



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0044501
(43) 공개일자 2020년04월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 71/56 (2006.01) B01D 61/02 (2006.01)
B01D 67/00 (2006.01) C02F 1/44 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01D 71/56 (2013.01)
B01D 61/025 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0125345
(22) 출원일자 2018년10월19일
심사청구일자 2020년01월30일

(71) 출원인
주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
(72) 발명자
이가현
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
신정규
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
정순성

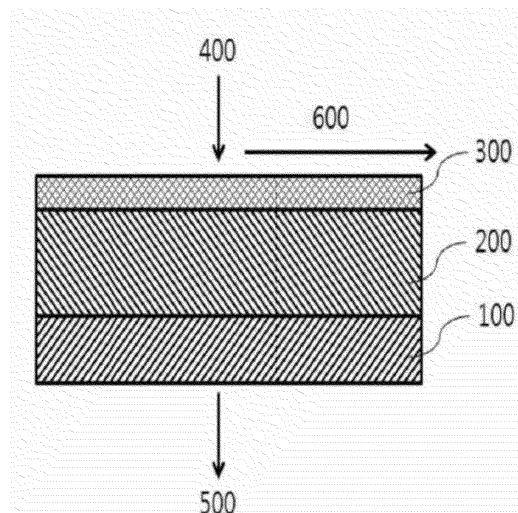
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 분리막, 분리막의 활성층 형성용 조성물 및 분리막의 제조방법

(57) 요약

본 명세서에는 다공성층; 및 포스포릴기와 트리플루오로메틸기를 포함하는 화합물을 포함하는 활성층을 포함하는 분리막, 분리막의 활성층 형성용 조성물 및 분리막의 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01D 67/0006 (2013.01)

C02F 1/441 (2013.01)

(72) 발명자

이영주

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

변은경

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

최락원

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

명세서

청구범위

청구항 1

다공성층; 및

포스포릴기와 트리플루오로메틸기를 포함하는 화합물을 포함하는 활성층을 포함하는 분리막.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 포스포릴기와 트리플루오로메틸기를 포함하는 화합물은 n-트리플릴포스포르아미드(n-triflylphosphoramidate)인 것인 분리막.

청구항 3

청구항 1에 있어서, 상기 활성층은 폴리아미드 활성층인 것인 분리막.

청구항 4

청구항 1에 있어서, 상기 활성층의 두께는 150 nm 내지 250 nm 인 것인 분리막.

청구항 5

청구항 1에 있어서, 2,000ppm NaCl 수용액, 압력 150 psi, 온도 25℃, 4L/min 조건에서 염 제거율이 99.3 % 내지 99.7 %이고, 유량이 21 GFD 내지 27 GFD인 분리막.

청구항 6

청구항 1 내지 5 중 어느 한 항에 따른 상기 분리막을 하나 이상 포함하는 수처리 모듈.

청구항 7

포스포릴기와 트리플루오로메틸기를 포함하는 화합물 및 아실 할라이드 화합물을 포함하는 분리막의 활성층 형성용 조성물.

청구항 8

청구항 7에 있어서, 상기 조성물은 유기 용매를 더 포함하는 것인 분리막의 활성층 형성용 조성물.

청구항 9

다공성층을 형성하는 단계; 및

상기 다공성층 상에 포스포릴기와 포스포릴기와 트리플루오로메틸기를 포함하는 화합물을 포함하는 활성층을 형성하는 단계를 포함하는 분리막의 제조방법.

청구항 10

청구항 9에 있어서, 상기 활성층은 아민 화합물을 포함하는 수용액과 아실 할라이드 화합물을 포함하는 유기용액의 계면중합에 의하여 형성되고,

상기 아실 할라이드 화합물을 포함하는 유기용액은 상기 포스포릴기와 트리플루오로메틸기를 포함하는 화합물을 더 포함하는 것인 분리막의 제조방법.

청구항 11

청구항 10에 있어서, 상기 포스포릴기와 트리플루오로메틸기를 포함하는 화합물은 상기 아실 할라이드 화합물을 포함하는 유기용액 전체 중량을 기준으로 0.001 중량% 내지 0.01 중량% 포함하는 것인 분리막의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 명세서는 분리막, 분리막의 활성층 형성용 조성물 및 분리막의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 투과성막으로 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 반투과성 막을 통해 각종 염이나 유기 물질을 분리해낼 수 있다. 이러한 역삼투 현상을 이용한 역삼투막은 분자 수준의 물질을 분리하고, 염수 또는 해수에서 염을 제거하여 가정용 및 건축용, 산업용 용수를 공급하는데 사용되고 있다.

[0003] 이러한 역삼투막의 대표적인 예로는, 폴리아미드계 역삼투막을 들 수 있으며, 폴리아미드계 역삼투막은 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.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 한국 특허 공개 10-2015-0016475호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 명세서는 분리막, 분리막의 활성층 형성용 조성물 및 분리막의 제조방법을 제공한다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 명세서의 일 실시상태는 다공성층; 및 포스포릴기와 트리플루오로메틸기를 포함하는 화합물을 포함하는 활성층을 포함하는 분리막을 제공한다.

[0007] 본 명세서의 일 실시상태는 상기 분리막을 포함하는 수처리 모듈을 제공한다.

[0008] 본 명세서의 일 실시상태는 포스포릴기와 트리플루오로메틸기를 포함하는 화합물 및 아실 할라이드 화합물을 포함하는 분리막의 활성층 형성용 조성물을 제공한다.

[0009] 본 명세서의 일 실시상태는 다공성층을 형성하는 단계; 및 상기 다공성층 상에 포스포릴기와 트리플루오로메틸기를 포함하는 화합물을 포함하는 활성층을 형성하는 단계를 포함하는 분리막의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0010] 본 명세서의 일 실시상태에 따른 분리막은 활성층 형성 시, 포스포릴기와 트리플루오로메틸기를 동시에 가지는 첨가제를 사용함으로써, 염 제거율과 유량을 동시에 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0011] 도 1은 본 명세서의 일 실시상태에 따른 분리막을 도시한 것이다.

도 2는 본 명세서의 일 실시상태에 따른 수처리 모듈을 도시한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0012] 본 명세서에서 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.
- [0013] 본 명세서에서 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있다는 것을 의미한다.
- [0014] 이하 본 명세서에 대하여 더욱 상세하게 설명한다.
- [0015] 본 명세서의 일 실시상태는 다공성층; 및 포스포릴기와 트리플루오로메틸기를 포함하는 화합물을 포함하는 활성층을 포함하는 분리막을 제공한다.
- [0016] 역삼투막에 있어서, 염제거율과 유량을 향상시키는 것은 가장 중요한 이슈이며, 종래에는 역삼투막의 활성층 형성 시 화학적 방법, 예컨대 불소계 첨가제들을 사용하여 물성을 높이는 방법이 사용되었다.
- [0017] 하지만, 기존에 사용되었던 불소계 첨가제들은 염 제거율은 향상시켰으나, 유량을 감소시키는 부작용이 있었다.
- [0018] 본 명세서의 일 실시상태에 따른 분리막은 상기 활성층에 포스포릴기와 트리플루오로메틸기가 동시에 포함된 화합물을 포함시킴으로써, 상기 활성층을 포함하는 분리막의 염 제거율 및 유량을 동시에 향상시킬 수 있었다.
- [0019] 트리플루오로메틸기의 불소 작용기는 염제거율을 향상 시키며, 포스포릴기는 수용액 내 m-페닐렌디아민(mPD)가 유기상(Organic phase)이 되는 과정에서 확산 속도를 높여, m-페닐렌디아민(mPD)와 트리메틸클로라이드(TMC)의 반응을 증가 시키며 이로 인해 분리막의 유량을 향상시킬 수 있다.
- [0020] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 포스포릴기와 트리플루오로메틸기가 포함된 화합물은 n-트리플릴포스포르아미드(n-triflylphosphoramidate)일 수 있다.
- [0021] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 포스포릴기와 트리플루오로메틸기를 포함하는 화합물을 포함하는 활성층은 아실클로라이드와 반응하는 작용기로서 -SH-, -OH 및 -NH-를 더 포함할 수 있다.
- [0022] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 활성층의 두께는 150 nm 내지 250 nm 일 수 있으며, 바람직하게는 180 nm 내지 220 nm일 수 있다.
- [0023] 본 명세서에 있어서, 상기 다공성층은 제1 다공성 지지체 및 제2 다공성 지지체를 포함한다.
- [0024] 상기 제1 다공성 지지체로는 부직포를 사용할 수 있다. 상기 부직포의 재료로서는 폴리에틸렌테레프탈레이트가 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0025] 상기 부직포의 두께는 50 μ m 내지 150 μ m일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 바람직하게 상기 두께는 80 μ m 내지 120 μ m일 수 있다. 상기 부직포의 두께가 상기 범위를 만족하는 경우, 상기 다공성층을 포함하는 분리막의 내구성이 유지될 수 있다.
- [0026] 상기 제2 다공성 지지체는 상기 제1 다공성 지지체 상에 고분자 재료의 코팅층이 형성된 것을 의미할 수 있다. 상기 고분자 재료로는, 예를 들면, 폴리설펴, 폴리에테르설펴, 폴리카보네이트, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리이미드, 폴리에테르이미드, 폴리에테르에테르케톤, 폴리프로필렌, 폴리메틸펜텐, 폴리메틸클로라이드 및 폴리비닐리덴플루오라이드 등이 사용될 수 있으나, 반드시 이들로 제한되는 것은 아니다. 구체적으로, 상기 고분자 재료로서 폴리설펴을 사용할 수 있다.
- [0027] 상기 제2 다공성 지지체의 두께는 20 μ m 내지 100 μ m일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 바람직하게 상기 두께는 40 μ m 내지 80 μ m일 수 있다. 상기 코팅층의 두께가 상기 범위를 만족하는 경우, 상기 제2 다공성 지지체를 포함하는 다공성층을 포함하는 분리막의 내구성이 적절히 유지될 수 있다.
- [0028] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 제1 다공성 지지체의 두께 및 제2 다공성 지지체의 두께는 분리막을 10cm x 10cm로 잘라 샘플을 제조한 후, 디지털 두께계이저를 이용하여 두께를 측정할 수 있다. 상기 두께는 상기 디지털 두께계이저를 이용하여 5번 측정한 후, 그 평균값으로 구할 수 있다.
- [0029] 상기 디지털 두께계이저는 Mitutoyo社의 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니며, 당해 기술분야에서 알려진 것을 사용할 수 있다.

- [0030] 일 예에 따르면, 상기 제2 다공성 지지체는 상기 폴리설폰이 포함된 고분자 용액으로 제조될 수 있다. 상기 폴리설폰이 포함된 고분자 용액은, 상기 폴리설폰이 포함된 고분자 용액 총 중량을 기준으로, 80 중량% 내지 90 중량%의 용매 디메틸포름아마이드에 10 중량% 내지 20 중량%의 폴리설폰 고형을 넣고 80℃ 내지 85℃ 에서 12시간동안 녹인 후 얻은 균질(homogeneous)한 액상일 수 있으나, 상기 중량 범위가 상기 범위로 한정되는 것은 아니다.
- [0031] 상기 폴리설폰이 포함된 고분자 용액의 총 중량을 기준으로 상기 범위의 폴리설폰 고형이 포함되는 경우, 상기 제2 다공성 지지체를 포함하는 분리막의 내구성이 적절히 유지될 수 있다.
- [0032] 상기 제2 다공성 지지체는 캐스팅의 방법으로 형성될 수 있다. 상기 캐스팅은 용액 주조(casting) 방법을 의미하는 것으로, 구체적으로, 상기 고분자 재료를 용매에 용해시킨 후, 접착성이 없는 평활한 표면에 전개시킨 후 용매를 치환시키는 방법을 의미할 수 있다. 구체적으로, 상기 용매로 치환시키는 방법은 비용매 유도 상분리법(nonsolvent induced phase separation)을 이용할 수 있다. 상기 비용매 유도 상분리법이란, 고분자를 용매에 용해시켜 균일 용액을 만들고 이를 일정형태로 성형시킨 후 비용매에 침지시킨다. 이후 비용매와 용매의 확산에 의한 상호교환이 이루어지며 고분자 용액의 조성이 변하게 되고, 고분자의 침전이 일어나면서 용매와 비용매가 차지하던 부분을 기공으로 형성시키는 방법이다.
- [0033] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 활성층은 폴리아미드 활성층일 수 있다. 상기 활성층은 아민 화합물을 포함하는 수용액과 아실 할라이드 화합물을 포함하는 유기용액의 계면중합을 통하여 형성될 수 있다.
- [0034] 구체적으로, 상기 아민 화합물을 포함하는 수용액층과 상기 유기용액의 접촉시, 상기 다공성층의 표면에 코팅된 아민 화합물과 아실 할라이드 화합물이 반응하면서 계면중합에 의해 폴리아미드를 생성하고, 상기 다공성층에 흡착되어 박막이 형성된다. 상기 접촉 방법에 있어서, 침지, 스프레이 또는 코팅 등의 방법을 통해 상기 폴리아미드 활성층을 형성할 수 있다.
- [0035] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 아민 화합물을 포함하는 수용액층에 포함되는 아민 화합물은 방향족 아민 화합물일 수 있다.
- [0036] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 방향족 아민 화합물은 분리막 제조에 사용되는 방향족 아민 화합물이 라면 그 종류를 제한하지 않으나, 구체적인 예를 들면, m-페닐렌디아민(mPD), p-페닐렌디아민, 1,2,4-벤젠트리아민, 4-클로로-1,3-페닐렌디아민, 2-클로로-1,4-페닐렌디아민, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다. 구체적으로는, m-페닐렌디아민(mPD)이 바람직하다.
- [0037] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 아민 화합물을 포함하는 수용액의 용매는 물일 수 있으며, 상기 아민 화합물을 포함하는 수용액에서 상기 아민 화합물을 제외한 잔부는 물일 수 있다. 상기 아민 화합물을 포함하는 수용액이 필요에 따라 후술할 염기성 산 수용체를 더 포함하는 경우, 상기 아민 화합물 및 상기 염기성 산 수용체를 제외한 잔부는 물일 수 있다.
- [0038] 상기 아민 화합물을 포함하는 수용액은 필요에 따라 염기성 산 수용체를 더 포함할 수 있다. 상기 염기성 산 수용체는 예컨대, 트리알킬아민 화합물, 구체적으로는 트리에틸렌아민카복실산 일 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 염기성 산 수용체는 상기 아민 화합물을 포함하는 수용액 총 중량을 기준으로 1 중량% 내지 10 중량% 포함될 수 있다.
- [0039] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 아민 화합물을 포함하는 수용액 총 중량을 기준으로, 상기 아민 화합물의 함량은 2 중량% 내지 6 중량%일 수 있다. 상기 함량을 만족하는 경우, 산업용 운전 조건에서 요구하는 염 제거율과 유량을 확보할 수 있다
- [0040] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 아실 할라이드 화합물은, 특별히 한정되는 것은 아니나, 예를 들면, 2 내지 3 개의 카르복실산 할라이드를 갖는 방향족 화합물로서, 트리메조일클로라이드(TMC), 이소프탈로일클로라이드, 테레프탈로일클로라이드, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 혼합물일 수 있다.
- [0041] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 아실 할라이드 화합물의 함량은 아실 할라이드 화합물을 포함하는 유기용액 총 중량을 기준으로 0.1 중량% 내지 0.3 중량% 포함될 수 있다. 상기 아실 할라이드 화합물의 함량이 상기 범위를 만족하는 경우, 산업용 운전 조건에서 요구하는 염 제거율과 유량을 확보할 수 있다.
- [0042] 또한, 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 아실 할라이드 화합물을 포함하는 유기용액은 유기 용매를 더 포함할 수 있고, 상기 유기 용매로는 지방족 탄화수소 용매, 예를 들면, 프레온류와 탄소수가 5 내지 12인

헥산, 사이클로헥산, 헵탄, 알칸과 같은 물과 섞이지 않는 소수성 액체, 예를 들면, 탄소수가 5 내지 12인 알칸과 그 혼합물인 IsoPar(Exxon), ISOL-C(SK Chem), ISOL-G(Exxon), IsoPar G 등이 사용될 수 있으나, 이로써 제한되는 것은 아니다. 바람직하게 상기 유기 용매는 IsoPar G일 수 있다.

- [0043] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 유기 용매는 상기 아실 할라이드 화합물을 포함하는 유기용액에서 상기 아실 할라이드 화합물을 제외한 잔부는 상기 유기용매일 수 있다. 상기 아실 할라이드 화합물을 포함하는 유기용액이 상기 실리콘 첨가제를 더 포함하는 경우, 상기 아실 할라이드 화합물 및 상기 실리콘 첨가제를 제외한 잔부는 상기 유기용매일 수 있다.
- [0044] 본 명세서의 일 실시상태는 2,000ppm NaCl 수용액, 압력 150psi, 온도 25℃, 4L/min 조건에서 염 제거율이 99.3 % 내지 99.7 %이고, 유량이 21 GFD 내지 27 GFD인 분리막을 제공한다.
- [0045] 본 명세서의 일 실시상태는 2,000ppm NaCl 수용액, 압력 150psi, 온도 25℃, 4L/min 조건에서 염 제거율이 99.35 % 내지 99.5 %이고, 유량이 21 GFD 내지 25 GFD인 분리막을 제공한다.
- [0046] 상기 염 제거율은 2,000ppm NaCl 수용액, 압력 150psi, 온도 25℃, 4L/min 조건으로 1시간 동안 상기 분리막을 포함하는 수처리 모듈을 운전한 후, 원수와 생산수의 전도도를 측정하여 염 제거율을 측정할 수 있다.
- [0047] 상기 유량은 2,000ppm NaCl 수용액, 압력 150psi, 온도 25℃ 조건에서, 4L/min 조건으로 1시간 동안 상기 분리막을 포함하는 수처리 모듈을 운전한 후 일정 시간 안에 생산되는 생산수의 양을 계산한 것이다. 상기 일정 시간이란 1 시간 내지 2 시간일 수 있다. 바람직하게는 1시간일 수 있다.
- [0048] 본 명세서의 일 실시상태는 다공성층을 형성하는 단계; 및 상기 다공성층 상에 포스포릴기와 트리플루오로메틸기를 포함하는 화합물을 포함하는 활성층을 형성하는 단계를 포함하는 전술한 분리막의 제조방법을 제공한다.
- [0049] 상기 다공성층을 형성하는 단계에 있어서, 상기 다공성층은 전술한 설명에 의한다.
- [0050] 상기 다공성층을 형성하는 단계는 제1 다공성 지지체 상에 제2 다공성 지지체를 형성하는 단계를 포함할 수 있다. 상기 제2 다공성 지지체의 형성 방법은 전술한 설명에 의한다.
- [0051] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 활성층은 폴리아미드 활성층을 의미할 수 있으며, 상기 폴리아미드 활성층은 상기 다공성층 상에 아민 화합물을 포함하는 수용액층을 형성하는 단계; 상기 아민 화합물을 포함하는 수용액층 상에 아실할라이드 화합물을 포함하는 유기용액을 접촉시켜, 폴리아미드 활성층을 형성하는 단계를 통하여 형성될 수 있다.
- [0052] 상기 폴리아미드 활성층은 아민 화합물과 아실 할라이드 화합물의 접촉시 아민 화합물과 아실 할라이드 화합물이 반응하면서 계면 중합에 의해 폴리아미드를 생성하고, 상기 다공성층에 흡착되어 형성될 수 있다.
- [0053] 상기 접촉은 침지, 스프레이 또는 코팅 등의 방법이 이용될 수 있다. 상기 계면 중합의 조건은 당해 기술분야에 알려져 있는 것들이 사용될 수 있다.
- [0054] 상기 다공성층 상에 방향족 아민 화합물을 포함하는 수용액층을 형성하는 방법은 특별히 한정하지 않으며, 상기 다공성층 상에 아민 화합물을 포함하는 수용액층을 형성할 수 있는 방법이라면 제한하지 않고 사용할 수 있다. 구체적으로, 상기 다공성층 상에 상기 아민 화합물을 포함하는 수용액층을 형성하는 방법은 분무, 도포, 침지, 적하 등을 들 수 있으며, 당해 기술분야에 알려져 있는 것들이 사용될 수 있다.
- [0055] 이 때, 상기 아민 화합물을 포함하는 수용액층은 필요에 따라 과잉의 아민 화합물을 포함하는 수용액을 제거하는 단계를 추가적으로 거칠 수 있다. 상기 다공성층 상에 형성된 아민 화합물을 포함하는 수용액층은, 상기 다공성층 상에 존재하는 아민 화합물을 포함하는 수용액이 지나치게 많은 경우에는 불균일하게 분포할 수 있는데, 아민 화합물을 포함하는 수용액이 불균일하게 분포하는 경우에는 이후의 계면 중합에 의해 불균일한 폴리아미드 활성층이 형성될 수 있다. 따라서, 상기 다공성층 상에 아민 화합물을 포함하는 수용액층을 형성한 후에 과잉의 아민 화합물을 포함하는 수용액을 제거하는 것이 바람직하다. 상기 아민 화합물을 포함하는 수용액 제거는 특별히 제한되지는 않으나, 예를 들면, 스펀지, 에어나이프, 질소 가스 블로잉, 자연건조, 또는 압축 물 등을 이용하여 행할 수 있다.
- [0056] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 활성층을 형성하는 단계는 상기 아민 화합물을 포함하는 수용액과 아실 할라이드 화합물을 포함하는 유기용액의 계면중합에 의하여 수행하고, 상기 포스포릴기와 트리플루오로메틸기를 포함하는 화합물은 상기 아실 할라이드 화합물을 포함 하는 유기용액 총 중량을 기준으로 0.001 중량% 내지 0.05 중량%일 수 있고, 바람직하게는 0.001 중량% 내지 0.01 중량%일 수 있다.

- [0057] 상기 포스포릴기와 트리플루오로메틸기가 포함하는 화합물을, 상기 중량% 범위로 상기 아실 할라이드 화합물을 포함 하는 유기용액에 첨가하는 경우, 분리막의 유량과 염제거율을 모두 향상시킬 수 있고, 0.01 중량% 초과로 포함하는 경우 분리막의 유량은 증가하나 염제거율이 감소할 수 있다.
- [0058] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 분리막은 정밀 여과막(Micro Filtration), 한외 여과막(Ultra Filtration), 나노 여과막(Nano Filtration) 또는 역삼투막(Reverse Osmosis) 등으로 이용될 수 있으며, 구체 적으로 역삼투막으로 이용될 수 있다.
- [0059] 본 명세서의 일 실시상태는 상기 분리막을 포함하는 수처리 모듈을 제공한다. 상기 수처리 모듈에 포함되는 분 리막은 1 내지 50개일 수 있으며, 1 내지 30개 일 수 있고, 바람직하게는 24 내지 28개 일 수 있으나, 이에 한 정되는 것은 아니다.
- [0060] 상기 수처리 모듈의 구체적인 종류는 특별히 제한되지 않으며, 그 예에는 판형(plate & frame) 모듈, 관형 (tubular) 모듈, 중공사형(Hollow & Fiber) 모듈 또는 나선형(spiral wound) 모듈 등이 포함될 수 있다.
- [0061] 또한, 상기 수처리 모듈은 진술한 분리막을 포함하는 한, 그 외의 기타 구성 및 제조 방법 등은 특별히 한정되 지 않고, 이 분야에서 공지된 일반적인 수단을 제한 없이 채용할 수 있다.
- [0062] 도 1은 본 명세서의 일 실시상태에 따른 분리막을 도시한 것이다. 구체적으로, 도 1은 제1 다공성 지지체(100), 제2 다공성 지지체(200) 및 활성층(300)이 순차적으로 구비된 분리막을 도시한 것으로서, 활성층(300)으로 염수 (400)가 유입되어, 정제수(500)가 지지체(100)를 통하여 배출되고, 농축수(600)는 활성층(300)을 통과하지 못하 고 외부로 배출된다.
- [0063] 도 2는 본 명세서의 일 실시상태에 따른 수처리 모듈을 도시한 것이다. 구체적으로, 수처리 모듈은 중앙 튜브 (40), 공급 스페이스(Feed spacer)(20), 분리막(10), 트리코트 여과수로(30) 등을 포함하여 구성된다. 수처리 모듈에 원수를 흘려 보내주면, 수처리 모듈 내 공급 스페이스(20)를 통해, 원수가 유입된다. 하나 이상의 분리 막(10)은 튜브(40)로부터 외측 방향으로 연장되고, 튜브(40) 둘레로 권취되게 된다. 공급 스페이스(20)는 외부 로부터 원수가 유입되는 통로를 형성하며, 하나의 분리막(10)과 다른 하나의 분리막(10) 사이의 간격을 유지시 키는 역할을 수행한다. 이를 위해, 공급 스페이스(20)는 하나 이상의 분리막(10)과 상측 및 하측에서 접촉하며 튜브(40) 둘레로 권취되게 된다. 트리코트 여과수로(30)는 일반적으로 직물 형태의 구조를 가지며, 분리막(10) 을 통해 정제된 물이 흘러 나갈 수 있는 공간을 만들어주는 유로 역할을 수행하게 된다. 튜브(4)는 수처리 모듈 의 중심에 위치하며, 여과된 물이 유입되어 배출되는 통로 역할을 수행한다. 이 때, 튜브(40) 외측에는 여과된 물이 유입되도록 소정 크기의 공극이 형성되는 것이 바람직하여, 하나 이상 형성되는 것이 바람직하다.
- [0064] 이하, 본 명세서를 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 명세서에 따른 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 명세서의 범위가 아래에서 상술하는 실시예들에 한정되는 것으로 해석되지 않는다. 본 명세서의 실시예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 명세서를 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.
- [0065] **실시예 1.**
- [0066] (다공성층의 제조)
- [0067] 제1 다공성 지지체로서 부직포를 사용하였으며, 상기 부직포는 폴리에틸렌테레프탈레이트였고, 두께가 100 μ m인 폴리에틸렌테레프탈레이트를 사용하였다.
- [0068] 상기 제1 다공성 지지체 상에 제2 다공성 지지체(폴리설펜층)을 제조하기 위하여, 폴리설펜이 포함된 고분자 용 액을 제조하였다. 상기 폴리설펜이 포함된 고분자 용액은, 상기 폴리설펜이 포함된 고분자 용액 총 중량을 기준 으로, 84 중량%의 용매 디메틸포름아마이드에 16 중량%의 폴리설펜 고형(solid)을 넣고 80℃ 내지 85℃ 에서 12 시간동안 녹인 후 얻은 균질(homogeneous)한 액상이었다.
- [0069] 이후, 상기 제1 다공성 지지체(폴리에틸렌테레프탈레이트) 위에 40 μ m로 상기 폴리설펜이 포함된 고분자 용액을 슬롯 다이코팅 방법으로 캐스팅하여, 제2 다공성 지지체(폴리설펜층)를 제조하였다. 이를 통해, 제1 다공성 지 지체 및 제2 다공성 지지체(폴리설펜층)를 포함하는 다공성층을 제조하였다.
- [0070] (활성층의 제조)
- [0071] 상기 다공성층 상에 활성층을 제조하기 위해, 아민 화합물을 포함하는 수용액을 제조하였다. 상기 아민 화합물 을 포함하는 수용액은 상기 아민 화합물을 포함하는 수용액 전체 중량을 기준으로 4 중량%의 메타페닐렌디아민

(mPD), 5 중량%의 트리에틸렌아민캄포솔폰산(TEACSA)을 포함시켰다.

[0072] 이후, 제조한 상기 아민 화합물을 포함하는 수용액을 상기 지지체 상에 도포하여 수용액층을 형성하였다. 나아가, 도포시 발생한 여분의 수용액을 에어 나이프를 이용하여 제거하였다.

[0073] 상기 수용액층 상에 전체 유기용액에 대하여 0.2중량%의 트리메조일클로라이드(TMC), 0.001중량%의 n-트리플릴 포스포르아미드(n-triflylphosphoramidate) 및 잔부의 유기용매(IsoPar G)를 포함하는 유기용액을 도포하였다.

[0074] 그리고, 95℃에서 액상 성분이 모두 증발할 때까지 건조한 후, 초순수 증류수(DIW)로 세척하여 분리막을 제조하였다.

[0075] **실시예 2.**

[0076] 상기 실시예 1에서 0.01 중량%의 n-트리플릴포스포르아미드(n-triflylphosphoramidate)를 사용한 것을 제외하고는 전술한 실시예 1과 동일한 방법으로 분리막을 제조하였다.

[0077] **비교예 1.**

[0078] n-트리플릴포스포르아미드(n-triflylphosphoramidate)를 사용하지 않은 것을 제외하고는 전술한 실시예 1과 동일한 방법으로 분리막을 제조하였다.

[0079] **비교예 2.**

[0080] n-트리플릴포스포르아미드(n-triflylphosphoramidate) 대신 0.01중량%의 Hexamethyl phosphoamide(Sigma-Aldrich 사 Hexamethylphosphoramidate제품)를 사용한 것을 제외하고는 전술한 실시예 1과 동일한 방법으로 분리막을 제조하였다.

[0081] **비교예 3.**

[0082] n-트리플릴포스포르아미드(n-triflylphosphoramidate) 대신 0.01중량%의 Trifluoromethyl aniline Sigma-Aldrich 사 4-(Trifluoromethyl)aniline제품)를 사용한 것을 제외하고는 전술한 실시예 1과 동일한 방법으로 분리막을 제조하였다.

[0083] **비교예 4.**

[0084] 첨가제로 n-트리플릴포스포르아미드(n-triflylphosphoramidate)를 0.1 중량%를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 분리막을 제조하였다.

[0085] **실험예.**

[0086] (분리막의 성능 측정)

[0087] 염 제거율 및 유량 측정

[0088] 상기 실시예 1, 2 및 비교예 1 내지 4에 의하여 제조된 분리막에 대하여, 2,000 ppm의 NaCl 수용액을 150 psi, 4L/min의 유량으로 1 시간 가량 장비 운전을 실시하여 안정화된 것을 확인한 후, 25℃에서 10분간 투과되는 물의 양을 측정하여 투과유량(flux: GFD(gallon/ft² · day))을 계산하고, 전도도 미터(Conductivity Meter)를 사용하여 투과 전과 후의 염 농도를 분석하여 염 제거율(Rejection)을 계산한 결과를 하기 표 1에 기재하였다.

[0089] [표 1]

NO.	첨가제	분리막 성능		성능변화	
		염제거율 (%)	유량 (GFD)	염제거율 (%)	유량 (GFD)
실시예 1	n-triflylphosphoramidate 0.001중량%	99.37	22	+0.07	+2
실시예 2	n-triflylphosphoramidate 0.01중량%	99.47	24	+0.17	+4
비교예 1	-	99.3	20	-	-
비교예 2	Hexamethyl phosphoamide 0.01중량%	99.0	24	-0.03	+4
비교예 3	Trifluoromethyl aniline 0.01중량%	99.5	15	+0.2	-5
비교예 4	n-triflylphosphoramidate를 0.1 중량%	99.0%	27	-0.3	+7

[0090]

[0091]

상기 표 1의 성능변화는 첨가제를 넣지 않은 비교예 1을 기준으로 실시예 1 및 2와 비교예 2 내지 4에 대한 염제거율과 유량의 변화값이다.

[0092]

상기 표 1에서 확인한 바와 같이, 본 명세서의 일 실시상태에 따른 포스포릴기와 트리플루오로메틸기가 포함된 첨가제를 포함하는 분리막(실시예 1 및 2)은, 첨가제가 포함되지 않은 비교예 1, 포스포릴기만 포함된 첨가제를 포함하는 비교예 2, 트리플루오로메틸기만 포함된 첨가제를 포함하는 비교예 3 및 n-트리플릴포스포라미드(n-triflylphosphoramidate)를 0.1 중량% 사용한 비교예 4의 분리막보다 염제거율 및 유량이 동시에 향상됨을 확인할 수 있었다.

부호의 설명

[0093]

10: 분리막

20: 공급 스페이서

30: 트리코트 여과수로

40: 튜브

100: 제1 다공성 지지체

200: 제2 다공성 지지체

300: 활성층

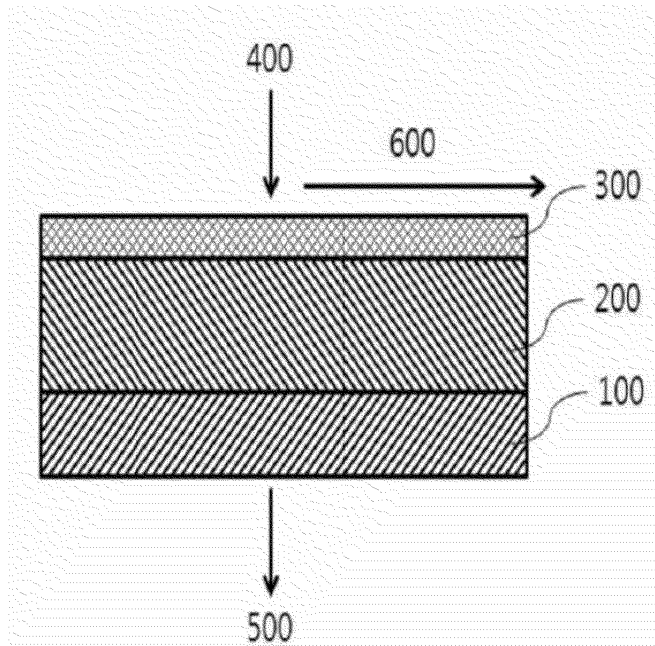
400: 염수

500: 정제수

600: 농축수

도면

도면1



도면2

