1동 삼성아파트 403호

전병희

서울특별시 양천구 목5동 현대파크빌아파트 2202호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 09CPTA-A044737-04-000000

부처명 건설교통기술평가원

연구관리전문기관

연구사업명 플랜트기술고도화사업

연구과제명 고내구성 차세대 해수담수화 플랜트 건설용 국산막 제조 및 모듈 개발

기여율

주관기관 고려대학교 산학협력단

연구기간 2007년 08월 31일 ~ 2012년 08월 28일

특허청구의 범위

청구항 1

미세 다공성 지지체를, 카르복실기를 가지는 폴리에테르술폰(cPES) 공중합체, 방향족 디아민(aromatic diamine) 및 3차 아민의 혼합물이 포함된 수용액에 담지 처리 후, 과잉의 잔류용액을 제거하는 단계;

다관능성 아실할라이드와 나노입자가 포함된 유기용액에, 상기 잔류용액이 제거된 지지체를 담지 처리하여 계면 중합하는 단계; 및

상기 계면중합한 지지체를 열처리 하는 단계를 포함하는 폴리에테르술폰 계열 고유량 나노복합막 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 카르복실기를 가지는 폴리에테르술폰(cPES) 공중합체는 술폰화된 디클로로디페닐술폰(SDCDPS), 페놀프탈레인(PPH(Phenolphthalein)-NH₂) 단량체 및 페놀프탈린(Phenolphthalin)을 반응시켜 제조되는 것을 특징으로 하는 폴리에테르술폰 계열 고유량 나노복합막 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 방향족 디아민(aromatic diamine)은 m-페닐렌디아민(MPDA), o-페닐렌디아민(OPDA) 및 p-페닐렌디아민(PPDA)으로 이루어지는 군에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 폴리에테르술폰 계열 고유량 나노복합막 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 3차 아민은 트리에틸아민(Triethylamine)인 것을 특징으로 하는 폴리에테르술폰 계열 고유량 나노복합막 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 잔류 용액의 제거는 상기 지지체를 압착 물에 통과시켜 행하는 것을 특징으로 하는 폴리에테르술폰 계열 고유량 나노복합막 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 다관능성 아실할라이드는 트리메조일클로라이드(TMC), 이소프탈로일클로라이드 (IPC) 및 테트라프탈로일클로라이드(TPC)로 이루어지는 군으로부터 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 폴리에테르술폰 계열 고유량 나노복합막 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 나노입자는 100nm 이하의 입자크기를 가지는 친수성 나노입자인 것을 특징으로 하는 폴리에테르술폰 계열 고유량 나노복합막 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 나노입자는 실리카(SiO_2), 지르코니아(ZrO_2) 및 제올라이트(zeolites)로 이루어지는 군 중에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 폴리에테르술폰 계열 고유량 나노복합막 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 열처리 단계는 60 내지 75℃로 행해지는 것을 특징으로 하는 폴리에테르술폰 계열 고유량 나노복합막 제조 방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항의 방법으로 제조되는 폴리에테르술폰 계열 고유량 나노복합막.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 폴리에테르술폰 계열 고유량 나노복합막은 해수 담수화용임을 특징으로 하는 폴리에테르술폰 계열 고유량 나노복합막.

청구항 12

제10항에 따른 폴리에테르술폰 계열 고유량 나노복합막을 포함하는 폴리에테르술폰 계열 고유량 나노복합막 모듈.

명세서

기술 분야

[0001]

본 발명은 폴리에테르술폰 계열 고유량 나노복합막 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 카르복실기를 가지는 폴리에테르술폰(cPES) 공중합체와 다관능성 아실할라이드와 나노입자를 계면중합 시켜 제조되는 폴리에테르술폰 계열 고유량 나노복합막 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

일반적으로 물에 해리된 염들은 한외여과막, 역삼투막과 같은 선택성을 지닌 분리막에 의해 제거되어 왔다. 한편, 한외여과막은 정수량이 크고 농축수가 없으므로 운용경비가 저렴하며 가정용의 경우 수도배관과 직접 연결할 수 있고 수도압에 의해서도 분리능이 있다는 장점이 있으나, 해리된 물질의 제거가 어렵고 질산성 질소 및 트리할로메탄 등의 오염물질을 제거하지 못하는 단점을 가지고 있었다. 또한, 역삼투막은 반 염수나 해수 등의 물을 염 제거를 통해 산업용수, 농업용수, 가정용수 등의 비교적 저염도의 물을 담수화 하는데 사용되어 온 것으로, 이 경우 해리된 물질은 물론 미세입자까지 제거하기 때문에 염제거율이 높은 반면에 공급수의 수질이 좋아야 하므로 전처리 공정이 복잡하고 운용경비가 상승하며, 가정용수로 사용시 pH를 낮추기 때문에 물맛이 떨어

어지며, 회수율이 적어 농축수가 많아지는 문제점을 가지고 있었다. 이와 같이 전통적인 수처리 막으로 역삼투막, 한외여과막등이 사용되어 왔으나, 상기와 같은 단점을 해결하기 위해 최근에는 상대적으로 더 낮은 압력에서 더 많은 양의 물질을 분리할 수 있는 나노 복합막이 새로운 대체기술로 등장하였다.

[0003] 이러한 나노막은 그 여과범위가 역삼투막과 한외여과막 사이의 중간에 존재하는 막으로써, 용질 크기가 나노미터(nm)의 크기를 가진 2가 이온, 또는 여러 종류의 단당류와 저분자량 유기물 등을 분리할 수 있다. 특히, 오염도가 낮은 물로부터 미네랄을 제거하거나, 항생제 물질의 분리, 초순수 제조 또는 중금속 세척 등에 응용될 수 있다. 역삼투막도 이러한 물질을 분리할 수는 있지만 나노미터급 특정용질에 대해 선택적 분리능력이 나노막에 비해 떨어지고, 운전압력도 나노막에 비해 더 높아야 하기 때문에 에너지 소비가 나노막 공정에 비해 훨씬 크다는 단점이 있었다. 상기 단점을 보완하기 위해 현재 개발, 사용되고 있는 나노막은 다공성지지체와 폴리아미드 복합막으로 이루어져 있는 것으로 현재 상업화되어 있는 실정이며, 상기 나노막은 두 개의 아민 치환체를 함유하는 방향족 폴리아민과 세 개 이상의 아실할라이드 관능기를 갖는 방향족의 아실할라이드를 미세 다공성 폴리술폰 지지체 상에서 계면중합함으로써 얻어진다. 특히, 물에 녹인 메타페닐렌디아민 (MPDA)을 프레온(trichlorotrifluoroethane, Freon TF, DuPont사)에 녹인 트리메조일 클로라이드(TMC)와 반응시켰을 때 그 성능이 우수함이 알려져 있다. 그러나, 이러한 일반적인 폴리아미드 막의 경우 투과 유량이 낮아 생산성이 떨어지며, 낮은 내염소성, 내화학적 및 내구성으로 인하여 막의 수명이 낮은 문제점이 존재하는 실정이었다. 따라서, 이러한 기존 복합막들의 여러 문제점들을 인식하고 이들을 개선하기 위해 고유량을 가지는 새로운 나노복합막에 대한 기술 개발이 매우 중요한 실정이었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 이에 본 발명자들은 상술한 종래기술 상의 문제점을 해결할 수 있는 폴리에테르술폰 계열 고유량 나노복합막을 개발하고자 예의 노력한 결과 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0005] 결국, 본 발명의 목적은 기존의 폴리아미드 복합막과 같은 염제거율을 최대한 유지하면서, 투과유량과 내화학적 및 내염소성이 우수한 폴리에테르술폰 계열 고유량 나노복합막 및 이의 제조방법을 제공하는 데에 있다.

과제의 해결 수단

[0006] 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명에서는, 미세 다공성 지지체를, 카르복실기를 가지는 폴리에테르술폰(cPES) 공중합체, 방향족 디아민(aromatic diamine) 및 3차 아민의 혼합물이 포함된 수용액에 담지 처리 후, 파잉의 잔류용액을 제거하는 단계; 다관능성 아실할라이드와 나노입자가 포함된 유기용액에, 상기 잔류용액이 제거된 지지체를 담지 처리하여 계면중합하는 단계; 및 상기 계면중합한 지지체를 열처리 하는 단계를 포함하는 폴리에테르술폰 계열 고유량 나노복합막 제조방법이 제공된다.

[0007] 본 발명의 일실시예에 의하면 상기 카르복실기를 가지는 폴리에테르술폰(cPES) 공중합체는 술폰화된 디클로로디페닐술폰(SDCDPS), 페놀프탈레인(PPH(Phenol phthalein)-NH₂) 단량체 및 페놀프탈린(Phenolphthalin)을 반응시켜 제조될 수 있다.

[0008] 본 발명의 일실시예에 의하면 상기 방향족 디아민(aromatic diamine)은 m-페닐렌디아민(MPDA), o-페닐렌디아민(OPDA) 및 p-페닐렌디아민(PPDA)으로 이루어지는 군에서 선택된 어느 하나일 수 있다.

[0009] 본 발명의 일실시예에 의하면 상기 3차 아민은 트리에틸아민(Triethylamine)일 수 있다.

[0010] 본 발명의 일실시예에 의하면 상기 잔류 용액의 제거는 상기 지지체를 압착 물에 통과시켜 행할 수 있다.

[0011] 본 발명의 일실시예에 의하면 상기 다관능성 아실할라이드는 트리메조일 클로라이드(TMC), 이소프탈로일클로라이드(IPC) 또는 테트라프탈로일클로라이드(TPC) 중 선택된 하나 이상 일 수 있다.

[0012] 본 발명의 일실시예에 의하면 상기 나노입자는 100nm 이하 입자크기를 가지는 친수성 나노입자일 수 있다.

[0013] 본 발명의 일실시예에 의하면 상기 나노입자는 실리카(SiO₂), 지르코니아(ZrO₂) 및 제올라이트(zeolites)로 이루

어지는 군 중에서 선택된 어느 하나일 수 있다.

[0014] 본 발명의 일실시예에 의하면 상기 열처리 단계는 60 내지 75℃로 행해질 수 있다.

[0015] 본 발명의 다른 일 측면에 의하면, 상기의 방법들 중 하나에 의해 제조되는 폴리에테르술폰 계열 고유량 나노복합막이 제공된다.

[0016] 본 발명의 일실시예에 의하면 상기 폴리에테르술폰 계열 고유량 나노복합막은 해수 담수화에 사용될 수 있다.

[0017] 본 발명의 다른 일 측면에 의하면, 상기 폴리에테르술폰 계열 고유량 나노복합막을 포함하는 고유량 나노복합막 모듈이 제공된다.

발명의 효과

[0018] 본 발명에 따른 폴리에테르술폰 계열 고유량 나노복합막 제조방법에 의해 제조된 나노복합막은, 기존의 폴리아미드 막에 비하여 투과유량, 내염소성 및 내화학성이 우수하다. 특히, 염제거율을 거의 유사하게 유지하면서 월등한 투과유량을 나타내는 효과가 있다. 또한, 기존의 막보다 낮은 압력 하에서도 고유량을 나타내므로 해수의 담수화 및 여과와 같은 분리공정뿐만 아니라 광범위한 분야에서 산업상 효율적으로 이용될 수 있는 효과를 가진다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1은 본 발명에 따른 나노복합막을 제조하는 과정을 나타낸 것이다.

도 2는 본 발명에 따른 나노복합막의 구조 중, cPES-NH₂ 공중합체 사슬과 나노입자가 가교결합을 한 구조를 나타낸 것이다.

도 3은 본 발명에 따른 나노복합막(cPES/SiO₂)과 통상의 폴리아미드계 막(MPDA)의 투과유량을 비교한 그래프이다.

도 4는 본 발명에 따른 나노복합막(cPES/SiO₂)과 통상의 폴리아미드계 막(MPDA)의 염제거율을 비교한 그래프이다.

도 5는 본 발명에 따른 나노복합막을 다양한 용매에 담지 처리하여, 담지 처리 전과 후의 투과유량의 변화를 나타낸 그래프이다.

도 6은 본 발명에 따른 나노복합막을 다양한 용매에 담지 처리하여, 담지 처리 전과 후의 염제거율의 변화를 나타낸 그래프이다.

도 7은 본 발명에 따른 나노복합막을 NaOCl용액에 담지 처리하여, 12시간 담지 처리 동안의 유량 및 염제거율의 변화를 나타낸 그래프이다.

도 8은 통상의 폴리아미드계막을 NaOCl용액에 담지 처리하여, 12시간 담지 처리 동안의 유량 및 염제거율의 변화를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 본 발명은 다양한 변환을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변환, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.

[0021] 본 발명은 카르복실기를 가지는 폴리에테르술폰(cPES) 공중합체와 다관능성 아실할라이드와 나노입자를 계면중합시켜 제조되는 폴리에테르술폰 계열 고유량 나노복합막에 관한 것이다.

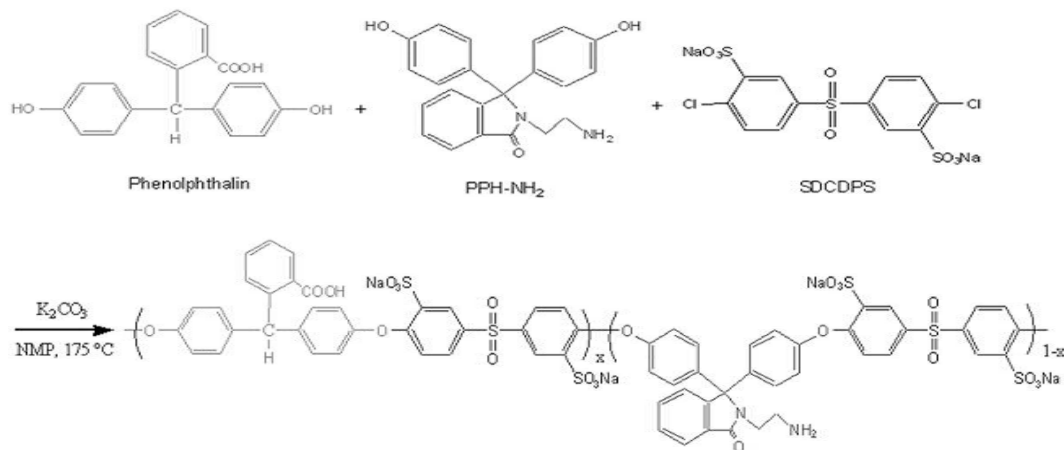
[0022] 도 1은 본 발명에 따른 나노복합막을 제조하는 과정을 나타낸다. 본 발명의 나노복합막 제조에 사용되는 미세

다공성 지지체는 복합막 제조 시에 일반적으로 사용되는 미세 다공성 지지체(10)이다. 이러한 다공성 지지체로는 폴리스ulfon, 폴리에테르sulfon, 폴리이미드, 폴리아미드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리프로필렌, 폴리올레핀, 폴리비닐리덴 플루오라이드 등이 다양하게 사용될 수 있는데 이는 일반적인 고분자 재질이 가지는 공경으로 충분한 농도의 투과수가 가능하기 때문이다. 본 발명에서 다공성 지지체로는 바람직하게는 폴리스ulfon 미세 다공성 지지체를 사용할 수 있다.

[0023] 본 발명은 상기와 같은 미세 다공성 지지체를, 카르복실기를 가지는 폴리에테르sulfon(cPES) 공중합체, 방향족 디아민(aromatic diamine) 및 3차 아민의 혼합물이 포함된 수용액에 담지 처리 후, 과잉의 잔류용액을 제거하는 단계를 포함한다.

[0024] 본 발명에서 사용되는 폴리에테르sulfon(cPES) 공중합체는 카르복실기를 가지고 있는 것을 특징으로 한다. 이러한 카르복실기는 친수성 작용기라는 특성을 가지기 때문에 고유량을 나타낼 수가 있는 것이다. 이러한 폴리에테르sulfon 공중합체는 일반적으로 sulfon기를 가지는 에테르 공중합체이나, 본 발명의 일 실시예에서 카르복실기를 가지는 폴리에테르sulfon(cPES) 공중합체는 sulfon화된 디클로로디페닐sulfon (SDCDPS)(3,3'-disulfonate-4,4'-dichlorodiphenyl sulfone), 페놀프탈레인 (PPH(Phenolphthalein)-NH₂) 단량체 및 페놀프탈린 (Phenolphthalin)을 반응시켜 합성한다. 상기 카르복실기를 가지는 폴리에테르sulfon(cPES) 공중합체 합성 반응식은 하기의 반응식 1에 나타나 있다.

[반응식 1]



[0027] (x는 공중합체 중 카르복실기를 포함하는 비율, 0 < x < 1)

[0029] 상기 방향족 디아민(aromatic diamine)은 바람직하게는 m-페닐렌디아민 (MPDA), o-페닐렌디아민(OPDA) 및 p-페닐렌디아민(PPDA)으로 이루어지는 군에서 선택된 어느 하나일 수 있다. 또한, 상기 3차 아민은 바람직하게는 트리에틸아민 (Triethylamine)일 수 있다.

[0030] 본 발명에서는 상기와 같은 카르복실기를 가지는 폴리에테르sulfon(cPES) 공중합체, 메타-페닐렌디아민(MPDA) 및 트리에틸아민(Triethylamine)의 혼합물이 포함된 수용액에 미세 다공성 지지체를 약 90분간 담지 처리하여 지지체를 일차적으로 처리한다. 담지 처리 후, 지지체상에 용액이 과하게 남아 있기 때문에 과잉 용액의 제거가 필요하다. 과잉 용액의 제거는 스펀지, 에어나이프, 질소 가스 블로잉, 자연건조, 또는 압축 물 등을 이용하여 행할 수 있고 특별히 한정되지는 아니한다. 본 발명의 일 실시예에 의하면 상기 잔류 용액의 제거는 상기 지지체를 압착 물에 통과시켜 행하는 것이 바람직하다.

[0031] 본 발명은 상기와 같이 일차적인 담지 처리 후 과잉용액의 제거 후에, 다관능성 아실할라이드와 나노입자가 포함된 유기용액에 지지체를 담지 처리시켜 계면중합하는 단계를 포함한다. 또한, 스프레이 하는 방법으로 유기용액에 접촉시키는 방법도 가능하다.

[0032] 본 발명에서 사용 가능한 다관능성 아실할라이드는 트리메조일클로라이드(TMC), 이소프탈로일클로라이드(IPC) 및 테트라프탈로일클로라이드(TPC)로 이루어지는 군으로부터 선택된 하나 이상 일 수 있다. 이렇게 유기용액에 함유된 다관능성 아실할라이드의 함량은 바람직하게는 0.02 내지 2 중량%이다. 또한, 유기 용매로는 물에 녹지 않는 헥산, 사이클로 헥산, 헵탄, 알칸 등이 사용 가능하다. 특히, 본 발명의 실시예에서는 사이클로 헥산 유기

용매가 바람직하다.

[0033] 본 발명에서 상기 나노입자(30)는 100nm 이하 입자크기를 가지는 친수성 나노입자 일 수 있다. 나노입자는 유기 및 무기 나노입자 모두 사용이 가능하며, 친수성의 특성을 가져야 복합막에 고유량의 특성을 제공할 수 있으므로 친수성 나노입자인 것이 바람직하다. 특히, 바람직하게는 상기 나노입자는 실리카(SiO_2), 지르코니아(ZrO_2) 및 제올라이트(zeolites)로 이루어지는 군 중에서 선택된 어느 하나일 수 있다. 이러한 나노입자는 친수성 표면 특성을 제공할 수가 있어서 투과유량의 향상에 기여하는 역할을 한다. 또한, 공중합체 고분자 구조와 가교결합을 통해 기계적인 물성 및 내염소성을 증가시킬 수 있는 효과를 제공한다. 나노복합막의 cPES-NH₂ 공중합체 사슬과 나노입자가 가교결합을 한 구조는 도 2에 도시된 바와 같다.

[0034] 상기와 같이 계면중합된 지지체를 적정한 온도에서 약 1분간 열처리를 하고, 알칼리 수용액에 수세 처리하여 고유량을 가지는 폴리에테르술폰 계열 나노복합막이 제조된다. 이러한 열처리 단계는 바람직하게는 60 내지 75℃로 행해질 수 있다. 60℃ 미만에서의 열처리 시간이 많이 소비되는 단점이 있고, 75℃ 초과에서는 상기 기술된 반응 후에 복합막의 변성 가능성이 있기 때문이다.

[0035] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 첨부도면을 참조하여 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지는 않는다 할 것이다.

[0036] 실시예 1 - 카르복실기를 가지는 폴리에테르술폰 공중합체(cPES-NH₂) 합성

[0037] SDCDPS(3,3'-disulfonate-4,4'-dichlorodiphenylsulfone), PPH (Phenolph thalein)-NH₂ 단량체 및 페놀프탈린에 K₂CO₃, NMP(N-Methyl-2-Pyrrolidone) 및 톨루엔을 가하여 145℃에서 탈수반응을 시킨 후, 170℃에서 6시간 동안 반응을 행하였다. 다음으로 DMAc(디메틸아세트아미드)에 희석한 후, 필터링을 행했다. 필터링 후, 에탄올을 이용하여 침전시키고 80℃에서 12시간 동안 건조하여 카르복실기를 가지는 폴리에테르술폰 공중합체(cPES-NH₂)를 합성하였다. 공중합체의 구조식은 상기 반응식 1에 나타나 있다.

[0038] 실시예 2 - 폴리에테르술폰 계열 나노복합막 제조

[0039] 상기 실시예 1에서 제조한 카르복실기를 가지는 폴리에테르술폰 공중합체(cPES-NH₂)와 메타-페닐렌디아민(MPDA)의 혼합물 1중량% 및 디아미노디페닐 술폰(diaminodiphenyl sulphone(DDS)) 0.05중량%를 포함하는 1% 트리에틸아민 수용액에 2시간 동안 폴리술폰 지지체를 담지 처리하여 지지체 상에 상기 수용액을 담지 시켰다. 담지된 지지체를 압축물에 통과시켜 과잉 잔류용액을 제거한 후, 트리메조일클로라이드(TMC) 1중량%와 실리카(SiO_2) 입자 1중량%가 포함된 사이클로헥산 유기용액에, 잔류용액이 제거된 지지체를 4분간 담지시켜 계면중합을 행하였다. 그 후, 잔류 유기용액을 제거하고 약 1분간 70℃로 열처리하여 폴리에테르술폰 계열 나노복합막(cPES/ SiO_2)을 제조하였다. 마지막으로 반응이 완료된 복합막을 순수(Deionized water)로 수세하였다.

[0040] 실시예 3 - 폴리에테르술폰 계열 나노복합막의 유량 측정

[0041] 실시예 2에서 제조한 폴리에테르술폰 계열 나노복합막(cPES/ SiO_2)을 막 면적 12.56cm², 상온, 225psi 압력조건으로 NaCl 2,000 ppm을 투과시켰다. 메타페닐렌디아민(MPDA)을 프레온(trichlorotrifluoroethane, Freon TF, DuPont사)에 녹인 트리메조일 클로라이드(TMC)와 반응시켜 제조되는 통상의 폴리아미드계 나노복합막도 상기과 같은 조건으로 투과시켰다. 이때 공급수탱크로 돌아간 염수를 제외한 여과된 물을 집수하여 투과유량을 계산하였다. 도 3에서 나타나 있듯이 유량 측정 결과, 통상의 폴리아미드계 복합막의 경우 20L/m²h로 측정되었으나, 실시예 2에서 제조한 폴리에테르술폰 계열 나노복합막(cPES/ SiO_2)은 33L/m²h로 측정되어 실시예 2에서 제조한 폴리에테르술폰 계열 나노복합막의 유량이 통상의 폴리아미드계 복합막보다 우수한 효과를 가짐을 알 수 있었다.

[0042] **실시예 4 - 폴리에테르술폰 계열 나노복합막의 염제거율 측정**

[0043] 실시예 3과 같은 조건으로 실험을 행하여, 실시예 2에서 제조한 폴리에테르술폰 계열 나노복합막(cPES/SiO₂)과 통상의 폴리아미드계 나노복합막(MPDA)의 염제거율을 비교하였다. 공급수의 염농도와 투과된 물의 염농도를 conductivity meter를 이용하여 측정하여 염제거율을 얻을 수 있었다. 염제거율의 측정 결과, 도 4에서 볼 수 있듯이 MPDA는 97.8 %, cPES/SiO₂는 96.8 %를 나타내어 염제거율은 거의 유사함을 알 수 있었다.

[0044] **실시예 5 - 폴리에테르술폰 계열 나노복합막의 내화학성 및 내염소성 측정**

[0045] 실시예 2에서 제조한 폴리에테르술폰 계열 나노복합막을 NMP (N-Methyl-2-pyrrolidone), DMAc (Dimethylacetamide), DMSO (Dimethyl sulfoxide), THF (Tetrahydrofuran), 아세톤, 및 물에 각각 24시간 담지 처리 후 투과유량 및 염제거율의 변화를 측정하였다. 도 5는 본 발명에 따른 나노복합막을 다양한 용매에 담지 처리하여, 담지 처리 전과 후의 투과유량의 변화를 나타낸 그래프이다. 측정 결과 도5에서 볼 수 있듯이 각 용매마다 사선막대의 수치(담지 처리 전 유량)와 검정막대의 수치(24시간 담지 처리 후 유량)에 거의 차이가 없었다. 따라서, 용매 처리에 따른 유량의 변화가 거의 없으므로 폴리에테르술폰 계열 나노복합막의 내화학성이 뛰어난 것을 알 수 있었다.

[0046] 또한, 도 6에서 볼 수 있듯이 각 용매마다 사선막대의 수치(담지 처리 전 염제거율)와 검정막대의 수치(24시간 담지 처리 후 염제거율)에 거의 차이가 없었다. 결국, 용매 처리에 따른 염제거율의 변화가 거의 없으므로 폴리에테르술폰 계열 나노복합막의 내화학성이 뛰어난 것을 알 수 있었다.

[0047] 한편, 실시예 2에서 제조한 폴리에테르술폰 계열 나노복합막과 실시예 3에서 사용된 통상의 폴리아미드계 나노복합막을 각각 500 ppm의 NaOCl 용액에 12시간 담지 처리 후 성능 변화를 관찰하였다. 도 7은 폴리에테르술폰 계열 나노복합막을 NaOCl용액에 담지 처리하여, 12시간 담지 처리 동안의 유량 및 염제거율의 변화를 나타낸 그래프이고, 도 8은 통상의 폴리아미드계 나노복합막을 NaOCl용액에 담지 처리하여, 12시간 담지 처리 동안의 유량 및 염제거율의 변화를 나타낸 그래프이다. 측정 결과, 유량 면에서는 폴리에테르술폰 계열 나노복합막의 경우는 초기 유량이 27 L/m²h 이었으나 12시간 후 유량이 약 41L/m²h가 되어서 그 변화량이 약 14 L/m²h 였다. 반면, 통상의 폴리아미드계막은 초기 유량이 8L/m²h 이었으나 12시간 후 유량이 약 28/m²h로 나타나 그 변화량이 약 20 L/m²h 이었다. 이와 같이 폴리에테르술폰 계열 나노복합막의 유량 증가량이 더 적은 것으로 보아 내염소성이 폴리아미드계막보다 우수하다는 것을 알 수 있었다. 또한, 염제거율의 면에서는 폴리에테르술폰 계열 나노복합막의 경우는 12시간 후 염제거율이 약 40% 인 반면, 통상의 폴리아미드계막은 약 6% 로 나타났다. 따라서, 폴리아미드계막보다 염제거율의 감소량이 적은 것으로 보아 폴리에테르술폰 계열 나노복합막의 내염소성이 뛰어난 것을 알 수 있었다.

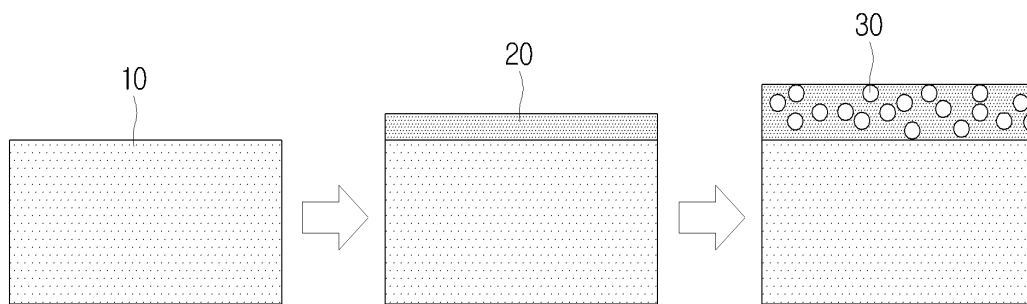
[0049] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시 양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

부호의 설명

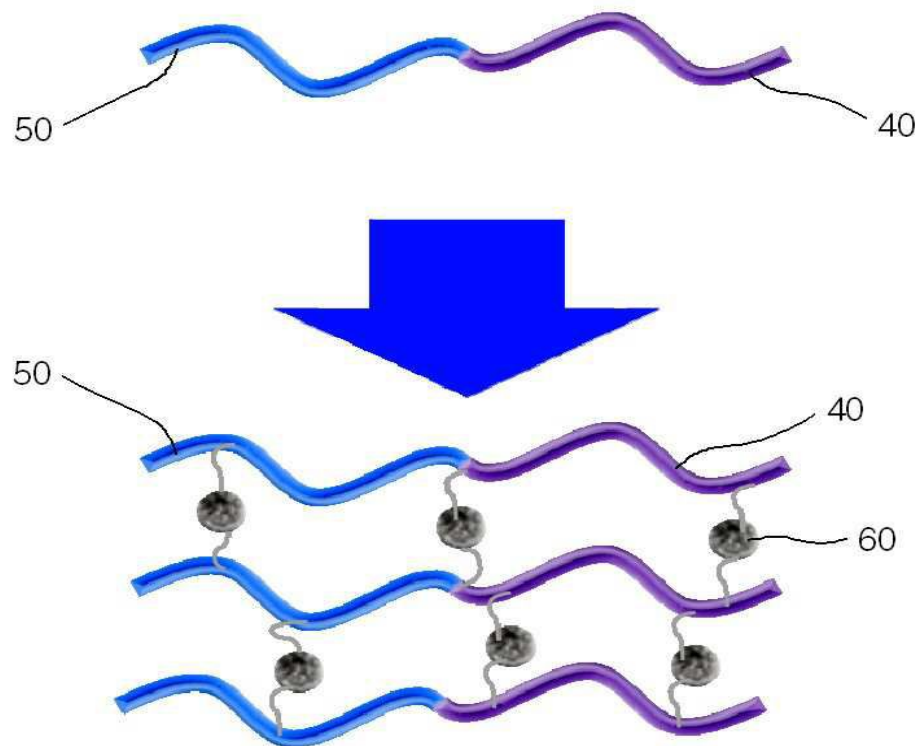
[0050] 10 : 미세 다공성 지지체 20 : cPES-NH₂ 층
30 : 친수성 나노입자 40 : SDCDPS 단량체
50 : PPH-NH₂ 단량체 60 : 친수성 나노입자

도면

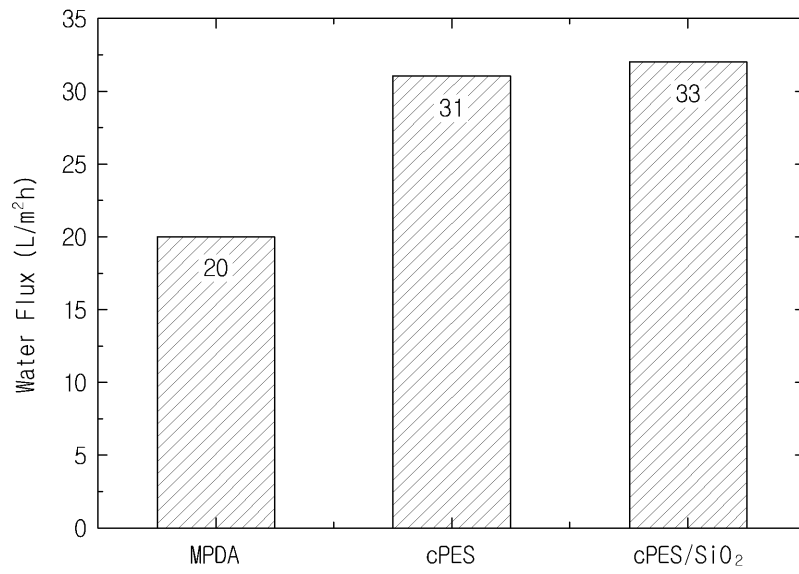
도면1



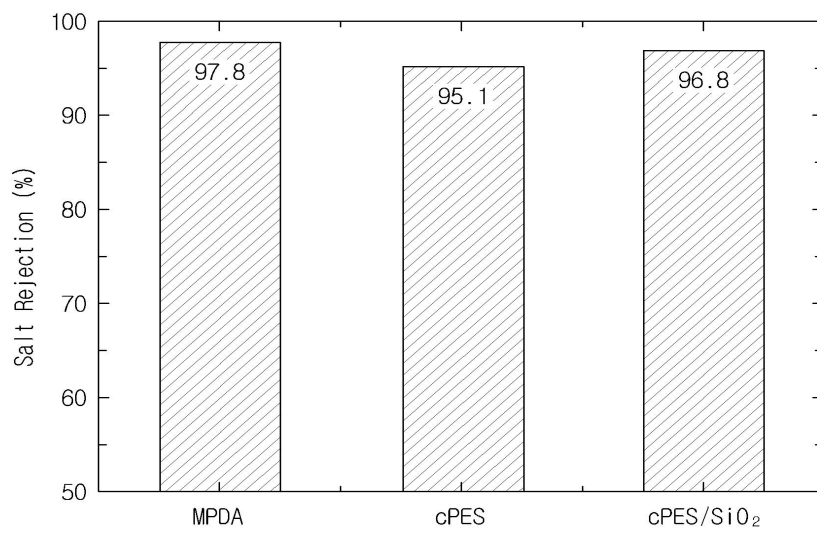
도면2



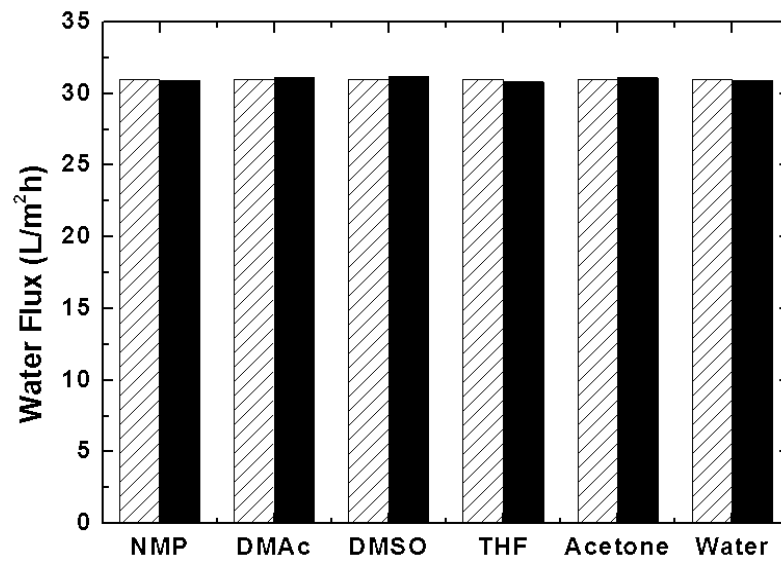
도면3



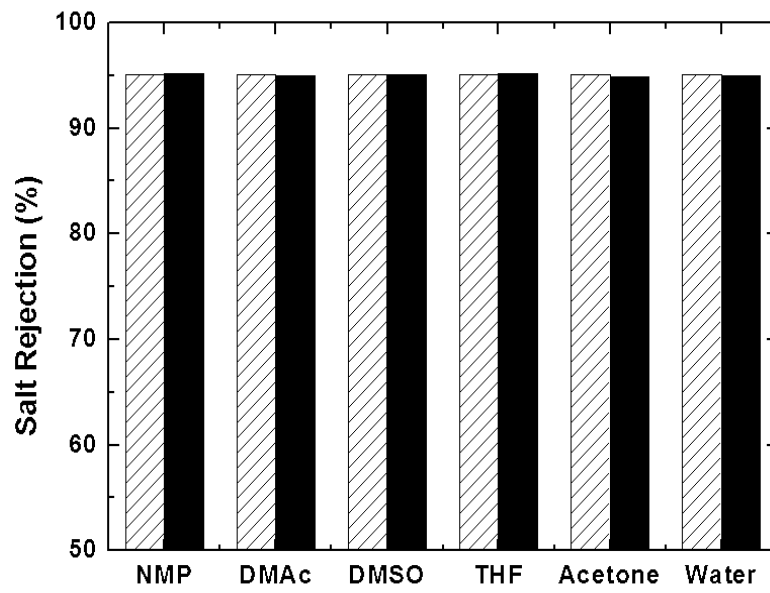
도면4



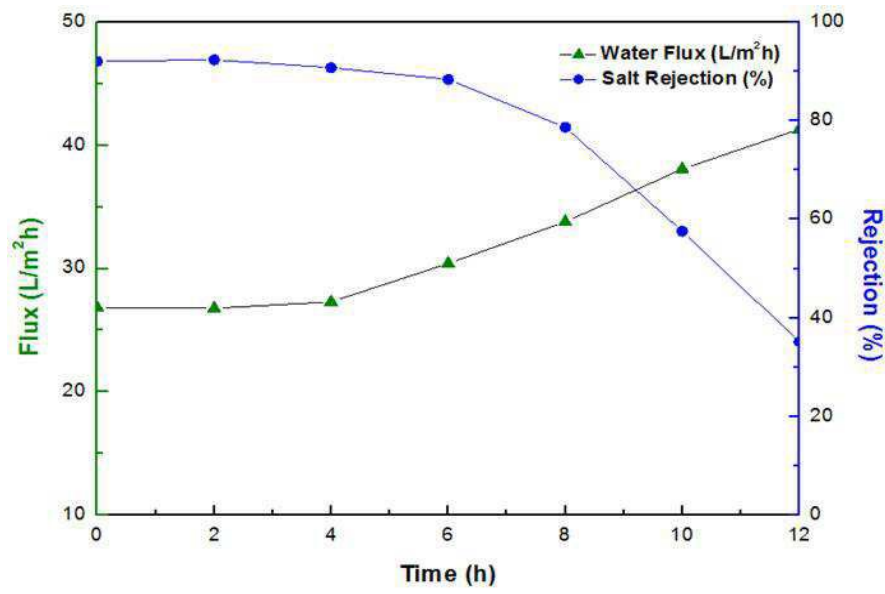
도면5



도면6



도면7



도면8

