

명세서

발명의 명칭: 내오염성 역삼투 분리막, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 내오염성 역삼투 모듈

기술분야

- [1] 본 발명은 내오염성 역삼투 분리막, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 내오염성 역삼투 모듈에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 유기물과 무기물 등의 오염물질에 대한 내오염성이 우수하고, 미생물 등에 대한 항균성능이 우수한 동시에, 유량과 염제거율이 우수하며, 내오염성과 항균성능의 유지 내구성이 우수한 내오염성 역삼투 분리막, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 내오염성 역삼투 모듈에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 일반적으로 역삼투 분리막은 해리된 물질을 용액으로부터 분리하는데 사용된다. 종래 역삼투 분리막의 사용 용도는 염수 또는 해수의 탈염공정이며, 이러한 탈염 공정은 가정용, 농업용, 공업용에 적합한 수준의 담수 또는 순수를 제공하게 한다. 역삼투막을 이용한 탈염공정은 염수를 가압을 통해 용액으로부터 용해되어 있는 이온 또는 분자들을 여과하는 것으로, 가압에 의해 물만 역삼투막을 통과하게 된다. 이러한 역삼투막을 이용한 탈염 공정이 상업적으로 이용되기 위해서는 몇 가지 조건이 있는데, 그 중 중요한 한가지가 바로 높은 염 배제율이다. 통상의 역삼투막이 상업적으로 이용되기 위한 염 배제율은 97% 이상이 요구된다.
- [3] 한편 역삼투막의 일반적인 유형은 폴리에스터 부직포상에 소수성의 고분자물질을 도포하여 형성된 미세 다공성 지지층 및 상기 미세 다공성 지지층에 형성된 폴리아미드층으로 이루어진 복합막으로, 상기 폴리아미드층은 다관능성 아민 수용액과 다관능성 산할로젠 유기용액의 계면중합에 의하여 형성되는 것이 일반적이다. 상기 미세 다공성 지지층은 역삼투막의 지지역할과 동시에 고유량의 특성을 지니며, 염에 대한 분리기능은 상기 폴리아미드층에서 결정되게 된다.
- [4] 이때, 상기의 역삼투 분리막이 대용량의 상업적 용도로 이용되기 위해서는 폴리아미드층의 염배제율이 높아야 하며, 동시에 상대적으로 낮은 압력에서도 많은 양의 물이 투과될 수 있어야 한다. 이에 따라 역삼투 분리막에 대한 연구는 높은 염제거율을 구비하는데, 주력해왔으며 더 나아가 높은 유량, 내화확성을 개선하기 위한 방향들의 연구가 지속되고 있다.
- [5] 상기 기술한 바와 같이, 폴리아미드 역삼투 분리막의 성능개선을 위한 시도들이 다양하게 진행되어 우수한 분리성능 및 투과성능을 가지면서 내화확성이 뛰어난 역삼투 분리막이 제시되었으나, 막의 물성 중에서 막의 오염문제는 여전히 해결하지 못한 과제로 지적된다.

- [6] 이에 따라, 유기물과 무기물 등의 오염물질에 대한 내오염성이 우수하고, 미생물 등에 대한 항균성능이 우수한 동시에, 유량과 염제거율이 우수하며, 내오염성과 항균성능의 유지 내구성이 우수한 효과를 나타내는 분리막에 대한 개발이 시급한 실정이다.

발명의 상세한 설명

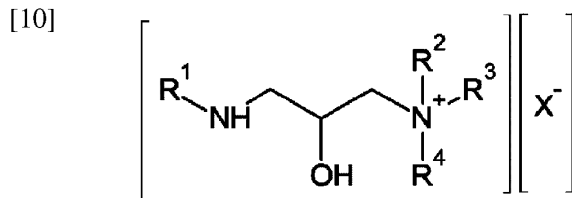
기술적 과제

- [7] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로, 본 발명의 해결하려는 과제는 유기물과 무기물 등의 오염물질에 대한 내오염성이 우수하고, 미생물 등에 대한 항균성능이 우수한 동시에, 유량과 염제거율이 우수하며, 내오염성과 항균성능의 유지 내구성이 우수한 내오염성 역삼투 분리막, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 내오염성 역삼투 모듈을 제공하는데 있다.

과제 해결 수단

- [8] 상술한 과제를 해결하기 위해 본 발명은 다공성 지지체; 다공성의 고분자 지지층; 다관능성 아민 화합물을 포함하는 제1용액과, 다관능성 산할로젠 화합물을 포함하는 제2용액이 계면중합되어 형성된 폴리아미드층; 및 상기 폴리아미드층의 표면 적어도 일부에 하기 화학식 1로 표시되는 화합물인 항균제가 공유결합되어 구비되는 항균층;을 포함하는 내오염성 역삼투 분리막을 제공한다.

- [9] [화학식 1]



- [11] 상기 화학식 1에서, 상기 R¹ 내지 R⁴는 각각 독립적으로 수소이온 또는 C₁ ~ C₁₀의 알킬기이고, 상기 X는 할로젠 이온이다.

- [12] 본 발명의 바람직한 일실시예에 따르면, 상기 항균층은 상기 폴리아미드층 외부면 전체를 둘러싸도록 구비될 수 있다.

- [13] 또한, 하기 측정방법 1에 의해 측정된 유량이 24 gfd 이상일 수 있고, 염제거율이 99% 이상일 수 있으며, 유량감소율이 14% 미만일 수 있다.

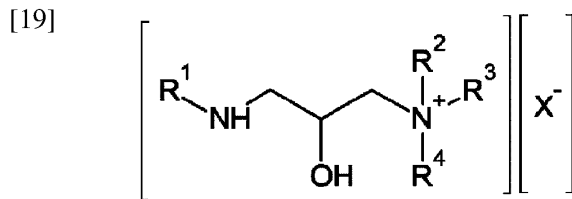
- [14] [측정방법 1]

- [15] 농도가 2000ppm인 염화나트륨(NaCl) 수용액을 25°C 및 225psi에서 1시간 운전하여 유량 및 염제거율을 측정하였으며, 유량감소율은 동일한 수용액에 드라이밀크(dry milk) 존재 하에서 2시간 운전한 후 초기유량 대비 감소되는 유량의 비율을 측정하였다.

- [16]

- [17] 한편, 본 발명은 (1) 다공성 지지체의 상부면에 고분자 용액을 처리하여 다공성의 고분자 지지층을 형성하는 단계; (2) 상기 고분자 지지층을 다관능성 아민 화합물을 포함하는 제1용액에 접촉시킨 후, 접촉시킨 고분자 지지층에 다관능성 산할로젠 화합물을 포함하는 제2용액을 처리하여 고분자 지지층의 상부면에 폴리아미드층을 형성시키는 단계; 및 (3) 상기 폴리아미드층에 하기 화학식 1로 표시되는 화합물인 항균제를 포함하는 항균층 형성 용액을 처리하여 폴리아미드층의 표면 적어도 일부에 공유결합되는 항균층을 형성하는 단계;를 포함하는 내오염성 역삼투 분리막 제조방법을 제공한다.

[18] [화학식 1]



- [20] 상기 화학식 1에서, 상기 R¹ 내지 R⁴는 각각 독립적으로 수소이온 또는 C₁ ~ C₁₀의 알킬기이고, 상기 X는 할로젠 이온이다.
- [21] 본 발명의 바람직한 일실시예에 따르면, 상기 (2) 단계의 다관능성 아민 화합물은 메타페닐렌디아민, 파라페닐렌디아민, 오르소페닐디아민 및 디메틸렌피페라진로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [22] 또한, 상기 (2) 단계의 다관능성 산할로젠 화합물은 트리메조일클로라이드, 이소프탈로일클로라이드, 테프탈로일클로라이드, 1,3,5-시클로헥산트리카보닐클로라이드 및 1,2,3,4-시클로헥산테트라카보닐클로라이드로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [23] 또한, 상기 (3) 단계의 공유결합은, 상기 폴리아미드층의 산할로젠 화합물의 잔여 작용기와 상기 화학식 1로 표시되는 화합물인 항균제가 공유결합될 수 있다.
- [24] 또한, 상기 항균제는 상기 항균층 형성 용액 전체 중량에 대하여 0.001 ~ 0.6 중량%로 포함될 수 있다.
- [25] 또한, 상기 (3) 단계는, 항균제를 포함하는 항균층 형성 용액을 온도 10 ~ 98°C에서 5 ~ 600초 동안 처리할 수 있다.
- [26] 또한, 상기 (1) 단계의 고분자 용액은 폴리술폰계 고분자, 폴리아미드계 고분자, 폴리에스테르계 고분자, 올레핀계 고분자, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리벤조이미다졸 고분자 및 폴리아크릴로니트릴로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상의 고분자 물질을 포함할 수 있다.
- [27] 또한, 상기 (1) 단계의 고분자 용액은 N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 디메틸포름아마이드(DMF), 디메틸설폭사이드(DMSO) 또는

디메틸아세트아마이드(DMAc)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 용매를 포함할 수 있다.

[28]

[29] 또한, 본 발명은 상술한 내오염성 역삼투 분리막;을 포함하는 내오염성 역삼투 모듈을 제공한다.

발명의 효과

[30] 본 발명의 내오염성 역삼투 분리막, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 내오염성 역삼투 모듈은 유기물과 무기물 등의 오염물질에 대한 내오염성이 우수하고, 미생물 등에 대한 항균성능이 우수한 동시에, 유량과 염제거율이 우수하며, 내오염성과 항균성능의 유지 내구성이 우수한 효과가 있다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[31] 이하, 본 발명의 일 실시예에 대하여 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

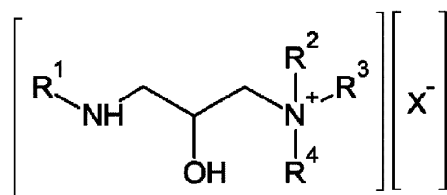
[32]

[33] 본 발명에 따른 내오염성 역삼투 분리막에 대한 이해를 돕기 위하여, 본 발명의 내오염성 역삼투 분리막에 대하여 후술하는 제조방법을 통해 설명하도록 한다.

[34] 본 발명의 일 실시예에 따른 내오염성 역삼투 분리막은 (1) 다공성 지지체의 상부면에 고분자 용액을 처리하여 다공성의 고분자 지지층을 형성하는 단계; (2) 상기 고분자 지지층을 다관능성 아민 화합물을 포함하는 제1용액에 접촉시킨 후, 접촉시킨 고분자 지지층에 다관능성 산할로젠 화합물을 포함하는 제2용액을 처리하여 고분자 지지층의 상부면에 폴리아미드층을 형성시키는 단계; 및 (3) 상기 폴리아미드층에 하기 화학식 1로 표시되는 화합물인 항균제를 포함하는 항균층 형성 용액을 처리하여 폴리아미드층의 표면 적어도 일부에 공유결합되는 항균층을 형성하는 단계;를 포함하여 제조된다.

[35] [화학식 1]

[36]



[37] 상기 화학식 1에서, 상기 R¹ 내지 R⁴는 각각 독립적으로 수소이온 또는 C₁ ~ C₁₀의 알킬기이고, 상기 X는 할로젠 이온이다.

[38]

[39] 먼저, 다공성 지지체의 상부면에 고분자 용액을 처리하여 다공성의 고분자 지지층을 형성하는 (1) 단계를 설명한다.

- [40] 상기 다공성 지지체는 당업계에서 통상적으로 역삼투 분리막의 지지체 역할을 하는 것이라면 제한 없이 사용할 수 있으나, 바람직하게는 직물, 편물 또는 부직포일 수 있고, 보다 바람직하게는 부직포 일 수 있다.
- [41] 상기 패브릭이 부직포일 경우, 부직포에 포함되는 섬유의 종류, 섬유, 섬유장, 평량, 밀도 등을 조절하여 목적하는 지지체의 기공율, 공경, 강도, 투과성 등의 물성을 조절할 수 있다.
- [42] 상기 지지체의 재질은 통상적으로 막의 지지체 역할을 수행할 수 있고, 통상적인 분리막의 지지체에 사용하는 것이라면 제한 없이 사용할 수 있으나, 바람직하게는 폴리에스테르, 폴리프로필렌, 나일론 및 폴리에틸렌으로 이루어진 군에서 선택되는 합성섬유; 또는 셀룰로오스계를 포함하는 천연섬유;가 사용될 수 있다.
- [43] 상기 지지체의 평균공경은 당업계에서 통상적으로 사용할 수 있는 지지체의 평균공경이라면 제한되지 않으며, 이의 비제한적인 예로써 지지체의 평균공경은 $1 \sim 100\mu\text{m}$ 일 수 있고, 보다 바람직하게는 평균공경이 $1 \sim 50\mu\text{m}$ 일 수 있다.
- [44] 본 발명의 지지체의 두께는 $20 \sim 150\mu\text{m}$ 가 바람직하며, 만일 $20\mu\text{m}$ 미만이면 전체 막의 강도와 지지역할에 미흡하고, $150\mu\text{m}$ 를 초과하면 유량 저하의 원인이 될 수 있고 모듈 가공상의 제약을 받을 수 있다.
- [45] 또한, 상기 다공성 지지체의 상부면에 처리되는 고분자 용액에 대해 설명한다.
- [46] 먼저 상기 고분자 용액에 포함되는 용매는 고분자 용액에 포함되는 고분자물질을 침전물의 형성 없이 균일하게 용해할 수 있는 것이 라면 특별한 제한은 없으나, 보다 바람직하게는 N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 디메틸포름아마이드(DMF), 디메틸설폭사이드(DMSO) 또는 디메틸아세트아마이드(DMAc) 등의 단독 또는 혼합 형태일 수 있다.
- [47] 상기 고분자 물질은 통상적인 역삼투막 고분자지지층에 포함되는 고분자 물질을 사용할 수 있으며, 기계적 강도를 고려하기 위해 중량 평균 분자량이 $65,000 \sim 150,000$ 범위인 것을 사용하는 것이 바람직하고, 바람직한 일례로써, 폴리스ulfone계 고분자, 폴리아미드계 고분자, 폴리아미드계 고분자, 폴리에스테르계 고분자, 올레핀계 고분자, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리벤조이미다졸 고분자 및 폴리아크릴로니트릴로 이루어지는 군에서 선택된 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [48] 상기 고분자 용액은 바람직하게는 상술한 고분자물질이 7 ~ 35중량%를 포함될 수 있다. 고분자 물질이 7중량% 미만일 경우 강도가 저하되고, 용액 점도가 낮아 막 제조에 어려움이 있으며 문제가 있으며, 35중량%를 초과할 경우 고분자 용액의 농도가 지나치게 높아져 막 제조에 어려움이 있을 수 있다.
- [49] 본 발명의 역삼투 분리막에 사용되는 고분자 지지층은 일반적인 미세 다공성 지지층이며, 그 종류가 특별히 한정되지 않으나 일반적으로 투과수가 투과할 수 있을 정도로 충분한 크기여야 하고, 그 위에 형성된 초박막의 가교를 방해할

정도로 크지 않아야 한다. 이때, 다공성 지지층의 공경은 1 ~ 500nm가 바람직하며, 500nm를 초과하면, 박막 형성 후 상기 초박막이 그 공경 내로 함몰되어, 요구되는 평탄한 시트 구조를 달성하기 어려울 수 있다.

[50]

[51] 다음, 상기 고분자 지지층을 다관능성 아민 화합물을 포함하는 제1용액에 침지시킨 후, 침지시킨 고분자 지지층에 다관능성 산할로젠 화합물을 포함하는 제2용액을 처리하여 고분자 지지층의 상부면에 폴리아미드층을 형성시키는 (2) 단계에 대하여 설명한다.

[52] 상기 제1용액에 포함되는 다관능성 아민 화합물은 단량체 당 2 ~ 3개의 아민 관능기를 갖는 물질로 1급 아민 또는 2급 아민을 포함하는 폴리아민일 수 있다. 이때, 폴리아민으로는 메타페닐렌디아민, 파라페닐렌디아민, 오르소페닐디아민 및 치환체로 방향족 1급 디아민이 사용되며, 또 다른 예로 알리파틱 1급 디아민, 사이클로헥센디아민과 같은 사이클로알리파틱 1급 디아민, 피페라진과 같은 사이클로알리파틱 2급아민, 아로마틱 2급아민 등을 사용할 수 있다. 더욱 바람직하게는 상기 다관능성 아민 화합물 중 메타페닐렌디아민을 사용하는 것이며, 이때 농도는 메타페닐렌디아민 0.5 ~ 10 중량% 함유 수용액 형태가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 메타페닐렌디아민이 1 ~ 4 중량%가 함유될 수 있다.

[53] 그리고 상기 고분자 지지층은 상기 아민 화합물을 포함하는 제1용액에 0.1 ~ 10 분 동안, 바람직하게는 0.5 ~ 1 분 동안 침지할 수 있다.

[54] 또한, 상기 제2용액에 포함되는 다관능성 산할로젠 화합물은 트리메조일클로라이드, 이소프탈로일클로라이드, 테프탈로일클로라이드, 1,3,5-시클로헥산트리카보닐클로라이드 및 1,2,3,4-시클로헥산테트라카보닐클로라이드로 이루어진 군에서 적어도 어느 하나 이상을 포함하도록 단독 또는 혼합형태로 사용할 수 있다.

[55] 상기 다관능성 산할로젠 화합물은 지방족 탄화수소 용매에 0.01 ~ 2 중량%로, 바람직하게는 0.05 ~ 0.3 중량%로 용해될 수 있으며, 이때 지방족 탄화수소 용매는 탄소수 5 ~ 12개인 n-알칸과 탄소수 8개인 포화 또는 불포화 탄화 수소의 구조이성질체를 혼합 사용하거나 탄소수 5 ~ 7개의 고리탄화수소를 사용하는 것이 바람직하다. 본 발명의 폴리아미드층 형성 시, 상기 다관능성 아민 함유수용액을 처리한 막에 상기 다관능성 산 할로젠 화합물을 0.1 ~ 10분 동안 처리하고, 더욱 바람직하게는 0.5 ~ 1분 동안 처리할 수 있다.

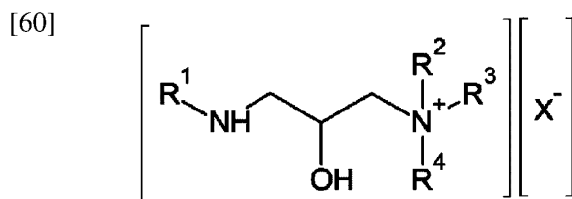
[56]

[57] 다음, 상기 폴리아미드층에 항균제를 포함하는 항균층 형성 용액을 처리하여 폴리아미드층의 표면 적어도 일부에 공유결합되는 항균층을 형성하는 (3) 단계에 대하여 설명한다.

[58] 상기 항균제는 상기 폴리아미드층의 표면 적어도 일부에 공유결합되어 항균층을 형성함에 따라, 상기 항균제는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을

포함한다.

[59] [화학식 1]



[61] 상기 화학식 1에서, 상기 R^1 내지 R^4 는 각각 독립적으로 수소이온 또는 $C_1 \sim C_{10}$ 의 알킬기이고, 상기 X 는 할로젠 이온이며, 바람직하게는 상기 R^1 내지 R^4 는 각각 독립적으로 $C_1 \sim C_6$ 의 알킬기일 수 있고, 상기 X 는 F 또는 Cl일 수 있으며, 보다 바람직하게는 상기 R^1 내지 R^4 는 각각 독립적으로 $C_1 \sim C_4$ 의 알킬기일 수 있고, 상기 X 는 Cl일 수 있다.

[62] 한편, 상기 (3) 단계의 공유결합은, 상기 폴리아미드층의 산할로젠 화합물의 잔여 작용기와 상기 화학식 1로 표시되는 화합물인 항균제가 공유결합될 수 있다.

[63] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물인 항균제가 상술한 폴리아미드층의 표면 적어도 일부에 공유결합되어 항균층을 형성함에 따라, 무기물 및 유기물, 미생물과 같은 오염물질에 대해 내오염성이 개선되고, 염수, 폐수, 해수와 같은 다양한 원수조건하에서 내오염성이 현격히 우수하며, 내구성이 우수한 효과를 나타낼 수 있다. 따라서, 본 발명의 내오염성 역삼투 분리막은 운전 중 발생하는 막오염 현상을 근원적으로 방지할 수 있어 기존에 상용화된 분리막 보다 세정 주기를 늘려서 운전비용을 절감하고 운전효율을 향상시킬 수 있으며, 분리막 수명을 향상시킬 수 있어 다양한 용도로 적용 가능하다.

[64] 한편, 상기 (3) 단계는 상기 폴리아미드층에 상기 항균제를 포함하는 항균층 형성 용액을 온도 $10 \sim 98^\circ\text{C}$, 바람직하게는 온도 $20 \sim 95^\circ\text{C}$ 에서 $5 \sim 600$ 초 동안, 바람직하게는 $10 \sim 300$ 초 동안, 보다 바람직하게는 $20 \sim 240$ 초 동안 처리하여 항균층을 형성할 수 있다. 만일 상기 항균층 형성 용액의 처리 온도 조건을 만족하지 못하면 항균층 형성이 용이하지 않음에 따라 내오염성 및 항균성이 저하될 수 있고, 내오염성과 항균성능의 유지 내구성이 저하될 수 있다. 또한, 만일 상기 처리 시간이 5초 미만이면 목적하는 수준으로 항균층이 형성되지 않음에 따라 내오염성 및 항균성이 저하될 수 있고, 내오염성과 항균성능의 유지 내구성이 저하될 수 있으며, 처리 시간이 600 초를 초과하면 초기 유량 및 염제거율이 저하될 수 있다.

[65] 이때, 상기 항균층 형성 용액의 처리 방법은 통상적인 방법을 통해 처리할 수 있고, 바람직하게는 스프레이 또는 함침을 통해 수행할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[66] 한편, 상기 항균제는 상기 항균층 형성 용액 전체 중량에 대하여 $0.001 \sim 0.6$ 중량%, 바람직하게는 $0.005 \sim 0.5$ 중량%, 보다 바람직하게는 $0.01 \sim 0.45$

중량%로 포함될 수 있다. 만일 상기 항균층 형성 용액 전체 중량에 대하여 상기 항균제가 0.001 중량% 미만이면 내오염성 및 항균성이 저하될 수 있고, 내오염성과 항균성능의 유지 내구성이 저하될 수 있으며, 상기 항균제가 0.6 중량%를 초과하면 초기 유량 및 염제거율이 저하될 수 있다.

[67]

[68] 한편, 본 발명에 따른 내오염성 역삼투 분리막의 제조방법은 상기 (3) 단계 뒤에, 20 ~ 95°C 온도 조건에서 염기성 수용액 및 증류수 각각으로 1 ~ 150분 동안 세정하여 잔여물 및 불순물을 제거하는 (4)단계를 더 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[69]

[70] 상술한 제조방법을 통해 제조된 본 발명의 내오염성 역삼투 분리막은 다공성 지지체; 다공성의 고분자 지지층; 다관능성 아민 화합물을 포함하는 제1용액과, 다관능성 산할로젠 화합물을 포함하는 제2용액이 계면중합되어 형성된 폴리아미드층; 및 상기 폴리아미드층의 표면 적어도 일부에 하기 화학식 1로 표시되는 화합물인 항균제가 공유결합되어 구비되는 항균층;을 포함하여 구현된다.

[71] 후술하는 본 발명에 따른 내오염성 역삼투 분리막에 대한 설명과 관련하여, 앞서 설명한 내오염성 역삼투 분리막 제조방법에 대한 설명과 동일한 내용은 생략하고 설명하도록 한다.

[72] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따른 내오염성 역삼투 분리막에 구비되는 다공성 지지체, 고분자 지지층 및 폴리아미드층의 결합구조는 변경될 수 있으며, 각 층이 복수 층으로 구비되거나, 다공성 지지체의 양면에 고분자 지지층 및 폴리아미드 층이 순차적으로 적층되는 등의 다양한 결합구조를 가질 수 있음에 따라, 본 발명에서는 이를 특별히 한정하지 않는다. 일례로, 본 발명에 따른 내오염성 역삼투 분리막은 다공성 지지체, 다공성 지지체의 상부면에 구비되는 고분자 지지층 및, 고분자 지지층의 상부면에 구비되는 폴리아미드층을 포함하여 구현될 수 있다.

[73] 상기 항균층은 상술한 바와 같이 상기 폴리아미드층의 표면 적어도 일부에 구비되고, 바람직하게는 상기 폴리아미드층 외부면 전체를 둘러싸도록 구비될 수 있다. 이에 따라, 유기물과 무기물 등의 오염물질에 대한 내오염성이 더욱 우수하고, 미생물 등에 대한 항균성능이 더욱 우수한 동시에, 유량과 염제거율이 더욱 우수하며, 내오염성과 항균성능의 유지 내구성이 더욱 우수한 효과를 나타낼 수 있다.

[74] 한편, 본 발명에 따른 내오염성 역삼투 분리막은 하기 측정방법 1에 의해 측정된 유량이 24gfd 이상, 바람직하게는 유량이 25gfd 이상일 수 있고, 염제거율이 99% 이상, 바람직하게는 염제거율이 99.5% 이상일 수 있으며, 유량감소율이 14% 미만, 바람직하게는 유량감소율이 12% 미만, 더욱 바람직하게는 유량감소율이 5% 미만일 수 있다.

- [75] [측정방법 1]
- [76] 농도가 2000ppm인 염화나트륨(NaCl) 수용액을 25°C 및 225psi에서 1시간 운전하여 유량 및 염제거율을 측정하였으며, 유량감소율은 동일한 수용액에 드라이밀크(dry milk) 존재 하에서 2시간 운전한 후 초기유량 대비 감소되는 유량의 비율을 측정하였다.
- [77]
- [78] 한편, 본 발명은 상술한 본 발명에 따른 내오염성 역삼투 분리막;을 포함하는 내오염성 역삼투 모듈을 제공한다.
- [79] 상기 역삼투 모듈의 구성은 당업계에서 통상적으로 사용할 수 있는 역삼투 모듈과 동일할 수 있으며, 이에 대한 비제한적인 예로써, 상기 역삼투막은 유로 형성 목적인 스페이서와 함께 다공성 투과수 유출관에 나권형으로 권취될 수 있으며 권취된 막의 양 끝에 권취된 분리막의 형상 안정성을 위해 엔드캡을 포함할 수 있다. 상기 스페이서와 엔드캡의 소재, 형상, 크기는 통상적인 역삼투 모듈에 사용되는 스페이서와 엔드캡일 수 있다. 상기과 같이 권취된 역삼투막은 외부케이스에 하우징될 수 있으며, 상기 외부케이스의 재질, 크기, 형상 역시 통상적인 역삼투 모듈에 사용되는 외부케이스의 재질, 크기, 형상일 수 있다.
- [80] 또한, 본 발명의 바람직한 일구현예에 따른 역삼투 모듈은 상기 외부케이스에 본 발명에 따른 역삼투 분리막이 다공성 투과수 유출관에 나권형으로 권취되어 포함될 수 있다.
- [81]
- [82] 본 발명의 내오염성 역삼투 분리막, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 내오염성 역삼투 모듈은 유기물과 무기물 등의 오염물질에 대한 내오염성이 우수하고, 미생물 등에 대한 항균성능이 우수한 동시에, 유량과 염제거율이 우수하며, 내오염성과 항균성능의 유지 내구성이 우수한 효과가 있다.

[83]

발명의 실시를 위한 형태

- [84] 이하, 본 발명을 하기 실시예들을 통해 설명한다. 이때, 하기 실시예들은 발명을 예시하기 위하여 제시된 것일 뿐, 본 발명의 권리범위가 하기 실시예들에 의해 한정되는 것은 아니다.

[85] [실시예]

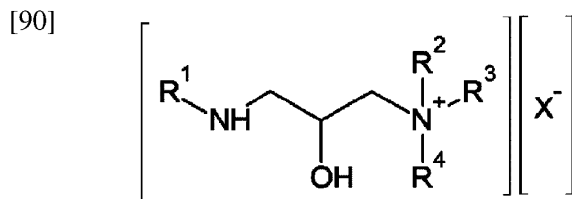
[86] <실시예 1: 내오염성 역삼투 분리막의 제조>

- [87] 폴리에스테르 부직포 상에, 용매로 디메틸포름아미드 및 고분자 물질로 폴리술포를 17.5 중량%로 포함하는 고분자 용액을 평균두께 125 μ m로 캐스팅하고, 이후 즉시 25°C 온도의 증류수에 침지하여 상 전이 시켜서 고분자 지지층을 형성한 후, 충분히 수세하여 지지층 내의 용매와 물을 치환한 후, 순수에 보관하였다. 이후 제1용액으로 다관능성 아민 화합물로 메타페닐렌디아민을 2.25 중량% 포함하는 수용액에 고분자 지지층을 1분 동안

침지한 후 압착방법으로 표면의 수용액층을 제거하였다. 그리고, 침지한 고분자 지지층을 제2용액으로 다관능성 산할로젠 화합물로 트리메조일클로라이드 0.07 중량% 및 이소프탈로일클로라이드 0.03 중량%를 포함하는 유기용액에 1분 동안 침지하여 계면중합 시킨 후 25°C에서 1분 동안 건조시켜서 고분자 지지층의 상부면에 폴리아미드층을 형성하였다.

- [88] 상기 폴리아미드층 형성 직후, 항균층 형성 용액으로 하기 화학식 1로 표시되는 화합물인 항균제를 0.2 중량%로 포함하는 수용액에 1분 동안 침지한 후, 염기성 용액으로 소듐카보네이트를 0.2 중량%로 포함하는 수용액에 2시간 동안 침지하여 미반응 잔여물들은 제거하고, 30 분 동안 수세하여 내오염성 역삼투 분리막을 제조하였다.

[89] [화학식 1]



- [91] 상기 화학식 1에서, 상기 R¹은 수소원자, R² 내지 R⁴는 각각 메틸기이고, X는 Cl⁻이다.

[92]

[93] <실시예 2 ~ 11 및 비교예 1>

- [94] 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 하기 표 1 내지 표 3과 같이 항균제 함량, 항균층 형성 용액 처리 시간 및 항균층 형성 여부 등을 변경하여 내오염성 역삼투 분리막을 제조하였다.

[95]

[96] <비교예 2>

- [97] 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 항균제를 N-2-아미노에틸-2,3,4,5,6-펜타하이드록시 헥산아미드로 변경하여 역삼투 분리막을 제조하였다.

[98]

[99] <비교예 3>

- [100] 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 항균층 형성 시 말단에 아민기가 없는 글리시딜트리메틸암모늄 클로라이드를 0.2중량% 포함한 수용액에 함침하여 물리적으로 흡착시켜서 물리적으로 항균층을 형성하여 역삼투 분리막을 제조하였다.

[101]

[102] <실험예>

- [103] 실시예 및 비교예에 따라 제조된 내오염성 역삼투 분리막에 대하여 하기의 물성을 평가하여, 하기 표 1 내지 표 3에 나타내었다.

- [104] 1. 항균성능 평가
- [105] 실시예 및 비교예에 따라 제조된 내오염성 역삼투 분리막에 대한 항균성능을 평가하기 위하여 JIS Z 2010, 필름필착법에 준하여 항균성능을 평가하였으며, 초기균수 1.7×10^4 (세균수/cm²)인 황색포도상구균(*Staphylococcus aureus*) 및 초기균수 1.6×10^4 (세균수/cm²)인 대장균(*Escherichia coli*)을 각각 포함하는 각각의 시험균액을 시편에 접종 후 표준필름으로 덮어 고르게 펴준 후 35°C, 상대습도 90%의 조건 하에서 24시간 정치 배양한 다음, 중화용액으로 중화한 후 용액을 채취하여 배지에 배양하여 24시간 후 균수(세균수/cm²)를 측정하였다.
- [106] 2. 유량 및 염제거율 평가
- [107] 실시예 및 비교예에 따라 제조된 내오염성 역삼투 분리막에 대하여 2000 ppm 염화나트륨 수용액에서 25°C, 225 psi의 조건으로 1시간 운전한 후 샘플을 채취하여 유량 및 염제거율을 측정하였다.
- [108] 3. 내오염성 평가
- [109] 실시예 및 비교예에 따라 제조된 내오염성 역삼투 분리막에 대하여 드라이밀크(Dry milk) 50ppm, 도데실트리메틸 암모늄브로마이드(DTAB) 5ppm, 소듐도데실설페이트(SDS) 50ppm 및 트리톤-X100(Triton-X100)을 5ppm을 각각 독립적으로 포함하는 2000 ppm 염화나트륨 수용액에서 25°C, 225 psi 및 2 시간 운전의 조건으로 초기 유량 대비 유량감소율을 평가하였다.
- [110] 4. 내구성 평가
- [111] 실시예 및 비교예에 따라 제조된 내오염성 역삼투 분리막에 대하여 수산화나트륨 0.1 중량%, 염산 0.2 중량% 원수 조건에서, 225psi, 25°C 운전조건으로 각각 순차적으로 1시간씩 운전 및 순수로 세정한 후 운전 전, 후의 표면전하를 측정하였다. 표면전하 측정결과의 변화 유무에 따라 표면의 항균층이 산, 염기 조건에서 탈리가 되었는지 내구성을 검증하였다(표면 전하 값이 변하지 않는 경우 - ○, 표면 전하 값이 변하는 경우 - x).

[112] [표1]

구분		실시예1	실시예2	실시예3	실시예4	실시예5
항균제 함량(중량%)		0.2	0.0005	0.003	0.01	0.45
항균층 형성 용액 처리 시간(초)		60	60	60	60	60
항균제 종류		화학식1	화학식1	화학식1	화학식1	화학식1
항균층 결합방법		화학적	화학적	화학적	화학적	화학적
항균성능	황색포도상구균(세균수/cm ²)	2.1×10	8.2×10 ³	9.1×10 ²	9.7×10	1.5×10
	대장균(세균수/cm ²)	<0.63	5.4×10 ³	4.9×10	2.4	<0.63
유량(gfd)		27.45	27.54	27.53	27.50	25.71
염제거율(%)		99.70	99.73	99.73	99.72	99.68
유량감소율(%)	드라이밀크	-2.94	-14.91	-13.81	-4.02	-2.83
	DTAB	-37.27	-51.33	-48.20	-39.87	-36.98
	SDS	-13.99	-14.88	-14.65	-14.23	-13.81
	트리톤-X100	-3.84	-15.14	-11.17	-5.13	-3.72
내구성		○	○	○	○	○

[113] [표2]

구분		실시예6	실시예7	실시예8	실시예9	실시예10
항균제 함량(중량%)		0.55	0.7	0.2	0.2	0.2
항균층 형성 용액 처리 시간(초)		60	60	3	20	240
항균제 종류		화학식1	화학식1	화학식1	화학식1	화학식1
항균층 결합방법		화학적	화학적	화학적	화학적	화학적
항균성능	황색포도상구균(세균수/cm ²)	1.5×10	1.4×10	7.6×10 ³	9.2×10	1.7×10
	대장균(세균수/cm ²)	<0.63	<0.63	5.1×10 ³	2.1	<0.63
유량(gfd)		23.74	20.90	27.54	27.51	25.95
염제거율(%)		99.58	99.42	99.73	99.73	99.69
유량감소율(%)	드라이밀크	-2.81	-2.79	-14.70	-3.86	-2.88
	DTAB	-36.90	-36.85	-50.42	-38.11	-37.02
	SDS	-13.77	-13.71	-14.94	-14.27	-13.78
	트리톤-X100	-3.70	-3.68	-15.24	-4.96	-3.69
내구성		○	○	○	○	○

[114] [표3]

구분		실시에11	비교예1	비교예2	비교예3
항균제 함량(중량%)		0.2	-	0.03	0.2
항균층 형성 용액 처리 시간(초)		650	-	60	60
항균제 종류		화학식1	-	타종 ¹⁾	타종 ²⁾
항균층 결합방법		화학적	-	화학적	물리적
항균성능	황색포도상구균(세균수/cm ²)	1.6×10	2.4×10 ⁴	1.9×10 ³	7.8×10
	대장균(세균수/cm ²)	<0.63	1.1×10 ⁴	1.1×10 ³	4.3
유량(gfd)		20.73	27.55	27.40	27.44
염제거율(%)		99.41	99.73	99.62	99.57
유량감소율(%)	드라이밀크	-2.78	-16.85	-14.50	-7.02
	DTAB	-36.91	-57.95	-49.72	-41.56
	SDS	-13.77	-15.83	-14.89	-14.43
	트리톤-X100	-3.68	-18.11	-13.26	-7.57
내구성		○	-	○	×
1) 상기 비교예 2는 항균제로 N-2-아미노에틸-2,3,4,5,6-펜타하이드록시 헥산아미드를 사용한 것임2) 상기 비교예 3은 항균층 형성 시 말단에 아민기가 없는 클리시딜트리메틸암모늄 클로라이드올 포함하는 수용액에 함침하여 물리적으로 흡착시켜서 항균층을 형성한 것임					

[115] 상기 표 1 내지 표 3에서 알 수 있듯이, 본 발명에 따른 항균제 함량, 항균층 형성 용액 처리 시간, 항균층 형성 여부, 항균제 종류 및 항균층과 폴리아미드층 간 결합방법 등을 모두 만족하는 실시예 1, 실시예 3 ~ 6, 9 및 10이, 이 중에서 하나라도 누락된 실시예 2, 7, 8, 11 및 비교예 1 ~ 3에 비하여 항균성능, 유량 및 염제거율이 우수하고, 유량감소율이 낮아 내오염성이 현저히 우수한 효과를 모두 동시에 발현할 수 있다는 것을 확인할 수 있었다.

[116]

[117] 이상에서 본 발명의 일 실시 예에 대하여 설명하였으나, 본 발명의 사상은 본 명세서에 제시되는 실시 예에 제한되지 아니하며, 본 발명의 사상을 이해하는 당업자는 동일한 사상의 범위 내에서, 구성요소의 부가, 변경, 삭제, 추가 등에 의해서 다른 실시 예를 용이하게 제안할 수 있을 것이나, 이 또한 본 발명의 사상범위 내에 든다고 할 것이다.