(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년04월23일
(11) 등록번호 10-2103432
(24) 등록일자 2020년04월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 69/10 (2006.01) *B01D 67/00* (2006.01)
B01D 71/58 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01D 69/10 (2013.01)
B01D 67/0006 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0069032
(22) 출원일자 2018년06월15일
심사청구일자 2018년06월15일
(65) 공개번호 10-2019-0142019
(43) 공개일자 2019년12월26일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020170055021 A*
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
경희대학교 산학협력단
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)
(72) 발명자
이용택
경기도 성남시 분당구 양현로 138, 807동 1101호 (이매동, 이매촌진흥아파트)
박희민
경기도 수원시 영통구 효원로307번길 23, 103호 (영통동)
고은주
경기도 용인시 수지구 문인로31번길 7-10, 402호 (풍덕천동)
(74) 대리인
특허법인 이노

전체 청구항 수 : 총 16 항 심사관 : 한상현

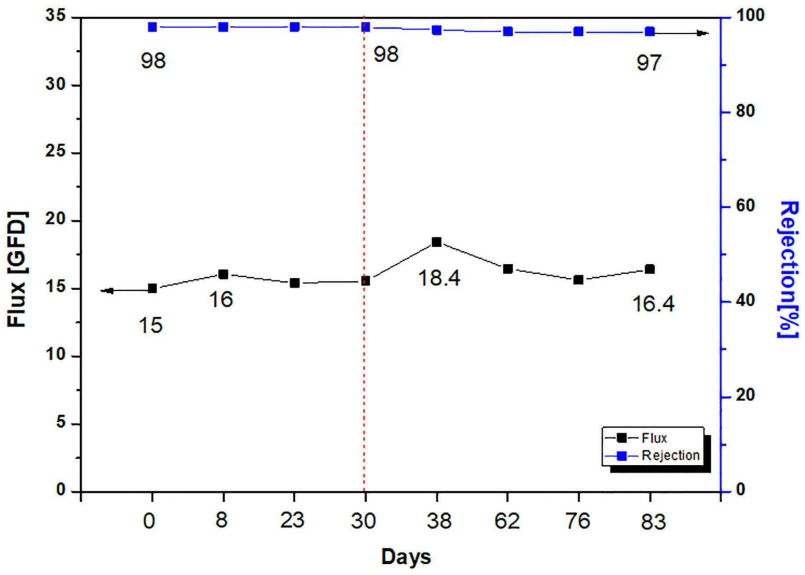
(54) 발명의 명칭 **내산성 및 내열성이 향상된 나노분리막 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

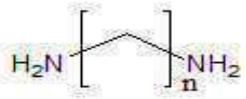
본 발명은 다공성 지지체; 및상기 다공성 지지체 표면에 하기 화학식 1의 선형 지방족 다이아민(linear aliphatic diamine)을 포함하는 아민수용액과 산할로겐 화합물 및 다이이소시아네이트(diisocyanate)를 포함하는 유기용액을 계면중합하여 형성된 내산성 및 내열성이 향상된 나노분리막에 관한 것이다.

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도1



[화학식1]



여기서, n은 2~6의 자연수수(에틸렌다이아민(ethylenediamine), 다이아미노프로펜(1,3-diaminopropane), 다이아미노부탄(1,4-diaminobutane), 헥센다이아민(1,6-hexanediamine), 다이아미노펜탄(1,5-diaminopentane))

(52) CPC특허분류
B01D 71/58 (2013.01)
B01D 2325/22 (2013.01)
B01D 2325/30 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌
JP07022688 B2
KR101747028 B1
JP2011131208 A
KR100823628 B1
JP7022688 B2*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 10050503
부처명 산업통상자원부
연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원
연구사업명 산업소재핵심기술개발사업(화학공정소재)
연구과제명 제련공정에서 발생되는 희소금속 및 유가금속 회수용 내산, 내열성 분리막 소재 개발 및 회수공정 개발
기 여 율 1/1
주관기관 경희대학교 산학협력단
연구기간 2014.10.01 ~ 2017.09.30

명 세 서

청구범위

청구항 1

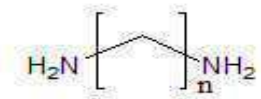
다공성 지지체; 및

상기 다공성 지지체 표면에 하기 화학식 1의 선형 지방족 다이아민(linear aliphatic diamine)을 포함하는 아민 수용액과 산할로겐 화합물 및 다이이소시아네이트(diisocyanate)를 포함하는 유기용액을 계면중합하여 형성되되,

상기 계면중합반응은 산할로겐 화합물의 하나의 관능기가 상기 선형 지방족 다이아민의 하나의 아민과 아마이드 결합하여 강한 수소결합력을 가지고 산 가수분해에 안정한 아마이드 그룹 (NHCO)을 형성하고,

상기 선형 지방족 다이아민의 다른 아민과 상기 다이이소시아네이트의 하나의 이소시아네이트와 우레아 결합하여 우레아 그룹의 공명구조와 EDA와의 결합으로 강한 quadruple 수소 결합에 의해 산의 공격에 의해 가수분해가 일어나지 않는 것에 특징이 있는 내산성 및 내열성이 향상된 나노분리막.

[화학식1]



여기서, n은 2~6의 자연수(에틸렌다이아민(ethylenediamine), 다이아미노프로펜(1,3-diaminopropane), 다이아미노부탄(1,4-diaminobutane), 헥센다이아민(1,6-hexanediamine), 다이아미노펜탄(1,5-diaminopentane))

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 아민수용액은 친수성 고분자를 0.01 ~ 1 중량% 포함하는 것을 특징으로 하는 내산성 및 내열성이 향상된 나노분리막.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 친수성 고분자는 폴리비닐피롤리돈, 폴리에틸렌글리콜, 폴리비닐 알코올 하이드로퀴논으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 내산성 및 내열성이 향상된 나노분리막.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 아민수용액은 상기 화학식 1의 선형 지방족 다이아민(linear aliphatic diamine)이 아민수용액 전체 중량에 대하여 0.1~10중량%로 포함하는 것을 특징으로 하는 내산성 및 내열성이 향상된 나노분리막.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 산할로겐 화합물은 이소프탈로일클로라이드, 트리메조일클로라이드 또는 테레프탈로일클로라이드 중에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 내산성 및 내열성이 향상된 나노분리막.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 다이이소시아네이트(diisocyanate)는 톨릴렌 2,4-다이아이소시아네이트(tolylene 2,4-diisocyanate), 1,4-페닐렌 다이아이소시아네이트(1,4-phenylene diisocyanate), 1,6-헥사메틸렌 다이아이소시아네이트(1,6-hexamethylene diisocyanate) 및 아이소포론 다이아이소시아네이트(isophorone diisocyanate)중에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 내산성 및 내열성이 향상된 나노분리막.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 유기용액은 산할로겐 화합물을 0.001~1중량%로 포함하는 것을 특징으로 하는 내산성 및 내열성이 향상된 나노분리막.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 나노분리막은 15중량%의 황산 수용액에 80일 이상 침지시 25℃ 및 75psi에서 유량이 15gfd 이상이고, 2가 이온 제거율이 98%이상인 것을 특징으로 하는 내산성 및 내열성이 향상된 나노분리막.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 나노분리막은 60℃에서의 2가 이온 제거율 변화가 초기온도(25℃) 대비 10% 이하인 97% 이상인 것을 특징으로 하는 내산성 및 내열성이 향상된 나노분리막.

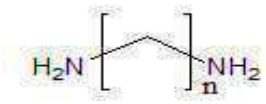
청구항 10

다공성 지지체를 하기 화학식 1의 선형 지방족 다이아민(linear aliphatic diamine)을 포함하는 아민수용액에 침지하는 1단계; 및

상기 다공성 지지체를 산할로겐 화합물 및 다이이소시아네이트(diisocyanate)를 포함하는 유기용액하에서 계면중합한 후, 건조하여 다공성 지지체의 표면에 폴리아미드층을 형성하는 2단계;를 포함하되,

상기 계면중합반응은 산할로겐 화합물의 하나의 관능기가 상기 선형 지방족 다이아민의 하나의 아민과 아마이드 결합하고, 상기 선형 지방족 다이아민의 다른 아민과 상기 다이이소시아네이트의 하나의 이소시아네이트와 우레아 결합하는 것에 특징이 있는 내산성 및 내열성이 향상된 나노분리막 제조방법.

[화학식1]



여기서, n은 2~6의 자연수(에틸렌다이아민(ethylenediamine), 다이아미노프로펜(1,3-diaminopropane), 다이아미노부탄(1,4-diaminobutane), 헥센다이아민(1,6-hexanediamine), 다이아미노펜탄(1,5-diaminopentane))

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 아민수용액은 친수성 고분자를 0.01 ~ 1 중량 % 포함하는 것을 특징으로 하는 내산성 및 내열성이 향상된 나노분리막 제조방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 친수성 고분자는 폴리비닐피롤리돈, 폴리에틸렌글리콜, 폴리비닐 알코올 하이드로퀴논으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 내산성 및 내열성이 향상된 나노분리막 제조방법.

청구항 13

제10항에 있어서,

상기 아민수용액은 상기 화학식 1의 선형 지방족 다이아민(linear aliphatic diamine)이 아민수용액 전체 중량에 대하여 0.1~10중량%로 포함하는 것을 특징으로 하는 내산성 및 내열성이 향상된 나노분리막 제조방법.

청구항 14

제10항에 있어서,

상기 산할로겐 화합물은 이소프탈로일클로라이드, 트리메조일클로라이드 또는 테레프탈로일클로라이드 중에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 내산성 및 내열성이 향상된 나노분리막 제조방법.

청구항 15

제10항에 있어서,

상기 다이이소시아네이트(diisocyanate)는 톨릴렌 2,4-다이아이소시아네이트(tolylene 2,4-diisocyanate), 1,4-페닐렌 다이아이소시아네이트(1,4-phenylene diisocyanate), 1,6-헥사메틸렌 다이아이소시아네이트(1,6-hexamethylene diisocyanate) 및 아이소포론 다이아이소시아네이트(isophorone diisocyanate)중에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 내산성 및 내열성이 향상된 나노분리막 제조방법.

청구항 16

제10항에 있어서,

상기 유기용액은 산할로겐 화합물을 0.001~1중량%로 포함하는 것을 특징으로 하는 내산성 및 내열성이 향상된 나노분리막 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 내산성 및 내열성이 향상된 나노분리막 및 이의 제조방법으로 보다 자세하게는 이온별(1가 및 2가이온) 분리성능이 우수하고 15중량% 황산 용액에 30일 이상 견디는 내산성 및 내열성이 향상된 나노분리막 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 금속을 함유한 폐수에는, 광산 폐수, 화학 공장 폐수, 제련소 폐수, 제철소 폐수, 도금 공장 폐수, 쓰레기 소각장 폐수 등이 있다. 이 중에서 제련소 폐수 즉, 제련 공정의 산세정 과정에서 방출되는 산폐수는 구리, 납, 철, 크롬 등의 유가 및 희소금속이 다량 함유하고 있으며 금속으로서 분리 회수할 수 있다면 자원으로서의 가치 창출이 가능하다. 하지만 전 세계적으로 산폐수 용액에서 유가 및 희소 금속을 회수하는 기술이 없어 실제 공정에서는 중화, 응집친전법, 흡착법, 이온교환 공정 등을 이용하여 산폐수를 중화한 후 폐기하고 있다. 이러한 공정은 비용이 많이 발생하여 경제적이지 않으며 다량의 폐기물 및 2차 오염을 발생시켜 친환경적이지 못한 단점이 있다. 이에 유가 및 희소금속을 함유한 산폐수액을 기술적, 경제적으로 재활용할 수 있는 새로운 처리 기술인 막 분리법을 적용하고자 한다.

[0004] 따라서, 상기와 같은 폐수로부터 희소금속 및 유가 금속을 회수하기 위해 강산 및 고열 조건에서 사용할 수 있는 내산성 분리막에 대한 개발이 필요성이 대두되고 있다. 특히, 일반적인 습식제련공정에서의 침출액은 10~15% 황산 용액 상태이며, 다량의 1가이온(Na, Cl, F)와 다가이온(Ca, Mg, Pb, As) 등을 함께 포함하고 있어 이온별 분리성능이 우수해야하며, 지속적인 분리/농축을 위해서는 산에 대한 화학적 안정성이 무엇보다 중요하다.

[0005] 한편, 미국등록특허 제7138058호는 나노 여과를 위한 산 안정성 멤브레인에 관한 것으로 아민 수용액에 설포닐 할라이드를 도입하여 술폰 아미드층을 형성시켜 내산성을 갖는 나노분리막을 제조할 수 있었다. 이는 내산성이 필요한 제련 산업 등 산폐수가 발생하는 공정에 적용될 수 있으나, 제련공정에서 발생하는 희소금속 및 유가 금속 등을 회수하기 위하여 강산 및 고열조건에서도 사용가능하고, 유량이 우수한 동시에 내산성능이 우수한 효과를 나타내기 어려운 문제점이 있다.

[0006] 또한 국내 제조사의 상용 나노 여과막의 경우 내산성은 우수하지만 1, 2가 이온 제거율이 높다. 1가 제거율이 높으면 높은 압력이 요구되고 투과 유량이 현저히 낮아 에너지 소모가 많고 운전비용이 높아 경제성이 저하되는 문제점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

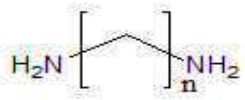
[0008] 본 발명의 목적은 제련 공정에서 발생하는 희소금속 및 유가 금속 등을 회수하기 위하여 강산 및 고온조건에서도 사용 가능하고, 동시에 유량이 우수한 효과가 있는 내산성 및 내열성이 향상된 나노분리막 및 이의 제조방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해 본 발명은 다공성 지지체; 및

[0011] 상기 다공성 지지체 표면에 하기 화학식 1의 선형 지방족 다이아민(linear aliphatic diamine)을 포함하는 아민 수용액과 산할로겐 화합물 및 다이이소시아네이트(diisocyanate)를 포함하는 유기용액을 계면중합하여 형성된 내산성 및 내열성이 향상된 나노분리막을 제공한다.

[0013] [화학식1]



[0014]

[0015] 여기서, n은 1~6의 자연수(에틸렌다이아민(ethylenediamine), 다이아미노프로펜(1,3-diaminopropane), 다이아미노부탄(1,4-diaminobutane), 헥센다이아민(1,6-hexanediamine), 다이아미노펜탄(1,5-diaminopentane))

[0016] 또한 본 발명은 상기 아민수용액은 친수성 고분자를 0.01 ~ 1 중량 % 포함하는 것을 특징으로 하는 내산성 및 내열성이 향상된 나노분리막을 제공한다.

[0017] 또한 본 발명은 상기 친수성 고분자는 폴리비닐피롤리돈, 폴리에틸렌글리콜, 폴리비닐 알코올 하이드로퀴논으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 내산성 및 내열성이 향상된 나노분리막을 제공한다.

[0018] 또한 본 발명은 상기 아민수용액은 상기 화학식 1의 선형 지방족 다이아민(linear aliphatic diamine)이 아민수용액 전체 중량에 대하여 0.1~10중량%로 포함하는 것을 특징으로 하는 내산성 및 내열성이 향상된 나노분리막을 제공한다.

[0019] 또한 본 발명은 상기 산할로겐 화합물은 이소프탈로일클로라이드, 트리메조일클로라이드 또는 테레프탈로일클로라이드 중에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 내산성 및 내열성이 향상된 나노분리막을 제공한다.

[0020] 또한 본 발명은 상기 다이이소시아네이트(diisocyanate)는 톨릴렌 2,4-다이아이소시아네이트(tolylene 2,4-diisocyanate), 1,4-페닐렌 다이아이소시아네이트(1,4-phenylene diisocyanate), 1,6-헥사메틸렌 다이아이소시아네이트(1,6-hexamethylene diisocyanate) 및 아이소포론 다이아이소시아네이트(isophorone diisocyanate)중에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 내산성 및 내열성이 향상된 나노분리막을 제공한다.

[0021] 또한 본 발명은 상기 유기용액은 산할로겐 화합물을 0.001~1중량%로 포함하는 것을 특징으로 하는 내산성 및 내열성이 향상된 나노분리막을 제공한다.

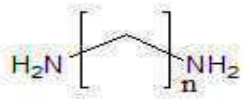
[0022] 또한 본 발명은 상기 나노분리막은 15중량%의 황산 수용액에 30일간 침지시 25℃ 및 75psi에서 유량이 15gfd 이상이고, 2가 이온제거율이 98%이상인 것을 특징으로 하는 내산성 및 내열성이 향상된 나노분리막을 제공한다.

[0023] 또한 본 발명은 상기 나노분리막은 60℃에서의 2가이온 제거율 변화가 초기온도(25℃) 대비 10% 이하인 97% 이상인 것을 특징으로 하는 내산성 및 내열성이 향상된 나노분리막을 제공한다.

[0024] 또한 본 발명은 다공성 지지체를 하기 화학식 1의 선형 지방족 다이아민(linear aliphatic diamine)을 포함하는 아민수용액에 침지하는 1단계; 및

[0025] 상기 다공성 지지체를 산할로겐 화합물 및 다이이소시아네이트(diisocyanate)를 포함하는 유기용액하에서 계면중합한 후, 건조하여 다공성 지지체의 표면에 폴리아미드층을 형성하는 2단계;를 포함하는 내산성 및 내열성이 향상된 나노분리막 제조방법을 제공한다.

[0026] [화학식1]



[0027]

[0028] 여기서, n은 1~6의 자연수(에틸렌다이아민(ethylenediamine), 다이아미노프로펜(1,3-diaminopropane), 다이아

미노부탄(1,4-diaminobutane), 헥센다이아민(1,6-hexanediamine), 다이아미노펜탄(1,5-diaminopentane))

[0029] 또한 본 발명은 상기 아민수용액은 친수성 고분자를 0.01 ~ 1 중량 % 포함하는 것을 특징으로 하는 내산성 및 내열성이 향상된 나노분리막 제조방법을 제공한다.

[0030] 또한 본 발명은 상기 친수성 고분자는 폴리비닐피롤리돈, 폴리에틸렌글리콜, 폴리비닐 알코올 하이드로퀴논으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 내산성 및 내열성이 향상된 나노분리막 제조방법을 제공한다.

[0031] 또한 본 발명은 상기 아민수용액은 상기 화학식 1의 선형 지방족 다이아민(linear aliphatic diamine)이 아민수용액 전체 중량에 대하여 0.1~10중량%로 포함하는 것을 특징으로 하는 내산성 및 내열성이 향상된 나노분리막 제조방법을 제공한다.

[0032] 또한 본 발명은 상기 산할로겐 화합물은 이소프탈로일클로라이드, 트리메조일클로라이드 또는 테레프탈로일클로라이드 중에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 내산성 및 내열성이 향상된 나노분리막 제조방법을 제공한다.

[0033] 또한 본 발명은 상기 다이이소시아네이트(diisocyanate)는 톨릴렌 2,4-다이아이소시아네이트(tolylene 2,4-diisocyanate), 1,4-페닐렌 다이아이소시아네이트(1,4-phenylene diisocyanate), 1,6-헥사메틸렌 다이아이소시아네이트(1,6-hexamethylene diisocyanate) 및 아이소포론 다이아이소시아네이트(isophorone diisocyanate)중에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 내산성 및 내열성이 향상된 나노분리막 제조방법을 제공한다.

[0034] 또한 본 발명은 상기 유기용액은 산할로겐 화합물을 0.001~1중량%로 포함하는 것을 특징으로 하는 내산성 및 내열성이 향상된 나노분리막 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0036] 본 발명은 계면중합용 모노머로 선형 지방족 다이아민(linear aliphatic diamine)과 유기상 용액의 다이이소시아네이트(diisocyanate)를 이용한 것으로 내산, 내열이 우수한 특징을 갖는다.

도면의 간단한 설명

[0038] 도 1은 실시예 3의 15중량% 황산조건에서 내산성 평가 그래프이다.

도 2는 실시예 3의 XPS 분석 스펙트라이다.

도 3은 실시예 3의 FTIR 분석 그래프이다.

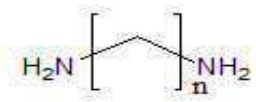
도 4는 실시예 3의 5중량% 황산조건에서 시간에 따른 분리막 표면 FE-SEM사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0039] 이하 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다. 우선, 본 발명을 설명함에 있어, 관련된 공지기능 혹은 구성에 대한 구체적인 설명은 본 발명의 요지를 모호하지 않게 하기 위하여 생략한다.

[0040] 본 명세서에서 사용되는 정도의 용어 '약', '실질적으로' 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본 발명의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다.

[0041] 본 발명은 내산성 및 내열성이 향상된 나노분리막에 관한 것으로 다공성 지지체; 및 상기 다공성 지지체 표면에 하기 화학식 1의 선형 지방족 다이아민(linear aliphatic diamine)을 포함하는 아민수용액과 산할로겐 화합물 및 다이이소시아네이트(diisocyanate)를 포함하는 유기용액을 계면중합하여 형성된 것에 특징이 있다.



[0043]

[0044] 여기서, n은 2~6의 자연수이며, 에틸렌다이아민(ethylenediamine), 다이아미노프로펜(1,3-diaminopropane), 다이아미노부탄(1,4-diaminobutane), 헥센다이아민(1,6-hexanediamine), 다이아미노펜탄(1,5-diaminopentane)의 아민 고분자로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 아민으로 아민 수용액을 이룬다.

[0045] 상기 다공성 지지체는 폴리에스테르 부직포에 폴리설폰, 폴리에테르설폰, 폴리이미드, 폴리아마이드, 폴리에테르이미드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리(메틸메타크릴레이트), 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 및 할로겐화 고분자로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 고분자로 캐스팅되어 형성된 것이다.

[0046] 이때, 상기 폴리에스테르 부직포의 평균 두께는 30~300㎛이고, 상기 폴리에스테르 부직포의 일면 또는 양면에 캐스팅될 수 있으며, 상기 캐스팅 두께는 20~ 100㎛이다.

[0047] 상기 선형 지방족 디이아민(linear aliphatic diamine)은 친수성 고분자과 혼합되어 아민수용액을 이룬다. 상기 친수성 고분자는 아민수용액에 0.01 ~ 1 중량 %되는 것이 바람직하다.

[0048] 상기 친수성 고분자는 폴리비닐피롤리돈, 폴리에틸렌글리콜, 폴리비닐 알코올, 하이드로퀴논로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하며, 상기 선형 지방족 다이아민(linear aliphatic diamine)이 아민수용액 전체 중량에 대하여 0.1~10중량%로 구성된다.

[0049] 상기 아민수용액과 계면중합을 하는 유기용액은 산할로겐 화합물 및 다이이소시아네이트(diisocyanate)로 구성된다.

[0050] 상기 산할로겐 화합물은 이소프탈로일클로라이드, 트리메조일클로라이드 또는 테레프탈로일클로라이드 중에서 선택된 1종 이상을 포함하며,

[0051] 상기 다이이소시아네이트(diisocyanate)는 톨릴렌 2,4-다이아이소시아네이트(tolylene 2,4-diisocyanate), 1,4-페닐렌 다이아이소시아네이트(1,4-phenylene diisocyanate), 1,6-헥사메틸렌 다이아이소시아네이트(1,6-hexamethylene diisocyanate) 및 아이소포론 다이아이소시아네이트(isophorone diisocyanate)중에서 선택된 1종 이상을 포함한다.

[0052] 여기서 상기 유기용액은 산할로겐 화합물을 0.001~1중량%로 포함한다.

[0053] 본 발명은 제련공정에서 발생하는 희소 금속을 함유한 폐산용액을 막분리법으로 적용하는 것에 특징이 있다. 현재 상용화된 나노분리막은 폴리피페라진 (polypiperazine)으로 구성되어 있으며 강산 및 고온 등 사용 조건에 적합하지 않다. 이에 이온별 분리성능이 우수하고 15중량% 황산 용액에 30일 이상 견디는 나노 분리막을 제조하고자 신규 모노머로 선형 지방족 디이아민(linear aliphatic diamine)를 포함하여 사용하였고, 유기상 용액으로 다이이소시아네이트(diisocyanate)를 첨가하였다.

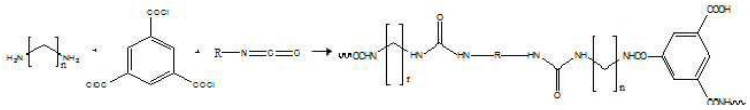
[0054] 상기 화학식 1과 같이 n이 2~6인 비교적 길이가 짧은 다이아민(diamine)을 사용함으로써, 가교결합이 증가하고 또한 강한 수소결합이 고분자 사슬을 따라 조밀하게 배열되고 산에 의한 가수분해가 쉽게 일어나지 않아 황산에 안정성을 가진다.

[0055] 2개의 NCO기를 가지는 다이이소시아네이트(diisocyanate)는 아민과 빠른 연쇄 반응을 일으켜 공명구조를 가지고 전자제공(electron-donating)그룹인 폴리우레아(polyurea) 결합으로 산과 열에 대한 안정성이 증가해 내산, 내열, 내화학성 등 우수한 물성을 가지는 폴리우레아(polyurea)를 형성한다.

[0056] 또한, 부분적 극성구조로 인하여 분자 간 인력이 용매, 열 및 화학적 안정성까지 우수한 장점이 있다.

[0057] 일 예로 다이아민(Diamine)과 아이이소시아네이트(diisocyanate) 및 트리메조일클로라이드(trimesoylchloride,TMC)의 화학반응식을 아래 화학식 2에 나타내었다.

[0059] [화학식2]



[0060] 삭제

[0061] 여기서, n은 2~6의 자연수이며, 에틸렌다이아민(ethylenediamine), 다이아미노프로펜(1,3-diaminopropane), 다이아미노부탄(1,4-diaminobutane), 헥센다이아민(1,6-hexanediamine), 다이아미노펜탄(1,5-diaminopentane)과 같은 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 아민수용액을 이용하여 계면중합되어 형성된 것을 특징으로 하는 내산성 및 내열성이 향상된 나노분리막을 제공한다.

[0063] 이상에서 설명한 바와 같은 본 설명의 특징 및 기타의 장점은 후술되는 실시예로부터 보다 명백하게 될 것이며,하기 실시예는 예시적인 목적으로 기재될 뿐 본 발명의 보호범위를 한정하거나 제한하는 것으로 해석될 수 없다.

[0065] <내산성 나노분리막의 제조 : 실시예>

[0067] * 실시예 1 : 내산성 나노분리막의 제조

[0068] 평균두께가 100㎛인 부직포 위에 캐스팅된 140㎛ 두께의 다공성 폴리설폰 지지체를 0.05중량% 에틸렌다이아민(EDA), 0.06 중량% 폴리비닐피롤리돈(PVP)을 혼합한 아민수용액에 40초간 침지한 후 지지체로부터 아민 수용액이 도포된 지지체를 0.1중량% 트리메조일클로라이드(TMC) 및 톨루엔 2,4-다이아이소시아네이트(tolylene 2,4-diisocyanate, TDI) 가 함유된 유기용액에 분간 침지하여 계면중합하였다. 계면 중합 반응 직후 상온에서 1분 30초간 자연건조시켜 폴리아미드층을 형성한 후 소듐카보네이트 중량 수용액에 2시간 동안 침지하여 산 또는 미반응 잔여물들을 제거하여 폴리아미드 나노분리막을 제조하였다

[0070] * 실시예 2~4 : 내산성 나노분리막의 제조

[0071] 하기 표1의 트리메조일클로라이드(TMC) 및 톨루엔 2,4-다이아이소시아네이트(tolylene 2,4-diisocyanate, TDI)의 함량값이외에는 실시예 1과 동일하다.

표 1

[0073]

	EDA(중량%)	PVP(중량%)	TMC(중량%)	TDI(중량%)
실시예 1	0.05	0.06	0.1	0
실시예 2			0.03	0.07
실시예 3			0.05	0.05
실시예 4			0.07	0.03

[0075] <특성평가>

[0076] 1. 실시예 1~4의 초기 투과 특성 평가

[0077] 표2는 실시예의 나노분리막의 초기 투과 특성 평가를 보여주는 측정값이다.

[0078] 초기 유량값이 7.24~15 Flux(GFD)이고 2가 이온 제거율인 92.4~98.01%값을 보여주고 있다.

표 2

[0079]

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4
조건	$MgSO_4$ 2,000 ppm 5kgf/cm^2, 75psi			
Flux (GFD)	7.24	9.4	15	8.2
Rejection (%)	94.3	97.6	98.01	92.4

[0081] 2. 나노분리막의 내열성 투과 특성 평가

[0082] 초기 투과 특성 및 2가 이온 제거율이 가장 좋은 실시예 3을 대상으로 온도 25~60℃ 사이의 특정 온도에서 투과율 및 제거율을 평가하였다. 온도가 증가함에 따라 투과율은 증가하였으며, 제거율은 다소 줄어들었다.

표 3

[0084]

온도	25℃	50 ℃	60℃
	$MgSO_4$ 2,000 ppm 5kgf/cm^2, 75psi		
Flux (GFD)	15	15.7	17.3
Rejection (%)	98.01	97.9	97.1

[0086] 3. 나노분리막의 내산성 특성 평가

[0087] 도 1은 실시예 3의 15중량% 황산조건에서 내산성 평가 그래프이다. 투과량 15gfd 이상, 2가 이온제거율은 98% 이상으로 30일 동안 성능이 유지됨을 확인하였다. 내산성 30일을 만족하였지만 추가적으로 80일 이상 내산성 실험을 진행하였고, 83일 이후에도 내산성이 약 98% 이상 유지됨을 확인하였다.

[0089] 4. 실시예 3의 분리막 표면분석

[0090] ① XPS 분석

[0091] 도 2는 실시예 3의 XPS 분석스펙트라이다. 실시예 3의 활성층 화학적 구조를 확인하고자 XPS 분석을 진행하였고 그 결과를 그림 3에 나타내었다. C1s, N1s의 스펙트럼을 통해 아민과 TMC, diisocyanate의 중합을 확인하였다.

[0092] C1s 스펙트럼을 통해 기본적인 polyamide의 화학구조인 C-H, C-C (285 eV), C-O (286 eV), O=C-O, O=C-N (288 eV) 결합을 확인하였다. N1s 스펙트럼을 통해 401.7, 399.2 eV에서 일반적인 amide와 urea의 화학구조인 N-C=O와 N-C 결합을 확인하였다. 또한, 400.4 eV에서 urea 화학 구조인 N=C 결합을 확인할 수 있었으며 이를 통해 아민이 TMC의 COCl기와 diisocyanate의 NCO기와 결합하여 NF 분리막이 성공적으로 제조된 것을 확인하였다.

[0094] ② FTIR 분석

[0095] 도 3은 실시예 3의 FTIR 분석그래프이다. 실시예 3의 NF 분리막의 모폴로지를 확인하기 위해 ATR-FTIR 분석을 진행하였고 그 결과를 도 3에 나타내었다. 1660, 1510cm^{-1}에서 amide Ⅰ과 amideⅡ bond를 확인하였고, 이는 NH_2와 TMC의 COCl, diisocyanate의 NCO기의 합성으로 폴리아미드 혹은 폴리우레아 활성층이 형성되었다고 볼 수 있다. 또한, 30일 이후에도 IR 피크 변화가 없는 것을 통해 제조된 니노분리막의 내산성을 확인하였다.

[0097] ③ FE-SEM 분석

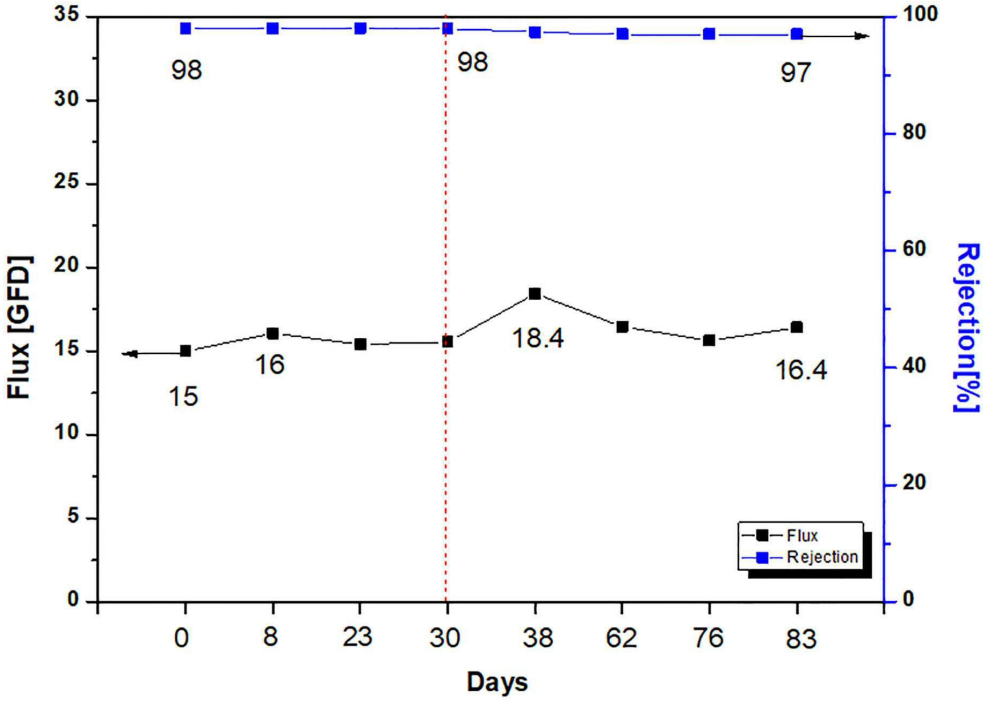
[0098] 도 4는 실시예 3의 15중량% 황산조건에서 시간에 따른 분리막 표면 FE-SEM사진이다.

[0099] 실시예 3의 나노분리막의 표면을 FE-SEM을 통해 분석하였으며, 도 4는 50,000배로 확대한 FE-SEM 사진 결과이다. 도 4의(a)는 제조된 막의 표면이며, (b)와 (c)는 15중량% 황산 용액에 23일, 30일 이상 침지한 후 표면을 관찰한 결과이다. (c)는 코팅층이 파손되지 않고 표면 변화 없이 (a)와 같은 결과를 보이며, 이를 통해 내산성이 30일 이상 유지되는 것을 확인할 수 있었다

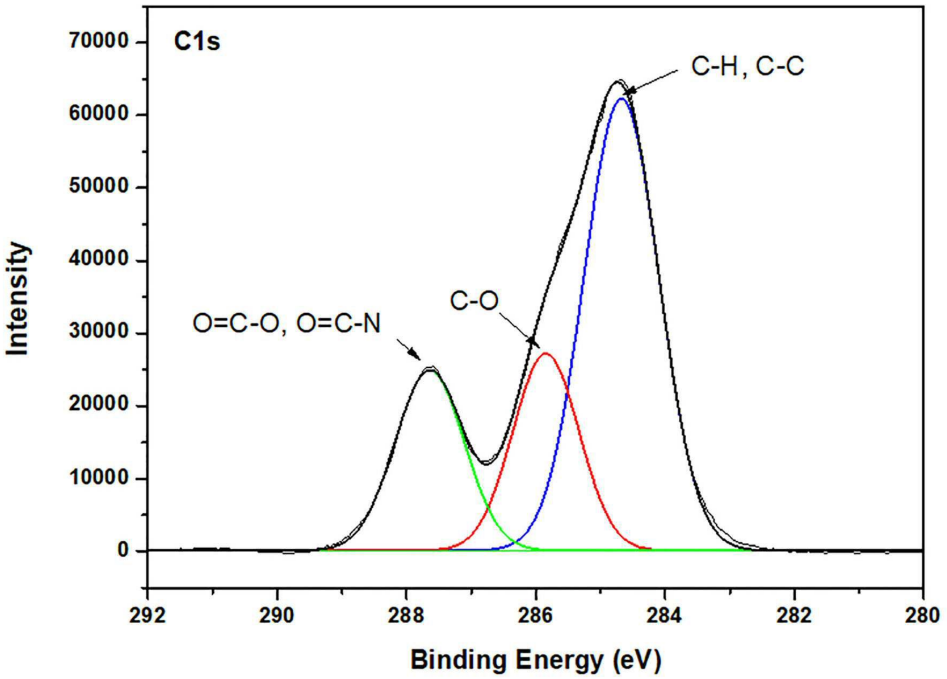
[0101] 이상에서 설명한 본 발명은 전술한 실시예 및 첨부된 도면에 의해 한정되는 것이 아니고, 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 여러 가지 치환, 변형 및 변경이 가능함은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 명백할 것이다.

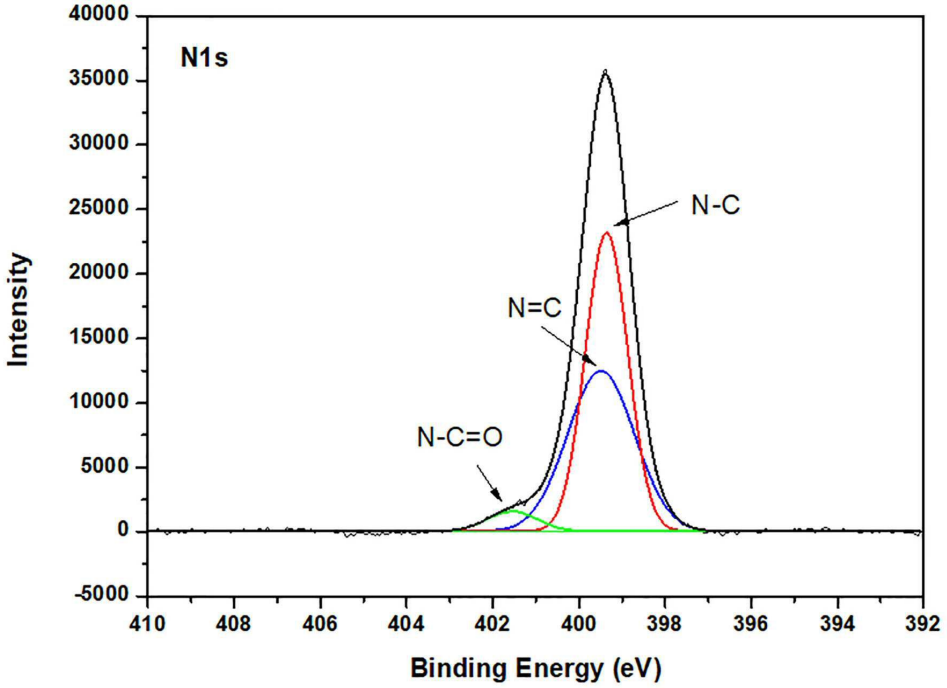
도면

도면1

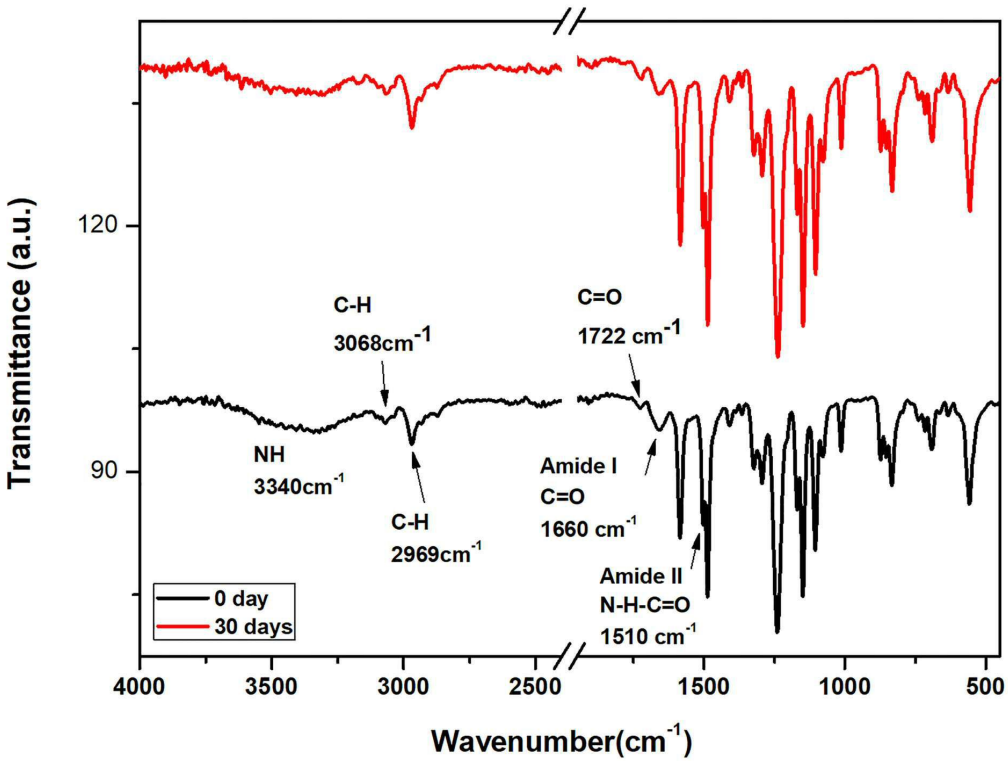
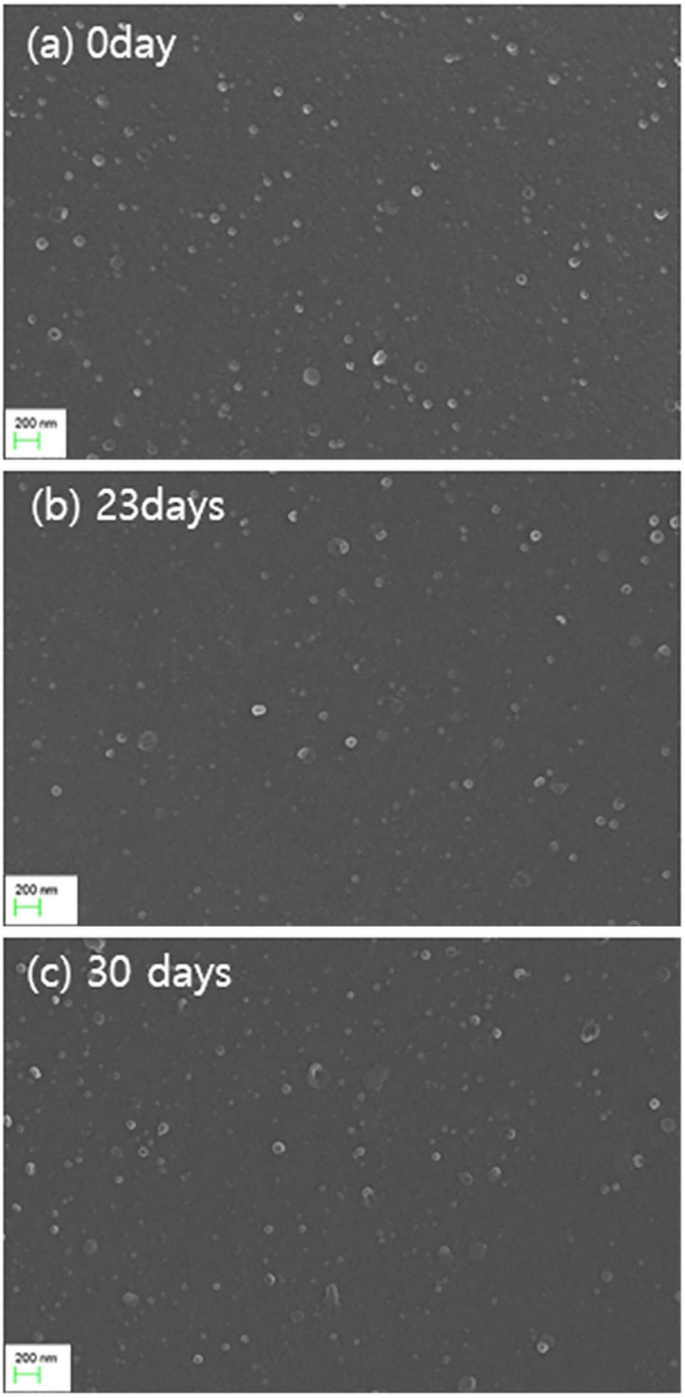

Flux [GFD]
Rejection[%]
Days
Flux
Rejection
98
98
97
15
16
18.4
16.4
0
8
23
30
38
62
76
83
0
5
10
15
20
25
30
35
0
20
40
60
80
100

도면2


C1s
C-H, C-C
C-O
O=C-O, O=C-N
Intensity
Binding Energy (eV)
70000
60000
50000
40000
30000
20000
10000
0
292
290
288
286
284
282
280


N1s
N-C
N=C
N-C=O
Intensity
Binding Energy (eV)
40000
35000
30000
25000
20000
15000
10000
5000
0
-5000
410
408
406
404
402
400
398
396
394
392

도면3


Transmittance (a.u.)
120
90
C-H
3068cm-1
C=O
1722 cm-1
NH
3340cm-1
C-H
2969cm-1
Amide I
C=O
1660 cm-1
Amide II
N-H-C=O
1510 cm-1
0 day
30 days
4000
3500
3000
2500
1500
1000
500
Wavenumber(cm-1)

도면4