(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0016698
(43) 공개일자 2013년02월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 181/06 (2006.01) *C09D 4/00* (2006.01)
B01D 71/68 (2006.01) *B01D 69/02* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-0078794
(22) 출원일자 2011년08월08일
심사청구일자 2011년08월08일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울 성북구 안암동5가 1
(72) 발명자
김성현
서울특별시 강남구 대치3동 66 쌍용아파트 5-1008
박기태
서울특별시 용산구 청파로89길 34-5, 508호 (서계동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인충현

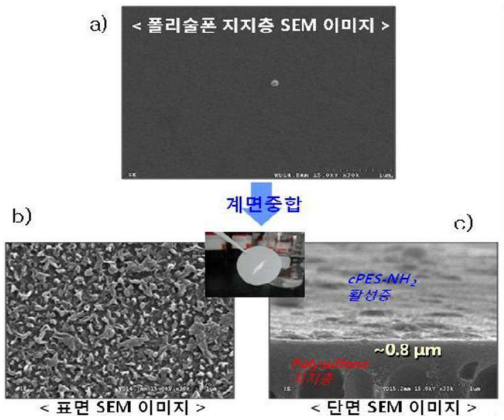
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 **해수담수화용 폴리에테르술폰계 역삼투막 제조용 코팅액 조성물 및 이를 이용한 폴리에테르술폰계 역삼투막의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 해수담수화용 폴리에테르술폰계 역삼투막 제조용 코팅액 조성물 및 이를 이용한 폴리에테르술폰계 역삼투막의 제조방법에 관한 것으로, 해수를 여과해 담수로 만드는 공정에 사용되는 역삼투막의 활성층을 개발하여, 현재 사용되는 폴리아미드 막을 대체 및 보완하기 위한 새로운 활성층 소재 개발에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 박막코팅에 의한 폴리에테르술폰계 역삼투막, 특히, 종래의 폴리아미드 막에 비해 고유량, 고내구성의 특성을 얻을 수 있도록 친수성인 아민기와 술폰산기를 함유하는 폴리에테르술폰계 공중합체를 포함하는 해수담수화용 역삼투막을 제조하고, 이를 PET 부직포와 같은 다공성 지지체에 코팅한 후, 과잉의 용액을 제거하고, 건조 및 열처리를 통하여 제조되는 해수담수화용 폴리에테르술폰계 역삼투막 제조용 코팅액 조성물 및 이를 이용한 폴리에테르술폰계 역삼투막의 제조방법 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

박시영

서울특별시 성북구 안암동5가 145-14

김상곤

경기도 고양시 일산서구 대산로 164, 203동 1103호
(주엽동, 문촌마을)

전병희

서울특별시 양천구 목동중앙남로16다길 6-5, 아파트 2202호 (목동, 현대파크빌)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	10CPTA-A044737-05-000000
부처명	건설교통기술평가원
연구사업명	플랜트기술고도화사업
연구과제명	고내구성 차세대 해수담수화 플랜트 건설용 국산막 제조 및 모듈 개발
주관기관	고려대학교 산학협력단
연구기간	2007.08.31 ~ 2012.08.28

특허청구의 범위

청구항 1

폴리에테르술폰계 공중합체 및 다관능성 아민을 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리에테르술폰계 역삼투막 제조용 코팅액 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 폴리에테르술폰계 공중합체는 아민기를 포함하는 단량체와 에테르술폰계 단량체를 축합중합반응하여 이루어지는 것으로, 상기 두 단량체의 중량비율은 상기 아민기를 포함하는 단량체 : 에테르술폰계 단량체 = 10-40 : 60-90인 것을 특징으로 하는 폴리에테르술폰계 역삼투막 제조용 코팅액 조성물.

청구항 3

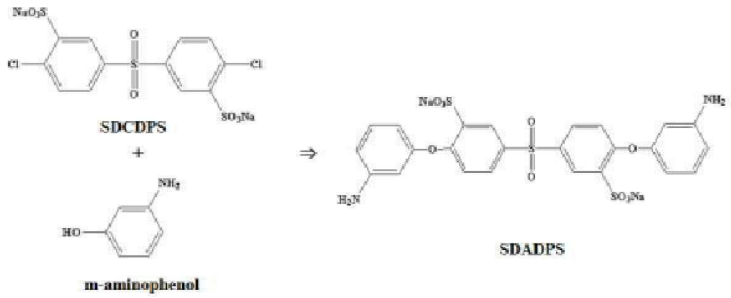
제2항에 있어서, 상기 아민기를 포함하는 단량체는 비스(3-아미노-4-히드록시페닐)술폰, 3,3'-디아미노디페닐술폰 및 m-아미노페놀로부터 선택되는 1종 이상이고,

상기 에테르술폰계 단량체는 비스페놀, 비스페놀-A, 하이드로퀴논 및 디클로로디페닐술폰으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 폴리에테르술폰계 역삼투막 제조용 코팅액 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 폴리에테르술폰계 공중합체는 하기 반응식 1로 나타내는 것으로, m-아미노페놀과 디클로로디페닐술폰을 축합중합반응하여 얻어진 3,3'-디설포네이티드-4,4'-디클로로페닐술폰(SDADPS)인 것을 특징으로 하는 폴리에테르술폰계 역삼투막 제조용 코팅액 조성물.

[반응식 1]



청구항 5

제1항에 있어서, 상기 다관능성 아민은 방향족 1급 디아민, 알리파틱 1급 디아민, 사이클로알리파틱 1급 디아민, 사이클로알리파틱 2급 아민, 및 방향족 2급 아민으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 폴리에테르술폰계 역삼투막 제조용 코팅액 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 폴리에테르술폰계 역삼투막 제조용 코팅액 조성물의 함량은 폴리에테르술폰계 공중합체 0.1-20 중량%, 다관능성 아민 0.1-20 중량% 및 나머지는 용매인 것을 특징으로 하는 폴리에테르술폰계 역삼투막 제조용 코팅액 조성물.

청구항 7

1) 아민기를 포함하는 단량체와 에테르술폰계 단량체를 축합중합반응하여 이루어지는 폴리에테르술폰계 공중합체를 수득하는 단계;

2) 상기 폴리에테르술폰계 공중합체 및 다관능성 아민을 용매에 용해하여 혼합용액을 수득하는 단계;

3) 지지체를 상기 혼합용액에 담지시키는 단계;

4) 상기 지지체를 꺼낸 후 압착 롤에 통과시켜 과잉의 혼합용액이 제거된 지지체를 수득하는 단계; 및

5) 상기 4) 단계에서 수득된 지지체를 다관능성 아민과 반응하는 반응물질 및 기능성 나노입자를 함유하는 유기용액과 접촉하여 계면중합시켜 지지체 상에 폴리에테르술폰계 역삼투막을 제조하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리에테르술폰계 역삼투막의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 3) 단계에서, 지지체를 상기 혼합용액에 1 시간 내지 5 시간 동안 담지하는 것을 특징으로 하는 폴리에테르술폰계 역삼투막의 제조방법.

청구항 9

제7항에 있어서, 상기 지지체는 미세 다공성 구조를 가지는 다공성 지지체로서, 상기 지지체의 공경 크기는 1-500 nm이며, 다공성 지지체의 두께는 25 ㎛-125 ㎛이고, 상기 다공성 지지체는 폴리술폰, 폴리에테르술폰, 폴리이미드, 폴리아미드, 폴리에테르이미드, 폴리아크릴로나이트릴, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 및 폴리비닐리덴 플로라이드로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 특징으로 하는 폴리에테르술폰계 역삼투막의 제조방법.

청구항 10

제7항에 있어서, 상기 5) 단계에서, 상기 4) 단계에서 수득된 지지체를 다관능성 아민과 반응하는 반응물질 및 기능성 나노입자를 녹인 용액에 1 분 내지 10 시간 동안 담지하여 계면중합하는 것을 특징으로 하는 폴리에테르술폰계 역삼투막의 제조방법.

청구항 11

제7항에 있어서, 상기 다관능성 아민과 반응하는 반응물질은 다관능성 아실할라이드, 다관능성 설포닐할라이드, 및 다관능성 이소시아네이트로 구성된 군으로부터 선택되고,

다관능성 아실할라이드는 트리메조일클로라이드 또는 이소프탈로일클로라이드인 것을 특징으로 하는 폴리에테르술폰계 역삼투막의 제조방법.

청구항 12

제7항에 있어서, 상기 기능성 나노입자는 입자크기가 1-100 nm이고 기공크기가 1-5 nm인 탄소나노튜브입자인 것을 특징으로 하는 폴리에테르술폰계 역삼투막의 제조방법.

청구항 13

제7항에 있어서, 상기 다관능성 아민과 반응하는 반응물질 및 기능성 나노입자의 함량은 물과 섞이지 않는 유기용매에 각각 0.005-5 중량% 포함되고, 상기 유기용매는 할로겐화 하이드로카본, 헥산, 시클로헥산, 헵탄, 또는 탄소수 8-12인 알칸인 것을 특징으로 하는 폴리에테르술폰계 역삼투막의 제조방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 해수담수화용 폴리에테르술폰계 역삼투막 제조용 코팅액 조성물 및 이를 이용한 폴리에테르술폰계 역삼투막의 제조방법에 관한 것으로, 아민기를 포함하는 폴리에테르술폰계 역삼투막 제조용 코팅액 조성물을 이용하여 역삼투막을 제조함으로써 고유량 및 고내구성의 특성을 갖는 친수성인 아민기와 술폰산기를 함유하는 폴리에테르술폰계 공중합체를 포함하는 해수담수화용 폴리에테르술폰계 역삼투막 제조용 코팅액 조성물 및 이를 이용한 폴리에테르술폰계 역삼투막의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 해수담수화용 역삼투막은 분자 수준의 물질을 분리하고 해수에서 염을 제거하여 가정 및 공업용 용수를 생산하

는데 효율적이다. 역삼투막에서의 중요한 성능은 역삼투막의 염제거율과 투과유량이며 현재 가장 널리 사용되는 상업용 역삼투막은 두 개의 아민 치환체를 함유하는 방향족 폴리아민과 세 개 이상의 아실할라이드 관능기를 갖는 방향족의 아실할라이드를 미세 다공성 폴리술폰 지지체 상에서 계면중합함으로써 얻어진다. 그 중, 특히 물에 녹인 메타페닐렌디아민(MPDA)을 프레온(trichlorotrifluoroethane, Freon TF, DuPont사)에 녹인 트리메조일클로라이드(TMC)와 반응시켰을 때 그 성능이 아주 우수하였다. 그러나, 이러한 폴리아미드 역삼투막의 경우 투과 유량이 낮아 생산성이 떨어지며 아미드 결합의 낮은 내염소성으로 인하여 막의 수명이 낮은 문제점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0003] 본 발명의 목적은 종래의 폴리아미드계 역삼투막보다 고유량, 고내구성, 내화학성 및 막 표면에 전하를 가짐으로써 해수의 염 이온과의 정전기적 인력과 반발력을 통한 우수한 염 배제율이 우수한 아민기를 포함하는 폴리에테르술폰계 역삼투막 제조용 코팅액 조성물을 제공하는 것이다.

[0004] 본 발명의 다른 목적은 폴리에테르술폰계 단량체와 아민기를 포함하는 단량체가 축합반응하여 이루어지는 폴리에테르술폰계 공중합체와 다관능성 아민이 코팅된 지지체가 트리메조일클로라이드(TMC) 및 기능성 나노입자의 용액에 계면중합되어 가교구조를 갖는 폴리에테르술폰계 역삼투막의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0005] 본 발명의 또 다른 목적은 m-아미노페놀과 디클로로디페닐술폰을 축합중합반응하여 합성시켜 얻은 3,3'-디설포네이티드-4,4'-디클로로페닐술폰(SDADPS)와 메타페닐렌디아민(MPDA)의 혼합용액에 지지체를 담지하여 코팅한 후, 압착 롤에 통과시켜 트리메조일클로라이드(TMC) 및 탄소나노튜브입자를 녹인 헥산용액에 지지체를 담지하여 계면중합시켜 제조되는 해수담수화용 폴리에테르술폰계 역삼투막의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 상기의 기술적 과제를 해결하기 위한 본 발명에 따른 폴리에테르술폰계 역삼투막은 고유량, 고내구성 및 우수한 염배제율을 확인하였다.

[0007] 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따르면, 폴리에테르술폰계 역삼투막 제조용 코팅액 조성물은 폴리에테르술폰계 공중합체 및 다관능성 아민을 포함할 수 있다.

[0008] 본 발명의 바람직한 다른 실시예에 따르면, 상기 폴리에테르술폰계 공중합체는 아민기를 포함하는 단량체와 에테르술폰계 단량체를 축합중합반응하여 이루어지는 것으로, 상기 두 단량체의 중량비율은 상기 아민기를 포함하는 단량체 : 폴리에테르술폰 = 10-40 : 60-90일 수 있다.

[0009] 본 발명의 바람직한 또 다른 실시예에 따르면, 상기 아민기를 포함하는 단량체는 비스(3-아미노-4-히드록시페닐)술폰, 3,3'-디아미노디페닐술폰 및 m-아미노페놀로부터 선택되는 1종 이상이고, 상기 폴리에테르술폰 단량체는 비스페놀, 비스페놀-A, 하이드로퀴논 및 디클로로디페닐술폰으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[0010] 본 발명의 바람직한 또 다른 실시예에 따르면, 상기 폴리에테르술폰계 공중합체는 m-아미노페놀과 디클로로디페닐술폰을 축합중합반응하여 합성시켜 얻어진 3,3'-디설포네이티드-4,4'-디클로로페닐술폰(SDADPS)일 수 있다.

[0011] 본 발명의 바람직한 또 다른 실시예에 따르면, 상기 다관능성 아민은 단량체당 2-3개 아민 관능기를 갖는 물질로서 1급 아민 또는 2급 아민이고, 메타페닐렌디아민, 파라페닐렌디아민 및 그들의 치환체와 같은 방향족 1급 디아민, 알리파틱 1급 디아민, 사이클로헥센디아민과 같은 사이클로알리파틱 1급 디아민, 피페라진과 같은 사이클로알리파틱 2급 아민, 및 방향족 2급 아민으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[0012] 본 발명의 바람직한 또 다른 실시예에 따르면, 상기 폴리에테르술폰계 역삼투막 제조용 코팅액 조성물의 함량은 폴리에테르술폰계 공중합체 0.1-20 중량%, 다관능성 아민 0.1-20 중량% 및 나머지는 용매일 수 있다.

[0013] 본 발명의 바람직한 또 다른 실시예에 따르면, 폴리에테르술폰계 역삼투막의 제조방법은

[0014] 1) 아민기를 포함하는 단량체와 에테르술폰계 단량체를 축합중합반응하여 이루어지는 폴리에테르술폰계 공중합체를 수득하는 단계;

[0015] 2) 상기 폴리에테르술폰계 공중합체 및 다관능성 아민을 용매에 용해하여 혼합용액을 수득하는 단계;

[0016] 3) 지지체를 상기 혼합용액에 담지시키는 단계;

[0017] 4) 상기 지지체를 꺼낸 후 압착 롤에 통과시켜 과잉의 혼합용액이 제거된 지지체를 수득하는 단계; 및

[0018] 5) 상기 4) 단계에서 수득된 지지체를 다관능성 아민과 반응하는 반응물질 및 기능성 나노입자를 함유하는 유기용액과 접촉하여 계면중합시켜 다공성 지지체 상에 폴리에테르술폰계 역삼투막을 제조하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0019] 본 발명의 바람직한 또 다른 실시예에 따르면, 상기 3) 단계에서, 지지체를 상기 혼합용액에 1 시간 내지 5 시간 동안 담지할 수 있다.

[0020] 본 발명의 바람직한 또 다른 실시예에 따르면, 상기 지지체는 미세 다공성 구조를 가지는 다공성 지지체로서, 상기 지지체의 공경 크기는 1-500 nm이며, 다공성 지지체의 두께는 25 ㎛-125 ㎛이고, 상기 다공성 지지체는 폴리술폰, 폴리에테르술폰, 폴리이미드, 폴리아미드, 폴리에테르이미드, 폴리아크릴로나이트릴, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 및 폴리비닐리덴 플로라이드로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[0021] 본 발명의 바람직한 또 다른 실시예에 따르면, 상기 5) 단계에서, 상기 4) 단계에서 수득된 지지체를 다관능성 아민과 반응하는 반응물질 및 기능성 나노입자를 녹인 용액에 1 분 내지 10 시간 동안 담지하여 계면중합시킬 수 있다.

[0022] 본 발명의 바람직한 또 다른 실시예에 따르면, 상기 다관능성 아민과 반응하는 반응물질은 다관능성 아실할라이드, 다관능성 설포닐할라이드, 및 다관능성 이소시아네이트로 구성된 군으로부터 선택되고, 다관능성 아실할라이드는 트리메조일클로라이드 또는 이소프탈로일클로라이드일 수 있다.

[0023] 본 발명의 바람직한 또 다른 실시예에 따르면, 상기 기능성 나노입자는 입자크기가 1-100 nm이고 기공크기가 1-5 nm인 탄소나노튜브입자일 수 있다.

[0024] 본 발명의 바람직한 또 다른 실시예에 따르면, 상기 다관능성 아민과 반응하는 반응물질 및 기능성 나노입자의 함량은 물과 섞이지 않는 유기용매에 각각 0.005-5 중량% 포함되고, 상기 유기용매는 할로겐화 하이드로카본, 헥산, 시클로헥산, 헵탄, 또는 탄소수 8-12인 알칸일 수 있다.

[0025] 본 발명의 바람직한 또 다른 실시예에 따르면, 역삼투막 모듈은 상기 폴리에테르술폰계 역삼투막의 제조방법에 의해 제조된 폴리에테르술폰계 역삼투막을 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0026] 본 발명에 따른 폴리에테르술폰계 역삼투막 제조용 코팅액 조성물을 이용하여 제조된 폴리에테르술폰계의 역삼투막은 종래의 폴리아미드계열의 역삼투막에 비하여 투과유량이 우수하고, 내염소성 및 내 화학성이 우수하여 내구성을 향상시킬 수 있으며, 고분자 사슬에 친수성 술폰기가 도입되어 고유량을 실현할 수 있는 장점이 있다.

[0027] 따라서, 본 발명에 따른 역삼투막은 해수담수화용으로 유용하게 적용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0028] 도 1의 a는 폴리술폰 지지층의 SEM이미지이다.

도 1의 b는 폴리에테르술폰계 공중합체인 cPES-NH_2가 형성된 지지층의 표면 SEM 이미지이다.

도 1의 c는 폴리에테르술폰계 공중합체인 cPES-NH_2가 형성된 지지층의 단면 SEM 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

[0030] 상술한 바와 같이, 종래의 폴리아미드 역삼투막의 경우 투과 유량이 낮아 생산성이 떨어지며 아미드 결합의 낮은 내염소성으로 인하여 막의 수명이 낮은 문제점이 있었다.

[0031] 본 발명에 따른 폴리에테르술폰계 역삼투막은 다공성 지지체 및 다공성 지지체 상에 아민기를 포함하는 단량체와 에테르술폰계 단량체를 축합중합반응하여 이루어지는 폴리에테르술폰계 공중합체 및 다관능성 아민을 포함하는 역삼투막 제조용 코팅액을 코팅하여 제조된 폴리에테르술폰계 역삼투막을 제조하여 상술한 문제점을 해결한

다.

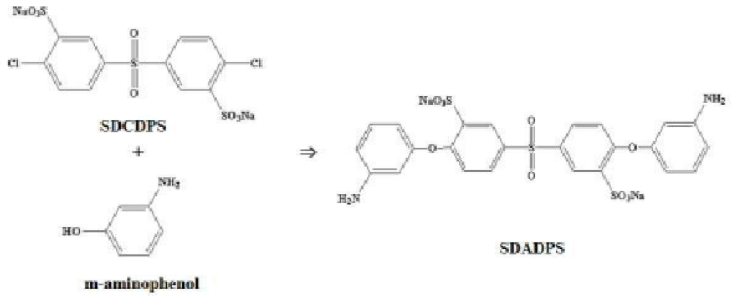
[0032] 본 발명에 따른 폴리에테르술폰계 역삼투막 제조용 코팅액 조성물은 폴리에테르술폰계 공중합체 및 다관능성 아민을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0033] 본 발명에 사용되는 폴리에테르술폰계 공중합체는 아민기를 포함하는 단량체와 에테르술폰계 단량체를 축합중합반응하여 이루어지는 것으로, 상기 두 단량체의 중량비율은 상기 아민기를 포함하는 단량체 : 에테르술폰계 단량체 = 10-40 : 60-90인 것이 바람직하다.

[0034] 본 발명에 사용되는 아민기를 포함하는 단량체는 비스(3-아미노-4-히드록시페닐)술폰, 3,3'-디아미노디페닐술폰 및 m-아미노페놀 등으로부터 선택되는 1종 이상인 것이 바람직하고, m-아미노페놀이 가장 바람직하다.

[0035] 본 발명에 사용되는 에테르술폰계 단량체는 비스페놀, 비스페놀-A, 하이드로퀴논 및 디클로로디페닐술폰 등으로부터 선택되는 1종 이상인 것이 바람직하고, 디클로로디페닐술폰이 가장 바람직하다.

[0036] 본 발명의 바람직한 일 실시예로서, 상기 폴리에테르술폰계 공중합체는, 예를 들면, m-아미노페놀과 디클로로디페닐술폰을 축합중합반응하여 합성시켜 얻어진 3,3'-디설포네이티드-4,4'-디클로로페닐술폰(SDADPS)인데, 상기 축합중합반응은 하기 반응식으로 나타낸다.



[0037]

[0038] 상기 3,3'-디설포네이티드-4,4'-디클로로페닐술폰(SDADPS)은 톨루엔 용액에 m-아미노페놀과 디클로로디페닐술폰을 넣고, 탄산칼륨(K_2CO_3)과 N-메틸피롤리돈(Methylpyrrolidone)을 첨가하여 질소 분위기하에서 130-170 ℃에서 2-10 시간 동안 교반하여 탈수화(dehydration)시킨다. 그런 다음 170-200 ℃에서 톨루엔을 제거하고 15-20 시간 동안 반응시킨 후 실온에서 냉각시켜 얻어진다.

[0039] 상기 3,3'-디설포네이티드-4,4'-디클로로페닐술폰(SDADPS)은 아민기가 있어 지지층과의 계면중합이 용이하고, 아미드 구조를 통하여 염제거율이 우수하며, 술폰기가 있어 친수성이 증가하고, 또한 내구성 및 내화합성이 용이하며, 합성이 용이하여 대량생산이 가능하다.

[0040] 본 발명에 사용되는 다관능성 아민은 단량체당 2-3개 아민 관능기를 갖는 물질로서 1급 아민 또는 2급 아민이 바람직하게 사용되는데, 상기 다관능성 아민은 메타페닐렌디아민, 파라페닐렌디아민 및 그들의 치환체와 같은 방향족 1급 디아민, 알리파틱 1급 디아민, 사이클로헥센디아민과 같은 사이클로알리파틱 1급 디아민, 피페라진과 같은 사이클로알리파틱 2급 아민, 및 방향족 2급 아민으로 이루어진 군으로부터 선택되나, 이에 제한되는 것은 아니다. 이러한 다관능성 아민으로 방향족 1급 디아민인 메타페닐렌디아민이 특히 바람직하게 사용될 수 있다.

[0041] 본 발명에 따른 폴리에테르술폰계 역삼투막 제조용 코팅액 조성물의 함량은 폴리에테르술폰계 공중합체 0.1-20 중량%, 다관능성 아민 0.1-20 중량% 및 나머지는 용매인 것이 바람직하다.

[0042] 본 발명에 따른 폴리에테르술폰계 역삼투막 제조용 코팅액 조성물에는 일반적인 역삼투막 제조용 코팅액 조성물에 첨가되는 통상의 첨가제들을 통상의 사용량으로 더 배합할 수 있다.

[0043] 본 발명에 따른 폴리에테르술폰계 역삼투막의 제조방법은

[0044] 1) 아민기를 포함하는 단량체와 에테르술폰계 단량체를 축합중합반응하여 이루어지는 폴리에테르술폰계 공중합체를 수득하는 단계;

[0045] 2) 상기 폴리에테르술폰계 공중합체 및 다관능성 아민을 용매에 용해하여 혼합용액을 수득하는 단계;

[0046] 3) 지지체를 상기 혼합용액에 담지시키는 단계;

[0047] 4) 상기 지지체를 꺼낸 후 압착 롤에 통과시켜 과잉의 혼합용액이 제거된 지지체를 수득하는 단계; 및

[0048] 5) 상기 4) 단계에서 수득된 지지체를 다관능성 아민과 반응하는 반응물질 및 기능성 나노입자를 함유하는 유기용액과 접촉하여 계면중합시켜 다공성 지지체 상에 폴리에테르술폰계 역삼투막을 제조하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0049] 본 발명의 하나의 구현예에서, 1) 단계에서, 상기 아민기를 포함하는 단량체는 비스(3-아미노-4-히드록시페닐) 술폰, 3,3'-디아미노디페닐술폰 및 m-아미노페놀 등으로부터 선택되는 1종 이상인 것이 바람직하고, m-아미노페놀이 가장 바람직하고, 상기 에테르술폰계 단량체는 비스페놀, 비스페놀-A, 하이드로퀴논 및 디클로로디페닐술폰 등으로부터 선택되는 1종 이상인 것이 바람직하고, 디클로로디페닐술폰이 가장 바람직하다.

[0050] 상기 1) 단계에서, 상기 폴리에테르술폰계 공중합체는 아민기를 포함하는 단량체와 에테르술폰계 단량체를 축합중합반응하여 이루어지는 것으로, 상기 두 단량체의 중량비율은 상기 아민기를 포함하는 단량체 : 에테르술폰계 단량체 = 10-40 : 60-90인 것이 바람직하다.

[0051] 상기 2) 단계에서, 상기 혼합용액의 함량은 폴리에테르술폰계 공중합체 0.1-20 중량%, 다관능성 아민 0.1-20 중량% 및 나머지는 용매인 것이 바람직하며, 상기 용매는 특별히 한정이 없고, 예를 들면, 증류수 등을 사용할 수 있다.

[0052] 상기 3) 단계에서, 지지체를 상기 혼합용액에 1 시간 내지 5 시간 동안 담지하는 것이 바람직한데, 상기 범위를 벗어나면 담지가 제대로 이루어지지 않을 수 있어 바람직하지 않다.

[0053] 상기 지지체는 미세 다공성 구조를 가지는 다공성 지지체로서, 물이 충분히 투과할 수 있는 공경을 가지며, 박막 형성을 위한 지지체로서 역할을 할 수 있는 것이면 특별한 제한 없이 사용되는데, 상기 지지체의 공경 크기는 1-500 nm인 것이 바람직하게 사용된다. 미세 다공성 지지체의 공경이 500 nm를 초과하는 경우, 폴리에테르술폰 박막 형성시 함몰을 일으킬 수 있으며, 이러한 함몰은 최종 폴리에테르술폰 역삼투막의 결점으로 발현될 수 있다.

[0054] 상기 다공성 지지체의 두께는 본 발명에 있어 특별히 제한되지는 않으나, 바람직하게 대략 25 ㎛-125 ㎛, 더욱 바람직하게는 40 ㎛-75 ㎛가 바람직하다.

[0055] 상기 다공성 지지체는 폴리술폰, 폴리에테르술폰, 폴리이미드, 폴리아미드, 폴리에테르이미드, 폴리아크릴로나이트릴, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 및 폴리비닐리덴 플로라이드로 이루어진 군으로부터 선택된 재질로 이루어진다.

[0056] 상기 5) 단계에서, 상기 4) 단계에서 수득된 지지체를 다관능성 아민과 반응하는 반응물질 및 기능성 나노입자를 녹인 용액에 1 분 내지 10 시간 동안 담지하여 계면중합시키는 단계를 포함하는 것이 바람직하다.

[0057] 상기 다관능성 아민과 반응하는 반응물질로는 다관능성 아실할라이드, 다관능성 설포닐할라이드, 및 다관능성 이소시아네이트로 구성된 군으로부터 선택되는 것이 바람직하며, 트리메조일클로라이드(TMC), 이소프탈로일클로라이드(IPC)와 같은 방향족 다관능성 아실할라이드가 특히 바람직하게 사용된다.

[0058] 상기 기능성 나노입자는 입자크기가 1-100 nm이고 기공크기가 1-5 nm이며, 표면이 친수성을 갖는데, 상기 나노입자는 폴리에테르술폰 사슬과 가교결합함으로써 기계적 물성을 향상시키고 투과율과 염제거율을 향상시키며, 상기 나노입자의 구체예는 탄소나노튜브입자 등이 있다.

[0059] 상기 다관능성 아민과 반응하는 반응물질 및 기능성 나노입자의 함량은 일반적으로 물과 섞이지 않는 유기용매에 각각 0.005-5 중량%, 바람직하게는 0.01 중량%-2 중량%로 용해시켜 사용된다. 여기서 사용되는 유기용매로는 프레온류와 같은 할로겐화 하이드로카본, 헥산, 시클로헥산, 헵탄, 또는 탄소수 8-12인 알칸 등이 바람직하게 사용된다. 프레온류의 오존파괴와 같은 환경문제 및 낮은 비등점으로 인한 화재 발생 등을 고려하면, 탄소수 8-12 알칸 혼합물질인 이소파라핀족 탄화수소(상품명: ISOPAR, 제조사: Exxon Corp.) 및 헥산이 바람직하다.

[0060] 본 발명의 바람직한 일 실시예로서, 본 발명에 따른 아민기를 포함하는 폴리에테르술폰계 역삼투막은 m-아미노페놀과 디클로로디페닐술폰을 축합중합반응하여 합성시켜 얻은 3,3'-디설포네이티드-4,4'-디클로로페닐술폰(SDADPS)가 코팅된 지지체가 트리메조일클로라이드(TMC) 및 기능성 나노입자의 용액에 계면중합되는 것이 바람직한데, 상기 나노입자는 입자크기는 1-100 nm이고 기공크기는 1-5 nm이며, 표면이 친수성을 갖는데, 상기 나노입자는 폴리에테르술폰 사슬과 가교결합함으로써 기계적 물성을 향상시키고 투과율과 염제거율을 향상시킬 수

있다.

[0061] 본 발명에 따른 폴리에테르술폰계 역삼투막은 상기 폴리에테르술폰계 역삼투막의 제조방법에 의해 제조되는 것을 특징으로 한다.

[0062] 본 발명에 따른 역삼투막 모듈은 상기 폴리에테르술폰계 역삼투막을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0063] 이하, 하기 실시예 및 비교예를 통해 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하나, 이러한 실시예 및 비교예로 본 발명의 보호 범위가 제한되는 것은 아니다.

[0064] **실시예 및 비교예**

[0065] **제조예: 폴리에테르술폰계 공중합체의 제조**

[0066] 40 ml의 톨루엔 용액에 m-아미노페놀 6.65 g(60.09 mmol)과 디클로로디페닐술폰을 15 g(30.53 mmol)넣고, 탄산칼륨(K_2CO_3) 9.27 g(1 mmol)과 N-메틸피롤리돈(Methylpyrrolidone) 90 ml를 첨가하여 질소 분위기하에서 150 ℃에서 4 시간 동안 교반하여 탈수화시켰다. 그런 다음, 180 ℃로 가열하여 톨루엔을 제거하고 17 시간 동안 반응시킨 후 실온에서 냉각시켰고, 이어서 디메틸아세트아미드(DMAc)로 희석하여 여과하였고, 탈이온수(D.I water)를 교반하면서 응집(coagulation)시켰다. 그런 다음, 탈이온수로 5 회 세척하고, 60 ℃에서 하룻밤 동안 물로 추출하였고, 그런 다음 120 ℃에서 24 시간 동안 진공 오븐에서 건조하여 3,3'-디설포네이티드-4,4'-디클로로페닐술폰(SDADPS)을 얻었다.

[0067] **실시예 1**

[0068] 상기 제조예에서 제조된 3,3'-디설포네이티드-4,4'-디클로로페닐술폰(SDADPS) 1 중량% 및 메타페닐렌디아민 1 중량%를 증류수 1 L에 넣어 혼합하여 코팅액을 제조하였다.

[0069] 그런 다음, 부직포 위에 캐스팅된 140 ㎛ 두께의 A4 용지 크기의 다공성 폴리술폰 지지체를 상기에서 얻은 코팅액에 2 시간 동안 담지하여 코팅하였다. 지지체층을 꺼낸 후 압착롤에 통과시켜 과잉의 혼합용액을 제거한 후, 1 중량% 트리메조일클로라이드(TMC) 및 1 중량%의 카본나노튜브입자를 포함하는 헥산용액 1 L에 4 분간 담그어 계면중합시킨 후, 공기 중에 건조하고 0.2 중량% 탄산나트륨 수용액에 상온에서 2 시간 수세한 후, 상온에서 순수로 다시 세정하여 수득된 폴리에테르술폰막을 실온에서 유기용매를 제거한 후, 70 ℃의 오븐에서 1분간 건조하여 폴리에테르술폰산계 역삼투막을 제조한 후, 유량 및 염배제율을 측정하여 그 결과를 하기 표 1에 나타내었고, 그런 다음 pH 8의 500 ppm 염소용액 5 L에 24 시간 침지한 후, 동일한 조건에서 유량 및 염배제율을 측정하여 그 결과를 표 1에 함께 나타내었다.

[0070] **비교예 1**

[0071] 상기 제조예에서 제조된 3,3'-디설포네이티드-4,4'-디클로로페닐술폰(SDADPS)을 사용하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 제조하였으며, 제조된 역삼투막의 유량 및 염배제율을 측정하여 그 결과를 하기 표 1에 나타내었고, 그런 다음 pH 8의 500 ppm 염소용액 5ℓ에 24 시간 침지한 후, 동일한 조건에서 유량 및 염배제율을 측정하여 그 결과를 표 1에 함께 나타내었다.

[0072] **비교예 2**

[0073] 메타페닐렌디아민을 사용하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 제조하였으며, 제조된 역삼투막의 유량 및 염배제율을 측정하여 그 결과를 하기 표 1에 나타내었고, 그런 다음 pH 8의 500 ppm 염소용액 5ℓ에 24 시간 침지한 후, 동일한 조건에서 유량 및 염배제율을 측정하여 그 결과를 표 1에 함께 나타내었다.

[0074] <물성측정 방법>

[0075] 1) 투과유량 측정

[0076] 225psi, 상온에서 2,000ppm 염화나트륨 수용액을 이용하여, 자체 제작한 평막 측정 장치를 통해 시간에 따라 역삼투막을 투과하는 유량을 측정하였다.

[0077] 2)염 배제율 측정

[0078] 225psi, 상온에서 2,000ppm 염화나트륨 수용액을 이용하여, 자체 제작한 평막 측정 장치를 통해 역삼투막을 투과한 용액의 염분 농도를 측정하여 염 배제율을 계산하였다.

[0079] 3) 측정 결과

[0080] 실시예 및 비교예 1-2에 의해 제조된 역삼투막을 통한 투과유량 및 염 배제율 측정 결과를 표 1에 나타내었다.

[0081]

표 1

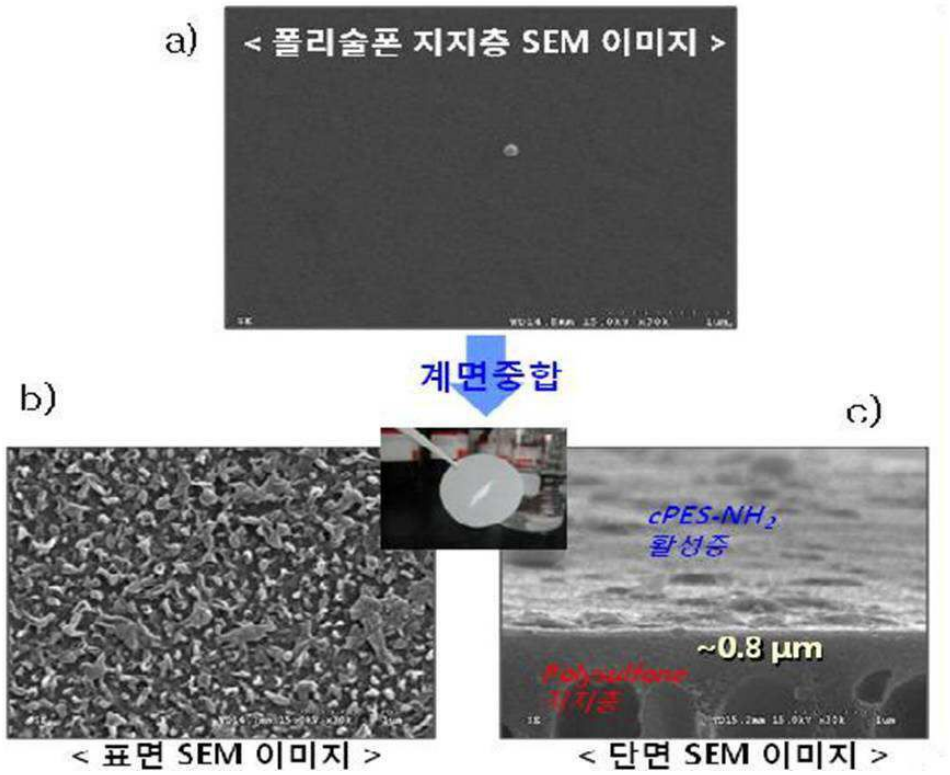
[0082]

	역삼투막 제조용 코팅액 조성물의 조성	농도 (중량%)	초기		24 시간 후	
			유량 (L/m^2h)	염배제율 (%)	유량 (L/m^2h)	염배제율 (%)
실시예 1	SDADPS 및 MPDA의 혼합	각각 1 중량%	31	95	41	75
비교예 1	MPDA 단독	1 중량%	20	98	87	30
비교예 2	SDADPS 단독	1 중량%	43	87	54	60

[0083] 상기 표 1에 나타낸 바와 같이, 실시예 1은 초기 염배제율의 값이 우수하면서도 24 시간 후에도 염배제율의 하락이 매우 적으나, 비교예 1의 경우에는 초기 염배제율은 매우 좋으나, 24 시간 후에는 염배제율의 값이 크게 하락하는 결과를 나타내었다. 비교예 2는 초기 염배제율도 낮을뿐만 아니라 24 시간 후의 염배제율도 낮은 값을 나타내었다.

도면

도면1


a)
< 폴리술폰 지지층 SEM 이미지 >
계면중합
b)
c)
cPES-NH2
활성층
~0.8 μm
Polysulfone
지지층
< 표면 SEM 이미지 >
< 단면 SEM 이미지 >