(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년02월18일
(11) 등록번호 10-1949369
(24) 등록일자 2019년02월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 69/10 (2006.01) *B01D 61/00* (2006.01)
B01D 61/02 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01D 69/10 (2013.01)
B01D 61/002 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0139233
(22) 출원일자 2017년10월25일
심사청구일자 2017년10월25일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020120126295 A*
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
이정현
서울특별시 성북구 종암로25길 종암삼성래미안아파트 115동 1101호
박찬형
서울특별시 동대문구 약령시로 8-1 305호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인다나

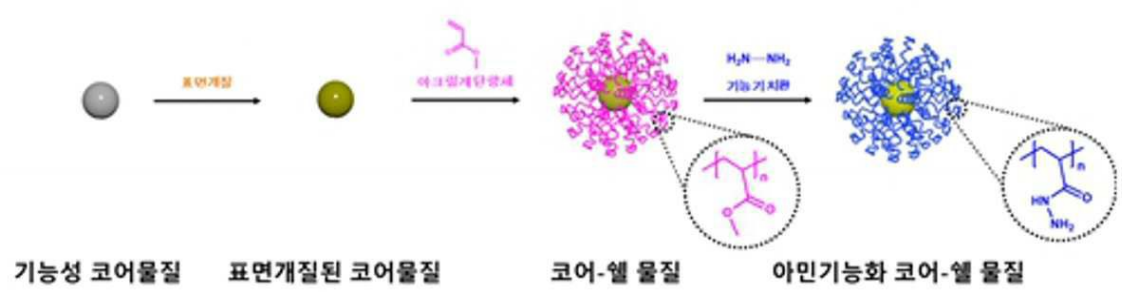
전체 청구항 수 : 총 22 항 심사관 : 한상현

(54) 발명의 명칭 **코어-쉘 물질을 이용한 박막 복합체 분리막의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 코어-쉘 물질을 포함하여 우수한 분리투과 성능과 함께 기능성을 제어할 수 있는 박막 복합체 분리막 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
B01D 61/025 (2013.01)
B01D 61/027 (2013.01)

(72) 발명자
전성권
경기도 부천시 원미구 조마루로 47(상동 행복한마을 한양하이타운로즈빌 1차 2417동) 2417동 301호
박상희
서울특별시 강북구 오현로8길 3-2
최완석
경기도 용인시 처인구 포곡읍 둔전리 129-6 바우빌라 502호

(56) 선행기술조사문헌
JP5342019 B2
KR1020130093997 A
KR101368865 B1
Mohammed Kadhom et al., 'Thin Film Nanocomposite Membrane Filled with Metal-Organic Frameworks UiO-66 and MIL-125 Nanoparticles for Water Desalination',Membranes 2017, 7, 31. (2017.6.14.)*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 R1623901
부처명 삼성전자주식회사
연구관리전문기관 삼성전자주식회사
연구사업명 삼성미래기술육성사업
연구과제명 생체모사기반 초내오염성 역삼투 분리막
기 여 율 1/1
주관기관 고려대학교 산학협력단
연구기간 2016.12.01 ~ 2017.11.30

명 세 서

청구범위

청구항 1

지지체; 및

상기 지지체 상에 형성된 선택층을 포함하며,

상기 선택층은 쉘 말단에 기능기를 가지는 코어-쉘 물질과 제 2 유기물질의 반응물을 포함하고, 상기 코어-쉘 물질의 기능기와 제 2 유기물질의 기능기가 결합을 형성하는 박막 복합체 분리막.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

지지체는 폴리술폰(polysulfone), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리카보네이트(polycarbonate), 셀룰로오스(cellulose), 셀룰로오스 아세테이트(cellulose acetate), 폴리에테르술폰(polyethersulfone), 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone), 폴리에틸렌(polyethylene), 염화 폴리 비닐(poly vinyl chloride), 라미네이트 폴리술폰(laminated polysulfone), 폴리테트라플루오로에틸렌(polytetrafluoroethylene), 불화 폴리비닐리덴(polyvinylidene fluoride), 폴리페닐렌 설파이드(polyvinylene sulfide), 폴리아마이드이미드(polyamideimide), 폴리에테르이미드(polyetherimide) 및 폴리에테르에테르케톤(polyetheretherketone)으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 수지로부터 형성되는 박막 복합체 분리막.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

지지체의 기공 크기는 1 nm 내지 500 ㎛인 박막 복합체 분리막.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

지지체는 코어-쉘 물질의 기능기와 결합이 가능하도록 표면개질된 것인 박막 복합체 분리막.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

코어-쉘 물질에서 쉘 말단의 기능기는 아민기 또는 하이드록시기이고,

제 2 유기물질의 기능기는 아실 클로라이드기 또는 알데하이드기인 박막 복합체 분리막.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

선택층은 폴리아마이드(polyamide), 폴리아마이드-폴리에틸렌이민(polyamide via polyethylenimine), 폴리아마이드-폴리에피아민(polyamide via polyepiamine), 폴리비닐아민(polyvinylamine), 폴리피롤리딘(polypyrrolidine), 폴리피페라진-아마이드(polypiperazine-amide), 전 방향족 폴리아마이드(fully aromatic

polyamide), 반 방향족 폴리아마이드(semi-aromatic polyamide), 아랄킬 폴리아마이드(aralkyl polyamide), 가교결합된 폴리아마이드(crosslinked polyamide), 가교결합된 반 방향족 폴리아마이드(crosslinked semi-aromatic polyamide), 가교결합된 전 방향족 폴리아마이드(crosslinked fully aromatic polyamide), 가교결합된 아랄킬 폴리아마이드(crosslinked aralkyl polyamide), 폴리에스터(polyester), 전 방향족 폴리에스터(fully aromatic polyester), 반 방향족 폴리에스터(semi-aromatic polyester), 아랄킬 폴리에스터(aralkyl polyester), 가교결합된 폴리에스터(crosslinked polyester), 가교결합된 반 방향족 폴리에스터(crosslinked semi-aromatic polyester), 가교결합된 전 방향족 폴리에스터(crosslinked fully aromatic polyester) 및 가교결합된 아랄킬 폴리에스터(crosslinked aralkyl polyester)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 고분자 성분을 포함하는 박막 복합체 분리막.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

선택층의 두께는 1 내지 500 nm인 박막 복합체 분리막.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

나노필트레이션(nanofiltration, NF), 정삼투(forward osmosis, FO), 역삼투(reverse osmosis, RO) 또는 압력지연삼투(pressure-retarded osmosis, PRO) 공정에 사용되는 박막 복합체 분리막.

청구항 9

지지체 상에 선택층을 형성하는 단계를 포함하며,

상기 선택층은 쉘 말단에 기능기를 가지는 코어-쉘 물질과 제 2 유기물질을 반응시켜 제조하며, 상기 코어-쉘 물질의 기능기와 제 2 유기물질의 기능기가 결합을 형성하는 박막 복합체 분리막의 제조 방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

지지체 상에 선택층을 형성하기 전에, 상기 지지체의 표면을 개질하는 단계를 추가로 포함하는 박막 복합체 분리막의 제조 방법.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

표면 개질은 친수화 처리를 통해 수행하며,

상기 친수화 처리는 화학적 산화, 플라즈마, UV 산화, 단원자층 증착(atomic layer deposition, ALD), 화학기상 증착(chemical vapor deposition, CVD), 무기물 코팅 또는 고분자 코팅 처리인 박막 복합체 분리막의 제조 방법.

청구항 12

제 9 항에 있어서,

코어-쉘 물질은 코어 표면에 고분자를 성장시켜 쉘을 형성하는 단계; 및

상기 쉘의 말단을 기능기로 치환시키는 단계를 통해 제조하며,

상기 쉘 고분자의 성장은 원자 전이 라디칼 중합에 의해 수행되는 박막 복합체 분리막의 제조 방법.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

코어는 은(Ag), 구리(Cu) 또는 이의 혼합물을 포함하는 비다공성 금속; 산화구리(CuO), 산화아연(ZnO), 이산화티타늄(TiO2)) 또는 이의 혼합물을 포함하는 금속 산화물; 제올라이트(zeolite); 다공성 금속입자(microporous/mesoporous metal oxide); 금속유기구조체(metal organic framework); 셀룰로오스 나노크리스탈(cellulose nanocrystal); 및 사이클로덱스트린(cyclodextrin)을 포함하는 유기나노구조체로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 박막 복합체 분리막의 제조 방법.

청구항 14

제 12 항에 있어서,

고분자는 폴리메틸아크릴레이트(polymethylacrylate), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate), 폴리뷰틸아크릴레이트(polybutylacrylate), 폴리에틸렌글리콜메타아크릴레이트(poly(ethylene glycol) methacrylate), 메타아크릴로일 2- 메타크릴로일옥시 에틸포스포릴콜린(2-Methacryloyloxyethyl phosphorylcholine) 및 [2-(메타크릴로일옥시)에틸디메틸-(3-술포프로필)암모늄하이드록사이드[2-(Methacryloyloxy)ethyl]dimethyl-(3-sulfopropyl)ammonium hydroxide로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 박막 복합체 분리막의 제조 방법.

청구항 15

제 12 항에 있어서,

쉘의 말단을 기능기로 치환시키는 단계는 쉘과 하이드라진 하이드레이트 및 트리플루오로아세트산으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 화합물을 반응시키는 것인 박막 복합체 분리막의 제조 방법.

청구항 16

제 9 항에 있어서,

코어-쉘 물질의 분자량은 1,000 내지 8,000,000 g/mol이고,

쉘의 분자량은 50 내지 300,000 g/mol인 박막 복합체 분리막의 제조 방법.

청구항 17

제 9 항에 있어서,

코어-쉘 물질의 크기는 1 내지 400 nm인 박막 복합체 분리막의 제조 방법.

청구항 18

제 9 항에 있어서,

선택층은 계면중합(interfacial polymerization)법, 층상조립(layer-by-layer)법 또는 층상계면중합(layered

interfacial polymerization)법을 통해 형성하는 박막 복합체 분리막의 제조 방법.

청구항 19

제 9 항에 있어서,

선택층은 지지체 상에 코어-쉘 물질을 포함하는 제 1 용액을 함침 또는 도포하는 단계;

제 2 유기물질을 포함하는 제 2 용액을 함침 또는 도포하는 단계; 및

상기 제 1 용액 중의 코어-쉘 물질의 쉘 말단의 기능기와 제 2 용액 중의 제 2 유기물질의 기능기 간의 중합반응을 통해 선택층을 형성하는 단계를 통해 제조되는 박막 복합체 분리막의 제조 방법.

청구항 20

제 19 항에 있어서,

제 1 용액의 용매는 물, 메탄올(methanol), 에탄올(ethanol), 프로판올(propanol), 부탄올(butanol), 아세톤(acetone), 에틸아세테이트(ethyl acetate), 아이소프로필 알코올(isopropyl alcohol) 및 클로로포름(chloroform)으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상인 박막 복합체 분리막의 제조 방법.

청구항 21

제 19 항에 있어서,

제 2 유기물질은 트리메소일 클로라이드(trimesoyl chloride, TMC), 테레프탈로일 클로라이드(terephthaloyl chloride), 시클로헥산-1,3,5-트리카보닐 클로라이드(cyclohexane-1,3,5-tricarbonyl chloride), 1-이소시아네이토-3,5-벤젠디카보닐 클로라이드(1-isocyanato-3,5-benzenedicarbonyl chloride), 이소프탈로일 클로라이드(isophthaloyl chloride) 및 글루타알데하이드(glutaldehyde)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상인 박막 복합체 분리막의 제조 방법.

청구항 22

제 19 항에 있어서,

제 2 용액의 용매는 헥산(*n*-hexane), 펜탄(pentane), 벤젠(benzene), 톨루엔(toluene), 자일렌(xylene), 헵탄(heptane), 옥탄(octane), 도데칸(dodecane), 사이클로헥산(cyclohexane), 사염화탄소(carbon tetrachloride) 및 물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상인 박막 복합체 분리막의 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 코어-쉘 물질을 이용한 박막 복합체 분리막의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 박막 복합체 분리막이란 기계적 강도를 제공하는 다공성 지지체와 분리투과성능 및 기능성을 결정하는 반투과성 선택층으로 이루어진 막을 말한다. 이러한 박막 복합체 분리막은 삼투압 이상의 구동 압력을 가하여 해수로부터 담수를 생산하는 역삼투, 나노필트레이션 분리막 등의 해수담수화 공정의 핵심 소재로 자리 잡고 있으며, 하·폐수처리 등의 수처리 산업, 생명공학 분야 또는 제약 산업 분야에도 널리 사용되고 있다.

[0004] 박막 복합체 분리막의 지지체로는 주로 1 ㎚ 내지 100 ㎛의 기공크기를 갖는 폴리설폰(polysulfone), 폴리에테르설폰(polyethersulfone) 또는 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile) 등과 같은 다공성의 고분자들이 사용된

다. 선택층으로는 폴리아마이드, 폴리에스터, 폴리비닐아민 등의 가교된 고분자가 사용된다. 특히, 선택층으로 m-페닐렌디아민(m-phenylenediamine, MPD) 또는 피페라진(piperazine, PIP) 등의 다이아민 유기단량체와 트리메소일 클로라이드(trimesoyl chloride, TMC) 등과 같은 아실 클로라이드 유기단량체 간의 축합중합반응으로 형성된 폴리아마이드계가 주로 사용된다.

[0005] 박막 복합체 분리막의 분리투과성능을 향상시키기 위하여, 폴리아마이드계 선택층에 첨가제를 넣거나 표면을 개질하는 등의 다양한 방법들이 시도되어 왔다. 하지만, 기존 다이아민 기반의 폴리아마이드계 선택층이 가지고 있는 본질적인 화학적 구조의 한계로 인해, 분리투과성능을 향상시키는데 한계가 존재해왔다. 따라서, 최근 새로운 유기물질을 사용하여 선택층 구조를 만드는 연구들이 많이 보고되고 있다. 대표적으로, 다이아민 단량체를 대신하여, 다량의 가교 기능기를 갖는 덴드리머형 고분자나 하이퍼브렌치형 고분자를 사용하여 고투과도의 박막 복합체 분리막을 만드는 사례들이 보고되었다(특허문헌 1). 하지만 이러한 박막 복합체 분리막은 기존의 다이아민 단량체 기반의 상용 분리막과 비교하였을 때, 상대적으로 낮은 수투과도와 선택도(용질 제거율)를 보이는 단점을 가지고 있다.

[0006] 따라서 기존 박막 복합체 분리막의 선택층 제조에 사용된 물질(유기단량체 및 고분자)의 단점들을 극복하기 위한 새로운 기술을 필요로 한다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 1. 유럽등록특허 제0780152호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 다중구조의 코어-쉘 물질을 이용하여 분리투과성능이 우수하고, 기능성이 부여된 박막 복합체 분리막 및 이의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명에서는 지지체; 및

[0012] 상기 지지체 상에 형성된 선택층을 포함하며,

[0013] 상기 선택층은 쉘 말단에 기능기를 가지는 코어-쉘 물질과 제 2 유기물질의 반응물을 포함하고, 상기 코어-쉘 물질의 기능기와 제 2 유기물질의 기능기가 결합을 형성하는 박막 복합체 분리막을 제공한다.

[0015] 또한, 본 발명에서는 지지체 상에 선택층을 형성하는 단계를 포함하는 전술한 박막 복합체 분리막의 제조 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0017] 본 발명에 따른 코어-쉘 물질은 분리능 및 기능성(항균성, 내오염성 및/또는 흡착성)을 가지는 3차원 구조의 유기 또는 무기 물질 코어로 이루어지므로, 분리막에 분리능 및 기능성을 도입하고, 기계적 안정성을 확보할 수 있다. 또한, 높은 자유부피(free volume)를 유도하여 고투과성능을 갖는 선택층 제조가 가능하다.

[0018] 한편, 쉘을 구성하는 고분자 사슬에 가교 반응성이 높은 기능기 및 항균성·친수성 단량체를 다량 도입할 수 있어, 제 2 유기물질과의 가교반응을 통해 고밀도를 가지면서 항균성·내오염성이 우수한 선택층의 형성이 가능하다.

[0019] 따라서, 상기 코어-쉘 물질을 이용하여 다양한 기능성을 가지면서 분리투과성능이 우수한 박막 복합체 분리막 제조가 가능하다.

[0020] 본 발명에 따른 박막 복합체 분리막은 역삼투, 나노필트레이션용 분리막뿐만 아니라, 정삼투(forward osmosis, FO), 압력지연삼투(pressure-retarded osmosis, PRO)용으로도 응용이 가능하다.

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1은 코어-쉘 물질 합성 과정을 나타내는 모식도이다.

도 2는 코어-쉘 물질의 크기 및 크기 분포도를 나타내는 그래프이다.

도 3은 코어-쉘 물질을 이용한 박막 복합체 분리막과 일반 계면중합을 통해 제조된 폴리아마이드 분리막의 표면 구조를 나타내는 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 이하, 본 발명의 박막 복합체 분리막을 구체적으로 설명한다.

[0024] 본 발명에 따른 박막 복합체 분리막은 지지체; 및

[0025] 상기 지지체 상에 형성된 선택층을 포함한다.

[0027] 본 발명에서 지지체는 선택층을 지지하고 박막 복합체 분리막의 기계적 강도를 보강하는 역할을 수행한다. 상기 지지체는 다공성 구조를 가진다.

[0028] 이러한 지지체는 폴리술폰(polysulfone), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리카보네이트(polycarbonate), 셀룰로오스(cellulose), 셀룰로오스 아세테이트(cellulose acetate), 폴리에테르술폰(polyethersulfone), 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone), 폴리에틸렌(polyethylene), 염화 폴리 비닐(poly vinyl chloride), 라미네이트 폴리술폰(laminated polysulfone), 폴리테트라플루오로에틸렌(polytetrafluoroethylene), 불화 폴리비닐리덴(polyvinylidene fluoride), 폴리페닐렌 설파이드(polyvinylene sulfide), 폴리아마이드이미드(polyamideimide), 폴리에테르이미드(polyetherimide) 및 폴리에테르에테르케톤(polyetheretherketone)으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 수지로부터 형성될 수 있다.

[0029] 상기 지지체의 두께는 1 내지 400 ㎛, 또는 50 내지 100 ㎛일 수 있다. 상기 두께 범위 내에서 나노필트레이션(nanofiltration, NF), 정삼투(forward osmosis, FO), 역삼투(reverse osmosis, RO) 또는 압력지연삼투(pressure-retarded osmosis, PRO) 공정용 분리막으로 우수한 성능을 구현할 수 있다. 1 ㎛ 미만의 두께에서는 기계적 강도가 약하다. 400 ㎛를 초과하는 두께에서도 분리막으로 사용 가능한 물성 및 성능을 가지나, 수투과도의 저감과 함께 제조 비용의 상승을 가져올 수 있으므로 두께를 1 내지 400 ㎛로 조절하는 것이 좋다.

[0030] 또한, 지지체의 기공 크기는 1 nm 내지 500 ㎛, 10 내지 1000 nm 또는 10 내지 30 nm 일 수 있다. 또한, 기공도는 20 내지 90%, 30 내지 90%, 40 내지 90% 또는 50 내지 90%일 수 있다. 상기 기공 크기 및 기공도에서 우수한 수투과도를 가질 수 있다.

[0031] 본 발명에 따른 지지체는 코어-쉘 물질의 기능기와의 결합을 강화시킬 수 있도록 표면이 개질된 지지체일 수 있다. 상기 개질에 의해 지지체 표면은 전하를 띄게 되고 표면에너지가 높아지므로, 선택층과의 결합력을 높일 수 있다. 이러한 표면 개질은 친수화 처리에 의해 수행될 수 있다. 또한 개질은 지지체의 단면 또는 양면에 처리될 수 있으며, 단면에 처리될 경우 선택층이 형성되는 면에 처리될 수 있다.

[0033] 본 발명에서 선택층은 지지체 상에 형성된다. 상기 선택층은 고밀도의 얇은 박막이고 매끈한 표면을 가질 수 있다.

[0034] 상기 선택층은 쉘 말단에 기능기를 가지는 코어-쉘 물질과 제 2 유기물질의 반응물을 포함하며, 상기 코어-쉘 물질의 기능기와 제 2 유기물질의 기능기가 결합을 형성할 수 있다.

[0035] 이때, 코어-쉘 물질의 쉘 말단의 기능기는 아민기 또는 하이드록시기일 수 있고, 제 2 유기물질의 기능기는 아실 클로라이드기 또는 알데하이드기일 수 있다.

[0036] 종래 사용되는 선택층은 다이아민 유기단량체와 아실 클로라이드 유기단량체 간의 축합반응에 의해 형성되는 폴리아마이드계이다. 상기 선택층의 분리투과성능을 향상시키기 위하여 첨가제를 추가하거나 표면을 개질할 경우, 다이아민 기반의 폴리아마이드계 선택층이 가지는 본질적인 화학적 구조의 한계로 인해 분리투과성능을 향상시키는데 한계가 존재해왔다.

[0037] 따라서 본 발명에서는 다중구조를 가지는 코어-쉘 물질을 제조하고, 이를 사용하여 선택층을 제조하여 우수한 분리투과성능과 기능성을 동시에 가질 수 있는 박막 복합체 분리막을 제조할 수 있다.

[0038] 특히, 코어-쉘 물질에서 코어를 기능성(기계적 강도, 항균성, 내오염성, 흡착성)을 가지는 유기 또는 무기 물질로 구성하여, 기능성 및 분리능이 제어된 3차원 구조를 도입할 수 있다. 또한, 상기 코어와 기능기 및 가교기가 부여된 고분자를 공유결합으로 결합시켜 쉘을 형성시킬 수 있다. 상기 코어와 쉘을 구성하는 물질의 함량 비율을 조절하여, 선택층의 성능 및 기능성을 제어할 수 있다.

[0039] 본 발명의 코어-쉘 물질을 이용하여 선택층을 제조할 경우, 뛰어난 분리투과성능과 함께 항균, 내오염성, 흡착과 같은 기능성을 구현할 수 있다. 예를 들어, 쉘 말단에 아민기를 가진 고분자 물질을 사용할 경우, 아실 클로라이드 단량체와의 축합반응을 통해 가교된 고밀도의 선택층 형성이 가능하여, 높은 분리 선택도(용질 제거율)를 구현할 수 있다. 또한, 제어된 3차원 구조를 가지고 있어, 일반 단분자 형태의 유기단량체 기반의 가교구조에 비해, 높은 자유 부피(free volume)를 가지므로, 높은 투과성능을 구현할 수 있다.

[0040] 본 발명에서 상기 선택층은 폴리아마이드(polyamide), 폴리아마이드-폴리에틸렌이민(polyamide via polyethylenimine), 폴리아마이드-폴리에피아민(polyamide via polyepiamine), 폴리비닐아민(polyvinylamine), 폴리피롤리딘(polypyrrolidine), 폴리피페라진-아마이드(polypiperazine-amide), 전 방향족 폴리아마이드(fully aromatic polyamide), 반 방향족 폴리아마이드(semi-aromatic polyamide), 아랄킬 폴리아마이드(aralkyl polyamide), 가교결합된 폴리아마이드(crosslinked polyamide), 가교결합된 반 방향족 폴리아마이드(crosslinked semi-aromatic polyamide), 가교결합된 전 방향족 폴리아마이드(crosslinked fully aromatic polyamide), 가교결합된 아랄킬 폴리아마이드(crosslinked aralkyl polyamide), 폴리에스터(polyester), 전 방향족 폴리에스터(fully aromatic polyester), 반 방향족 폴리에스터(semi-aromatic polyester), 아랄킬 폴리에스터(aralkyl polyester), 가교결합된 폴리에스터(crosslinked polyester), 가교결합된 반 방향족 폴리에스터(crosslinked semi-aromatic polyester), 가교결합된 전 방향족 폴리에스터(crosslinked fully aromatic polyester) 및 가교결합된 아랄킬 폴리에스터(crosslinked aralkyl polyester)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 고분자 성분을 포함할 수 있다.

[0041] 이러한 선택층의 두께는 1 내지 500 nm 또는 10 내지 300 nm일 수 있다.

[0043] 본 발명에 따른 박막 복합체 분리막은 나노필트레이션(nanofiltration, NF), 정삼투(forward osmosis, FO), 역삼투(reverse osmosis, RO) 또는 압력지연삼투(pressure-retarded osmosis, PRO) 공정에 사용될 수 있다.

[0045] 또한, 본 발명은 전술한 박막 복합체 분리막의 제조 방법에 관한 것이다.

[0046] 상기 박막 복합체 분리막은 지지체 상에 선택층을 형성하는 단계를 통해 제조할 수 있다.

[0047] 본 발명의 제조 방법에서는 지지체 상에 선택층을 형성하기 전에, 상기 지지체를 표면 개질하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.

[0048] 일반적으로, 지지체는 소수성 이므로, 상기 표면 개질을 통해 선택층의 형성을 용이하게 수행할 수 있다.

[0049] 상기 표면 개질은 친수화 처리를 통해 수행할 수 있으며, 이러한 친수화 처리는 화학적 산화, 플라즈마, UV 산화, 단원자층 증착(atomic layer deposition, ALD), 화학기상 증착(chemical vapor deposition, CVD), 무기물 코팅 또는 고분자 코팅 처리일 수 있다.

[0050] 상기 화학적 산화는 염산(hydrochloric acid), 황산(sulfuric acid), 질산(nitric acid), 과산화수소(hydrogen peroxide) 또는 차아염소산나트륨(sodium hypochlorite)을 포함하는 산성 용액이나, 수산화 나트륨(sodium hydroxide), 수산화 칼륨(potassium hydroxide) 또는 수산화 암모늄(ammonium hydroxide)을 포함하는 염기성 용액을 이용할 수 있고, 플라즈마 산화법을 이용할 경우 단면 및 양면을 처리할 수 있다. 무기물 코팅에서 무기물로는 구리 산화물(copper oxide), 아연 산화물(zinc oxide), 티타늄 산화물(titanium oxide), 주석 산화물(tin oxide) 또는 알루미늄 산화물(aluminum oxide) 등을 이용할 수 있으며, 고분자 코팅에서 고분자로는 폴리하이드록시에틸렌메타크릴레이트(polyhydroxyethylenemethacrylate), 폴리아크릴산(polyacrylic acid), 폴리하이드록시메틸렌(polyhydroxymethylene), 폴리아릴아민(polyallyl- amine), 폴리아미노스틸렌(polyaminostyrene), 폴리아크릴아마드(polyacrylamide), 폴리에틸렌이민(polyethyleneimine), 폴리바이닐알코올(polyvinyl alcohol), 폴리도파민(polydopamine) 등의 친수 특성이 있는 화합물을 이용할 수 있다.

[0051] 본 발명에 따른 지지체 상에 선택층을 형성하는 단계에서는 쉘 말단에 기능기를 가지는 코어-쉘 물질과 제 2 유기물질을 반응시켜 선택층을 제조할 수 있는데, 이때 코어-쉘 물질의 기능기와 제 2 유기물질의 기능기가 화학결합을 형성하게 된다.

[0052] 본 발명에서 코어-쉘 물질은 코어 표면에 고분자를 성장시켜 쉘을 형성하는 단계; 및

[0053] 상기 쉘의 말단을 기능기로 치환시키는 단계를 통해 제조할 수 있다.

[0054] 상기 코어의 종류는 특별히 제한되지 않으며, 다양한 기능성, 즉, 항균성, 내오염성, 분리투과성능 및/또는 흡착능을 가지는 유기 또는 무기 물질을 사용할 수 있다. 내오염을 향상시키기 위한 물질로는 비다공성 금속, 금속산화물 및 셀룰로오스 나노크리스탈(cellulose nanocrystal)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 사용할 수 있으며, 여기서 상기 비다공성 금속으로는 은(Ag), 구리(Cu) 또는 이의 혼합물을, 금속산화물로는 산화구리(CuO), 산화아연(ZnO), 이산화 티타늄(TiO_2) 또는 이의 혼합물을 포함할 수 있다. 분리능 향상 및 흡착을 위한 물질로는 사이클로덱스트린(cyclodextrin)과 같은 유기나노구조체, 제올라이트(zeolite), 다공성 금속입자(microporous/mesoporous metal oxide) 및 금속유기구조체(metal organic framework)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 사용할 수 있다.

[0055] 또한, 쉘을 형성하는 고분자는 에스터기를 가지는 선형 고분자일 수 있고, 예를 들어, 폴리메틸아크릴레이트(polymethylacrylate), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate), 폴리뷰틸아크릴레이트(polybutylacrylate), 폴리에틸렌글리콜메타아크릴레이트(poly(ethylene glycol) methacrylate), 메타아크릴로일 2- 메타크릴로일옥시 에틸포스포릴콜린(2-Methacryloyloxyethyl phosphorylcholine) 및 [2-(메타크릴로일옥시)에틸디메틸-(3-술포프로필)암모늄하이드록사이드[2-(Methacryloyloxy)ethyl]dimethyl-(3-sulfopropyl)ammonium hydroxide로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 사용할 수 있으며, 구체적으로 폴리메틸아크릴레이트를 사용할 수 있다.

[0056] 본 발명에서는 향균성 및 내오염성을 부여를 위하여, 쉘을 이루는 고분자에 친수성기를 가지는 폴리에틸렌글리콜메타아크릴레이트(poly(ethylene glycol) methacrylate), 쌍성이온성을 가지는 메타아크릴로일 2- 메타크릴로일옥시 에틸포스포릴콜린(2-Methacryloyloxyethyl phosphorylcholine) 및 [2-(메타크릴로일옥시)에틸디메틸-(3-술포프로필)암모늄하이드록사이드[2-(Methacryloyloxy)ethyl]dimethyl-(3-sulfopropyl)ammonium hydroxide로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 단량체를 혼합하여 사용할 수 있다.

[0057] 본 발명에서는 코어 표면에 고분자 쉘을 형성하기 전에, 코어를 개질하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 상기 개질을 통해 고분자 쉘의 성장을 용이하게 할 수 있다.

[0058] 본 발명에서 코어 표면에 쉘을 형성하는 고분자의 성장은 원자 전이 라디칼 중합(atom transfer radical polymerization, ATRP)에 의해 수행될 수 있다. 상기 원자 전이 라디칼 중합은 리빙 라디칼 중합의 한 종류로 고분자를 합성하는 가장 유용한 방법 중 하나이다. 상기 중합법은 다양한 종류의 개시제, 촉매 그리고 단량체를 쉽게 이용할 수 있고 반응 조건이 순하여 다양한 반응기와 고차원적인 구조를 가지는 고분자의 합성에 유리하다. 라디칼의 숫자를 극도로 제한함으로써 고분자 중합반응을 제어하여 원하는 분자량과 분자량 분포를 가질 수 있게 하고, 다양한 구조와 조성의 공중합체 합성에 매우 유용하다. 또한, 고분자 사슬의 구조설계 및 다양한 작용기 도입을 가능하게 함으로써 고분자의 고성능화, 고기능화가 가능하다.

[0059] 본 발명에서는 이러한 원자 전이 라디칼 중합을 사용하여, 코어 표면에 고분자 쉘을 용이하게 형성하여 코어-쉘 물질을 제조할 수 있다.

[0060] 그 뒤, 쉘의 말단을 기능기로 치환시켜 후술할 제 2 유기물질과 코어-쉘 물질의 반응성을 향상시킬 수 있다. 여기서, 기능기는 아민기 또는 하이드록시기일 수 있으며, 쉘에 하이드라진 하이드레이트 및 트리플루오로아세트산으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 화합물을 반응시켜 쉘의 말단을 기능기로 치환할 수 있다.

[0061] 본 발명에서 코어-쉘 물질의 분자량은 1,000 내지 8,000,000 g/mol 또는 75,000 내지 1,000,000 g/mol일 수 있으며, 쉘의 분자량은 50 내지 300,000 g/mol 또는 5,000 내지 50,000 g/mol일 수 있다. 또한, 코어-쉘 물질의 크기는 1 내지 400 nm 또는 2 내지 300 nm일 수 있다. 상기 분자량 및 크기 범위에서 제 2 유기물질과의 반응이 용이하며, 매끄러운 표면을 가지는 선택층을 제조할 수 있다.

[0062] 본 발명에서 선택층은 계면중합(interfacial polymerization)법, 층상조립(layer-by-layer)법 또는 층상계면중합(layered interfacial polymerization)법을 통해 형성할 수 있다. 상기 계면중합법은 비혼성의 유기물질 용액이 이루는 계면에서 유기물질 간의 가교반응을 유도하여 선택층을 제조할 수 있고, 층상조립법은 혼성 유기물질 용액을 단일 혹은 여러 번 적층/가교시켜 선택층을 제조할 수 있으며, 층상계면중합법은 비혼성의 유기물질 용액간 층상 가교 반응을 통해 단일층(monolayer)의 박막을 형성할 수 있다.

[0063] 본 발명에서는 층상계면중합법을 통해 단일층의 선택층을 제조할 수 있다.

[0064] 상기 선택층은 지지체 상에 전술한 코어-쉘 물질을 포함하는 제 1 용액을 함침 또는 도포하는 단계;

[0065] 제 2 유기물질을 포함하는 제 2 용액을 함침 또는 도포하는 단계; 및

[0066] 상기 제 1 용액 및 제 2 용액 중의 코어-쉘 물질의 쉘 말단의 기능기와 제 2 유기물질의 기능기 간의 중합반응을 통해 선택층을 형성하는 단계를 통해 제조할 수 있다.

[0067] 일 구체예에서, 제 1 용액의 용매의 종류는 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어, 물, 메탄올(methanol), 에탄올(ethanol), 프로판올(propanol), 부탄올(butanol), 아세톤(acetone), 에틸아세테이트(ethyl acetate), 아이소프로필 알코올(isopropyl alcohol) 및 클로로포름(chloroform)으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 사용할 수 있다.

[0068] 일 구체예에서, 제 2 유기물질의 종류는 특별히 제한되지 않으며, 아실 클로라이드기 또는 알데하이드기를 가지는 유기 단량체를 사용할 수 있으며, 예를 들어, 트리메소일 클로라이드(trimesoyl chloride, TMC), 테레프탈로일 클로라이드(terephthaloyl chloride), 시클로헥산-1,3,5-트리카보닐 클로라이드(cyclohexane-1,3,5-tricarbonyl chloride), 1-이소시아네이토-3,5-벤젠디카보닐 클로라이드(1-isocyanato-3,5-benzenedicarbonyl chloride), 이소프탈로일 클로라이드(isophthaloyl chloride) 및 글루타알데하이드(glutaldehyde)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 사용할 수 있다.

[0069] 또한, 일 구체예에서, 제 2 용액의 용매의 종류는 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어, 헥산(*n*-hexane), 펜탄(pentane), 벤젠(benzene), 톨루엔(toluene), 자일렌(xylene), 헵탄(heptane), 옥탄(octane), 도데칸(dodecane), 사이클로헥산(cyclohexane), 사염화탄소(carbon tetrachloride) 및 물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 사용할 수 있다.

[0070] 예를 들어, 전술한 제 1 용액은 코어-쉘 물질을 포함하고, 제 2 용액은 아실 클로라이드 단량체를 포함하여, 용액 계면에서 코어-쉘 물질의 쉘 말단의 기능기와 아실 클로라이드 단량체의 아실 클로라이드기는 중합반응을 통해 폴리아마이드 선택층으로 합성될 수 있다.

[0071] 일 구체예에서, 지지체 상에 제 1 용액을 함침 또는 도포한 후, 상기 지지체를 제 1 용액의 용매와 동일한 용매에 담근 후 교반하여 과량의 코어-쉘 물질을 제거하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.

[0072] 이때, 교반은 강하게 휘저어 용매와 막 표면간의 물리적 마찰을 반복적으로 가하여 지지체 표면에 약하게 부착되어 있는 코어-쉘 물질을 제거할 수 있다.

[0073] 또한, 본 발명에 따른 제조 방법에서는 선택층을 형성한 후 세척하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.

[0075] 실시예

[0076] **재료**

[0077] 1) 코어-쉘 물질

[0078] 코어로는 내부에 5 내지 6 Å의 미세기공을 가지는 베타-사이클로덱스트린(β-cyclodextrin)을 사용하였고, 상기 코어 표면 개질을 위한 물질로 원자전이 라디칼 중합(atom transfer radical polymerization, ATRP)이 가능한 개시제인 알파-브로모아이소뷰틸브로마이드(α-Bromoisobutyryl bromide)를 사용하였다. 상기 코어 표면에서 고분자 성장을 위한 쉘 성분으로 아크릴계 단량체인 메틸아크릴레이트(methyl acrylate)를 사용하였고, 쉘 말단의 기능기를 아민기로 치환하는 성분으로 하이드라진 하이드레이트(hydrazine hydrate)를 사용하였다.

[0080] 2) 지지체

[0081] 지지체로 표면 공극 크기가 5 내지 30 nm이며, 두께가 100 내지 200 ㎛인 상용 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile, PAN) 한외여과막을 사용하였다.

[0083] 3) 층상계면중합용 유기물질 및 용매

[0084] 제 1 용액의 제 1 유기물질로 코어-쉘 물질을 사용하고, 용매로 물을 사용하였다.

[0085] 또한, 제 2 용액의 제 2 유기물질로 트리메소일 클로라이드(trimesoyl chloride, TMC)를 사용하고, 이를 용해하는 유기 용매로 *n*-헥산(*n*-hexane)을 사용하였다.

[0087] **실시예 1 내지 4**

[0088] 1) 코어-쉘 물질 합성

[0089] 본 발명에서 도 1은 코어-쉘 물질의 합성 과정을 나타내는 모식도로, 상기 모식도의 과정에 따라 코어-쉘 물질을 합성하였다.

[0090] 구체적으로, 베타-사이클로덱스트린의 표면을 알파-브로모아이소뷰틸브로마이드를 사용하여 개질하였다. 상기 개질된 코어에 원자전이 라디칼 중합을 이용하여 메틸아크릴레이트를 폴리메틸아크릴레이트(polymethylacrylate, PMA)로 성장시켜 코어-쉘 물질을 제조하였다.

[0091] 본 실시예에서는 PMA로의 성장을 조절하여 코어-쉘 물질의 분자량이 88,000 g/mol(실시예 1), 134,000 g/mol(실시예 2), 250,000 g/mol(실시예 3) 또는 315,000 g/mol(실시예 4)이 되도록 하였다.

[0092] 그 뒤, 코어-쉘 물질에서 쉘을 구성하는 PMA의 말단을 하이드라진 하이드레이트로 치환 반응시켜, 아민기능화 코어-쉘 물질을 제조하였다.

[0094] 본 발명에서 도 2는 실시예 4에서 제조된 코어-쉘 물질의 크기 및 크기 분포도를 나타내는 그래프로, 상기 도 2에 나타난 바와 같이 8 내지 20 nm의 크기를 가지는 물질이 합성된 것을 확인할 수 있다.

[0096] 2) 층상계면중합

[0097] 폴리아크릴로니트릴 지지체를 아이소프로필 알코올(isopropyl alcohol)과 물을 사용하여 세척하였다. 상기 지지체를 45℃, 2 M 수산화나트륨 수용액에 2시간 동안 담지하여 지지체 표면이 음전하를 띄도록 개질하였다.

[0098] 개질된 지지체를 반응틀로 고정한 후, 상기 지지체 위에 3 wt.%의 코어-쉘 물질을 포함하는 제 1 용액 20 g을 부어 코어-쉘 물질을 지지체 표면에 흡착시켰다. 코어-쉘 물질이 흡착된 지지체를 단량체가 포함되지 않은 물에 완전히 담근 후 강하게 교반하여 용매와 막 표면간의 마찰을 4분 동안 강하게 가해, 과량의 코어-쉘 물질을 모두 제거하였다.

[0099] *n*-헥산에 0.15 wt.% TMC가 용해되어 있는 제 2 용액에 담지하여, 계면에서 유기물질 간의 중합반응을 통해 폴리아마이드 선택층을 합성하였다.

[0100] 미 반응한 TMC를 *n*-헥산으로 세척하고 건조한 후, 물에 보관하였다.

[0102] **비교예 1**

[0103] 실시예 1에서 사용된 폴리아크릴로니트릴 지지체를 아이소프로필 알코올(isopropyl alcohol)과 물을 사용하여 세척하였다. 상기 지지체를 45℃, 2 M 수산화나트륨 수용액에 2시간 동안 담지하여 지지체 표면이 음전하를 띄도록 개질하였다.

[0104] 개질된 지지체를 반응틀로 고정한 후, 상기 지지체 위에 3 wt.%의 m-페닐렌 디아민(m-phenylene diamine, MPD)을 포함하는 제 1 용액 20 g을 부어 코어-쉘 물질을 지지체 표면에 흡착시켰다.

[0105] 지지체 표면에 과잉의 MPD를 고무 롤러를 이용해 제거한 후, *n*-헥산에 0.15 wt.% TMC가 용해되어 있는 제 2 용액에 담지하여, 계면에서 유기물질 간의 중합반응을 통해 폴리아마이드 선택층을 합성하였다.

[0106] 미 반응한 TMC를 *n*-헥산으로 세척하고 건조한 후, 물에 보관하였다.

[0108] **비교예 2**

[0109] 박막 복합체 분리막으로 상용 역삼투 분리막인 Hydranautics- SWC4+을 사용하였다.

[0111] 본 발명에서 도 3은 실시예 4 및 비교예 1에서 제조된 박막 복합체 분리막의 표면 구조를 나타내는 사진이다. 매우 복잡한 표면 구조를 가지는 일반 계면중합(비교예 1)을 통해 제조된 폴리아마이드계 선택층과는 달리, 코어-쉘 물질을 이용한 선택층(코어-쉘 분리막, 실시예 4)은 매끄러운 선택층 제조가 가능하다.

[0113] **실험예. 성능 실험**

[0114] (1) 조건

[0115] 실시예 1 내지 4에서 제조된 박막 복합체 분리막 및 비교예 1 및 2의 분리막을 유량 1 L/min, 압력 15.5 bar, 온도 25 ± 0.5℃, 2,000 ppm NaCl 수용액의 역삼투(RO) 공정조건에서 수투과도 및 염(NaCl)제거율을 평가하였

다.

[0117] (2) 결과

[0118] 상기 분리막의 성능 평가 결과를 하기 표 1에 기재하였다.

표 1

[0120]

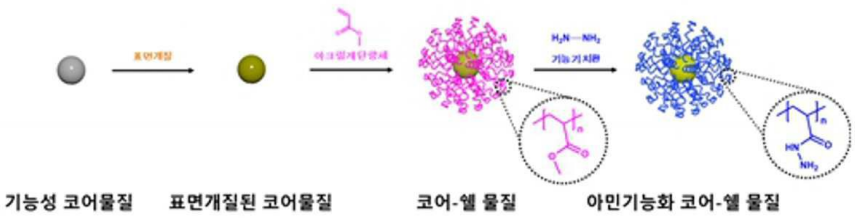
	코어-쉘 물질의 분자량 (g/mol)	수투과도 (J_w, $Lm^{-2}h^{-1}$)	염제거율 (R, %)
실시예 1	88,000	14	95.4
실시예 2	134,000	16	96.2
실시예 3	250,000	19	97.9
실시예 4	315,000	21	98.8
비교예 1	-	17	94.3
비교예 2	-	21	99.1

[0122] 상기 표에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 박막 복합체 분리막은 코어-쉘 물질의 분자량에 따라 분리투과 성능차이를 보였다. 코어-쉘 물질의 분자량이 증가할수록 수투과도와 염제거율 모두 증가하는 경향을 보였다. 또한 기존 계면중합에 의해 제조된 비교예 1 및 상용 역삼투 분리막을 사용한 비교예 2의 성능과 비교할 때, 실시예의 박막 복합체 분리막은 우수한 수투과도와 염제거율을 나타내었다. 이를 통해 코어 물질로 사용한 베타-사이클로덱스트린을 통해 박막 복합체 분리막의 분리투과성능 향상이 가능함을 확인할 수 있다.

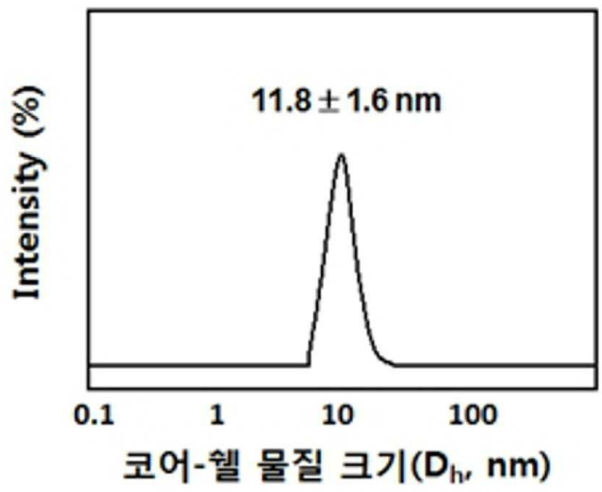
[0123] 따라서, 본 발명에서 제시한 코어-쉘 물질은 분리막 사용 용도에 따라 구조 설계가 가능하며 추후 항균성, 내오염성과 같은 기능성을 도입할 수 있기 때문에, 다양한 분리막 분야에 응용 가능할 것으로 판단된다.

도면

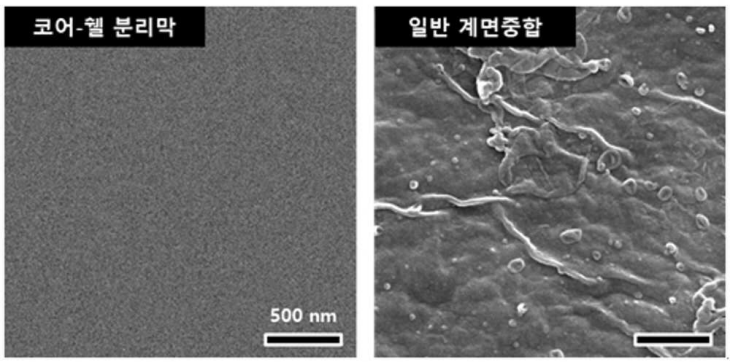
도면1



도면2


11.8±1.6 nm
Intensity (%)
0.1
1
10
100
코어-쉘 물질 크기(Dh, nm)

도면3


코어-쉘 분리막
500 nm
일반 계면중합