



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년10월22일
 (11) 등록번호 10-1452822
 (24) 등록일자 2014년10월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 B01D 71/16 (2006.01) B01D 69/02 (2006.01)
 B01D 69/06 (2006.01) B01D 71/12 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2012-0138596
 (22) 출원일자 2012년11월30일
 심사청구일자 2012년11월30일
 (65) 공개번호 10-2014-0070284
 (43) 공개일자 2014년06월10일
 (56) 선행기술조사문헌
 CN102688703 A*
 KR1020120118408 A*
 US3580841 A
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 한국화학연구원
 대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)
 (72) 발명자
 김인철
 대전 서구 대덕대로 150, 106동 306호 (갈마동, 큰마을아파트)
 안수현
 경북 울진군 원남면 신흥길 107,
 송두현
 대구 수성구 옥수천로 133, 107동 1607호 (사월동, 시지2차사월보성타운)
 (74) 대리인
 손민

전체 청구항 수 : 총 10 항

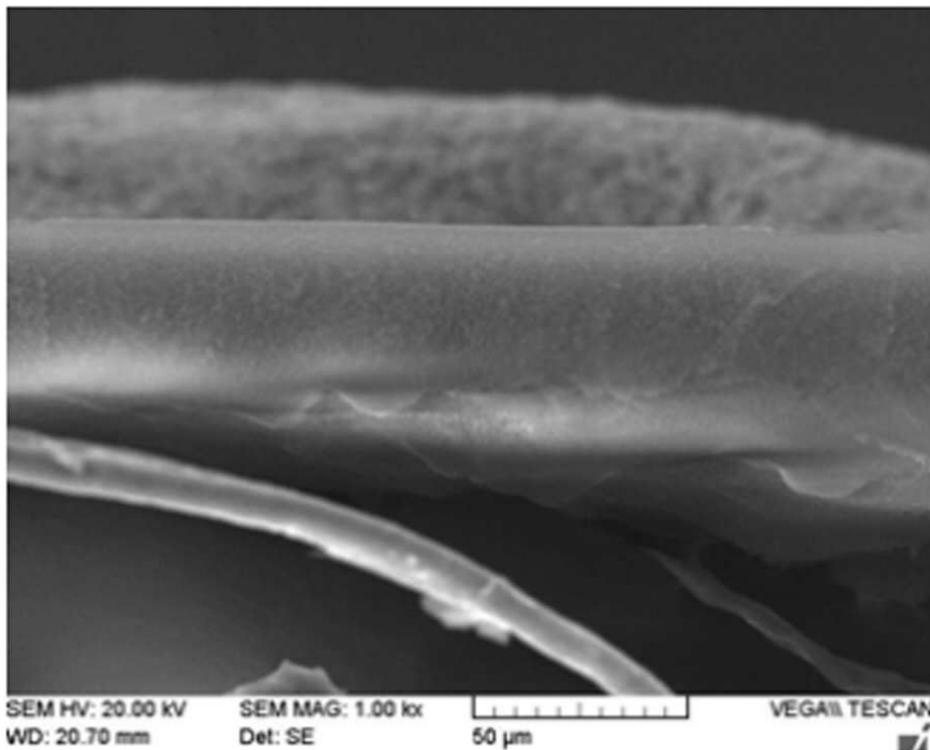
심사관 : 한승수

(54) 발명의 명칭 **화학적 내구성이 우수한 아세틸 메셀로스계 분리막 및 이의 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 화학적 내구성이 우수한 아세틸 메셀로스계 분리막 및 이의 제조방법에 대한 것이다. 구체적으로 본 발명은 아세틸 메셀로스를 제조한 후, 상기 아세틸 메셀로스와 셀룰로스 아세테이트의 혼합에 의하여 막오염 저항성이 유지되면서도 화학적 내구성이 향상된 분리막을 제조하는 방법에 대한 것이다. 본 발명에 따라 제조된 분리막은 스펀지 구조의 단면을 가짐으로써, 아세틸 메셀로스나 셀룰로스 아세테이트 단독 사용과 비교하여, 막오염 저항성을 유지함과 동시에 화학적 내구성이 향상되는 효과를 갖는다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10037860

부처명 지식경제부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 지식경제기술혁신사업

연구과제명 (RCMS)다기능성 정수처리용 멤브레인 소재 개발(3차)

기여율 1/1

주관기관 한국화학연구원

연구기간 2012.04.01 ~ 2013.03.31

특허청구의 범위

청구항 1

- 1) 아세틸 메셀로스와 셀룰로스 아세테이트계 물질을 혼합하여 혼합체를 제조하는 단계;
- 2) 상기 혼합체를 용매, 비용매 또는 이의 혼합물에 용해시키는 단계; 및
- 3) 상기 용해된 물질을 비용매에 침지시키는 단계를 포함하는 내화확성이 우수한 분리막의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 단계 1)의 아세틸 메셀로스는 아세틸 메틸셀룰로스, 아세틸 히드록시프로필메틸셀룰로스 및 아세틸 히드록시에틸메틸셀룰로스로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 단계 1)의 아세틸 메셀로스의 분자량은 200,000 내지 1,000,000 Mw인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 단계 1)의 아세틸 메셀로스는 3개의 -OH기당 0.1 내지 2.0개의 알킬기를 갖는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 단계 1)의 아세틸 메셀로스의 아세틸기 치환도는 1.5 내지 2.5인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 단계 1)의 셀룰로스 아세테이트계 물질은 셀룰로스 아세테이트, 셀룰로스 트리아세테이트, 셀룰로스 아세테이트 프로피오네이트, 셀룰로스 아세테이트 부티레이트로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 단계 1)의 아세틸 메셀로스 : 셀룰로스 아세테이트계 물질의 혼합 비율이 중량 기준으로 0.1 내지 0.9인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 단계 2)의 혼합체는 용매, 비용매 또는 이의 혼합물의 중량을 기준으로 하여 10% 내지 25% 용해된 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항의 제조방법으로 제조되어, 아세틸 메셀로스와 셀룰로스 아세테이트계 물질의 혼합체가 용매, 빈용매 또는 이의 혼합물에 용해된 후 비용매에 침지되어 분리막이 형성되고 단면이 스펀지형 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 내화학성이 우수한 분리막.

청구항 10

제9항의 내화학성이 우수한 분리막을 사용한 수처리용 장치.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 화학적 내구성이 우수한 아세틸 메셀로스계 분리막 및 이의 제조방법에 대한 것이다. 구체적으로 본 발명은 아세틸 메셀로스를 제조한 후, 상기 아세틸 메셀로스와 셀룰로스 아세테이트의 혼합에 의하여 막오염 저항성이 유지되면서도 화학적 내구성이 향상된 분리막을 제조하는 방법에 대한 것이다.

배경기술

[0002] 최근 정수처리 공정에서 수질의 안정성, 컴팩트한 부지, 자동화 등을 요구하기 때문에, 분리막에 대한 관심이 증가하고 있다. 정수처리에 사용되는 분리막은 내구성, 내오염성 등이 요구된다.

[0003] 소수성 고분자 분리막의 경우에 내구성은 우수하나 막오염에 약하며, 친수성 고분자 분리막은 막오염 저항성은 우수하나 내구성이 떨어지는 문제가 있다. 현재 널리 사용되는 셀룰로스계 고분자는 친수성으로, 막오염 저항성이 우수하나 내구성이 떨어지는 문제점이 있다. 이에 내구성이 우수하고 막오염 저항성이 높은 분리막이 요구되고 있는 실정이다.

[0004] 이러한 문제를 해결하기 위하여, 분자량이 높은 메틸 셀룰로스등의 개질된 셀룰로스계 고분자를 아세틸화 시켜 분리막 소재로 사용하고자 하는 시도가 있어왔다(한국 특허 1132731호). 그러나 이러한 아세틸화 메틸 셀룰로스 역시 화학적 내구성이 떨어져 사용에 어려움이 있다.

[0005] 이에, 본 발명자들은 막오염 저항성을 유지하면서도 화학적 내구성이 우수한 분리막에 대하여 연구하던 중, 아세틸 메셀로스와 셀룰로스 아세테이트를 블렌딩하여 분리막을 제조하는 경우 막오염 저항성이 유지되면서도 화학적 내구성이 향상될 뿐 아니라, 단면구조가 핑거구조에서 스펀지 구조로 변하는 것을 확인하고 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 목적은 아세틸 메셀로스와 셀룰로스 아세테이트계 물질을 혼합하여 분리막을 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

[0007] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 제조방법에 의해 제조되어 막오염 저항성 및 화학적 내구성이 향상된 분리막을 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 분리막을 이용한 수처리 장치를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0009] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 1) 아세틸 메셀로스와 셀룰로스 아세테이트계 물질을 혼합하여 혼합체를 제조하는 단계, 2) 상기 혼합체를 용매, 빈용매 또는 이의 혼합물에 용해시키는 단계, 3) 상기 용해된 물질을 비용매에 침시시키는 단계를 포함하는 분리막의 제조방법을 제공한다.
- [0010] 본 발명에서 사용되는 용어 아세틸 메셀로스는 아세틸화된 메틸 셀룰로스를 의미한다. 이는 1) 피리딘 또는 아세톤 용매에 메틸 셀룰로스를 5~20 : 95~80 중량비로 용해시키는 단계, 2) 상기 용액에 무수초산을 상기 메틸 셀룰로스 단위 유닛당 0.5 내지 3의 몰비로 첨가하여 60℃ 내지 90℃에서 아세틸화 반응을 수행하는 단계, 3) 물속에서 고형화시키는 단계를 포함하는 제조방법으로 제조될 수 있다. 상기 아세틸화된 메틸 셀룰로스는 160℃ 내지 180℃의 낮은 용융점을 가지며, 분자량이 200,000 내지 1,000,000일 수 있다. 아세틸 메셀로스의 제조방법 및 이를 이용한 수처리용 분리막의 제조방법은 본 발명자의 한국 특허 1132731호에 기재되어 있으며, 상기 문헌의 기재 내용은 본 명세서에 통합된다.
- [0011] 이러한 아세틸 메셀로스는 기존의 수처리 분리막보다 막오염 저항성이 우수하지만, 화학적 내구성이 약한 문제점이 있다. 따라서 본 발명은 아세틸 메셀로스와 셀룰로스 아세테이트를 혼합하여 막오염 저항성 및 화학적 내구성 모두 우수한 분리막을 제공한다.
- [0012] 상기 단계 1)은 아세틸 메셀로스와 셀룰로스 아세테이트계 물질을 혼합하여 혼합체를 제조하는 단계이다.
- [0013] 상기 단계 1)의 아세틸 메셀로스는 아세틸 메틸셀룰로스, 아세틸 히드록시프로필메틸셀룰로스 및 아세틸 히드록시에틸메틸셀룰로스로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나인 것이 바람직하나, 이에 제한되지 않는다.
- [0014] 본 발명에서, 상기 단계 1)의 아세틸 메셀로스의 분자량은 200,000 내지 1,000,000 인 것이 바람직하다.
- [0015] 본 발명에서 상기 단계 1)의 아세틸 메셀로스는 아세틸 메셀로스 단위 유닛당, 즉 3개의 OH-기당 0.1 내지 2.0개의 알킬기를 갖는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는, 0.5 내지 1.5개의 알킬기를 갖는 것이 바람직하다. 3개의 OH-기당 0.1 이하의 알킬기를 갖는 경우에는 용해도가 감소하고, 2.0 이상의 알킬기를 갖는 경우에는 화학적 내구성이 떨어지는 문제점이 있다.
- [0016] 본 발명에서 상기 단계 1)의 아세틸 메셀로스의 아세틸기 치환도는 1.5 내지 2.5 일 수 있다. 본 발명에서 사용되는 용어 '아세틸기 치환도'는 메셀로스 단위 유닛당, 남아있는 OH-기가 몇 개의 아세틸기로 치환되어 있는지를 나타내는 척도를 의미하며 단위로는 DS를 사용한다.
- [0017] 본 발명에서 상기 단계 1)의 셀룰로스 아세테이트계 물질은 셀룰로스 아세테이트, 셀룰로스 트리아세테이트, 셀룰로스 아세테이트 프로피오네이트, 셀룰로스 아세테이트 부티레이트로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상일 수 있으나 이에 제한되지 않는다.
- [0018] 상기 단계 1)의 아세틸 메셀로스와 셀룰로스 아세테이트계 물질의 혼합비율은 중량 기준으로 0.1 내지 0.9일 수 있다. 아세틸 메셀로스의 첨가량은 분리막의 강도 및 막오염 저항성에 영향을 미치며, 셀룰로스 아세테이트계 물질의 첨가량은 화학적 내구성에 영향을 미친다. 따라서 상기 비율이 0.1 이하이면 분리막의 강도가 감소하는 문제점이 있고, 상기 비율이 0.9 이상이면 화학적 내구성이 떨어지는 문제점이 있다.

- [0019] 본 발명에서, 상기 단계 2)는 단계 1)의 혼합체를 용매, 비용매 또는 이의 혼합물에 용해시키는 단계이다.
- [0020] 본 발명에서 사용되는 용어 '용매'는 25℃에서 녹는 용매를 의미한다. 본 발명에서 사용되는 용매는 디메틸아세트아마이드, 디메틸포름아미드, 디메틸술폰사이드 같은 극성용매, 아세톤, 메틸에틸케톤 같은 케톤류, r-부티로락톤 같은 사이클로케톤류로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상일 수 있으나 이에 제한되지 않는다.
- [0021] 본 발명에서 사용되는 용어 '비용매'는 100℃ 이상의 온도에서 녹는 용매를 의미한다. 본 발명에서 사용되는 비용매는 디에틸렌글리콜 같은 에틸렌글리콜 류 또는 디메틸프탈레이트 같은 프탈레이트류등을 사용하는 것이 바람직하나 이에 제한되지 않는다.
- [0022] 본 발명에서, 상기 단계 2)의 혼합체는 용매, 비용매 또는 이의 혼합물의 증량을 기준으로 하여 10% 내지 25% 용해될 수 있다. 혼합체의 함량이 10% 이하이면 분리막의 강도가 약해지는 문제점이 있고, 혼합체의 함량이 25%를 초과하는 경우 점도가 너무 증가하여 분리막의 제조가 어려워진다.
- [0023] 본 발명에서 상기 단계 3)은 단계 2)의 용해된 물질을 비용매에 침지시키는 단계이다. 비용매 침지를 통해 상전이가 일어난다.
- [0024] 본 발명에서 사용되는 용어 '비용매'는 100℃ 이상으로 가열해도 녹지 않는 용매류를 의미한다. 본 발명에서 사용되는 비용매는 물, 알콜, 에테르, 헥산 등일 수 있으나 이에 제한되지 않는다. 가장 바람직하게는, 물을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0025] 또한, 본 발명은 상기 제조방법으로 제조되어 단면이 스펀지형 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 분리막을 제공한다. 본 발명의 제조방법으로 제조된 분리막의 경우 단면이 스펀지형 구조를 가짐으로서, 아세틸 메셀로스 단독 또는 셀룰로스 아세테이트 단독으로 제조된 분리막이 가지는 팽거구조와 차별화된다. 스펀지형 구조의 분리막의 경우 강도가 증가하며, 역세척에 대해 안정성을 가지는 장점이 있다. 본 발명에서 제조된 분리막은 화학적 내구성이 향상되어, 알콜류나 염소류의 용매에 침지시킨 후에도 기공 크기와 투과량의 변화가 크지 않다.
- [0026] 또한, 본 발명은 상기 분리막을 사용하는 수처리용 장치를 제공한다. 상기 수처리용 장치는 정수기, 해수담수화 공정의 전처리 장치, 연수기, 폐수 처리 장치 또는 식품 정제 장치 등을 포함하나 이에 제한되지 않는다.

발명의 효과

- [0027] 본 발명에 따라 제조된 분리막은 스펀지 구조의 단면을 가지며, 막오염 저항성을 유지함과 동시에 화학적 내구성이 향상되는 효과를 갖는다.

도면의 간단한 설명

- [0028] 도 1은, 아세틸 메셀로스과 셀룰로스 아세테이트의 혼합비율이 0.5인 혼합물을 이용하여 제조한 분리막의 단면 사진이다.
- 도 2는, 상용화된 셀룰로스 아세테이트를 단독으로 이용하여 제조한 분리막의 단면사진이다.
- 도 3은, 아세틸 메셀로스를 단독으로 이용하여 제조한 분리막의 단면사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명을 더욱 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐, 실시예에 의하여 본 발명의 내용이 한정되는 것은 아니다.

[0030] **제조예: 아세틸 메셀로스의 제조**

[0031] 메틸 셀룰로스(PMA, 삼성정밀화학제품, DS:1.7) 10 중량%를 피리딘 90 중량%에 용해시키고 무수 초산을 상기 메틸 셀룰로스 단위유니트당 3 몰비가 되도록 첨가한 후, 90℃에서 3시간 동안 아세틸화 반응을 수행하였다. 다음으로 아세틸화 반응이 완료된 후, 이를 물속에서 고형화하여 아세틸화도가 100%인 아세틸 메셀로스를 제조하였다.

[0032] **실시예 1: 혼합비율이 0.5인 분리막의 제조**

[0033] 상기 제조된 아세틸 메셀로스와 셀룰로스 아세테이트(Aldrich)를 혼합비율 0.5로 혼합하여 혼합체를 제조하였다. 상기 혼합체 15 중량%를 용매인 디메틸아세트아마이드 85 중량%에 용해한 후, 비용매인 물 속에 침지시켜서 수처리용 분리막을 제조하였다.

[0034] **실시예 2: 혼합비율이 0.09인 분리막의 제조**

[0035] 혼합비율이 0.09인 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 수처리용 분리막을 제조하였다.

[0036] **실시예 3: 혼합비율이 0.91인 분리막의 제조**

[0037] 혼합비율이 0.91인 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 수처리용 분리막을 제조하였다.

[0038] **비교예 1: 상용화된 셀룰로스 아세테이트를 사용하여 분리막 제조**

[0039] 상용화된 셀룰로스 아세테이트(Aldrich[®], 90,000 Mw)를 단독으로 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 분리막을 제조하였다.

[0040] **비교예 2: 아세틸 메셀로스를 사용하여 분리막 제조**

[0041] 아세틸 메셀로스를 단독으로 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 분리막을 제조하였다.

[0042] **실험예 1: 수처리용 분리막의 초순수를 사용한 투과유량**

[0043] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 분리막에 대하여 초순수를 이용하여 투과유량을 측정하였다. 측정된 투과유량을 하기 표 1에 나타내었다(측정압력, 1 bar). 또한, Polyethylene oxide 200,000 수용액 1,000ppm 제거율을 측정하여 하기 표 1에 나타내었다(측정압력, 1bar).

표 1

[0044]

	투과유량 (L/m ² hr)	제거율 (%)
실시예 1	1500	92
실시예 2	1200	81
실시예 3	2100	90
비교예 1	800	72
비교예 2	2500	85

[0045] 그 결과, 실시예 1 내지 3에서 제조된 분리막이 비교예에 비하여 투과유량 및 제거율에서 우수한 성능을 나타냄

을 확인할 수 있었다. 구체적으로, 셀룰로스 아세테이트를 단독으로 사용한 분리막(비교예 1)에 비하여 투과유량 및 제거율이 모두 우수하였으며, 아세틸 메셀로스를 단독으로 사용한 분리막(비교예 2)에 비해서도 투과유량 및 제거율이 떨어지지 않음을 확인할 수 있었다.

[0046] **실험예 2: 분리막의 알코올 내구성 실험**

[0047] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 분리막의 내구성을 확인하기 위하여, 각 분리막을 에탄올 50% 수용액에 24시간 침지하였다. 그 후, 실험예 1과 동일한 실험을 실행하였으며 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

[0048]

	투과유량 (L/m ² hr)	제거율 (%)
실시예 1	1400	91
실시예 2	900	90
실시예 3	1800	85
비교예 1	900	83
비교예 2	측정불가	측정불가

[0049] 그 결과, 실시예 1 내지 3의 분리막은 에탄올 수용액 침지 후에도 투과유량 및 제거율이 크게 감소하지 않아 분리막의 성능이 유지됨을 확인할 수 있었다. 그러나 비교예 2의 분리막의 경우, 막이 현저하게 훼손되어 투과유량 및 제거율의 측정이 불가능하였다.

[0050] **실험예 3: 분리막의 차염소산 나트륨 내구성 실험**

[0051] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 분리막의 내구성을 확인하기 위하여, 각 분리막을 차염소산 나트륨 1% 수용액에 24시간 침지하였다. 그 후, 실험예 1과 동일한 실험을 실행하였으며 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

표 3

[0052]

	투과유량 (L/m ² hr)	제거율 (%)
실시예 1	1600	93
실시예 2	1200	85
실시예 3	1500	91
비교예 1	850	79
비교예 2	측정불가	측정불가

[0053] 그 결과, 실시예 1 내지 3의 분리막은 차염소산나트륨 수용액 침지 후에도 투과유량 및 제거율이 크게 감소하지 않아 분리막의 성능이 유지됨을 확인할 수 있었다. 그러나 비교예 2의 분리막의 경우, 막이 현저하게 훼손되어 투과유량 및 제거율의 측정이 불가능하였다.

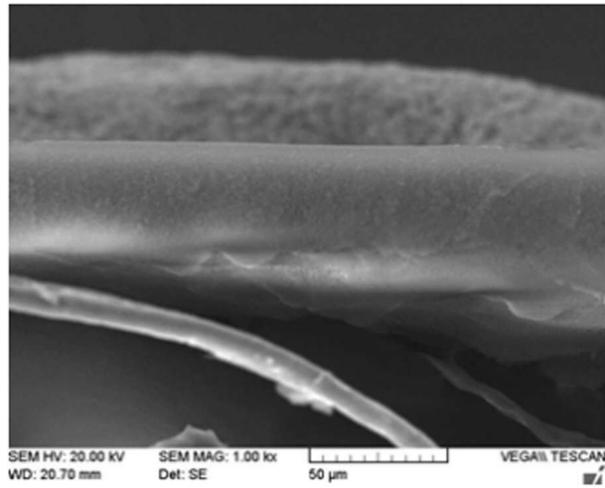
[0054] **실험예 4: 분리막의 단면 비교**

[0055] 분리막의 구조를 파악하기 위해, 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2에서 제조된 분리막의 단면사진을 찍었다. 이를 각각 도 1(실시예 1), 도 2(비교예 1) 및 도 3(비교예 2)에 나타내었다.

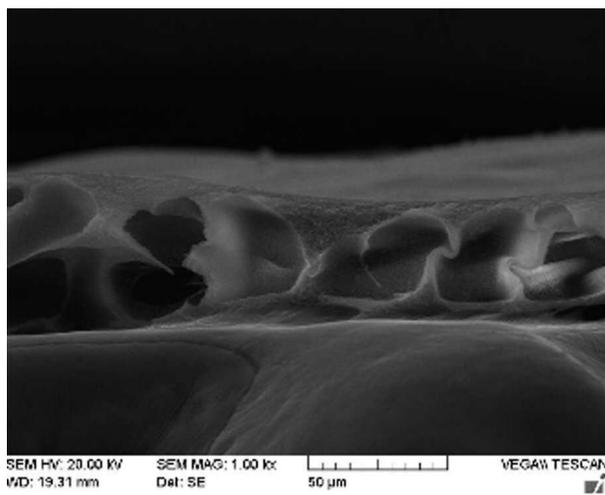
[0056] 그 결과, 셀룰로스 아세테이트 및 아세틸메셀로스 단독으로 제조된 비교예 1 및 2는 핑거구조를 보이는 반면, 아세틸 메셀로스 및 셀룰로스 아세테이트 혼합체로 제조된 실시예 1은 완전한 스폰지 구조를 보이는 것을 확인할 수 있었다. 따라서, 실시예 1은 여과 성능이 우수하고, 기계적 강도가 우수하며 기공 크기가 줄어드는 것을 확인할 수 있었다.

도면

도면1



도면2



도면3

