

# (19) 대한민국특허청(KR)

## (12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>  
B01D 71/56

(45) 공고일자  
(11) 등록번호  
(24) 등록일자

2004년09월08일  
10-0447932  
2004년08월31일

(21) 출원번호	10-2001-0064598	(65) 공개번호	10-2003-0032652
(22) 출원일자	2001년10월19일	(43) 공개일자	2003년04월26일
(73) 특허권자	한국화학연구원 대한민국 305-343 대전 유성구 장동 100번지		
(72) 발명자	이규호 대한민국 305-333 대전광역시유성구어은동한빛아파트133-205 김인철 대한민국 302-756 대전광역시서구갈마2동경성큰마을아파트106-306 윤형구 대한민국 500-080 광주광역시북구우산동507-6		
(74) 대리인	백남춘 이학수		
(77) 심사청구	심사관: 유호일		

(54) 출원명 **실리콘이 함유된 내유기용매성 폴리아미드 나노복합막과 이의 제조방법**

### 요약

본 발명은 실리콘이 함유된 내유기용매성 폴리아미드 나노복합막과 이의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 다공성 지지체 표면에서의 폴리아미드 중합과정중에 실리콘함유 고분자를 함께 코팅하여 제조된 것으로 배제율이 뛰어나면서 유기용매에 대한 저항성 뿐만 아니라 투과량도 상당히 우수한 나노복합막과 이의 제조방법에 관한 것이다.

상기한 나노복합막은 혼합 유기용매의 정제 및 유기용매 폐수처리에 적용될 수 있고, 특히 유기용매에 녹아 있는 저분자량 유기화합물(분자량 100 ~ 1000)의 회수에 유효하다. 따라서, 본 발명의 나노복합막은 정유산업에서 오일의 분리, 값비싼 촉매 분리 회수, 약의 분리 및 농축, 독성물질 분리 등에 널리 적용될 수 있다.

### 색인어

내유기용매성, 실리콘, 폴리아미드, 나노복합막

### 명세서

#### 발명의 상세한 설명

##### 발명의 목적

##### 발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 실리콘이 함유된 내유기용매성 폴리아미드 나노복합막과 이의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 다공성 지지체 표면에서의 폴리아미드 중합과정중에 실리콘함유 고분자를 함께 코팅하여 제조된 것으로 배제율이 뛰어나면서 유기용매에 대한 저항성 뿐만 아니라 투과량도 상당히 우수한 나노복합막과 이의 제조방법에 관한 것이다.

현재 유기용매에 대한 저항성이 있는 분리막 소재로서 세라믹이나 무기물질과 가교된 유기 고분자들이 알려져 있지만, 이러한 소재들은 매우 가격이 비싸며 분획분자량이 매우 큰 범위의 한외여과막(ultrafiltration)이나 정밀여과막(microfiltration)에 적용범위가 한정되어 있다. 또한, 대부분의 나노복합막에 사용되는 고분자 소재들이 유기용매에 대해서 상당히 팽윤이 되어 일정 압력 하에서 운전할 경우 압밀화가 일어나서 투과량이 크게 떨어지게 되며, 대부분의 유기용매들이 그들의 소수성으로 인하여 수처리를 목적으로 도입된 폴리아미드 나노복합막에 응용할 경우 투과량이 상당히 감소하게 된다. 즉, 식품, 폐기물 처리, 화학공정과 정유산업에서 사용되는 유기용매 처리과정에

기존의 나노복합막을 적용하기는 부적합하다. 또한, 유기용매에 저항성이 있는 소수성 나노복합막이 'Membrane D'(Membrane Osmonics Co.)라는 제품으로 상업화가 되어 있기도 하지만 실리콘 자체의 유연성으로 인해서 배제율이 높지 않은 큰 단점을 지니고 있다.

유기용매에 대한 저항성이 있는 분리막과 관련한 종래 기술을 살펴보면 다음과 같다. 미국특허 제5,030,282호에서 보고되고 있는 분리막들은 유기용매에 대한 저항성이 크지만 수용액에 대한 투과량이 크고 코팅층의 구조로 볼 때 친수성 막이라고 할 수 있으며, 실제 유기용매를 이용하여 투과실험을 할 경우 유기용매 투과량이 매우 떨어질 것이다. 미국특허 제6,113,794호에서 보고되고 있는 키토산이 코팅된 나노복합막의 경우 키토산 역시 친수성 막으로서 대부분의 유기용매에 대한 저항성은 뛰어나지만 순수의 투과량이 다른 유기용매에 대한 투과량보다 훨씬 큰 것으로 보고되고 있다. 심지어 hexan을 이용하여 투과량을 측정할 결과 거의 투과되지 않는 것으로 보고된다. 즉, 미국특허 제6,113,794호에서 보고되는 분리막은 소수성의 유기용매에 대한 투과를 위해서는 부적합하다고 할 수 있다.

한편, 종래 분리막 기술분야에서는 배제율 측정을 위한 투과 실험을 수용액을 이용하여 하고 있을 뿐 유기용매에 녹아 있는 유기물의 배제 거동에 대해서는 전혀 고려하고 있지 않다.

이에 반하여, 본 발명의 분리막은 기존의 특허방법과는 달리 대부분의 유기용매에 대한 투과 실험을 거쳤으며 소수성의 유기용매에 투과량이 매우 크고 이와 더불어 유기용매에 녹아 있는 유기물에 대한 배제율이 매우 높은 장점이 있다.

### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명에 따른 나노복합막은 다공성 지지체 표면에 실리콘과 폴리아미드가 블렌드된 스킨층이 형성되어 있고, 상기한 다공성 지지체는 스킨층을 지지하는 구조로 이루어져 있고, 상기한 스킨층은 반응성 디아민 단량체와 반응성 디카르복시산 단량체를 서로 축중합시키는 동시에 실록산 반복단위를 갖는 고분자를 코팅함으로써 만들어진 것이다. 이렇게 제조된 나노복합막은 대부분의 유기용매에 대해 뛰어난 안정성과 높은 투과량 및 우수한 분리능을 나타낸다.

따라서, 본 발명은 유기용매 내에 포함된 저분자 유기물에 대한 분리능이 뛰어나고 유기용매에 대한 투과속도가 우수한 폴리아미드 나노복합막과 이의 제조방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

### 발명의 구성 및 작용

본 발명은 다공성 지지체 위에, 폴리아미드와 실리콘이 포함된 스킨층이 형성되어 있는 내유기용매성 폴리아미드 나노복합막을 그 특징으로 한다.

또한, 본 발명은 다공성 지지체 위에서, 디아민 단량체와 디카르복시산 단량체를 사용하여 계면중합함과 동시에 실리콘 함유 고분자를 포함시켜 코팅하여 스킨층을 형성하는 내유기용매성 폴리아미드 나노복합막의 제조방법을 또다른 특징으로 한다.

이와같은 본 발명을 더욱 상세하게 설명하면 다음과 같다.

본 발명의 나노복합막을 구성하는 다공성 지지체는 스킨층을 지지하는 구조로 이루어져 있으며, 통상의 복합막 제조시에 적용되어온 다공성 지지체는 모두 적용될 수 있다. 특히, 다공성 지지체로서 수평균 분자량 약 50,000의 폴리아크릴로니트릴은 유기용매 저항성에 관한 측면에서 보다 바람직하며, 폴리아크릴로니트릴 지지체의 분획분자량은 약 폴리에틸렌글리콜(PEG) 50,000 정도이다. 폴리아크릴로니트릴 지지체를 제조하기 위해서는 폴리아크릴로니트릴을 N-메틸-2-피롤리돈에 녹여 고분자 용액을 제조한 다음, 부직포 위에 캐스팅하여 폴리아크릴로니트릴 한외여과막을 제조한다.

상기한 다공성 지지체 표면에는 일정한 조건에서 실리콘 함유 고분자와 폴리아미드를 이용하여 스킨층을 형성한 후 상온 혹은 고온에서 건조 과정을 거치고 최종적으로 에탄올 수용액에 침지시켜 기공크기를 나노 수준으로 낮추어 본 발명이 목적하는 나노복합막을 제조한다. 스킨층은 디아민 단량체와 디카르복시산 단량체를 계면중합시키는 동시에 폴리디메틸실록산을 코팅함에 의해서 제조된다.

폴리아미드 합성을 위한 계면중합에 사용되는 디아민 단량체는 방향족 디아민, 지방족 디아민, 지방족 사이클로디아민 등 통상의 폴리아미드 중합에 적용되는 단량체 중에서 선택된 것으로, 1종 또는 2종 이상의 혼합물로 사용된다. 방향족 디아민은 2,4-디아미노톨루엔, 2,4-디아미노벤조산, p-페닐렌디아민, m-페닐렌디아민, 1,3,5-트리아미노벤젠, 아미돌(amidol) 등이 포함되고, 지방족 디아민은 에틸렌디아민, 프로필렌디아민 등이 포함되고, 지방족 사이클로디아민은 피페라진, 1,3-디아미노시클로헥산, 1,4-디아미노시클로헥산 등이 포함된다.

폴리아미드 합성을 위한 계면중합에 사용되는 디카르복시산 단량체는 디카르복시산 화합물, 디카르복시산 무수물, 디아실 할라이드 등 통상의 폴리아미드 중합에 적용되는 단량체 중에서 선택된 것으로, 1종 또는 2종 이상의 혼합물로 사용된다. 디아실 할라이드는 2개 이상의 반응성 아실할라이드를 갖는 방향족 또는 지방족 화합물로서, 방향족 아실할라이드는 트리메조일 클로라이드, 테레프탈산 클로라이드, 이소프탈산 클로라이드 등이 포함되고, 지방족 아실할라이드는 시클로부탄카르복시산 클로라이드, 시클로펜탄카르복시산 클로라이드, 시클로헥산카르복시산 클로라이드, 시클로부탄트리카르복시산 클로라이드, 시클로부탄테트라카르복시산 클로라이드 등이 포함된다.

상기한 폴리아미드 계면 중합반응에는 폴리이소시아네이트 또는 실리카계통의 가교제를 첨가할 수도 있다.

한편, 본 발명은 스킨층 형성을 위한 폴리아미드 계면 중합과 동시에 실리콘 함유 고분자를 첨가하여 코팅하는데 그 특징이 있는 바, 실리콘 함유 고분자는 수평균 분자량이 400 ~ 200,000 범위이며, 특히 바람직하기로는 사이클로 또는 펼쳐진 구조의 폴리디메틸실록산을 사용하는 것이다.

상기한 스킨층 형성과정을 보다 구체적으로 설명하면 다음과 같다. 먼저, 다공성 지지체를 디아민 단량체가 0.1 ~ 10 중량% 농도로 함유된 디아민 수용액에 침지시킨 후에, 디카르복시산 단량체 0.005 ~ 5 중량% 및 실리콘 함유 고분자 0.1 ~ 3 중량% 농도로 함유된 이소파라핀 용액에 침지시킨다. 그리고, 상온 내지 70 °C 온도에서 건조시키고, 최종적으로 10 ~ 80 중량%의 에탄올 수용액에 침지시켜 나노복합막을 제조한다. 나노복합막 모듈은 나권형(spiral wound), 침지형 평판형, 회전형 평판형, 판틀형(plate and frame) 등에 의해

제조될 수 있다. 상기한 바와 같은 제조방법으로 제조된 나노복합막은 배제율이 뛰어나면서 유기용매에 대한 저항성 뿐만 아니라 투과량도 상당히 우수하다.

이상에서 설명한 바와 같은 본 발명은 다음의 실시예 및 실험예에 의하여 더욱 상세히 설명하겠는 바, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

**실시예 1**

0.25 중량% 농도의 m-페닐렌디아민(MPD), 0.25 중량% 농도의 트리에틸아민, 0.5 중량% 농도의 디에틸렌글리콜 디메틸 에테르, 0.001 중량% 농도의 소듐 도데실설페이트가 포함되도록 디아민 수용액을 제조하였다. 제조한 디아민 수용액은 다공성 폴리아크릴로니트릴 지지체 막 위에 수 분간 접촉시킨 후 과다하게 남아있는 용액을 제거시켰다. 그런 후, 0.0125 중량% 농도의 트리메조일 클로라이드(TMC)와 2 중량% 농도의 폴리디메틸실록산(PDMS)이 포함되도록 이소파라핀 용액을 제조하여 지지체를 수 분간 접촉시켰다. 계면중합된 막을 꺼내어 90 °C의 건조오븐에서 수 시간 건조시켰다. 결과적으로 지지체 표면에 폴리아미드와 실리콘이 동시에 포함된 복합막을 제조하였다. 제조된 복합막을 50 중량% 에탄올 수용액에 수 초간 침지하였다.

**실시예 2**

디아민 단량체로서 m-페닐렌디아민(MPD)을 대신하여 0.25 중량% 농도의 피페라진을 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 같은 방법으로 복합막을 제조하였다.

**비교예 1**

PDMS를 첨가하지 않은 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 같은 방법으로 복합막을 제조하였다.

**비교예 2**

디아민 수용액과 아실 할라이드를 반응에 참여시키지 않는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 같은 방법으로 복합막을 제조하였다.

**실험예 1 : 올레산/헥산 용액의 투과량과 배제율 측정**

분리막의 올레산/헥산 용액 투과량과 배제율을 측정하기 위하여, 1000 ppm 올레산(oleic acid)이 포함된 헥산 용액을 제조하여 200 psi의 압력과 25 °C 온도 조건으로 투과장치에서 투과속도 및 용질배제율을 측정하였으며 다음 수학적 식 1 및 2에 의해서 계산하였다.

**수학적 식 1**

$$\text{배제율(\%)} = \frac{(\text{공급액의 농도} - \text{투과액의 농도})}{\text{공급액의 농도}} \times 100$$

**수학적 식 2**

$$\text{투과속도}(\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day}) = \frac{\text{투과량}(\text{m}^3)}{\text{막면적}(\text{m}^2) \cdot \text{단위시간}(\text{day})}$$

다음 표 1은 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2에서 각각 제조한 비대칭 분리막에 대한 올레산/헥산 용액 투과량과 배제율을 측정한 결과를 나타낸 것이다.

**[표 1]**

분리막	투과량(m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> ·day)	배제율(%)
실시예 1	3.0	93
실시예 2	4.1	76
비교예 1	0.2	68
비교예 2	5.0	13

**실험예 2 : 올레산/헥산 용액의 투과량과 배제율 측정**

상기 실시예 1에서 폴리디메틸실록산(PDMS) 농도를 2 중량%로 고정하고, 다만 m-페닐렌디아민(MPD)의 농도를 0.5 중량%, 1 중량% 및 2 중량%로 각각 증가시키고, 트리메조일 클로라이드(TMC)의 농도를 0.025 중량%, 0.05 중량% 및 0.1 중량%로 각각 증가시킨 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 같은 방법으로 복합막을 제조하였다. 그리고, 제조한 비대칭 분리막에 대해서는 상기 실험예 1의 방법으로 올레산/헥산 용액 투과량과 배제율을 측정하였고, 그 결과를 다음 표 2에 나타내었다.

**[표 2]**

PDMS 농도 : 2 중량% 고정			
MPD 농도(중량%)	TMC 농도(중량%)	투과량(m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> ·day)	배제율(%)
0.5	0.025	1.23	94

1.0	0.05	0.53	94
2.0	0.1	0.31	96

**실험예 3 :** 올레산/헥산 용액의 투과량과 배제율 측정

상기 실시예 1에서 m-페닐렌디아민(MPD)의 농도를 0.25 중량%, 트리메조일 클로라이드(TMC)의 농도를 0.0125 중량%로 고정하고, 다만 폴리디메틸실록산(PDMS)의 농도를 0.2 중량%, 0.5 중량% 및 1 중량%로 증가시킨 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 같은 방법으로 복합막을 제조하였다. 그리고, 제조한 비대칭 분리막에 대해서는 상기 실험예 1의 방법으로 올레산/헥산 용액에 대한 투과량과 배제율을 측정하였고, 그 결과를 다음 표 3에 나타내었다.

**[표 3]**

MPD 농도 : 0.25 중량% 고정, TMC 농도 : 0.0125 중량% 고정		
PDMS 농도(중량%)	투과량(m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> ·day)	배제율(%)
0.2	0.5	76
0.5	1.1	87
1.0	2.5	93

**실험예 4 :** 염료 및 오일의 투과량과 배제율 측정

상기 실시예 1에서 제조한 분리막에 대해서는 Sudan IV 염료 및 왁스가 제거된 오일 각각에 대한 용질 투과량과 배제율을 상기 실시예 1의 방법으로 측정하였고, 그 결과를 다음 표 4에 나타내었다.

**[표 4]**

측정용질	투과량(m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> ·day)	배제율(%)
Sudan IV 염료	3.0	95
왁스가 제거된 오일	3.0	93

**실험예 5 :** 용매의 투과량과 배제율 측정

상기 실시예 1에서 제조한 분리막에 대해서는 물(H<sub>2</sub>O), 메탄올(MeOH), 에탄올(EtOH), 이소프로판올(IPA), 메틸에틸케톤(MEK), 메틸 t-부틸에테르(MTBE), 에틸아세테이트(EA), 디에틸에테르(DEE), 헥산(hexane) 용매 각각에 대한 투과량과 배제율을 상기 실시예 1의 방법으로 측정하였고, 그 결과를 다음 표 5에 나타내었다.

**[표 5]**

용매	H <sub>2</sub> O	MeOH	EtOH	IPA	acetone	MEK	MTBE	EA	DEE	hexane
투과량 (m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> ·day)	0.09	1.75	1.29	0.88	2.58	1.95	2.92	2.81	4.55	3.00
배제율(%)	-	95	90	87	95	95	95	93	91	93

**발명의 효과**

이상에서 상세히 설명한 바와 같이, 본 발명의 폴리아미드 나노복합막은 투과율과 배제율이 우수한 투과특성을 가지고 있으며, 여타 유기용매에 대해서 매우 안정하였으며 투과량과 분리능이 매우 우수하였다. 특히, 본 발명의 나노복합막은 혼합 유기용매의 정제 및 유기용매 폐수처리를 비롯하여 유기용매에 녹아 있는 저분자량 유기화합물(분자량 100 ~ 1000)의 회수에 유효하다. 따라서, 본 발명의 나노복합막은 정유산업에서 오일의 분리, 값비싼 촉매 분리 회수, 약의 분리 및 농축, 독성물질 분리 등에 널리 적용될 수 있다.

**(57) 청구의 범위**

**청구항 1.**  
다공성 지지체 표면에, 폴리아미드와 폴리디메틸실록산이 포함된 스킨층이 형성된 구조를 이루고 있는 것임을 특징으로 하는 내유기용매성 폴리아미드 나노복합막.

**청구항 2.**

제 1 항에 있어서, 상기 나노복합막은 유기용매에 녹아 있는 저분자량 화합물(분자량 100 ~ 1000)의 분리에 사용되는 것임을 특징으로 하는 내유기용매성 폴리아미드 나노복합막.

**청구항 3.**

다공성 지지체 표면에서,

0.1 ~ 10 중량% 농도의 디아민 단량체와 0.005 ~ 5 중량% 농도의 디카르복시산 단량체를 사용하여 계면중합함과 동시에 0.1 ~ 3 중량% 농도의 폴리디메틸실록산을 코팅하여 스킨층을 형성하는 것을 특징으로 하는 내유기용매성 폴리아미드 나노복합막의 제조방법.

**청구항 4.**

삭제

**청구항 5.**

제 3 항에 있어서, 상기 다공성 지지체가 폴리아크릴로니트릴 한외여과막인 것을 특징으로 하는 내유기용매성 폴리아미드 나노복합막의 제조방법.

**청구항 6.**

삭제