



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0121987
(43) 공개일자 2016년10월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 69/12 (2006.01) B01D 61/14 (2006.01)
B01D 67/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01D 69/125 (2013.01)
B01D 61/14 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0051941
(22) 출원일자 2015년04월13일
심사청구일자 2015년04월13일

(71) 출원인
엘지전자 주식회사
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암
동5가)
(72) 발명자
오병수
서울특별시 서초구 양재대로11길 19
이창호
서울특별시 서초구 양재대로11길 19
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
박장원

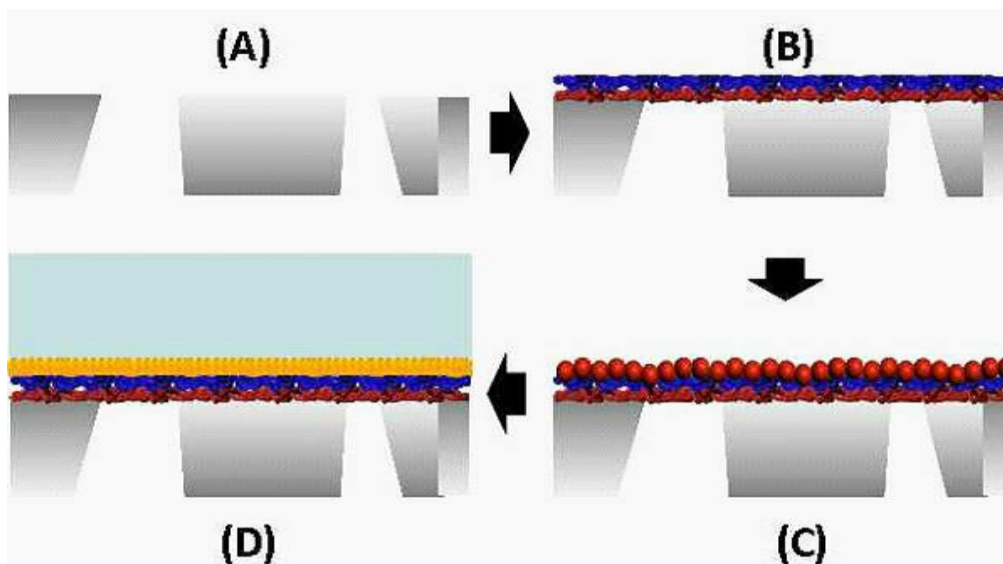
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 한계 계면 중합법과 이를 이용하여 제조한 분리막

(57) 요약

본 발명은 신규한 한계 계면 중합법과 이를 이용하여 제조한 분리막에 관한 것이다. 본 발명은 다공성 지지체 위에 높은 수투과도를 가지는 중간층을 도입하고 그 위에 다시 한계 계면 중합을 적용한 것으로, 지지체의 종류에 무관하게 두께가 적으면서 고밀도인 동시에 표면 요철이 적은 계면 중합 선택층을 설계하여 높은 선택도뿐만 아니라 높은 수투과도를 구현할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01D 67/0006 (2013.01)

B01D 2323/38 (2013.01)

(72) 발명자

이수민

서울특별시 서초구 양재대로11길 19

이정현

서울특별시 성북구 안암로 145 (안암동5가)

방준하

서울특별시 성북구 안암로 145 (안암동5가)

최완석

서울특별시 성북구 안암로 145 (안암동5가)

명세서

청구범위

청구항 1

다공성 지지체 및 상기 지지체 위에 형성되어 있는 고분자 선택층을 포함하는 TFC(thin film composite) 분리막에 있어서,

상기 지지체와 고분자 선택층 사이에 상기 지지체의 기공을 폐쇄하는 필름형태의 중간층을 포함하고,

상기 선택층은 단일층(monolayer)인 것을 특징으로 하는 분리막.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 다공성 지지체는 정밀여과(MF)막 또는 한외여과(UF)막인 것을 특징으로 하는 분리막.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 중간층은 LBL(layer-by-layer assembly)법으로 제조되는 것을 특징으로 하는 분리막.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 선택층은 계면 중합법(interfacial polymerization)으로 제조된 것을 특징으로 하는 분리막.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 다공성 지지체는 5 nm 내지 10 μm 의 공극 크기를 갖는 것인 분리막.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 중간층은 1 nm이하의 공극 크기를 갖는 것인 분리막.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 선택층은 그 두께가 50 nm 이내인 것을 특징으로 하는 분리막.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 선택층은 그 외부 표면에 요철이 없는 것을 특징으로 하는 분리막.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 다공성 지지체는 폴리아크릴로니트릴(Polyacrylonitrile), 폴리술폰(Polysulfone), 폴리 카보네이트(Polycarbonate), 셀룰로오스(Cellulose), 셀룰로오스 아세테이트(Cellulose Acetate), 폴리에테르 술폰(Polyethersulfone), 폴리비닐피롤리돈(Polyvinylpyrrolidone), 라미네이트 폴리술폰(Laminated

Polysulfone), 폴리테트라플루오로에틸렌(Polytetrafluoroethylene), 불화 폴리비닐리덴(Polyvinylidene Fluoride), 폴리프로필렌(Polypropylene), 염화 폴리 비닐(Poly Vinyl Chloride), 폴리에테르이미드, 폴리페닐렌 설파이드 및 폴리에테르에테르케톤으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1 이상의 고분자 성분을 함유하는 것을 특징으로 하는 분리막.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 중간층은 폴리에틸렌이민(Polyethylenimine), 폴리아크릴산(Poly acrylic acid), 폴리아크릴아미드-코-디알릴디메틸암모늄 클로라이드(Poly acrylamide-co-diallyldimethylammonium chloride), 폴리 2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판 설푼산(Poly 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid), 폴리(2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판 설푼산-코-아크릴로니트릴)아크릴로니트릴(Poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid-co-acrylonitrile) acrylonitrile), 폴리 알릴아민(Poly allylamine), 폴리 알릴아민 하이드로클로라이드(Poly allylamine hydrochloride), 폴리 아네톨 술푼산(Polyanetholesulfonic acid), 폴리 [비스(2-클로로에틸)에테르-알트-1,3-비스[3-(디에틸아미노)프로필]우레아] 사중중합체(Poly[bis(2-chloroethyl) ether-alt-1,3-bis[3-(dimethylamino)propyl]urea] quaternized), 폴리 디알릴 디메틸 염화암모늄(Poly diallyldimethylammonium chloride), 폴리 디메틸아민-코-에피클로로하이드린-코-에틸렌디아민(Poly dimethylamine-co-epichlorohydrin-co-ethylenediamine), 폴리 2-에틸-2-옥사졸린(Poly 2-ethyl-2-oxazoline), 폴리 소듐 4-스티렌 설푼네이트(Poly sodium 4-styrenesulfonate), 폴리 4-스티렌 설푼산(Poly 4-styrenesulfonic acid), 폴리 4-스티렌 설푼산-코-말레산(Poly 4-styrenesulfonic acid-co-maleic acid), 폴리 비닐 설푼네이트(Poly vinyl sulfite) 및 폴리 비닐 설푼산(Poly vinylsulfonic acid)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1 이상의 고분자 성분을 함유하는 것을 특징으로 하는 분리막.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 선택층은 폴리아미드(Polyamide), 폴리퓨란(Polyfuran), 폴리에테르-폴리퓨란(Polyether-Polyfuran), 술푼화된 폴리술푼(Sulfonated Polysulfone), 폴리아미드-폴리에틸렌이민(Polyamide via polyethylenimine), 폴리아미드-폴리에피아민(Polyamide via polyepiamine), 폴리비닐아민(Polyvinylamine), 폴리피롤리딘(Polypyrrolidine), 폴리피페라진-아미드(Polypiperazine-amide), 전 방향족 폴리아미드(Fully Aromatic Polyamide), 가교결합된 폴리아미드(Cross linked Polyamide), 가교결합된 전 방향족 폴리아미드(Cross linked Fully Aromatic Polyamide), 가교결합된 아랄킬 폴리아미드(Cross linked Aralkyl Polyamide) 및 레소시놀계 고분자(Resorcinol based polymer)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1 이상의 고분자 성분을 함유하는 것을 특징으로 하는 분리막.

청구항 12

다공성(porous) 지지체,

상기 지지체 상에 형성되어 기공을 폐쇄하는 필름형태의 중간층, 및

상기 중간층 위에 계면 중합법(interfacial polymerization)에 의하여 형성된 고분자 선택층을 포함하는 분리막으로서,

상기 선택층의 두께는 50 nm 이내이고, 그 외부에 표면 요철이 없는 것을 특징으로 하는 분리막.

청구항 13

(i) 다공성 지지체를 준비하는 단계;

(ii) 상기 다공성 지지체 표면에 필름형태의 중간층을 형성시키어 다공성 지지체의 공극을 폐쇄시키는 단계; 및

(iii) 상기 중간층 위에 계면 중합법으로 선택층을 형성시키는 단계

를 포함하는 것을 특징으로 하는 분리막 제조방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 단계 (iii)은

- (a) 단계 (ii)에서 중간층이 형성된 다공성 지지체를 계면 중합 단량체를 포함하는 용액에 담지하여 중간층 내 기능기에 상기 단량체를 흡착시키는 단계;
 - (b) 중간층 내 기능기 대 단량체의 당량비가 1:1을 초과하지 않을 정도로 강하게 세척하여 과량의 단량체를 제거하는 단계; 및
 - (c) 상기 흡착된 단량체를 중합시키는 단계
- 를 포함하여 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 15

제13항에 있어서, 상기 단계 (ii)에서 상기 필름형태의 중간층은 LBL(layer-by-layer assembly)법으로 형성되는 것을 특징으로 하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 신규한 한계 계면 중합법과 이를 이용하여 제조한 분리막에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 계면 중합은 서로 섞이지 않는 두 용액을 이용하여 각각의 단량체를 용액 간의 계면에서 접촉시켜 고분자를 중합하는 방법이다. 나일론, 아라미드 등의 다양한 고분자가 이 방법을 통해 제조되고 있으며, 분리막 분야에서는 현재 가장 널리 이용되는 기술이다.
- [0003] 일반적으로 상업적으로 판매되고 있는 역삼투막은 폴리술폰 등의 지지체와 그 위에서 수용액상의 아민 단량체와 유기 용매상의 아실 클로라이드 단량체를 계면 중합하여 형성되는 선택층의 조합으로 이루어진 TFC(thin film composite) 복합막의 형식을 가진다.
- [0004] 이러한 형식으로 제작되는 계면 중합 분리막은 1977년 DuPont사에서 판매를 시작한 이후 그 이전의 막보다 우수한 성능을 통해 현재까지 상용 막 시장의 다수를 점하고 있다. 그러나 현재의 상용 역삼투막은 염 제거에 유효한 것 이상으로 선택층이 과도하게 두꺼우며 표면 요철로 인한 막오염이 심할 뿐 아니라 지지체인 폴리술폰이 화학적 내구성이 우수하지 못해 그 활용 분야가 매우 제한되는 단점 또한 가지고 있다.
- [0005] 따라서 화학적 내구성이 우수한 소재를 이용하여 그 활용 분야의 다변화에 유리하고 또한 표면의 요철 구조를 제어하여 사용 연한을 증가시킬 수 있는, 고내구성에 특화된 분리막이 현재 급격히 수요가 증가하고 있는 분리막 시장에서 주도권을 잡을 수 있을 것으로 예측된다. 더불어 선택층의 밀도를 유지하여 염 제거율을 보존하는 동시에 두께를 낮추어 수투과도를 증가시키는 기술 또한 시장에서 주목 받을 것으로 기대된다.
- [0006] 폴리술폰 계면 중합 분리막의 구조는 폴리술폰 지지체 자체의 특성에 의해 형성되는 것으로 알려져 있다. 폴리술폰 지지체는 비교적 소수성에 가깝기 때문에 친수성 단량체가 반응에 활발히 참여하게 되어 선택층의 두께가 두꺼워지며, 공극이 있기에 공극 안에 막 표면보다 다량으로 존재하는 친수성 단량체가 과반응을 일으켜 국소적으로 선택층의 두께가 증가하므로 표면 요철 구조가 형성된다. 그러나 기존의 계면 중합 방법을 이용하여서는 폴리술폰 이외의 지지체에 안정되고 염 제거 성능 또한 우수한 선택층을 건설할 수 없으며, 이는 앞서 설명하였듯이 중합 반응의 속도 및 진행이 전적으로 지지체의 특성에 의존하기 때문이다.
- [0007] 따라서 앞서 제시한 고내구성 지지체에서의 두께가 얇으며 동시에 요철이 적고 높은 수투과도를 갖는 선택층을

얻기 위해서는 우선 지지체가 그 표면에 공극이 없으면서도 충분한 수투과도가 담보되어야 하고, 또한 선택층 제조 시 단량체의 반응을 적절히 제어할 수 있어 두께가 얇으면서도 요철이 적고 구조가 치밀한 층을 만들 수 있어야 한다.

[0008] 본 명세서 전체에 걸쳐 다수의 문헌이 참조되고 그 인용이 표시되어 있다. 인용된 문헌의 개시 내용은 그 전체로서 본 명세서에 참조로 삽입되어 본 발명이 속하는 기술 분야의 수준 및 본 발명의 내용이 보다 명확하게 설명된다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허공보 제10-0480989호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명자들은 기존의 계면 중합법을 사용하는 경우 발생하는 선택층의 과도한 두께 및 표면 요철 문제를 해결하기 위하여 연구 노력하였다. 그 결과 다공성 지지층 위에 중간층을 도입하고, 기존의 계면 중합법을 변형시킨 신규한 계면 중합법을 사용하여 선택층을 도입하는 경우, 선택층의 두께를 최소화하는 동시에 요철 문제를 해결할 수 있다는 것을 밝혀냄으로써, 본 발명을 완성하게 되었다.

[0011] 따라서 본 발명의 목적은 중간층이 도입되고 신규한 계면 중합법을 이용하여 선택층이 도입된 신규한 TFC 분리막을 제공하는데 있다.

[0012] 본 발명의 다른 목적은 중간층 및 두께가 최소화되고, 외부 표면 요철이 없는 선택층을 포함하는 신규한 구조의 분리막을 제공하는데 있다.

[0013] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 분리막을 제조하는 방법을 제공하는데 있다.

[0014] 본 발명의 또 다른 목적 및 이점은 하기의 발명의 상세한 설명, 청구범위 및 도면에 의해 보다 명확하게 된다.

과제의 해결 수단

[0015] 본 발명의 일 관점은 다공성 지지체 및 상기 지지체 위에 형성되어 있는 고분자 선택층을 포함하는 TFC(thin film composite) 분리막에 있어서, 상기 지지체와 고분자 선택층 사이에 상기 지지체의 기공을 폐쇄하는 필름형태의 중간층을 포함하고, 상기 선택층은 단일층(monolayer)인 것을 특징으로 하는 분리막을 제공하는 것이다.

다공성 지지체

[0017] TFC(thin film composite)란, 현재 상업적으로 가장 널리 판매되고 있는 복합 분리막의 구조를 일컫는 용어로서, 다공성 지지체 상에 고분자 선택층이 형성된 복합 구조를 의미한다.

[0018] TFC 구조에 포함되는 다공성 지지체는 분리막에 우수한 기계적 강도를 부여하는 기능을 수행하며, 부직포 등의 non-woven fabric 지지체 위에 형성된 것일 수도 있다.

[0019] 본 발명의 분리막에서 사용되는 다공성 지지체는 정밀여과(MF)막 또는 한외여과(UF)막으로서, 1 nm 내지 1 μ m의 공극 크기를 갖는 것을 사용할 수 있다.

[0020] 바람직하게는, 1 nm 내지 1 μ m의 공극 크기를 갖는 한외여과막을 다공성 지지체로서 사용할 수 있다.

- [0021] 다공성 지지체의 소재는 정밀여과 또는 한외여과막 제조에 통상적으로 사용되는 것이라면 제한 없이 사용될 수 있는데, 일 구현예에서, 다공성 지지체는 폴리아크릴로니트릴(Polyacrylonitrile), 폴리술폰(Polysulfone), 폴리카보네이트(Polycarbonate), 셀룰로오스(Cellulose), 셀룰로오스 아세테이트(Cellulose Acetate), 폴리에테르술폰(Polyethersulfone), 폴리비닐피롤리돈(Polyvinylpyrrolidone), 라미네이트 폴리술폰(Laminated Polysulfone), 폴리테트라플루오로에틸렌(Polytetrafluoroethylene), 불화 폴리비닐리덴(Polyvinylidene Fluoride), 폴리프로필렌(Polypropylene), 염화 폴리 비닐(Poly Vinyl Chloride), 폴리에테르이미드, 폴리페닐렌 설파이드 및 폴리에테르에테르케톤으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1 이상의 고분자 성분을 함유할 수 있으나, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0022] **중간층**
- [0023] 본 발명의 분리막은 다공성 지지체와 고분자 선택층 사이에 지지체의 기공을 폐쇄하는 필름형태의 중간층을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0024] 기존의 TFC 분리막의 경우 제조 과정에서 지지체의 공극 안으로 단량체가 다량 들어가고 그로 인하여 단량체가 과반응을 일으키므로, 선택층의 두께가 증가하고 표면 요철 구조가 형성되는 문제가 있는 반면에, 본 발명의 TFC 분리막은 다공성 지지체 위에 고분자 또는 무기 재료로 구성된 필름형태의 중간층을 계면 중합 이전 단계로 도입하여 지지체의 공극으로 인한 요철 문제를 해결하고, 이를 통해 지지체의 특성에 구애되지 않는 계면 중합 선택층의 제조를 가능하게 한다.
- [0025] 중간층이 지지체에 부착되는 방법은 평평한 모양으로 지지체에 부착되어 그 기공을 폐쇄할 수 있는 방법이라면 제한 없이 사용될 수 있으며, 종기로는 LBL(layer-by-layer assembly)법으로 제조될 수 있으나 반드시 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0026] 일 구현예에서, 상기 중간층은 공유결합, 전하결합, 정전기적 결합, 반데르발스힘 또는 수소결합에 의하여 상기 지지체의 표면에 부착된 것일 수도 있다.
- [0027] 다른 구현예에서, 본 발명의 중간층은 1 nm이내의 공극 크기를 갖는 것일 수 있다.
- [0028] 중간층의 소재는 평평한 모양으로 지지체에 부착되어 그 기공을 폐쇄할 수 있는 것이라면, 무기 재료, 고분자 재료 등 제한 없이 사용될 수 있는데, 예컨대 중간층은 폴리에틸렌이민(Polyethylenimine), 폴리아크릴산(Poly acrylic acid), 폴리 아크릴아미드-코-디알릴디메틸암모늄 클로라이드(Poly acrylamide-co-diallyldimethylammonium chloride), 폴리 2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판 설폰산(Poly 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid), 폴리(2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판 설폰산-코-아크릴로니트릴)아크릴로니트릴(Poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid-co-acrylonitrile) acrylonitrile), 폴리 알릴아민(Poly allylamine), 폴리 알릴아민 하이드로클로라이드(Poly allylamine hydrochloride), 폴리 아네톨 술폰산(Polyanetholesulfonic acid), 폴리[비스(2-클로로에틸)에테르-알트-1,3-비스[3-(디에틸아미노)프로필]우레아] 사중중합체(Poly[bis(2-chloroethyl) ether-alt-1,3-bis[3-(dimethylamino)propyl]urea] quaternized), 폴리 디알릴 디메틸 염화암모늄(Poly diallyldimethylammonium chloride), 폴리 디메틸아민-코-에피클로로하이드린-코-에틸렌디아민(Poly dimethylamine-co-epichlorohydrin-co-ethylenediamine), 폴리 2-에틸-2-옥사졸린(Poly 2-ethyl-2-oxazoline), 폴리 소듐 4-스티렌 설포네이트(Poly sodium 4-styrenesulfonate), 폴리 4-스티렌 설폰산(Poly 4-styrenesulfonic acid), 폴리 4-스티렌 설폰산-코-말레산(Poly 4-styrenesulfonic acid-co-maleic acid), 폴리 비닐 설페이트(Poly vinyl sulfate) 및 폴리 비닐 설폰산(Poly vinylsulfonic acid)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1 이상의 고분자 성분을 함유하는 것일 수 있으나, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0029] **선택층**
- [0030] 또한, 본 발명의 분리막은 상술한 바와 같은 중간층 위에 선택층이 형성되어 있으며, 특히 선택층이 단일층(monolayer)으로 형성된 것을 특징으로 한다.
- [0031] 본 발명자들은 최근에, 선택층의 요철 문제를 해결하기 위하여 다공성 지지체 및 중간층을 사용하여 분리막을 제조한 다음 선택층을 제작함에 있어 LBL(layer-by-layer assembly)법을 이용하여 단량체를 반복 적층하는 방법을 채택하여 두께가 얇으며 요철이 적은 선택층을 제조한 바 있다. 이 경우, 단량체의 반복적층을 통한 일련의 반응(sequential reaction)을 통하여 선택층이 제조되므로, 선택층이 폴리머 다층(multilayer)으로 형성되는 것을 특징으로 한다.

- [0032] 이 방법을 사용하는 경우, 바람직한 두께의 선택층 제조를 위해서는 10회 내지 15회 사이클의 반복적층 반응이 요구되어 기술 상용화에 난점이 있는 반면에, 본 발명의 분리막은 반복적층 반응을 필요로 하지 않고, 1-step 중합 반응으로 형성된 단일층(monolayer)의 선택층을 가지는 것을 특징으로 한다.
- [0033] 본 발명의 단일층의 선택층을 중간층에 도입하기 위해서 사용하는 1-step 중합 반응은 LBL(layer-by-layer assembly)법 대신 계면 중합법을 사용하는 것이나, 이는 통상의 계면 중합법이 아닌 변형된 신규한 계면 중합법으로서 본 발명자들은 이를 한계 계면 중합법으로 명명하였다. 이에 관해서는 이하 제조방법 부분에서 상세히 기술하기로 한다.
- [0034] 일 구현예에서, 선택층은 그 외부 표면에 요철이 없는 것을 특징으로 하고, 0.1 nm 이하의 공극을 갖거나 공극이 실질적으로 존재하지 않는 것으로서, 그 두께가 50 nm 이내이다.
- [0035] 이와 같이, 본 발명에 있어서 선택층 제조시 단량체의 반응을 적절히 제어할 수 있기 때문에, 중간층 위에 형성된 선택층의 두께가 얇으면서도 요철이 적고 구조가 치밀한 층을 만들 수가 있다.
- [0036] 선택층의 재료로는 분리막 고유의 특성을 나타낼 수 있는 소재라면 제한없이 사용될 수 있는데, 예컨대 선택층으로는 폴리아미드(Polyamide), 폴리퓨란(Polyfurane), 폴리에테르-폴리퓨란(Polyether-Polyfurane), 술폰화된 폴리술폰(Sulfonated Polysulfone), 폴리아미드-폴리에틸렌이민(Polyamide via polyethylenimine), 폴리아미드-폴리에피아민(Polyamide via polyepiamine), 폴리비닐아민(Polyvinylamine), 폴리피롤리딘(Polypyrrolidine), 폴리피페라진-아미드(Polypiperazine-amide), 전 방향족 폴리아미드(Fully Aromatic Polyamide), 가교결합된 폴리아미드(Cross linked Polyamide), 가교결합된 전 방향족 폴리아미드(Cross linked Fully Aromatic Polyamide), 가교결합된 아랄킬 폴리아미드(Cross linked Aralkyl Polyamide) 및 레소시놀계 고분자(Resorcinol based polymer)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1 이상의 고분자 성분을 함유하는 것을 사용할 수 있으나, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0037] 상술한 본 발명의 분리막을 다른 관점으로 표현하면, 다공성(porous) 지지체, 상기 지지체 상에 형성되어 기공을 폐쇄하는 필름형태의 중간층, 및 상기 중간층 위에 계면 중합법(interfacial polymerization)에 의하여 형성된 고분자 선택층을 포함하는 분리막으로서, 상기 선택층의 두께는 50 nm 이내이고, 그 외부에 표면 요철이 없는 것을 특징으로 하는 분리막으로서 표현될 수도 있다.
- [0038] 이와 같이 본 발명의 분리막을 표현하는 경우에는, 계면 중합법에 의하여 선택층이 형성되었음에도 불구하고, 선택층의 두께가 얇으면서 외부 요철이 없는 것에 초점이 맞추어지며, 그 대신 반드시 선택층이 단일층으로 한정되지 않는다는 것에 특징이 있다.
- [0039] 본 발명의 TFC분리막은 생활 및 공업용수, 각종 생활하수 및 산업폐수 처리, 음용수 및 상수의 정수 처리, 무기이온, 박테리아, 바이러스, 유기 및 콜로이드와 같은 오염물질 제거 등에 활용되는 수처리용 분리막; 또는 수소, 헬륨, 산소, 질소, 일산화탄소, 이산화탄소, 수증기, 암모니아, 황화합물, 탄화수소 기체, 바이오 가스 등을 분리 또는 제거하거나, 압축공기 중의 수분제거 등에 활용되는 기체처리용 분리막으로 사용될 수 있다.
- [0040] 또한, 본 발명의 분리막은 해수의 담수화, 농축수 재활용, 연화(softening), 이온분리, 순수 제조, 의용초순수 제조, 고정제수의 제조, 액체의 농축, 제조식품 농축처리, 혈액 투석, 저분자량 물질의 분리, 산 알칼리 회수 등과 같이 분자의 크기가 10 Å 이하인 초미세 용질의 분리를 위한 역삼투막으로 활용될 수 있으며; 고유량 나노필트레이션, 화학집전 나노필트레이션, 공기 중 미립자 제거를 위한 나노필트레이션, 다용도 유장 설탕의 탈염 등 분자량 250 ~ 1000MW 범위에서 미립자, 박테리아, 단백질, 농축당, 안료, 유기화합물 등의 미립자를 제거하기 위한 나노필트레이션에 활용될 수도 있다.
- [0041] 본 발명의 또 다른 관점은 (i) 다공성 지지체를 준비하는 단계; (ii) 상기 다공성 지지체 표면에 필름형태의 중간층을 형성시켜 다공성 지지체의 공극을 폐쇄시키는 단계; 및 (iii) 상기 중간층 위에 계면 중합법으로 선택층을 형성시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 분리막 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0042] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 단계 (ii)에서 상기 필름형태의 중간층은 LBL(layer-by-layer assembly)법으로 형성되는 것일 수 있다.
- [0043] LBL법은 예컨대 a) 다공성 지지체에 딥 코팅을 이용하여 지지체 표면과 전하가 반대인 고분자전해질 A를 표면에 흡착시키는 단계, b) 앞서 흡착된 고분자전해질과 반대의 전하를 가진 고분자전해질 B를 딥 코팅을 이용하여 재흡착하여 고분자전해질 간의 인력을 이용한 중간층을 완성하는 단계, 및 c) 세척을 통한 잔여 흡착물을 제거하

는 단계를 포함하여 수행되는 것일 수 있으며, 필요에 따라 a) 내지 c)의 과정을 반복 수행할 수 있다.

- [0044] 한편, 본 발명의 방법에 있어서, 상기 단계 (iii)의 계면 중합법은 통상의 계면 중합법이 아니라 본 발명자들에 의하여 개발된 한계 계면 중합법인 것을 특징으로 한다.
- [0045] 본 발명자들은 중간층 위에 선택층을 형성시킴에 있어서 LBL(layer-by-layer assembly)법을 사용하는 경우 반복 적층이 요구되므로, 시간이 오래 걸리고, 다량의 유기용매를 사용해야 하는 문제를 해결하기 위하여, 기존의 LBL법 대신에 계면 중합법을 적용하고자 시도하였다.
- [0046] 그러나, 기존에 알려진 계면 중합법을 그대로 적용하는 경우, 선택층의 두께가 지나치게 두꺼워 지고, 중간층의 존재에도 불구하고 여전히 표면 요철 문제가 해결되지 않는바, 공극이 없는 중간층 위에 원 스텝의 중합반응으로 두께가 얇고 표면 요철이 없는 단일층(monolayer)의 선택층을 형성시키는 것은 불가능하였다.
- [0047] 기존 계면 중합법은 선택층의 두께를 조절하기 위하여 물러 또는 세척을 이용하여 공극 안에 존재하는 과량의 단량체를 제거하는 단계를 포함하기도 하지만, 세척을 강하게 수행하는 경우 표면에 흡착된 단량체가 과도하게 제거되어 선택층에 결함이 생기는 문제가 있으므로, 일반적으로 용매 내에서 지지체를 흔드는 정도의 약한 세척 과정만을 거친다.
- [0048] 이러한 상황 하에서, 본 발명자들은 지지체 위에 공극이 없는 중간층을 먼저 도입하고, 계면 중합을 위한 모노머를 도입하는 경우에는, 매우 강한 세척 과정을 거치더라도 선택층의 결함문제가 발생하지 않는다는 놀라운 사실을 밝혀내게 되었다. 따라서, 본 발명의 한계 계면 중합법에서는 강한 세척 과정으로 과량의 단량체를 높은 강도로 제거해 내는 과정을 거치는 것을 특징으로 한다.
- [0049] 그리하여, 본 발명의 제조방법에 있어서 상기 계면 중합 단계 (iii)은, (a) 단계 (ii)에서 중간층이 형성된 다공성 지지체를 계면 중합 단량체를 포함하는 용액에 담지하여 중간층 내 기능기에 상기 단량체를 흡착시키는 단계; (b) 중간층 내 기능기 대 단량체의 당량비가 1:1을 초과하지 않을 정도의 강도로 강하게 세척하여 과량의 단량체를 제거하는 단계; 및 (c) 상기 흡착된 단량체를 중합시키는 단계를 포함하여 수행되는 것일 수 있다.
- [0050] 본 발명의 한계 계면 중합법은 상기 단계 (c) 이후에, (d) 잔여 단량체를 동일 용매를 이용한 세척으로 제거하여 계면 중합을 완료하는 단계를 더 포함할 수 있으며, 필요에 따라 상기 (a) 내지 (d)의 과정을 반복 수행할 수도 있다.
- [0051] 본 발명의 일 구현예에서, 상기 세척 과정은 중간층 내 기능기 대 단량체의 당량비가 1:0초과 내지 1:1이 되도록 하는 강도로 수행되는 것일 수 있다.
- [0052] 다른 구현예에 따르면, 상기 세척과정은 중간층 위에 단량체의 monolayer만을 남길 정도로 강한 강도에서 수행되는 것일 수 있으며, 있으며, 이는 평막을 단량체가 포함되지 않은 용매에 완전히 담근 후 강하게 휘저어 용매와 막 표면 간의 물리적 마찰을 1분 내지 5분 동안 반복적으로 가하는 방식으로 수행될 수 있다.
- [0053] 이와 같이, 본 발명의 한계 계면 중합법은 공극이 없는 중간층 위에서 기존 계면 중합보다 더 적은 양의 단량체가 반응하도록 과량의 용액 제거 과정을 개선한 기술로서, 용액에 담지하여 단량체를 표면에 흡착시키고 동일 용매에서의 강한 세척 및 잔류 용액 제거를 통해 표면에서 반응하는 단량체의 양을 최소화하여 선택층의 두께를 최소화하는 동시에 요철 문제를 해결한 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [0054] 본 발명은 다공성 지지체 위에 높은 수투과도를 가지는 중간층을 도입하고 그 위에 다시 계면 중합을 적용한 것으로, 지지체의 종류에 무관하게 두께가 적으면서 고밀도인 동시에 표면 요철이 적은 계면 중합 선택층을 설계하여 높은 선택도뿐만 아니라 높은 수투과도를 구현할 수 있는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [0055] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 단계별 개략도를 나타낸 것이다. (A)는 지지체로 사용할 다공성 막의 기공을 확대하여 나타낸 것이고, (B)는 LBL법에 의하여 도입된 필름형태의 중간층의 모습을 나타낸 것이다(적색: 지지체 표면과 반대 전하를 갖는 고분자층, 청색: 적색 고분자층과 반대 전하를 갖는 고분자 층). (C)는 필름형태

의 중간층 위에 친수성의 계면중합 단량체를 흡착시킨 모습을 도시한 것이다. (D)는 친수성의 계면중합 단량체를 친유기성 단량체와 계면 중합을 유도하여 원스텝 중합반응에 의하여 선택층이 단일층으로 형성된 모습을 나타낸 것이다(황색: 원스텝 계면중합에 의하여 형성된 단일의 선택층, 연청색: 유기용매).

도 2는 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 막의 표면구조 관찰한 결과를 나타낸 것이다. 도 2a는 일반 계면 중합으로 제조한 분리막이고, 도 2b는 한계 계면 중합으로 제조한 분리막이다. 도 2b의 분리막의 경우, 도 2a와 달리 외부 표면 요철이 거의 존재하지 않음을 확인할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명 하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되지 않는다는 것은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

실시예

재료 선정

다공성 지지체로는 공극 크기 약 20 nm를 가지는 PAN 지지체를 사용하였다.

중간층은 고분자전해질을 사용한 LbL로 중간층을 제조하여 사용하였다. 양전하를 가지는 고분자로는 poly(acrylic acid) (PAA), 음전하를 가지는 고분자로는 poly(ethyleneimine) (PEI) 를 각각 선정하였으며, 담지법을 이용하여 각각의 수용액을 만들고 고분자전해질 간의 인력을 이용하여 교대로 적층하였다.

계면 중합 단량체 및 용매와 관련해서, 친수성 용매로는 물, 그리고 이에 포함되는 단량체는 m-phenylenediamine (MPD)를 사용하였고, 유기 용매로는 n-hexane 그리고 단량체로는 trimesoyl chloride (TMC)를 사용하였다.

제조 방법

(1) 선정된 다공성 지지체에 선정된 고분자전해질을 사용하여 중간층을 제조.

우선 다공성 지지체에 딥 코팅(dip coating)을 이용하여 지지체 표면과 전하가 반대인 고분자전해질 A를 표면에 흡착시켰다.

그 다음, 앞서 흡착된 고분자전해질과 반대의 전하를 가진 고분자전해질 B를 딥 코팅을 이용하여 재흡착시키고, 고분자전해질 간의 인력을 이용하여 중간층을 완성하고, 세척을 통하여 잔여 흡착물을 제거하였다.

(2) 중간층이 형성된 다공성 지지체에 계면 중합을 이용한 선택층 제작.

아민 수용액에 앞서 제조한 중간층을 충분한 시간 동안 담지하여 아민 단량체를 흡착시켰다. 그 다음, 단량체가 흡착된 평막을 단량체가 포함되지 않은 용매에 완전히 담근 후 강하게 교반하여 용매와 막 표면 간의 물리적 마찰을 3분 동안 반복적으로 가하여, 과량의 단량체를 모두 제거하였다.

그 다음, 수용액과 섞이지 않는 용매로 제조된 아실 클로라이드 단량체 용액에 담지하여 계면 중합을 유도하였다. 이때 반응 시간을 조절하여 중합도를 조절하였다.

그 후, 잔여 단량체를 동일 용매를 이용한 세척으로 제거하여 계면 중합을 완료하였다.

분리막의 성능 시험

계면 중합 조건으로는 반응 시간 1분을 채택하였고, 중간층 도입 조건으로는 PEI/PAA 반응 시간 각각 15/10분. 세척 각 2분씩 2회를 채택하였다. 다공성 지지체는 상용 PAN 한외여과막(공극 크기 ~20 nm)을 NaOH 수용액 상에서 가수 분해하여 표면 개질하였다.

이렇게 제조한 최종 분리막의 성능을 시험하고 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

	지지체	중간층	단량체 A	단량체 B	수투과도 (L/m ² h)	염제거율 (NaCl, %)
1	PAN	PEI/PAA	MPD (2%)	TMC (0.05%)	14.3	96.4
2	PAN	PEI/PAA	MPD (0.25%)	TMC (0.1%)	19.0	98.2
3	PAN	PEI/PAA	MPD (0.25%)	TMC (0.05%)	21.8	98.6
4	PAN	PEI/PAA	Resorcinol (1%)	TMC (1%)	225.0	23.3
5	PAN	도입하지 않음	MPD (2%)	TMC (0.05%)	8.7	96.7

실험 결과, 기존 계면 중합 방법을 통해 성취할 수 있는 것보다 더 높은 수투과도 및 염 제거율을 가지는 분리막을 제조할 수 있음을 확인하였으며 더불어 계면 중합에 사용하는 단량체 또한 다양한 종류로 폭넓게 사용이 가능함을 확인하였다.

추가적인 공정 개선과 중간층 및 단량체의 연구를 통해 제시한 결과 이상의 성능을 보이는 분리막 또한 제조 가능할 것으로 예상된다.

분리막의 표면 특성

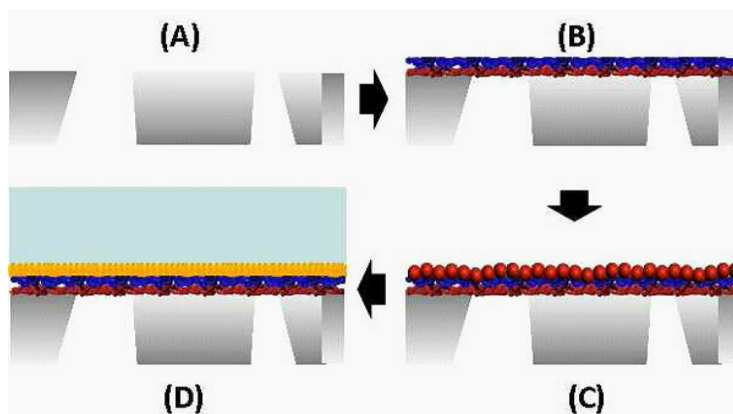
상기 제조한 최종 분리막의 표면상태를 보다 정확하게 확인하기 위하여 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM)으로 관찰하고, 그 결과를 도 2에 나타내었다.

확인 결과, 동일한 단량체를 사용하여 동일한 지지체 위에서 제조하였으나 표면의 요철이 중간층을 도입한 막에서 현저히 감소함을 확인할 수 있었다.

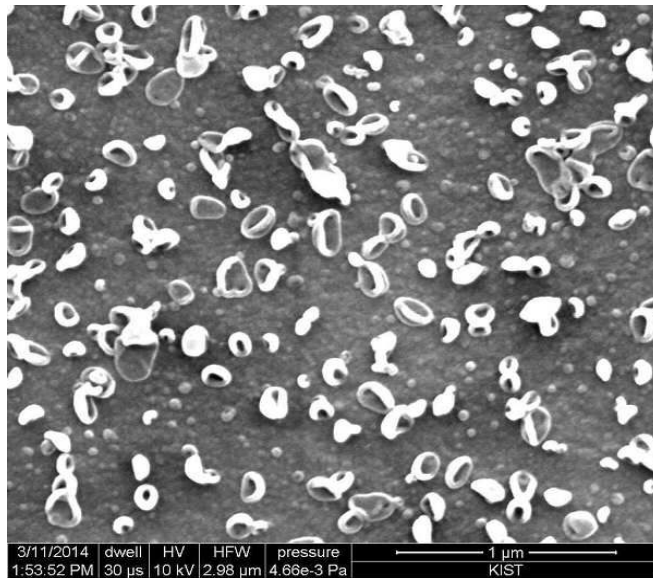
표면 요철이 적을수록 막 표면의 오염 물질 축적이 덜하다는 기존의 연구 결과를 바탕으로 볼 때 본 기술로 제작한 분리막은 오염 저항성 또한 기존 막보다 클 것으로 예측된다.

도면

도면1



도면2a



도면2b

