



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0083700  
(43) 공개일자 2010년07월22일

(51) Int. Cl.

B01D 71/56 (2006.01) B01D 71/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-0119841

(22) 출원일자 2009년12월04일

심사청구일자 2009년12월04일

(30) 우선권주장

1020090003144 2009년01월14일 대한민국(KR)

(71) 출원인

경희대학교 산학협력단

경기도 용인시 기흥구 서천동 1 경희대학교 국제 캠퍼스내

(72) 발명자

이용택

경기도 성남시 분당구 이매동 이매촌동신아파트 901동 1202호

김노원

부산광역시 부산진구 가야2동 벽산아파트 115동 807호

신동호

경기도 수원시 영통구 매탄3동 1167-6번지 1층

(74) 대리인

특허법인다울

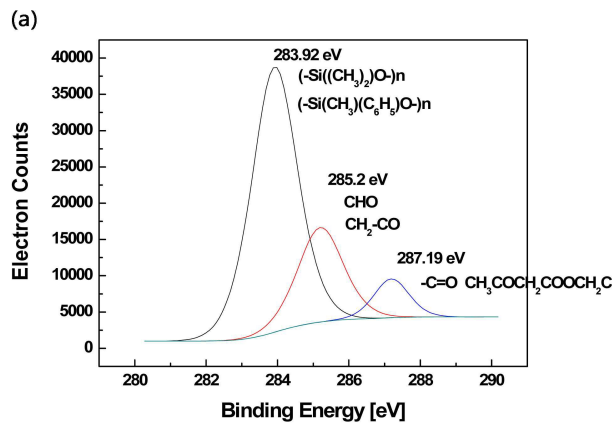
전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 내구성이 향상된 역삼투 분리막의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 다공성 지지층 상에 폴리아미드 박막을 형성하는 단계; 상기 폴리아미드 박막 형성 이후에, 상기 폴리아미드 박막 표면을 글리콜 용액으로 처리하여 상기 폴리아미드 박막 표면의 습윤성을 높이는 단계; 상기 습윤성을 높인 폴리아미드 박막 표면에 라디칼을 생성시키기 위해 에칭제를 사용하여 폴리아미드 박막 표면을 활성화시키는 단계; 상기 활성화된 폴리아미드 박막 표면을 실란 유도체 화합물 수용액으로 1차 코팅하는 단계; 상기 1차 코팅된 폴리아미드 박막 표면을 실란 유도체 화합물 수용액으로 1차 코팅한 후, 글리시딜 화합물 수용액으로 2차 코팅하고 건조하는 단계; 및 상기 건조된 막을 염기성 수용액으로 수세하는 단계를 포함하는 내구성이 향상된 역삼투 분리막의 제조방법 및 이에 따라 제조된 역삼투 분리막을 제공한다.

대표도 - 도1a



## 특허청구의 범위

### 청구항 1

다공성 지지층 상에 폴리아미드 박막을 형성하는 단계;

상기 폴리아미드 박막 형성 이후에, 상기 폴리아미드 박막 표면을 글리콜 용액으로 처리하여 상기 폴리아미드 박막 표면의 습윤성을 높이는 단계;

상기 습윤성을 높인 폴리아미드 박막 표면에 라디칼을 생성시키기 위해 에칭제를 사용하여 폴리아미드 박막 표면을 활성화시키는 단계;

상기 활성화된 폴리아미드 박막 표면을 실란 유도체 화합물 수용액으로 1차 코팅하는 단계;

상기 1차 코팅된 폴리아미드 박막 표면을 실란 유도체 화합물 수용액으로 1차 코팅한 후, 글리시딜 화합물 수용액으로 2차 코팅하고 건조하는 단계; 및

상기 건조된 막을 염기성 수용액으로 수세하는 단계;

를 포함하여 이루어지는 내구성이 향상된 역삼투 분리막의 제조방법.

### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 글리콜은 프로필렌 글리콜, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 내구성이 향상된 역삼투 분리막의 제조방법.

### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 글리콜 용액의 농도는 0.1 내지 10 중량%인 것을 특징으로 하는 폴리아미드계 역삼투 복합막의 제조방법.

### 청구항 4

제1항에 있어서,

상기 에칭제는 수산화칼륨, 수산화나트륨, 소듐에톡사이드, 과황산칼륨 및 메타중아황산칼륨으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 폴리아미드계 역삼투 복합막의 제조방법.

### 청구항 5

제1항에 있어서,

상기 에칭제의 농도는 0.001 내지 1.0 M인 것을 특징으로 하는 폴리아미드계 역삼투 복합막의 제조방법.

### 청구항 6

제1항에 있어서,

상기 실란 유도체 화합물 수용액은 실란 유도체 화합물 0.1~4 중량% 및 에탄올 96~99.9 중량%를 혼합하여 제조되는 것을 특징으로 하는 내구성이 향상된 역삼투 분리막의 제조방법.

**청구항 7**

제1항에 있어서,

상기 실란 유도체 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 알콕시알킬실란 화합물인 것을 특징으로 하는 내구성이 향상된 역삼투 분리막의 제조방법:

[화학식 1]



상기 식에서 R<sup>1</sup>은 치환 또는 비치환 C6-C18 알킬기; 치환 또는 비치환 비닐기; 및 치환 또는 비치환 페닐기로 이루어진 그룹으로부터 선택되고; 상기 R<sup>2</sup>는 C1-C4 알킬기이고; 그리고 n은 1, 2 또는 3인 정수이다.

**청구항 8**

제7항에 있어서,

상기 알킬기는 아민기, 알데히드기, 산기, 에테르기, 케톤기, 알콜기, 에스테르기, 할로젠기 및 방향족기로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 관능기를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 내구성이 향상된 역삼투 분리막의 제조방법.

**청구항 9**

제7항에 있어서,

상기 알콕시알킬실란 화합물은 트리알콕시알킬실란, 디알콕시디알킬실란, 알콕시트리알킬실란 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 내구성이 향상된 역삼투 분리막의 제조방법.

**청구항 10**

제7항에 있어서,

상기 알콕시알킬실란 화합물은 트리메틸메톡시실란, 트리메틸에톡시실란, 트리메틸프로폭시실란, 디메틸에틸메톡시실란, 디메틸에틸에톡시실란, 디메틸에틸프로폭시실란, 디에틸메틸메톡시실란, 디에틸메틸에톡시실란, 디에틸메틸프로폭시실란, 메틸트리메톡시실란, 에틸트리메톡시실란, 프로필트리메톡시실란, 에틸트리에톡시실란, 프로필트리에톡시실란, 메틸트리프로폭시실란, 에틸트리프로폭시실란, 프로필트리프로폭시실란, 펜틸트리에톡시실란, 옥틸트리메톡시실란, 옥틸트리에톡시실란, 옥타데실트리메톡시실란, 옥타데실트리에톡시실란, (트리플루오로메틸)트리메톡시실란, (3,3,3-트리플루오로프로필)트리메톡시실란, 3-아미노프로필-메톡시-디에톡시실란, 페닐트리에톡시실란, 벤질트리에톡시실란, 펜에틸트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 내구성이 향상된 역삼투 분리막의 제조방법.

**청구항 11**

제1항에 있어서,

상기 글리시딜 화합물 수용액은 글리시딜 화합물 0.1~4 중량% 및 물 96~99.9 중량%를 혼합하여 제조되는 것을 특징으로 하는 내구성이 향상된 역삼투 분리막의 제조방법.

**청구항 12**

제1항에 있어서,

상기 글리시딜 화합물은 3 내지 4 개의 삼원자 환형 에폭시기를 포함하며, 에테르기, 글리세릴기 및 조비톨기로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종의 관능기를 1 개 이상 포함하는 것을 특징으로 하는 내구성이 향상된 역삼투 분리막의 제조방법.

**청구항 13**

제12항에 있어서,

상기 3 개의 에폭시기를 포함하는 글리시딜 화합물은 글리세롤트리글리시딜이써, 디글리세롤트리글리시딜이써, 펜타에리쓰리톨트리글리시딜이써, 조비톨트리글리시딜이써, 글리세롤프로폭실레이트트리글리시딜이써, 트리메틸올프로판트리글리시딜이써, 1,1,1,-트리스(하이드록시메틸)에탄트리글리시딜이써, 1,1,1-트리스(하이드록시페닐)에탄트리글리시딜이써, 트리스하이드록시메틸니트로메탄트리글리시딜이써, 트리스(2,3-에폭시프로필)이소시아누레이트, 플로로글루시놀트리글리시딜이써, N,N-디글리시딜-4-글리시딜옥시아닐린, 에피클로로하이드린과 1,3,5-트리스(2-하이드록시에틸)시아누릭에시드 반응물, 에피클로로하이드린 및 트리스(하이드록시메틸)아미노메탄 반응물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 내구성이 향상된 역삼투 분리막의 제조방법.

**청구항 14**

제12항에 있어서,

상기 4 개의 에폭시기를 포함하는 글리시딜 화합물은 조비톨테트라글리시딜이써, 펜타에리쓰리톨테트라글리시딜이써, 폴리글리세롤테트라글리시딜이써 및 4,4'-메틸렌비스(N,N-디글리시딜아닐린)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 내구성이 향상된 역삼투 분리막의 제조방법.

**청구항 15**

제1항에 있어서,

상기 글리시딜 화합물은 수용성 글리시딜 화합물인 것을 특징으로 하는 내구성이 향상된 역삼투 분리막의 제조방법.

**청구항 16**

제1항에 있어서,

상기 글리시딜 화합물은 물-에탄올 혼합 용액 중 물의 함량이 50 부피% 이상인 혼합 용액에 대해 가용성인 글리시딜 화합물인 것을 특징으로 하는 내구성이 향상된 역삼투 분리막의 제조방법.

**청구항 17**

제1항에 있어서,

상기 폴리이미드 박막 표면을 2차 코팅하고 건조한 후 25~100℃ 범위에서 열풍 건조를 수행하는 단계를 더 포함하는 내구성이 향상된 역삼투 분리막의 제조방법.

**청구항 18**

제1항 내지 제17항의 제조방법에 따라 제조한 내구성이 향상된 역삼투 분리막.

**명세서**

**발명의 상세한 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 내구성이 향상된 역삼투 분리막의 제조방법 및 이에 따라 제조된 역삼투 분리막에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 일반적으로 용액 내의 물질은 다양한 종류의 선택적 막을 이용하여 용매로부터 분리할 수 있다. 이러한 막의 종류에는 정밀여과막, 한외여과막, 나노분리막 및 역삼투 분리막 등이 있다. 이 중 역삼투 분리막은 반염수 또는 해수의 탈염공정에 유용하다. 역삼투 분리막을 이용한 반염수 또는 해수의 탈염공정은, 염수로부터 물은 통과하나 염과 기타 용해된 이온 또는 분자들은 통과하지 못하도록 가압하여 분리하는 여과 공정이다. 이러한 여과 공정에서 삼투압은 필연적으로 발생하는데, 원수의 농도가 높을수록 높은 삼투압이 발생하므로 이를 처리하기 위해서는 보다 높은 압력이 요구된다.

[0003] 상수도를 통해 공급되는 물의 경우, 반드시 염소 소독 처리에 의한 미생물 제거 공정을 거쳐야 한다. 또한 산업용수 및 해수 담수화를 거친 물의 경우에도 역삼투막의 미생물에 의한 오염을 막기 위해 염소 소독 처리 및 잔류 염소의 제거 공정이 필수적이다. 그러나 염소 제거가 주로 활성탄 및 약품 처리에 의해 이루어지므로 유지관리에 많은 어려움이 있다.

[0004] 역삼투 분리막으로 널리 사용되고 있는 것은 다공성 지지층과 상기 지지층상의 폴리아미드막으로 이루어진 막이다. 상기 폴리아미드막은 다관능성 아민과 다관능성아실 할라이드의 계면중합에 의해 얻을 수 있다.

[0005] 캐도트(Cadotte)에 의해 출원된 미국 등록특허 제4,227,344호는 두 개의 1급 아민 치환체를 함유하는 방향족 다관능성 아민과 세 개 이상의 아실할라이드 관능기를 갖는 방향족의 아실할라이드를 계면중합시켜 얻은 방향족의 폴리아미드 박막에 대한 기술이 제시되어 있다. 상기 캐도트의 막이 우수한 유량과 염제거율을 보이는 것은 사실이나 폴리아미드 역삼투 복합막의 유량 증가 및 염제거율 향상에 관한 다양한 연구가 진행되어 왔다.

[0006] 토마쉬케(Tomashke)의 미국 등록특허 제4,872,984호는, (a) 미세 다공성 지지층 상에서 액체층을 형성하기 위하여, 두 개 이상의 아민 관능기를 가지는 방향족 폴리아민 반응물과 단량체의 아민염으로 구성되는 수용액으로 미세 다공성 지지체를 도포하는 단계; (b) 아민과 반응하는 관능기인 아실할라이드를 평균 약 2.2개 이상 가지는 방향족 다관능성 아실할라이드 또는 그 혼합물로 구성되는 유기용액으로 상기 액체층을 접촉하는 단계; 및 (c)상기 (b) 단계의 생성물을 건조시켜 투수성 막을 형성시키는 단계로 이루어지는 방법에 의하여 제조되는 투수성 삼투막을 제시하였다. 토마쉬케의 막 제조법은 기존 캐도트의 막 제조법에 단량체의 아민염을 첨가하는 공정을 추가함으로써 투과 수량을 크게 향상시킨 방법이다.

[0007] 히로세(Hirose)의 미국 등록특허 제5,614,099호에서는 폴리아미드 표면층의 구조에 대한 조절 기술을 제시하였다. 상기 히로세의 특허는 토마쉬케의 막 제조법을 근거로 하여 표면 거칠기가 유량 향상과 밀접한 관계가 있음을 발견하고 표면 거칠기가 일정 이상으로 형성되는 막을 제조하는 공정에 관한 것이다.

[0008] 그러나 상기 언급한 폴리아미드계 역삼투막은 우수한 분리 성능과 투과 성능을 가지고 있다고는 하지만, 용액 내 부유 물질 또는 용존오염원에 의해 막 표면이 흡착되고 이로 인해 투과 유량이 저하되는 결과를 가져오는 막 오염 현상을 피할 수 없다. 또한, 이를 방지하기 위해 쓰이는 차염소산나트륨(NaOCl) 등과 같은 막 세척제로 인해 생기는 잔류 염소에 의해 폴리아미드 주쇄들의 붕괴가 발생하여 분리성능 저하라는 심각한 문제가 발생하고 있다.

[0009] 지금까지 폴리아미드막의 오염을 줄이기 위해 사용된 기술은 주로 2중 코팅 공정을 이용한 것이다. 그러나 이러한 각각의 코팅은 막 저항력을 증가시켜서 코팅 이전의 폴리아미드 복합막의 투수 성능에 비해 낮은 투과 성능을 나타내는 문제점이 있다.

[0010] 이에 본 발명자들은 염소에 대한 내구성 및 오염에 대한 내구성이 동시에 향상되고 투과 성능도 우수한 폴리아미드막을 개발하기 위해 연구를 계속하였다. 그 결과, 폴리아미드막 표면에 내염소성을 가지는 실란 유도체 화합물 수용액으로 1차 코팅처리하고, 연속적으로 내오염성기를 가지는 글리시딜 화합물 수용액으로 2차 코팅처리하여 제조되는 내염소성과 내오염성을 동시에 만족하는 내구성이 향상된 역삼투 분리막의 제조방법 및 이에 따라 제조된 역삼투 복합막을 개발하기에 이른 것이다.

**발명의 내용**

**해결 하고자하는 과제**

- [0011] 본 발명은 폴리아미드막 표면에 실란 유도체 화합물 수용액으로 1차 코팅처리하고 글리시딜 화합물 수용액으로 2차 코팅처리함으로써, 내오염성 및 내염소성을 동시에 가지는 내구성이 향상된 역삼투 분리막의 제조방법을 제공하기 위한 것이다.
- [0012] 또한, 본 발명은 에칭제를 사용하여 활성화된 폴리아미드막 표면에 실란 유도체 화합물을 코팅함하여 상기 화합물과 폴리아미드막의 안정적 화학결합을 제공하고 그 위에 글리시딜 화합물을 코팅함으로써, 내오염성 및 내염소성을 동시에 가지는 역삼투 분리막의 제조방법을 제공하기 위한 것이다.
- [0013] 또한, 본 발명은 상기 방법에 의해 제조되는 내구성이 향상된 역삼투 분리막을 제공하기 위한 것이다.
- [0014] 또한, 본 발명은 투과 성능이 우수한 역삼투 분리막을 제공하기 위한 것이다.

**과제 해결수단**

- [0015] 본 발명의 일 측면에 의하면, 본 발명은 다공성 지지층 상에 폴리아미드 박막을 형성하는 단계; 상기 폴리아미드 박막 형성 이후에, 상기 폴리아미드 박막 표면을 글리콜 용액으로 처리하여 상기 폴리아미드 박막 표면의 습윤성을 높이는 단계; 상기 습윤성을 높인 폴리아미드 박막 표면에 라디칼을 생성시키기 위해 에칭제를 사용하여 폴리아미드 박막 표면을 활성화시키는 단계; 상기 활성화된 폴리아미드 박막 표면을 실란 유도체 화합물 수용액으로 1차 코팅하는 단계; 상기 1차 코팅된 폴리아미드 박막 표면을 실란 유도체 화합물 수용액으로 1차 코팅한 후, 글리시딜 화합물 수용액으로 2차 코팅하고 건조하는 단계; 및 상기 건조된 막을 염기성 수용액으로 수세하는 단계를 포함하는 내구성이 향상된 역삼투 분리막의 제조방법을 제공한다.
- [0016] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 다공성 지지층 상에 형성된 폴리아미드 박막은 글리콜을 처리하여 상기 폴리아미드 박막 표면의 습윤성을 높이는 단계 및 상기 습윤성을 높인 폴리아미드 박막 표면에 라디칼을 생성시키기 위해 에칭제를 사용하여 폴리아미드 박막 표면을 활성화시키는 단계를 거쳐 표면 처리되는 것을 특징으로 한다.
- [0017] 상기 글리콜은 프로필렌 글리콜, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있으나, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0018] 상기 글리콜 용액의 농도는 0.1 내지 10 중량%일 수 있다.
- [0019] 상기 에칭제는 수산화칼륨, 수산화나트륨, 소듐에톡사이드, 과황산칼륨 및 메타중아황산칼륨으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.
- [0020] 상기 에칭제의 농도는 0.001 내지 1.0M일 수 있다.
- [0021] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 실란 유도체 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 알콕시알킬실란 화합물일 수 있다:
- [0022] [화학식 1]



- [0023]
- [0024] 상기 식에서 R<sup>1</sup>은 치환 또는 비치환 C6-C18 알킬기; 치환 또는 비치환 비닐기; 치환 또는 비치환 방향족기; 치환 또는 비치환 페닐기로 이루어진 그룹으로부터 선택되고, 상기 R<sup>2</sup>는 C1-C4 알킬기이고; 그리고 n은 1, 2 또는 3인 정수이다.
- [0025] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 글리시딜 화합물은 3 내지 4 개의 삼원자 환형 에폭시 관능기를 포함하며, 에테르 관능기, 글리세릴 관능기 및 솔비톨 관능기로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종의 관능기를 1 개 이상 포함하는 글리시딜 화합물일 수 있다.
- [0026] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 폴리아미드 박막에 글리시딜 화합물 수용액으로 2차 코팅하고 건조한 후 25~100℃ 범위에서 열풍 건조하는 단계를 더 수행할 수 있다.
- [0027] 본 발명의 제조방법에 따른 역삼투 분리막은, 폴리아미드 박막 표면에 내염소성을 가지는 실란 유도체 화합물 수용액으로 1차 코팅처리하고, 내오염성기를 가지는 글리시딜 화합물 수용액으로 2차 코팅 처리함으로써 제공된다. 상기 실란 유도에 화합물 수용액으로 1차 코팅을 하면 실란 관능기에 의해 잔류 염소에 대한 내구성 향상 효과가 있고, 글리시딜 화합물 수용액으로 2차 코팅을 하면 내오염성이 동시에 향상되는 효과가 있다.
- [0028] 특히 극성 작용기인 글리시딜 관능기의 포함으로 실란 관능기만을 코팅한 막에 비하여 초기 유량 및 오염 진행 중 누적 유량의 향상을 일으키게 된다. 또한, 본 발명의 제조방법은 폴리아미드막 표면에 습윤성을 향상시키는 표면처리 단계와 에칭제를 사용하여 라디칼을 형성시키는 단계를 수행하여 실란과 폴리아미드 간의 직접 화학 반응을 XPS 분석으로 확인하였으며 이 과정이 생략된 경우에는 실란과 폴리아미드 고분자와의 화학적 결합이 발생하지 않게 됨을 확인하였다(도 1 및 2 참고).
- [0029] 본 발명에 제조방법에 따라, 폴리아미드막 표면에 습윤성을 향상시키는 표면 처리 단계와 에칭제를 사용하여 라디칼을 형성시키는 단계를 수행하면 실란 화합물이 폴리아미드막 표면에 안정적으로 장착되는 효과가 있다.
- [0030] 본 발명의 다른 측면에서, 본 발명은 상기 언급한 제조방법에 의하여 제조되는 내구성이 향상된 역삼투 분리막을 제공한다.

**효 과**

- [0031] 본 발명의 제조방법에 따른 역삼투 분리막은, 폴리아미드 박막 표면에 내염소성을 가지는 실란 유도체 화합물 수용액으로 1차 코팅처리하고 내오염성기를 가지는 글리시딜 화합물 수용액으로 2차 코팅처리함으로써, 염소에 대한 내구성 및 오염에 대한 내구성이 동시에 향상되고 투과 성능도 우수한 효과를 나타낸다.

[0032]

**발명의 실시를 위한 구체적인 내용**

- [0033] 본 발명의 역삼투 분리막의 제조방법은,
- [0034] 상기 폴리아미드 박막 형성 이후에, 상기 폴리아미드 박막 표면을 글리콜 용액으로 처리하여 상기 폴리아미드 박막 표면의 습윤성을 높이는 단계;
- [0035] 상기 습윤성을 높인 폴리아미드 박막 표면에 라디칼을 생성시키기 위해 에칭제를 사용하여 폴리아미드 박막 표면을 활성화시키는 단계;
- [0036] 상기 활성화된 폴리아미드 박막 표면을 실란 유도체 화합물 수용액으로 1차 코팅하는 단계;
- [0037] 상기 1차 코팅된 폴리아미드 박막 표면을 실란 유도체 화합물 수용액으로 1차 코팅한 후, 글리시딜 화합물 수용액으로 2차 코팅하고 건조하는 단계; 및
- [0038] 상기 건조된 막을 염기성 수용액으로 수세하는 단계를 포함한다.

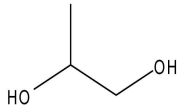


- [0039] 이하에서 본 발명에 대해 보다 상세히 설명한다.
- [0040] 다공성 지지층 상에 폴리아미드 박막을 형성하는 단계는, 이 기술 분야에서 공지된 방법을 사용할 수 있다. 일반적으로, 미세 다공성 지지층 상에 다관능성 아민 용액을 도포하고, 잉여의 수용액을 제거한 후 그 표면에 다관능성 아실할라이드, 다관능성 술포닐할라이드, 다관능성 이소시아네이트로 이루어진 군에서 선택된 아민 반응성 화합물을 함유한 유기용액을 접촉시키고 계면 중합하는 공정을 거쳐 형성된다.
- [0041] 상기 다공성 지지층은 미세공성 지지체를 말한다. 다공성 지지층의 재질 및 제조방법에 특별한 제한은 없으며, 이 기술 분야에 공지된 것이라면 어느 것이나 사용할 수 있다. 미세공은 투과수가 투과할 수 있을 정도의 충분한 크기이어야 하고, 미세공 위에 형성된 박막의 가교를 방해할 정도로 커서는 안 된다. 상기 다공성 지지층의 공경은 1 내지 500 nm가 바람직하나 반드시 이에 제한되는 것은 아니다. 500 nm를 초과하는 공경을 가지는 다공성 지지층을 사용하는 경우, 계면중합으로 얻어진 표면층의 막이 지지층의 공경 사이로 스며들어서 정상적인 평막을 형성하지 못하는 문제점이 발생할 수도 있다.
- [0042] 상기 미세 다공성 지지층으로 사용될 수 있는 물질에는 특별한 제한이 없으며 이 기술분야에서 사용되는 것이라면 어느 것이나 사용가능하다. 바람직한 예로는, 폴리스ulfon, 폴리에테르sulfon, 폴리이미드, 폴리아미드, 폴리에테르아미드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리비닐리덴플로라이드 등과 같은 고분자들을 들 수 있다. 상기 미세 다공성 지지층의 두께 역시 특별한 제한은 없으나, 25 내지 130  $\mu\text{m}$ 가 바람직하다.
- [0043] 상기 다관능성 아민의 종류에는 특별한 제한이 없으며 이 기술분야에 공지된 물질이라면 어느 것이나 사용할 수 있는데, 단일 다관능성 아민기 또는 그 혼합물을 사용할 수 있다. 구체적인 예로는, 메틸페닐디아민 또는 파라페닐디아민의 방향족 1급 디아민 또는 그 치환체; N-알킬 또는 아릴 치환기를 가지는 유사체; 알칸디아민 또는 시클로헥산디아민과 같은 지방족 고리 1급 아민, 피페라진 및 그 알킬 유도체와 같은 지방족 고리 2급 아민, 및 방향족 2급 디아민 등을 들 수 있다. 상기 방향족 1급 치환체의 치환기로는 알킬기, 알콕시기 히드록시알킬기 또는 할로젠 원자가 있다.
- [0044] 상기 다관능성 아민은 수용액 형태로 제공된다. 다관능성 아민은 0.1 내지 30 중량%로 함유될 수 있다. 상기 다관능성 아민 수용액의 pH는 7 내지 13이다. 또한 상기 다관능성 아민 수용액에는 계면중합시 발생하는 산(염산 등)을 중화시키기 위하여 히드록시드, 카르복실레이트, 카보네이트, 보레이트, 알칼리 금속인산염, 트리알킬아민 등의 산 받개(acid acceptor)를 첨가하기도 한다.
- [0045] 상기 다관능성 아민 용액, 즉 폴리아민 수용액은 단독으로 사용되거나 종래 기술에서 언급한 첨가제들을 첨가하여 사용할 수도 있다. 극성 프로틱 용매(polar protic solvent), 극성 프로틱 용매들의 혼합물, 극성 프로틱 용매와 극성 아프로틱 용매(polar aprotic solvent)의 혼합물 등을 유량 향상을 위해 사용할 수 있다. 극성 프로틱 용매로는 알콜, 디알콜, 알콜-에테르 등이 있으며, 극성 아프로틱 용매로는 디에틸렌글리콜, 디(에틸렌 글리콜) 3급부틸메틸에테르와 같은 에테르 유도체, 디메틸술포사이드, 부틸술포사이드, 테트라메틸렌술포사이드와 같은 술포사이드 유도체 등이 있다. 또한, 단량체의 아민 염을 포함하는 첨가제도 유량 향상을 위해 사용할 수 있다.
- [0046] 계면중합 반응에 사용되는 다관능성 아실할라이드는 2 내지 3개의 카르복시산 할라이드를 갖는 방향족 화합물로 트리메조일 클로라이드, 이소프탈로일 클로라이드, 테레프탈로일 클로라이드 및 이들의 혼합물이 널리 사용될 수 있다. 방향족의 다관능성 아실할라이드를 단독 또는 혼합 상태로 사용할 수도 있다. 트리메조일클로라이드, 트리메조일클로라이드와 이소프탈로일클로라이드 혼합물, 트리메조일클로라이드와 테레프탈로일클로라이드 혼합물 등이 그 예이며, 전체 카르복시산할라이드의 유기용매 내의 함량은 0.005~5 중량%가 사용될 수 있다.
- [0047] 본 발명은 다공성 지지층 상에 폴리아미드 박막을 형성한 후, 상기 폴리아미드 박막에 대해 글리콜을 처리하여 상기 폴리아미드 박막 표면의 습윤성을 높이는 단계; 및 상기 습윤성을 높인 폴리아미드 박막 표면에 라디칼을 생성시키기 위해 에칭제를 사용하여 폴리아미드 박막 표면을 활성화시키는 단계를 수행하여 표면 처리한다.
- [0048] 상기 폴리아미드 박막에 글리콜을 처리하여 상기 폴리아미드 박막 표면의 습윤성을 높이는 단계는 수처리용 역삼투막에 있어서 중요하다. 이는 상기 언급한 1차 및 2차의 각각의 코팅 과정 이후에 열풍 건조를 할 때, 열화에 의한 막의 손상을 줄이기 위함이다. 구체적으로, 글리콜을 처리하지 않으면 2번의 코팅 과정중의 열처리 단계에서 폴리아미드 폴리머 네트워크가 손상되어 막 초기 성능이 저감될 수 있다.
- [0049] 상기 폴리아미드 박막에 대해 글리콜을 처리하여 상기 폴리아미드 박막 표면의 습윤성을 높이는 단계는 하기 화



화학식 2 표시된 글리콜을 사용하여 수행될 수 있다.

[0050] [화학식 2]



[0051] [0052] 상기 글리콜은 프로필렌 글리콜, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 디에틸렌글리콜 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있으나, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 글리콜 처리는, 글리콜 용액에 폴리아미드 박막을 일정 시간 동안 침지시킨 후 건조시키는 과정으로 이루어진다.

[0053] 상기 글리콜 용액의 농도는 0.1 내지 10 중량%인 것이 바람직하다. 상기 농도가 10 중량%를 초과하면, 코팅층의 두께가 두꺼워져서 수투과도가 적어지는 문제점이 발생할 수 있고, 0.1 중량% 미만이면 습윤성 성질이 떨어지는 문제점이 발생할 수 있다.

[0054] 다음으로, 상기 습윤성을 높인 폴리아미드 박막 표면에 라디칼을 생성시키기 위해 에칭제를 사용하여 에칭함으로써 폴리아미드 박막 표면을 활성화시키는 단계를 수행한다.

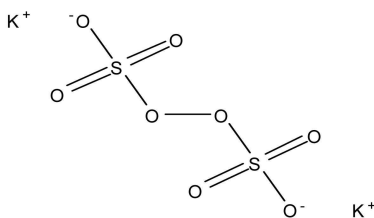
[0055] 폴리아미드 박막 표면을 활성화시키는 이유는, 실란 화합물 또는 글리시딜 화합물과의 화학적 결합을 형성하기 위해서이다. 앞서 설명한 것과 같은 글리콜 처리 후 형성된 폴리아미드 박막 표면은, 아미드기  $[-(H-N-C=O)_n]$ 를 통하여 화학적으로 안정하게 결합되어 있다. 이러한 안정적 결합이 이루어진 폴리아미드 박막 표면에, 단순히 실란 코팅액을 폴리아미드 박막 표면에 스프레이 방식이나 침지(dipping) 형태의 코팅 방법을 사용한다 하더라도 아미드 관능기와 실란 화합물간의 화학적 반응이 일어날 수 있는 라디칼이 형성되어 있지 못하므로, 폴리아미드 표면에서 코팅제가 안정하게 결합되기는 어렵고 물리적 결합으로 표면에 층을 형성할 뿐이다.

[0056] 따라서 본 발명에서는 실란 화합물과의 화학적 결합을 위하여 폴리아미드 박막 표면에 에칭제를 사용하여 에칭한 후, 라디칼을 형성시켜 에폭시 실란 코팅 전에 폴리아미드 박막 표면을 활성화하는 단계를 수행하여 실란 화합물과의 화학적 결합을 발생시켜서 결합력을 향상시킨다.

[0057] 본 발명에서는 에칭제를 사용하여 폴리아미드 구조를 활성화시키고 여기에 소수성 작용기를 가지는 실란 화합물을 안정적으로 정착시키는 1차 코팅 단계와 코팅된 표면에서 친수성 작용기를 가지는 화합물 글리시딜 화합물을 코팅시켜 2중 구조를 형성한다.

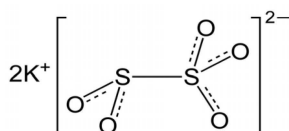
[0058] 본 발명에서 사용할 수 있는 에칭제는, 수산화칼륨, 수산화나트륨, 소듐에톡사이드(Sodium ethoxide), 과황산칼륨 및 메타중아황산칼륨으로 이루어진 군에서 선택될 수 있으나 반드시 이에 제한되는 것은 아니다. 특히 하기 화학식 3으로 표시되는 과황산칼륨( $K_2S_2O_8$ ) 또는 하기 화학식 4로 표시되는 메타중아황산칼륨( $K_2S_2O_5$ ) 등이 사용될 수 있으나, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다.

[0059] [화학식 3]



[0060]

[0061] [화학식 4]



[0062]

- [0063] 상기 에칭제의 농도는 0.001 내지 1.0 M일 수 있다. 상기 농도가 1.0 M을 초과하는 경우에는 막의 손상이 발생할 위험성이 있고, 0.001 M 미만인 경우에는 라디칼 반응이 충분히 일어나지 않는 문제점이 발생할 수 있다.
- [0064] 상기 라디칼 형성 과정에서 중요한 것은 시간인데, 라디칼 형성 과정을 너무 오래 수행하면, 오히려 막의 성능이 저하되기 때문이다. 폴리아미드 막을 활성화시키기 위해 에칭제를 사용하는 시간은 10 내지 60분이 바람직하다.
- [0065] 본 발명은 역삼투 공정에서 주로 발생하는 표면의 바이오 오염물질(물때, 이끼류 등, 바이오 파울링)을 제거하기 위한 것이다. 일반적으로 바이오 오염물질을 제거하기 위해 세척제로 차아염소산나트륨을 쓰는데, 화합물 중 용존된 염소(chlorine)이 역삼투막의 폴리아미드의 주쇄를 끊어서 수명을 단축시키는 결과를 가져오기 때문에 역삼투막을 손상시키는 결과를 초래한다. 본 발명은 이러한 문제점을 해결하고 내염소성 및 내오염성을 향상시킨 역삼투 복합막을 제공한다.
- [0066] 본 발명에서는 상기 폴리아미드 박막 형성 이후에, 상기 폴리아미드 박막 표면을 실란 유도체 화합물 수용액으로 1차 코팅한다. 상기 실란 유도체 화합물로는 하기 화학식 1로 표시되는 알콕시알킬실란 화합물을 사용할 수 있다:

**화학식 1**



- [0067]
- [0068] 상기 식에서 R<sup>1</sup>은 치환 또는 비치환 C6-C18 알킬기; 치환 또는 비치환 비닐기; 치환 또는 비치환 방향족기; 치환 또는 비치환 페닐기로 이루어진 그룹으로부터 선택되고, 상기 R<sup>2</sup>는 C1-C4 알킬기이고; 그리고 n은 1, 2 또는 3인 정수이다.
- [0069] 본 발명에서 사용되는 알콕시알킬실란 화합물로는 상기 화학식 1에서 R<sup>1</sup>이 치환 또는 비치환 C8-18 알킬기인 알콕시알킬실란 화합물을 사용하는 것이 염소에 대한 내구성에 있어서 바람직하며, 상기 화학식 1에서 R<sup>1</sup>이 치환 또는 비치환 C8 알킬기인 알콕시알킬실란 화합물을 사용하는 것이 보다 바람직하다.
- [0070] 본 발명에서 알콕시알킬실란 화합물로는 트리알콕시알킬실란, 디알콕시디알킬실란, 알콕시트리알킬실란 및 이들의 혼합물을 사용할 수 있다.
- [0071] 더욱 바람직하게는, 상기 알킬기는 아민기, 알데히드기, 산기, 에테르기, 케톤기, 알콜기, 에스테르기, 할로젠기 및 방향족기로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 관능기를 더 포함할 수 있다.
- [0072] 또한, 본 발명에서 상기 알콕시알킬실란 화합물은 트리메틸메톡시실란, 트리메틸에톡시실란, 트리메틸프로폭시실란, 디메틸에틸메톡시실란, 디메틸에틸에톡시실란, 디메틸에틸프로폭시실란, 디에틸메틸메톡시실란, 디에틸메틸에톡시실란, 디에틸메틸프로폭시실란, 메틸트리메톡시실란, 에틸트리메톡시실란, 프로필트리메톡시실란, 에틸트리에톡시실란, 프로필트리에톡시실란, 메틸트리프로폭시실란, 에틸트리프로폭시실란, 프로필트리프로폭시실란, 펜틸트리에톡시실란, 옥틸트리메톡시실란, 옥틸트리에톡시실란, 옥타데실트리메톡시실란, 옥타데실트리에톡시실란, (트리플루오로메틸)트리메톡시실란, (3,3,3-트리플루오로프로필)트리메톡시실란, 3-아미노프로필-메톡시-디에톡시실란, 페닐트리에톡시실란, 벤질트리에톡시실란, 펜에틸트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 사용할 수 있다.
- [0073] 상기에서 언급한 실란 유도체 화합물 0.1~4 중량% 및 코팅용매 96~99.9 중량%를 혼합한 실란 유도체 화합물 수용액을 제조한 후, 상기 수용액을 폴리아미드 박막 표면에 대해 자기조립법으로 1차 코팅한다. 상기 코팅 용매로는 에탄올을 사용하는 것이 바람직하나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 실란 유도체 화합물의 함량이 0.1 중량% 미만이면 막 표면에서 실란의 졸-겔 반응이 미미하게 일어나 폴리아미드 전체 표면을 덮지 못하여 내염소성 혹은 내오염성의 성능이 제대로 나타나기 어려운 문제점이 발생할 수 있다. 또한, 상기 실란 유도체 화합물의 함량이 4 중량%를 초과하면 막 표면에 실란의 졸-겔 반응이 두껍게 일어나 내염소성 및 내오염성 효과를 얻더라도 유량 감소가 커서 유용한 막이 될 수 없는 문제점이 발생할 수 있다.

- [0074] 이와 같이 폴리아미드 박막 표면에 상기 실란 유도체 화합물 수용액을 자기조립법으로 코팅한 결과, 폴리아미드 박막 표면에 비극성 나노구조체가 형성되어 내염소성을 향상시킬 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 실란 유도체 화합물 수용액은 자기조립법에 의한 졸-겔 반응을 통하여 고분자 상태로 중합되어져서 에칭제에 의해 활성화된 폴리아미드 표면에 균일하게 분포된다. 여기서 자기조립법(self-assembly)은 n-알킬 실란 커플링제의 졸-겔 중합 반응이 일어나기 전에 단량체들이 열역학적으로 안정한 구조로 배열이 선행된 후, 인접한 실란 단량체간의 가수분해를 통한 중합반응으로 고분자를 형성하는 것을 말한다. 이때 실란의 한 개의 알콕사이드가 활성화되어 라디칼이 생성된 폴리아미드 박막 표면의 극성 원자와 반응이 일어남으로써 폴리아미드-폴리실록산 고정화가 가능하게 된다. 또한 중합 반응이 일어나기 전 비극성 관능기들이 배열된 상태로 존재하여 비극성 나노구조체의 조절이 용이하다는 장점이 있다.
- [0075] 그 결과, 폴리아미드 박막을 통해 투과 공정이 진행될 때, 염소 라디칼 및 염소 치환체 라디칼이 폴리아미드 박막을 침투하는 현상이 완화되어 염소 함유 용액에 대한 내구성(즉, 내염소성)을 향상시킬 수 있다.
- [0076] 상술한 폴리아미드 박막 표면에 상기 실란 유도체 화합물 수용액을 자기조립법으로 코팅하는 방법은 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자에 널리 알려져 있는 것으로 구체적인 설명은 생략하기로 한다.
- [0077] 다음으로, 상기 폴리아미드 박막 표면을 실란 유도체 화합물 수용액으로 1차 코팅한 후, 글리시딜 화합물 수용액으로 2차 코팅하고 건조한다. 상기 글리시딜 화합물은 3 내지 4 개의 삼원자 환형 에폭시기를 포함하며, 에테르기, 글리세릴기 및 조비톨기로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종의 관능기를 1 개 이상 포함하는 것을 사용할 수 있다.
- [0078] 상기 3 개의 에폭시기를 포함하는 글리시딜 화합물로는 글리세롤트리글리시딜이써, 디글리세롤트리글리시딜이써, 펜타에리스리톨트리글리시딜이써, 조비톨트리글리시딜이써, 글리세롤프로폭실레이트트리글리시딜이써, 트리메틸올프로판트리글리시딜이써, 1,1,1,-트리스(하이드록시메틸)에탄트리글리시딜이써, 1,1,1-트리스(하이드록시페닐)에탄트리글리시딜이써, 트리스하이드록시메틸니트로메탄트리글리시딜이써, 트리스(2,3-에폭시프로필)이소시아누레이트, 플로로글루시놀트리글리시딜이써, N,N-디글리시딜-4-글리시딜옥시아닐린, 에피클로로하이드린과 1,3,5-트리스(2-하이드록시에틸)시아누릭에시드 반응물, 에피클로로하이드린 및 트리스(하이드록시메틸)아미노메탄 반응물로 이루어진 군으로부터 선택된 것이 사용될 수 있다.
- [0079] 상기 4 개의 에폭시기를 포함하는 글리시딜 화합물로는 조비톨테트라글리시딜이써, 펜타에리스리톨테트라글리시딜이써, 폴리글리세롤테트라글리시딜이써 및 4,4'-메틸렌비스(N,N-디글리시딜아닐린)로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이 사용될 수 있다.
- [0080] 또한, 상기 글리시딜 화합물은 수용성 글리시딜 화합물일 수 있으며, 물-에탄올 혼합용액 중 물의 함량이 50 부피% 이상인 혼합용액에 대해 가용성인 글리시딜 화합물을 사용할 수 있다.
- [0081] 상기 글리시딜 화합물 0.1~4 중량% 및 코팅 용매 96~99.9 중량%를 혼합하여 제조한 글리시딜 화합물 수용액을 사용하여 상기 실란 유도체 화합물 수용액으로 1차 코팅한 층 위에 2차 코팅한다. 상기 코팅용매로는 물을 주로 사용하나 이에 제한되지 않는다.
- [0082] 이와 같이, 폴리아미드 박막 표면에 실란 유도체 화합물 수용액을 1차 코팅하여 형성된 나노구조체 상에 글리시딜 화합물 수용액을 2차 코팅함으로써 상기 나노구조체를 단단히 고정시켜주는 가교역할을 할 뿐만 아니라, 상기 2차 코팅으로 인하여 폴리아미드 박막 상에 친수성기가 위치하게 되어 막 표면에서의 오염을 줄일 수 있다.
- [0083] 상술한 바와 같이, 본 발명은 내염소성을 가지는 실란 유도체 화합물 수용액으로 1차 코팅처리하고, 내오염성기를 가지는 글리시딜 화합물 수용액으로 2차 코팅처리하여 내염소성과 내오염성을 동시에 만족하는 내구성이 향상된 역삼투 분리막을 제공할 수 있다.
- [0084] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 본 발명은 열풍 건조 또는 건조 공정을 통하여 샘플을 건조시키는 것이 바람직하다. 상기 열풍 건조 공정 또는 건조 공정은, 졸-겔 반응이 일어나는 물질의 유효 농도를 높여주는 것이다.
- [0085] 구체적으로, 상기 폴리아미드 박막 표면에 실란 유도체 화합물 수용액으로 1차 코팅하고 연속적으로 글리시딜 화합물 수용액으로 2차 코팅한 후, 25~100℃ 범위에서 열풍 건조하는 단계를 더 포함할 수 있다. 이 열풍 건조

공정은, 폴리아미드 박막 표면에 실란 유도체 화합물 및 글리시딜 화합물을 사용하여 형성된 제1 층 및 제2 층을 폴리아미드 박막 표면에 효과적으로 고정시킬 수 있다. 상기 열풍 건조 공정 자체는 이 기술분야에서 널리 알려진 내용이므로 구체적인 설명은 생략하기로 한다.

[0086] 그 다음, 상기 건조가 완료된 폴리아미드막은 염기성 수용액으로 수세하는 단계를 거친다. 상기 염기성 수용액의 종류에는 제한이 없으며, 이 기술분야에서 이용되는 물질은 제한 없이 사용될 수 있다. 본 발명에서는 카르본산나트륨 용액 또는 수산화나트륨 용액을 이용하였다.

[0087] 본 발명의 다른 측면에서, 본 발명은 상기 언급한 제조방법에 의하여 제조되는 역삼투 분리막을 제공한다. 구체적으로 상기 역삼투 분리막은, 다공성 지지층; 상기 다공성 지지층 위에 형성된 폴리아미드 박막; 상기 폴리아미드 박막 표면에 코팅된 실란 유도체 화합물층 및 글리시딜 화합물층을 포함하여 구성된다.

[0088] 이하, 본 발명을 실시예를 통하여 더욱 상세히 설명한다. 그러나 이들 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0089] **실시예**

[0090] 폴리아미드막의 준비

[0091] 본 발명에서는 폴리아미드막의 제조 과정상의 물성 변화를 최소화하기 위하여 모듈로 제작된 동일한 상용막을 분해하여 기질로 사용하였다. 상용막은 미국 하이드로노틱사의 기수(Brackish Water)용 역삼투 분리막(CPA2-4040)을 선정하였다. 다공성 지지층은 폴리에스테르 재질의 부직포 위에 폴리술폰으로 캐스팅한 두께 100-150  $\mu\text{m}$ , 포어 사이즈 0.01  $\mu\text{m}$ 인 박막이다)을 사용하였다. 구체적으로, 본 발명에서 사용된 역삼투 분리막은 폴리아미드계 산업용 역삼투 분리막으로 약 90-95  $\mu\text{m}$ 의 폴리에스테르 부직포 보강층 위에 40-50  $\mu\text{m}$ 의 폴리술폰 고분자 지지체가 캐스팅되었으며 이 폴리술폰 고분자 지지체 위에 약 2  $\mu\text{m}$  미만의 폴리아미드 중합체가 코팅된 막의 구조를 가지고 있다.

[0092] 초기 염제거율과 초기 투과 유량 측정

[0093] 본 발명에서 초기 염제거율과 초기 투과 유량은 2,000 ppm의 NaCl 수용액을 이용하여 측정하였다. 본 실험에 사용한 역삼투막 셀 평가 장치는 평판형 투과 셀과 고압펌프, 저장조 그리고 냉각장치를 포함하여 구성되며, 평판형 투과 셀의 구조는 크로스-플로우(cross-flow) 방식으로 유효 투과 면적은 27.01  $\text{cm}^2$  이다. 세척한 막을 투과 셀에 설치한 다음 압력과 수투과도가 정상 상태에 이를 때까지 1 시간 정도 충분히 평가 장치의 예비 운전을 실시한 후, 30분 단위로 투과되는 물의 양을 측정하여 수투과도를 계산하고, 전도도 미터(Conductivity Meter)를 사용하여 투과 전후의 염 농도를 분석하여 제거율을 계산하였다.

[0094] 내염소성 평가

[0095] 본 발명에서 내염소성의 평가는 2,000 ppm의 NaCl과 2,000 ppm의 NaOCl을 함유하는 혼합 수용액에서 이루어졌다. 역삼투 분리막의 다공성 지지층인 부직포 및 폴리술폰층을 통한 염소 및 염의 침투를 배제하기 위하여 평가기 내에서 혼합 용액을 10 내지 30초 정도 흘린 후 정지 상태로 유지하여 폴리아미드 표면으로만 염의 침투가 일어나도록 구성하였으며, 시간에 따른 염제거율과 유량의 변화를 실측하였다.

[0096] 내오염성 평가

[0097] 내오염성 평가는 2,000 ppm의 NaCl과 100 ppm의 카제인(Casein) 수용액을 사용하였다. 초기 투과 물성을 평가한 후 100 ppm의 카제인 수용액을 평가기의 탱크에 직접 투입하고 즉시 투과 물성을 평가하여 투입 전과 후의 수투과도 변화를 플로팅하여 그 때의 기울기를 컴퓨터로 계산해 오염 정도를 평가하였다. 본 발명에서 내오염성 평가 실험으로 사용된 오염원으로는 주로 단백질이 대부분인 카제인을 pH 11 이상의 수용액에 녹여서 사용하였다. 바이오 파울링을 막 표면에 인위적으로 오염시켜 코팅 전, 후의 오염특성을 MFI 지수로 나타낸 것이다.

[0098] 폴리아미드 박막 표면의 화학적 변화 측정

[0099] 폴리아미드 박막 표면의 화학적 변화는 활성층의 손상 및 변형을 확인하기 위한 직접적인 분석 방법인 XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy)를 사용하여 확인하였다.

[0100] 막 오염지수 측정

[0101] 막 오염지수 (Membrane Fouling Index; MFI)는 아래 수학적식으로 정의되며, 주로 정밀여과(Microfiltration)막의 오염도를 측정하는 막 오염지수이다.

[0102] [수학적식]

$$\frac{t}{V} = \frac{\eta R_m}{A \Delta P} + \frac{\eta r_c c_b}{2 A^2 c_c \Delta P} V$$

$$\therefore MFI = \frac{\eta r_c c_b}{2 A^2 c_c \Delta P}$$

[0103]

[0104] 상기 막오염지수는 막 표면에 형성된 케익층(오염)의 두께가 여과량에 비례한다는 전제 하에 나타낸 것이다. 구체적으로, 투과 플럭스를 측정하고 여기에 막 면적(A)를 곱하여 유량(Q)를 구한다. 이 값에 여과 시간(t)을 곱하면 여과량(V)를 계산할 수 있고, x축을 여과량(V), y축을 1/Q로 나타내면, t/V 대 V 곡선의 기울기 값이 MFI 값이다. 상기 식의 기호의 의미는 다음과 같다:

[0105] -  $\Delta P$  (막간차압) =  $\Delta P_m + \Delta P_p + \Delta P_c$

[0106]  $\Delta P_m$ : 막 자체를 통과할 때 생기는 압력손실

[0107]  $\Delta P_p$ : 농도 분극층으로 인한 압력 손실

[0108]  $\Delta P_c$ : 케익층으로 인한 압력 손실

[0109] -  $R_m$  : 막의 저항

[0110] -  $A$  : 막의 면적

[0111] -  $\eta$  : 절대 점성계수

[0112] -  $C_b$  : 벌크(bulk) 층의 농도 /  $C_c$  : 케익층의 농도

[0113] -  $r_c$  : 케익의 입자 반경

[0114] 상기 MFI를 역삼투막 공정에 적용하면, 오염원 투입 전 후의 투과 감소를 측정하고 이를 기울기의 변화로 나타내어 역삼투막의 오염 정도를 비교하여 파악할 수 있다. 즉, MFI 정의에 따라 폴리아미드 역삼투막의 MFI 값이 높으면 높을수록 막 오염이 더 잘 일어났음을 의미한다.

[0115] **실시예 1**

[0116] 상기 언급한 폴리아미드막(CPA2-4040) 표면을 증류수로 세척한 후에 5 중량% 프로필렌 글리콜(propylene



glycol; PG) 용액에 30분 동안 침지시키고 그 이후 70°C 오븐에서 5분 동안 건조하였다. 그 이후 0.1 M 과황산 칼륨 용액에 30분간 침지시켰다. 그 다음 이 폴리아미드 박막 표면에 농도 1.5 중량%의 옥틸트리에톡시실란(octyltriethoxysilane; OctTES)의 수용액(용매: 에탄올)을 코팅한 후 70°C에서 10 분간 열풍 건조시켜 1차 코팅을 하였다. 이후, 상기 옥틸트리에톡시실란-폴리아미드 역삼투 분리막 표면에 농도 1.0 중량%의 조비톨트리글리시딜이써(용매:물)를 2차 코팅하여 70°C에서 10 분간 열풍 건조시킨 후, 24 시간 상온에서 건조시켜 2중 코팅막을 얻을 수 있다. 상기 얻은 막을 건조시킨 후 증류수로 상기 막의 표면을 씻어준 후 pH 10-11사이의 NaOH 수용액에 2 시간 이상 침지시켜 수세하여 역삼투 분리막을 얻었다.

[0117] 상기 분리막을 XPS(K-Alpha, Thermo Electron, 영국)를 사용하여 표면 분석을 하였고, 그 결과를 도 1에 나타내었다. 또한, 상기 2차 코팅된 분리막을 2,000 ppm의 NaCl 수용액에서 225 psi의 압력으로 초기 투과 성능을 측정하였으며 그 결과를 표 1에 나타내었다.

[0118] 내염소성 평가를 위해 2,000 ppm의 NaCl 수용액과 2,000 ppm의 NaOCl 수용액을 혼합하여 225 psi의 압력으로 평가를 운전하였을 때의 염소에 대한 내구성 평가를 실시하였다. 투과 셀에 막이 장착된 상태로 공회전 직후, 6 시간 경과한 후, 12 시간 경과 후의 역삼투 분리막의 성능을 측정하였다. 시간에 따른 성능변화 결과를 표 2에 나타내었다.

[0119] 내오염성 평가를 위해 2,000 ppm NaCl과 100 ppm의 카제인 혼합 수용액을 사용하였으며, 225 psi 압력으로 카제인 수용액 투입 직후와 2 시간 후의 역삼투 분리막의 염제거율과 투과 유량을 측정하였다. 이때, 투과 유량을 MFI 지수로 환산하여 막 오염의 척도로 하였고, 그 결과를 표 3에 나타내었다.

[0120] **실시예 2**

[0121] 농도 1.0 중량%의 폴리글리세롤트리글리시딜이써를 사용하여 2차 코팅한 것을 제외하고 실시예 1과 동일하게 수행하여 역삼투 분리막을 제조하였다. 상기 2차 코팅된 분리막을 2,000 ppm의 NaCl 수용액에서 225 psi의 압력으로 그 성능을 측정하였다. 그 결과는 표 1에 나타내었다.

[0122] 실시예 1과 동일한 방법으로 내염소성 평가를 실시하였다. 그 결과를 표 2에 나타내었다.

[0123] 실시예 1과 동일한 방법으로 내오염성 평가를 실시하였다. 그 결과 및 MFI 지수를 표 3에 나타내었다.

[0124] **실시예 3**

[0125] 농도 1.0 중량%의 디글리세롤트리글리시딜이써를 사용하여 2차 코팅한 것을 제외하고 실시예 1과 동일하게 수행하여 역삼투 분리막을 제조하였다. 상기 2차 코팅된 분리막을 2,000 ppm의 NaCl 수용액에서 225 psi의 압력으로 그 성능을 측정하였다. 그 결과는 표 1에 나타내었다.

[0126] 실시예 1과 동일한 방법으로 내염소성 평가를 실시하였다. 그 결과를 표 2에 나타내었다.

[0127] 실시예 1과 동일한 방법으로 내오염성 평가를 실시하였다. 그 결과 및 MFI 지수를 표 3에 나타내었다.

[0128] **비교예 1**

[0129] 상기 폴리아미드막(CPA2-4040) 표면을 아무런 처리도 하지 않고 증류수에 1 시간 이상 침지시킨 후 실시예 1의 방법으로 2,000 ppm의 NaCl 수용액에서 225 psi의 압력으로 그 성능을 측정하였다. 그 결과는 표 1에 나타내었다.

[0130] 실시예 1과 동일한 방법으로 내염소성 평가를 실시하였다. 그 결과를 표 2에 나타내었다.

[0131] 실시예 1과 동일한 방법으로 내오염성 평가를 실시하였다. 그 결과 및 MFI 지수를 표 3에 나타내었다.

[0132] **비교예 2**

[0133] 상기 폴리아미드막(CPA2-4040) 표면에 프로필렌 글리콜 및 과황산칼륨(potassium persulfate;  $K_2S_2O_8$ ) 용액을 처

리하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 수행하여 역삼투 분리막을 얻었다.

[0134] 실시예 1의 방법으로 2,000 ppm의 NaCl 수용액에서 225 psi의 압력으로 그 성능을 측정하였다. 그 결과는 표 1에 나타내었다.

[0135] 실시예 1과 동일한 방법으로 내염소성 평가를 실시하였다. 그 결과를 표 2에 나타내었다.

[0136] 실시예 1과 동일한 방법으로 내오염성 평가를 실시하였다. 그 결과 및 MFI 지수를 표 3에 나타내었다.

[0137] **비교예 3**

[0138] 상기 폴리아미드막(CPA2-4040) 표면에 프로필렌 글리콜을 처리하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 같은 방법으로 수행하여 역삼투 분리막을 얻었다.

[0139] 실시예 1의 방법으로 2,000 ppm의 NaCl 수용액에서 225 psi의 압력으로 그 성능을 측정하였다. 그 결과는 표 1에 나타내었다.

[0140] 실시예 1과 동일한 방법으로 내염소성 평가를 실시하였다. 그 결과를 표 2에 나타내었다.

[0141] 실시예 1과 동일한 방법으로 내오염성 평가를 실시하였다. 그 결과 및 MFI 지수를 표 3에 나타내었다.

[0142] **비교예 4**

[0143] 상기 언급한 폴리아미드막(CPA2-4040) 표면을 증류수로 세척한 후에 5 중량% 프로필렌 글리콜(propylene glycol; PG) 용액에 30분 동안 침지시키고 그 이후 70℃ 오븐에서 5분 동안 건조하였다. 그 이후 0.1 M 과황산 칼륨 용액에 30분간 침지시켰다. 그 다음 이 폴리아미드 막막 표면에 농도 1.5 중량%의 옥틸트리에톡시실란(octyltriethoxysilane; OcTES)의 수용액(용매: 에탄올)을 코팅한 후 70℃에서 10 분간 열풍 건조시켜 1차 코팅을 하였다. 이후, 상기 옥틸트리에톡시실란-폴리아미드 역삼투 분리막 표면에 농도 1.0 중량%의 조비톨트리글리시딜이써(용매:물)로 2차 코팅하는 과정을 실시하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 수행하여 건조하여 실란 코팅만 이루어진 분리막을 얻었다.

[0144] 이렇게 얻어진 실란 코팅만 수행된 분리막을 2,000 ppm의 NaCl 수용액에서 225 psi의 압력으로 초기 투과 성능을 측정하였으며 그 결과를 표 1에 나타내었다.

[0145] 실시예 1과 동일한 방법으로 내염소성 평가를 실시하였다. 그 결과를 표 2에 나타내었다.

[0146] 실시예 1과 동일한 방법으로 내오염성 평가를 실시하였다. 그 결과 및 MFI 지수를 표 3에 나타내었다.

[0147] [표 1]

구분	초기염제거율(%)	초기투과유량 (gfd)
실시예 1	99.1	8.45
실시예 2	99.0	5.86
실시예 3	98.6	5.87
비교예 1	98.1	17.2
비교예 2	98.0	15.8
비교예 3	98.1	8.55
비교예 4	99.1	4.22

[0148]



[0149] [표 2]

구분	NaOCl 투입 후 초기염제거율(%)	NaOCl 노출 6시간 후 염제거율(%)	NaOCl 노출 12시간 후 염제거율(%)	NaOCl 노출 6시간 후 유량(gfd)	NaOCl 노출 12시간 후 유량(gfd)
실시예 1	99.0	98.4	98.5	12.2	13.0
실시예 2	98.9	98.6	98.6	8.44	9.49
실시예 3	98.5	98.4	98.3	9.38	9.55
비교예 1	98.4	97.8	96.6	17.9	19.4
비교예 2	98.0	97.2	97.0	17.4	18.4
비교예 3	97.6	96.3	95.1	18.0	20.1
비교예 4	98.9	98.7	98.5	4.22	4.24

[0150]

[0151] [표 3]

구분	카제인 투입 직후 염제거율(%)	카제인 투입 2 시간 후 염제거율(%)	카제인 투입 직후 유량(GFD)	카제인 투입 2 시간 후 유량(GFD)	MFI 값
실시예 1	98.7	98.9	12.2	11.1	$1.16 \times 10^3$
실시예 2	98.1	98.4	8.35	8.00	$1.53 \times 10^3$
실시예 3	98.0	98.3	12.0	11.7	$0.17 \times 10^3$
비교예 1	98.2	97.6	17.8	14.8	$2.76 \times 10^3$
비교예 2	97.5	98.1	20.0	16.8	$2.60 \times 10^3$
비교예 3	97.0	97.6	18.8	15.7	$2.64 \times 10^3$
비교예 4	98.9	99.0	4.41	3.71	$2.94 \times 10^3$

[0152]

[0153] **비교예 5**

[0154] 비교예 2에서 얻은 복합막을 XPS(K-Alpha, Thermo Electron, 영국)를 사용하여 표면 분석을 하였고 그 결과로도 2에 나타내었다.

[0155] 상기 표 1 내지 3에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 역삼투 분리막은 내염소성과 내오염성이 동시에 나타나면서 그 효과가 우수함을 알 수 있다. 따라서 본 발명에 따른 역삼투 분리막은 막 오염을 줄이기 위해 투입되는 차염소산나트륨(NaOCl) 등과 같은 세척제에 대한 내성이 강할 뿐만 아니라 막 표면의 오염도를 줄일 수 있기 때문에 역삼투막이 사용되는 해수 담수화 시설, 초순수 제조 설비 등에 적용할 수 있다.

[0156] 또한, 도 1에 나타난 것과 같이 본 발명의 역삼투 분리막에 대한 XPS 분석 결과 결합에너지 피크값이 (a) C1s 기준 283.92 eV에서 Si-O-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> 그룹의 형태로 결합이 있는 것과; (b) O1s 기준 532.19 eV에서 Si-O-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>의 결합이 있는 것을 볼 때, 코팅 분리막 표면에 원하는 실란 화합물층이 화학적으로 안정하게 가교결합이 형성된 것을 확인할 수 있다.

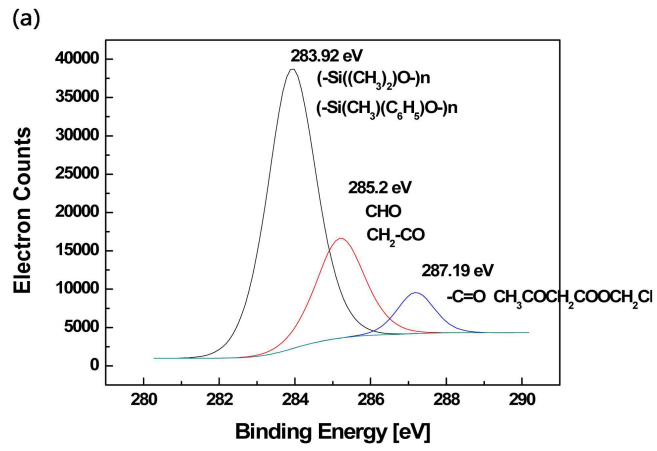
[0157] 반면에, 도 2에 나타난 것과 같이 폴리아미드 박막 표면에 PG 및 에칭제 처리를 하지 않고, 즉 라디칼 형성(에칭 과정)이 없는 경우의 폴리아미드계 분리막에 대한 XPS 분석 결과는 다음과 같다. 결합에너지 피크값이 (a) C1s 기준 287.01 eV 와 284.06 eV; (b) O1s 기준 530.34 eV와 531.5 eV 와 같이 나타나는데, 폴리아미드 분리막 표면에서 많이 나타나는 화학적 구조인 C-H와 C=O 등과 2차 코팅제인 글리시딜 화합물의 C-O의 결합 등은 볼 수 있지만 실란 화합물의 Si와의 결합은 확인되지 않는 것으로 볼 때, 화학적으로 안정하게 가교 결합이 형성되지 못한 것을 알 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

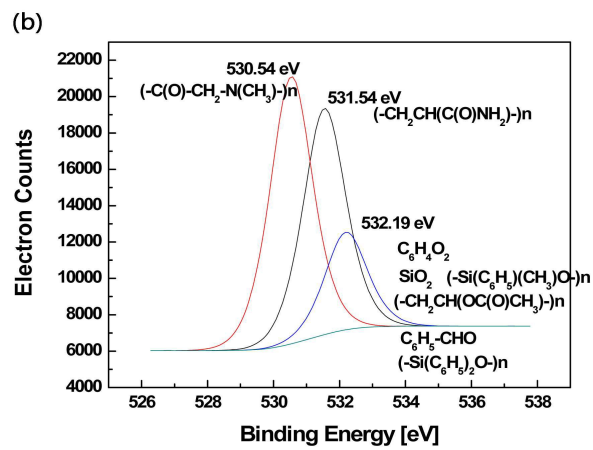
[0158] 도 1은 본 발명의 실시예 1에서 제조한 역삼투 분리막에 대해 XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy)를 사용하여 표면 분석한 결과를 나타낸 그래프이다. 도 2는 본 발명의 비교예 5에서 제조한 역삼투 분리막에 대해 XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy)를 사용하여 표면 분석한 결과를 나타낸 그래프이다.

도면

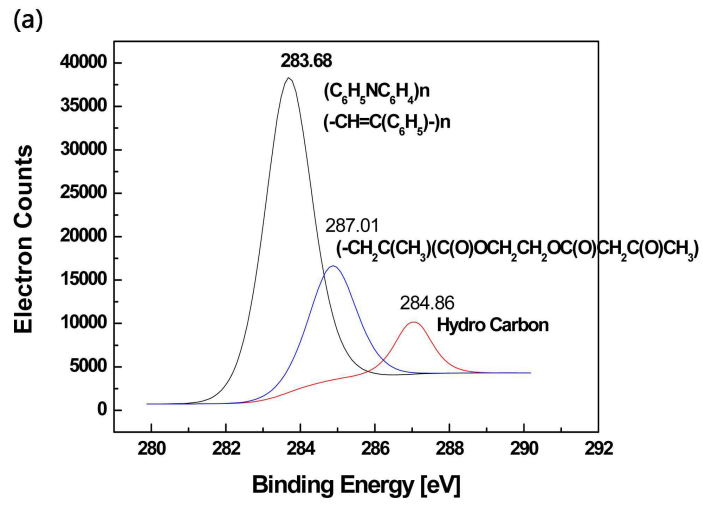
도면1a



도면1b



도면2a



도면2b

