(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년03월03일
(11) 등록번호 10-1712000
(24) 등록일자 2017년02월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 71/80 (2006.01) *B01D 67/00* (2006.01)
B01D 71/06 (2006.01) *B01D 71/28* (2006.01)
B01D 71/34 (2006.01) *B01D 71/42* (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01D 71/80 (2013.01)
B01D 67/0006 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0142952
(22) 출원일자 2015년10월13일
심사청구일자 2015년10월13일
(56) 선행기술조사문헌
JP2013018934 A*
KR1020110096716 A*
KR1020150064457 A*
KR1020120132164 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
엘지전자 주식회사
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
오병수
서울특별시 서초구 양재대로11길 19
이창호
서울특별시 서초구 양재대로11길 19
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
박장원

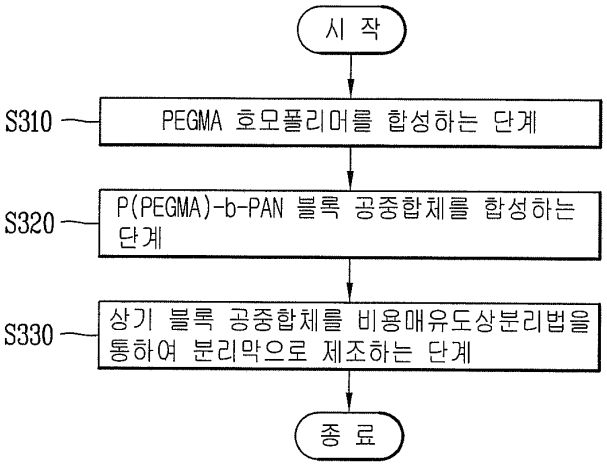
전체 청구항 수 : 총 3 항 심사관 : 김정은

(54) 발명의 명칭 **블록 공중합체 분리막 및 그 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은, n개의 제1단량체로 구성된 제1블록 및 m개의 제2단량체로 구성된 제2블록을 포함하는 블록공중합체로 이루어지고, 상기 제1단량체는 폴리에틸렌글리콜메틸에테르아크릴레이트(Poly(Ethylene Glycol) Methyl Ether Methacrylate, PEGMA), 폴리에틸렌 옥사이드(Polyethylene Oxide, PEO), 2-하이드록시에틸메타아크릴레이트(2-Hydroxyethyl Methacrylate, 2-HEMA), 폴리t-뷰틸메타아크릴레이트(Poly t-Butyl Methacrylate, PtBMA), 폴리아크릴아마이드(Polyacrylamide, PAM) 및 폴리n-비닐피롤리딘(Poly(n-Vinyl Pyrrolidone), PNVP) 중 어느 하나인 것을 특징으로 하고, 상기 제2단량체는 아크릴로나이트릴(acrylonitrile, AN) 및 폴리비닐이딘 플루오라이드(Polyvinylidene Fluoride, PVDF) 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 분리막을 제공한다. 본 발명에 따르면, 막오염을 최소화하는 동시에, 높은 분리능을 가지는 분리막이 제조될 수 있다.

대 표 도 - 도3



(52) CPC특허분류
B01D 71/06 (2013.01)
B01D 71/28 (2013.01)
B01D 71/34 (2013.01)
B01D 71/42 (2013.01)
B01D 2325/30 (2013.01)

(72) 발명자
정재열
서울특별시 서초구 양재대로11길 19
방준하
서울특별시 서초구 효령로 84, 105동 504호(방배동, 대우효령아파트)
이정현
서울특별시 성북구 종암로25길 30, 117동 1203호(종암동, 종암삼성래미안아파트)
김진희
경기도 수원시 장안구 금당로39번길 33, 101동 701호(조원동, 주공뉴타운)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2015R1A2A2A01006008
부처명 교육부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 중견연구자지원사업
연구과제명 특이 구조 블록 공중합체의 아키텍처 설계를 통한 10nm 이하/100nm 이상의 나노패턴 구현
기 여 율 1/2
주관기관 고려대학교
연구기간 2015.05.01 ~ 2016.04.30
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2012M3A7B4049863
부처명 교육부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 나노소재원천기술개발사업
연구과제명 나노소자 기반 능동형 이온제어 원천기술 및 분석기술 개발
기 여 율 1/2
주관기관 고려대학교
연구기간 2014.09.20 ~ 2015.09.19

명 세 서

청구범위

청구항 1

제1단량체로 구성된 제1블록 및 제2단량체로 구성된 제2블록을 포함하는 블록공중합체로 이루어지고,

상기 제1단량체는 폴리에틸렌글리콜메틸에테르아크릴레이트인 것을 특징으로 하고,

상기 제2단량체는 아크릴로나이트릴인 것을 특징으로 하고,

상기 블록공중합체가 실린더 형태로 정렬되어 복수의 기공들이 형성되고, 상기 기공들의 평균 직경이 0.02㎛가 되도록, 상기 폴리에틸렌글리콜메틸에테르아크릴레이트의 함량은 25 ~ 35 몰%이고, 상기 아크릴로나이트릴의 함량은 65 ~ 75 몰%이고, 상기 블록공중합체는 분자량은 5000 내지 15000인 것을 특징으로 하는 분리막.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

제1단량체 및 제2단량체를 포함하는 블록공중합체를 합성하는 단계; 및

상기 합성된 블록공중합체를 비용매유도상분리법을 통하여 분리막으로 제조하는 단계를 포함하고,

상기 블록공중합체는,

상기 제1단량체를 반응시켜서 호모폴리머를 합성하는 단계; 및

상기 합성된 호모폴리머와 상기 제2단량체를 반응시켜서 블록공중합체를 합성하는 단계를 통해 합성되고,

상기 제1단량체는 폴리에틸렌글리콜메틸에테르아크릴레이트인 것을 특징으로 하고,

상기 제2단량체는 아크릴로나이트릴인 것을 특징으로 하고,

상기 블록공중합체가 실린더 형태로 정렬되어 복수의 기공들이 형성되고, 상기 기공들의 평균 직경이 0.02㎛가 되도록, 상기 폴리에틸렌글리콜메틸에테르아크릴레이트의 함량은 25 ~ 35 몰%이고, 상기 아크릴로나이트릴의 함량은 65 ~ 75 몰%이고, 상기 블록공중합체는 분자량은 5000 내지 15000인 것을 특징으로 하는 분리막 제조방법.

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

제5항에 있어서, 제1단량체 및 제2단량체를 포함하는 블록공중합체를 합성하는 단계는,

RAFT 중합법(Reversible Addition Fragmentation chain Transfer polymerization)을 이용하는 것을 특징으로 하는 분리막 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 블록 공중합체로 이루어진 분리막 및 그 제조방법에 관한 발명이다.

배 경 기 술

[0002] 최근 들어, 고분자 분리막을 사용하는 분리기술이 자원의 절약, 에너지 절약, 그리고 환경 면에서 주목을 받고 있다. 현재에는 PS(Polysulfone)를 기반으로 하는 블록공중합체를 이용하여 연구가 진행되고 있지만, PS 기반의 블록공중합체는 고분자가 가지는 취성으로 인하여 실제 고분자 분리막으로는 사용이 어렵다. 이 때문에, 취성이 약하고 높은 내화학성을 보이는 고분자 소재를 도입하여 분리막용 소재가 필요하다. 상술한 분리막용 소재로 PAN(Polyacrylonitirile)가 사용되고 있지만 다른 분리막과 마찬가지로 막 오염에 대한 문제가 있다.

[0003] 분리막의 막 오염을 줄이기 위하여, 분리막을 제작한 후 표면개질을 이용하거나, 친수성 소재와 블랜딩 하거나, 기저막 위에 친수성 코팅을 하는 등의 방법들이 있다. 하지만, 이러한 방법들은 경제적이지 못하며, 막 오염에 대한 근본적인 문제점을 확실하게 해결하지 못한다.

[0004] 따라서, 공정의 수가 적으면서 높은 내화학성과 물리적 성질, 친수성 등을 모두 갖추는 분리막용 소재를 개발이 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 10-1436175

비특허문헌

[0006] (비특허문헌 0001) Chen et al., Macromolecules, Vol. 36, No. 25, 2003

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 전술한 필요성을 충족하기 위해 제안되는 것으로, 높은 내화학성 및 수투과율을 가지는 분리막 및 그 제조 방법을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

[0008] 또한, 본 발명은 공정의 수를 최소화하는 분리막 제조 방법을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기 목적을 달성하기 위해 본 발명은, n개의 제1단량체로 구성된 제1블록 및 m개의 제2단량체로 구성된 제2블록을 포함하는 블록공중합체로 이루어지고, 상기 제1단량체는 폴리에틸렌글리콜메틸에테르아크릴레이트(Poly(Ethylene Glycol) Methyl Ether Methacrylate, PEGMA), 폴리에틸렌 옥사이드(Polyethylene Oxide, PEO), 2-하이드록시에틸메타아크릴레이트(2-Hydroxyethyl Methacrylate, 2-HEMA), 폴리t-뷰틸메타아크릴레이트(Poly t-Butyl Methacrylate, PtBMA), 폴리아크릴아마이드(Polyacrylamide, PAM) 및 폴리n-비닐피롤리딘(Poly(n-Vinyl Pyrrolidone), PNVP) 중 어느 하나인 것을 특징으로 하고, 상기 제2단량체는 아크릴로나이트릴(acrylonitrile, AN) 및 폴리비닐이딘 플루오라이드(Polyvinylidene Fluoride, PVDF) 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 분리막을 제공한다.

[0010] 여기서, 상기 n 및 상기 m 각각은 1 내지 100의 자연수 중 어느 하나이다.

[0011] 일 실시 예에 있어서, 상기 제1단량체는 폴리에틸렌글리콜메틸에테르아크릴레이트이고, 상기 제2단량체는 아크릴로나이트릴일 수 있다.

[0012] 일 실시 예에 있어서, 상기 블록공중합체는 분자량이 5000 내지 15000일 수 있다.

[0013] 일 실시 예에 있어서, 상기 블록공중합체는, 상기 폴리에틸렌글리콜메틸에테르아크릴레이트의 함량이 25 ~ 35 몰%이고, 상기 아크릴로나이트릴의 함량이 65 ~ 75 몰%일 수 있다.

[0014] 또한, 본 발명은, 제1단량체 및 제2단량체를 포함하는 블록공중합체를 합성하는 단계 및 상기 합성된 블록공중합체를 비용매유도상분리법을 통하여 분리막으로 제조하는 단계를 포함하고, 상기 블록공중합체는, n개의 상기 제1단량체를 반응시켜서 호모폴리머를 합성하는 단계 및 상기 합성된 호모폴리머와 m개의 상기 제2단량체를 반응시켜서 블록공중합체를 합성하는 단계를 통해 합성되고, 상기 제1단량체는 폴리에틸렌글리콜메틸에테르아크릴레이트(Poly(Ethylene Glycol) Methyl Ether Methacrylate, PEGMA), 폴리에틸렌 옥사이드(Polyethylene Oxide, PEO), 2-하이드록시에틸메타아크릴레이트(2-Hydroxyethyl Methacrylate, 2-HEMA), 폴리t-뷰틸메타아크릴레이트(Poly t-Butyl Methacrylate, PtBMA), 폴리아크릴아마이드(Polyacrylamide, PAM) 및 폴리n-비닐피롤리딘(Poly(n-Vinyl Pyrrolidone), PNVP) 중 어느 하나인 것을 특징으로 하고, 상기 제2단량체는 아크릴로나이트릴(acrylonitrile, AN) 및 비닐이딘 플루오라이드(Vinylidene Fluoride) 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 분리막 제조방법을 제공한다.

[0015] 여기서, 상기 n 및 상기 m 각각은 1 내지 100의 자연수 중 어느 하나이다.

발명의 효과

[0016] 본 발명에 따르면, 막오염을 최소화하는 동시에, 높은 분리능을 가지는 분리막이 제조될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0017] 도 1a는 분리막(10)에 발생하는 막오염을 설명하기 위한 개념도이다.

도 1b는 분리막의 운용시간 증가에 따라 막오염에 의한 수투과 유량의 감소를 설명하기 위한 그래프이다.

도 2는 오염된 분리막(10)을 세정하는 기술을 설명하기 위한 개념도이다.

도 3은 본 발명의 일 실시 예에 따른 분리막을 제조하는 방법을 나타내는 순서도이다.

도 4는 블록공중합체의 분자량 및 각 블록 간의 질량비율에 따른 기공크기를 나타내는 개념도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 이하, 본 발명에 관련된 표면개질 분리막 및 분리막의 표면개질 방법에 대하여 도면을 참조하여 보다 상세하게 설명한다. 본 명세서에서는 서로 다른 실시 예라도 동일·유사한 구성에 대해서는 동일·유사한 참조번호를 부여하고, 그 설명은 처음 설명으로 갈음한다. 본 명세서에서 사용되는 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.

[0019] 막오염이란 분리막(10)의 기공(11) 및 표면에 다양한 오염원들이 흡착되는 현상을 말한다.

[0020] 도 1a를 참조하면, 수처리에 사용되는 분리막(10)에는 기공(11)이 형성되어, 수처리 대상 용액(예를 들어, bulk solution)을 여과시킨다. 분리막(10)의 운용시간이 지남에 따라 분리막(10)의 표면과 기공(11)에는 점점 오염원들이 흡착된다.

[0021] 오염원은 상대적으로 크기가 큰 슬러지 입자(sludge particle)와 상대적으로 크기가 작은 용질(solutes), 슬러지 입자와 용질의 중간 크기에 해당하는 콜로이드(colloids) 등이 있다. 슬러지 입자는 분리막(10)의 기공(11)보다 더 크기 때문에 분리막(10)의 표면에만 흡착(surface deposition)되나, 콜로이드와 용질은 기공(11)보다 작은 크기로 인해 분리막(10)의 표면에 흡착될 뿐만 아니라 기공(11)을 통해 분리막(10)의 내부까지 침투하여 기공(11)을 막는다(pore plugging).

[0022] 막오염은 분리막(10)의 표면과 기공에 수처리 대상 물질이 투과할 수 있는 공간의 감소를 유발하므로 투과 유량을 크게 감소시키며, 아울러 운용비용을 크게 증가시킨다.

[0023] 도 1b 참조하면, 분리막의 운용시간이 증가함에 따라 분리막에 막오염이 발생하여 투과 유량이 점점 감소하는 그래프가 도시되어 있다.

[0024] 폴리비닐리덴디플루오리드 분리막(poly(vinylidenedifluoride), PVDF)의 운용 개시시(0h)의 투수량을 기준값 100으로 정하고, 운용시간이 증가하면 투수가 시작한 뒤 20h 후에는 분리막에 발생하는 막오염으로 인해 투수량은 0.1 이하까지 감소하게 된다.

[0025] 이와 같이 분리막에 발생하는 막오염으로 인한 문제점을 해결하기 위하여 분리막으로부터 막오염을 제거하는 세정기술이 이용되며, 이에 관하여는 도 2를 참조하여 설명한다.

[0026] 도 2는 오염된 분리막(10)을 세정하는 기술을 설명하기 위한 개념도이다.

[0027] 오염된 분리막(10)의 세정기술은 물리적인 방법과 화학적인 방법으로 구분된다. 먼저, 물리적인 방법은 역세척 또는 폭기 등을 이용하여 막표면에 흡착된 오염원을 제거하는 기술이다. 그리고, 화학적인 방법은 산화제와 산을 적절히 혼합한 화학 세정제를 이용하여 분리막(10)의 표면 및 기공(11)에 흡착된 오염원을 제거하는 기술이다.

[0028] 화학적인 방법의 예시에 대하여는 아래의 표 1을 참조한다. NaOCl은 산화제이고, citiric acid는 산이다.

표 1

[0029]

	Type	Chemicals	Conc. (%)
Mitsubishi	CIL	NaOCl	0.3
		Citiric acid	0.2
Zenon	CIP	NaOCl	0.2
		Citric acid	0.2-0.3
Memcor	CIP	NaOCl	0.01
		Citric acid	0.2
Kubota	CIL	NaOCl	0.5
		Oxalic acid	1

[0030] 도 2를 참조하면, 새 분리막(new membrane)의 사용을 시작하는 경우 분리막(10)의 표면과 기공(11)에는 막오염 물질이 흡착되지 않으나, 분리막(10)의 운용 초기(initial filtration)부터 막오염 물질이 분리막(10)에 흡착되기 시작한다. 그리고, 운용 시간이 경과할수록 분리막(10)에는 오염 물질이 증가하여 장기운용(long-term filtration)시에는 다량의 막오염 물질이 분리막(10) 표면과 기공(11)에 각각 흡착된다.

[0031] 막오염 물질을 제거하는 세정기술은 물질적인 방법과 화학적인 방법을 혼용하여 사용할 수 있다. 먼저, 물리적인 방법(physical cleaning)으로 막오염 물질의 일부를 제거한 후 이어서 화학적인 방법(chemical cleaning)으로 잔여 막오염 물질을 제거한다. 세정을 거친 분리막(10)은 새 분리막(10) 수준까지는 아니더라도 대부분의 막오염 물질이 분리막(10)으로부터 제거되어 다시 수처리 등에 사용될 수 있다.

[0032] 이러한, 세정과정은 분리막(10)의 운용에 있어서는 장기적인 분리막(10)의 사용을 위해 필수적인 과정이다. 그러나, 분리막(10)을 자주 세정하는 것은 경제적인 부담뿐만 아니라, 분리막(10)에 형성된 코팅층의 박리를 일으키는 문제가 있다.

[0033] 본 발명은 이러한 문제점을 극복하기 위한 것으로 보다 근본적으로 분리막에 발생하는 막오염을 제한함과 동시에 높은 수투과율을 가지는 분리막을 제안한다.

[0034] 상술한 문제점을 해결하기 위하여 본 발명은 n개의 제1단량체로 구성된 제1블록 및 m개의 제2단량체로 구성된 제2블록을 포함하는 블록공중합체(Block Copolymer, BCP)로 이루어진 분리막을 제공한다.

[0035] 구체적으로, 본 발명에 따른 분리막은 종래 분리막보다 높은 내화학성, 높은 수투과율을 가진다.

[0036] 상기 내화학성은 막오염과 관련된 성질로 분리막의 표면구조가 친수성 가짐에 따라 향상되는 성질이다. 분리막 표면의 친수성 물질들이 분리막이 소수성 오염물질과 결합하는 것을 막는다.

[0037] 상기 수투과율은 분리막에 형성된 기공(pore)의 크기에 따라 달라진다.

[0038] 상기 분리막의 내화학성 및 수투과율은 상기 제1 및 제2블록을 구성하는 단량체, 상기 블록공중합체에 포함된 친수성 블록의 크기, 상기 제1블록 및 상기 제2블록 간의 질량 비율 및 상기 블록공중합체의 분자량에 따라 달라진다.

[0039] 이하에서는, 첨부된 도면과 함께 상술한 블록공중합체를 합성하고, 합성된 블록공중합체로부터 본 발명에 따른 분리막을 제조하는 방법에 대하여 설명한다.

[0040] 도 3은 본 발명의 일 실시 예에 따른 분리막을 제조하는 방법을 나타내는 순서도이다. 도 4는 블록공중합체의 분자량 및 각 블록간의 질량비율에 따른 기공크기를 나타내는 개념도이다.

[0041] 본 발명에 따른 분리막을 제조하기 위해서는 블록공중합체가 합성되어야 한다.

[0042] 상기 블록공중합체를 합성하기 위하여, n개의 제1단량체를 반응시켜서 호모폴리머를 합성하는 단계(S310)가 진행된다.

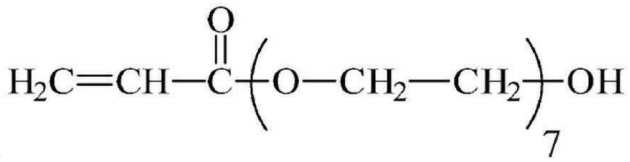
[0043] 상기 제1단량체는 블록공중합체가 친수성을 가질 수 있도록 하는 단량체이다. 즉, 상기 합성된 호모폴리머는 상기 블록공중합체에서 친수성 블록이 된다.

[0044] 상기 제1단량체는 폴리에틸렌글리콜메틸에테르아크릴레이트(Poly(Ethylene Glycol) Methyl Ether Methacrylate, PEGMA), 폴리에틸렌 옥사이드(Polyethylene Oxide, PEO), 2-하이드록시에틸메타아크릴레이트(2-Hydroxyethyl Methacrylate, 2-HEMA), 폴리t-뷰틸메타아크릴레이트(Poly t-Butyl Methacrylate, PtBMA), 폴리아크릴아마이드(Polyacrylamide, PAM) 및 폴리n-비닐피롤리딘(Poly(n-Vinyl Pyrrolidone), PNVP) 중 어느 하나가 될 수 있다.

[0045] 특히, 상기 제1단량체는 PEGMA일 수 있다.

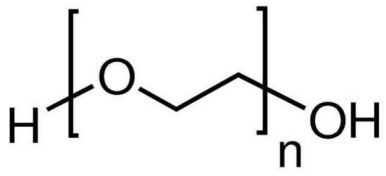
[0046] 상기 제시된 제1단량체들은 순서대로 화학식 1 내지 6과 같이 표시될 수 있다.

화학식 1

[0047] 

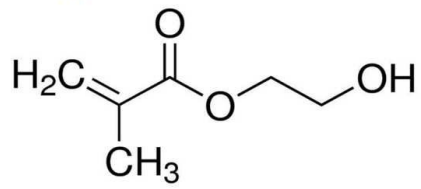
화학식 2

PEO

[0048] 

화학식 3

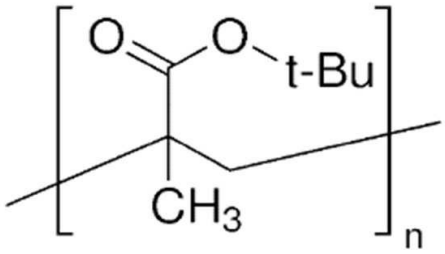
2-HEMA



[0049]

화학식 4

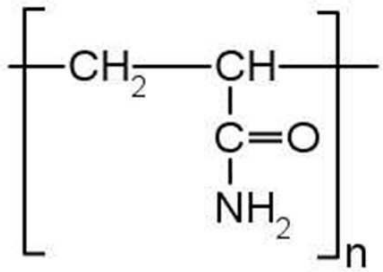
PtEMA



[0050]

화학식 5

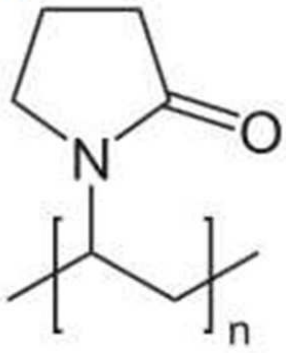
PAM



[0051]

화학식 6

PNVP



[0052]

[0053] 상기 호모폴리머를 합성하는 반응은 RAFT 중합법(Reversible Addition Fragmentation chain Transfer polymerization)이 활용될 수 있다. 이때, 반응용매로 THF(Tetrahydrofuran)이 사용될 수 있다. RAFT 중합법은 공지 기술이므로 자세한 설명은 생략한다.

[0054] 한편, RAFT 중합법을 통해 n의 크기, 즉, 친수성 블록의 크기가 조절될 수 있다. 상기 n은 1 내지 100의 자연수 중 어느 하나일 수 있다.

[0055] 도 4와 같이, 상기 친수성 블록의 크기가 커질수록 상기 블록공중합체로 제조된 분리막에 형성되는 기공(pore)의 크기가 커진다. 분리막에 형성되는 기공(pore)의 크기가 커질수록, 분리막의 수투과율이 증가한다.

[0056] 또한, 상기 친수성 블록의 크기가 커질수록, 분리막 자체의 친수성의 커지게 되어 소수성을 띄는 유기물에 대한 pore plugging 현상이 감소한다. 즉, 친수성 블록의 크기가 커질수록, 분리막의 수투과율 및 내화학성이 증가한다.

[0057] 하지만, 상기 친수성 블록의 크기가 커질수록 분리막 표면의 내구성이 떨어질 수 있다.

[0058] 분리막 표면의 내구성을 고려할 때, 상기 친수성 블록의 크기는 상기 기공(pore)의 크기를 0.02㎛로 형성시킬 수 있는 범위에서 결정되는 것이 바람직하다.

[0059] 상술한 방법으로 호모폴리머가 합성되면, 상기 합성된 호모폴리머와 m개의 제2단량체를 반응시켜서 블록공중합체를 합성하는 단계(S320)가 진행된다.

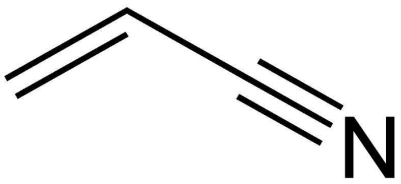
[0060] 상기 제2단량체는 상기 블록공중합체로 분리막을 제작하였을 때 매트릭스로 작용하여 분리막 자체에 내화학성 및 강도를 부여해주는 단량체이다.

[0061] 상기 제2단량체는 아크릴로나이트릴(acrylonitrile, AN) 및 비닐이딘 플루오라이드(Vinylidene Fluoride) 중 어느 하나일 수 있다.

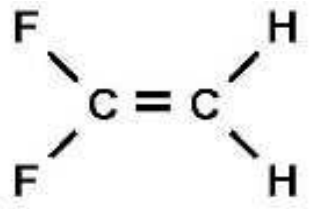
[0062] 특히, 상기 제2단량체는 AN일 수 있다.

[0063] 상기 제시된 제2단량체는 순서대로 화학식 7 및 8로 표시될 수 있다.

화학식 7

[0064] 

화학식 8

[0065] 

[0066] 상기 블록공중합체를 합성하는 반응은 RAFT 중합법이 활용될 수 있다. 이때, 반응용매로 DMF(Dimethylformamide)가 사용될 수 있다.

[0067] 한편, RAFT 중합법을 통해 m의 크기를 조절할 수 있다. 여기서 상기 m은 1 내지 100의 자연수 중 어느 하나일 수 있다.

[0068] 한편, 상기 n과 m의 비율은 상기 블록공중합체로 제조된 분리막의 구조를 결정한다. 상기 분리막이 실린더 형태

의 구조일 때, 높은 수투과율을 가질 수 있다. 따라서, 상기 블록공중합체에서 상기 폴리에틸렌글리콜메틸에테르아크릴레이트(PEGMA)의 함량은 25 ~ 35 몰%, 상기 아크릴로나이트릴(AN)의 함량은 65 ~ 75 몰%인 것이 바람직하다.

[0069] 한편, 도 4와 같이, 상기 블록공중합체는 분자량이 커질수록 분리막의 기공(pore) 크기가 커질 수 있다. 바람직하게는, 상기 블록공중합체의 분자량은 5000 내지 15000일 수 있다.

[0070] 상술한 바와 같이, 상기 제1 및 제2단량체을 포함하는 블록공중합체를 합성하는 단계가 완료되면, 마지막으로, 상기 합성된 블록공중합체를 비용매유도상분리법을 통하여 분리막으로 제조하는 단계(S330)가 진행된다.

[0071] 여기서, 상기 분리막은 기공지된 기술인 비용매유도상분리법(Nonsolvent Induced Phase Separation, NIPS) 등을 통해 제조될 수 있다. NIPS는 기공지된 기술이므로 상세한 설명을 생략한다.

[0072] 이하에서는, 본 발명에 따른 실시 예에 의거하여 더욱 구체적으로 설명하겠는바, 본 발명이 다음 실시 예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0073] [실시 예1] P(PEGMA)-b-PAN의 합성

[0074] PEGMA를 알루미늄 옥사이드 및 마그네슘 설페이트의 칼럼에 통과시켜 반응 억제제를 제거하였다.

[0075] PEGMA(15g, 0.05mol), RAFT agent(0.1728g, 0.0005mol), AIBN(0.0082g, 0.00005mol) 및 THF(22.5g)를 쉐링크 플라스크에 넣고 밀봉한 후, 질소퍼징 아래서 30분간 교반하였다.

[0076] 질소퍼징이 끝난 후 70℃에서 24시간 교반하에 반응을 진행시켰다.

[0077] 반응물을 헥산 중에서 침전을 잡고 메탄올에 녹인 후 다이에틸에테르에 두번째 침전을 잡은 후 24시간 진공 건조시켰다. 이를 통해, P(PEGMA)를 얻을 수 있었다.

[0078] AN를 알루미늄 옥사이드 및 마그네슘 설페이트의 칼럼에 통과시켜 반응 억제제를 제거하였다.

[0079] 상기 합성된 P(PEGMA) (5g,0.0001692mol)를 DMF(35g) 에 녹인 용액, AN(16.9164g, 0.3188mol) 및 AIBN(0.005556g, 0.0000338mol)을 쉐링크 플라스크에 넣고 밀봉한 후, 질소퍼징 아래서 10분간 교반하였다.

[0080] 70℃에서 50시간 반응시킨 후, 에탄올과 헥산의 3:1 혼합용매에서 침전을 잡고 48시간 진공 건조시켰다. 이를 통해, P(PEGMA)-b-PAN를 합성할 수 있었다.

[0081] 합성된 P(PEGMA)-b-PAN의 분자량을 측정하였다. 상기 P(PEGMA)-b-PAN의 평균 분자량은 PMMA 표준에 기초하여 측정되었으며, 98g/mol이었다.

[0082] [비교 예1] PMMA-b-PAN 합성

[0083] MMA를 알루미늄옥사이드 및 마그네슘설페이트의 칼럼에 통과시켜 반응 억제제를 제거하였다.

[0084] MMA(10g, 0.0999mol), RAFT agent(0.1210g, 0.00035mol), AIBN(0.0082g, 0.000035mol) 및 DMF(15g)를 넣고 밀봉한 후, 질소퍼징 아래서 10분간 교반하였다.

[0085] 질소퍼징이 끝난 후 70℃에서 4시간 교반 하에 반응을 진행시켰다.

[0086] 반응물은 메탄올 중에서 침전을 잡은 후 24시간 진공건조 시켰다. 이를 통해, PMMA를 합성할 수 있었다.

[0087] AN을 알루미늄 옥사이드 및 마그네슘 설페이트의 칼럼에 통과시켜 반응 억제제를 제거하였다.

[0088] 상기 합성된 PMMA(5g, 0.0001994mol)를 DMF(40g)에 녹인 용액, AN(19.9410g, 0.3758mol) 및 AIBN(0.006549g, 0.0001994mol) 쉐링크 플라스크에 넣고 밀봉한 후, 교반 하에 질소퍼징을 10분간 진행하였다.

[0089] 70℃에서 50시간 반응시킨 후, 메탄올에서 침전을 잡고 48시간 진공 건조시켰다. 이를 통해, 이를 통해,PMMA-b-PAN를 합성할 수 있었다.

[0090] 합성된 PMMA-b-PAN의 분자량을 측정하였다. 상기 PMMA-b-PAN의 평균 분자량은 PMMA 표준에 기초하여 측정되었으며, 99.2g/mol이었다.

[0091] [실험 예1]분리막 성능 실험

[0092] 폴리비닐리덴디프루오라이드(poly(vinylidenedifluoride), PVDF), 폴리설파이드(Poly Sulfide, PS), 폴리아크로나이트릴(Polyacrylonitrile, PAN), 실시 예1에서 제조된 P(PEGMA)-b-PAN으로 이루어진 분리막의 순수 투과

유속(Pure water flux) 저지율(Rejection ratio)은 표 2와 같다.

표 2

[0093]

	Pure water flux(LMH/bar)	Rejection ratio(%)
PVDF	367.9	65.07
PS	34.08	96.52
PAN	611.8	89.03
P(PEGMA)-b-PAN	300.2	94.18

[0094] 여기서, 저지율 측정조건은 표 3과 같다.

표 3

[0095]

Pressure	2bar
Feed	PEG 100K 1000ppm
Evaporation time	1min

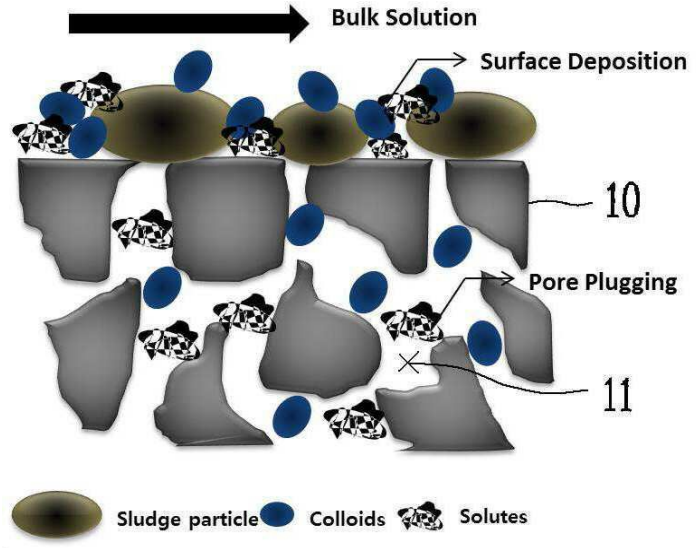
[0096] 표 2에서 PVDF, PS, PAN의 순수 투과 유속 및 저지율을 살펴보면, 순수 투과 유속과 저지율은 대체로 반비례함을 확인할 수 있다. 한편, 실시 예1에서 제조된 P(PEGMA)-b-PAN의 순수 투과 유속은 저지율이 비교적 낮은 PVDF와 유사하였다. 또한, 실시 예1에서 제조된 P(PEGMA)-b-PAN의 저지율은 순수 투과 유속이 비교적 낮은 PS와 유사하였다. 즉, 본 발명의 일 실시 예에 따른 분리막은 다른 막들과 비교할 때, 수투과율 및 저지율이 모두 높았다.

[0097] 상술한 바와 같이, 본 발명의 일 실시 예에 따른 분리막은 종래의 분리막과 비교할 때, 높은 내화학성, 높은 수투과율 및 높은 분리능을 가진다.

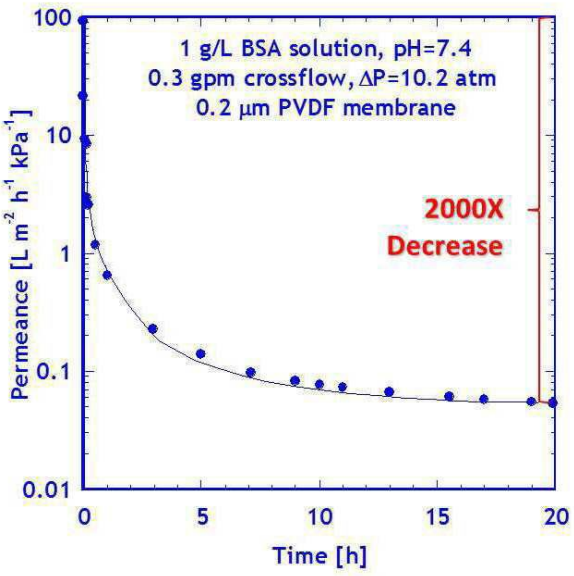
[0098] 상기의 상세한 설명은 모든 면에서 제한적으로 해석되어서는 아니되고 예시적인 것으로 고려되어야 한다. 본 발명의 범위는 첨부된 청구항의 합리적 해석에 의해 결정되어야 하고, 본 발명의 등가적 범위 내에서의 모든 변경은 본 발명의 범위에 포함된다.

도면

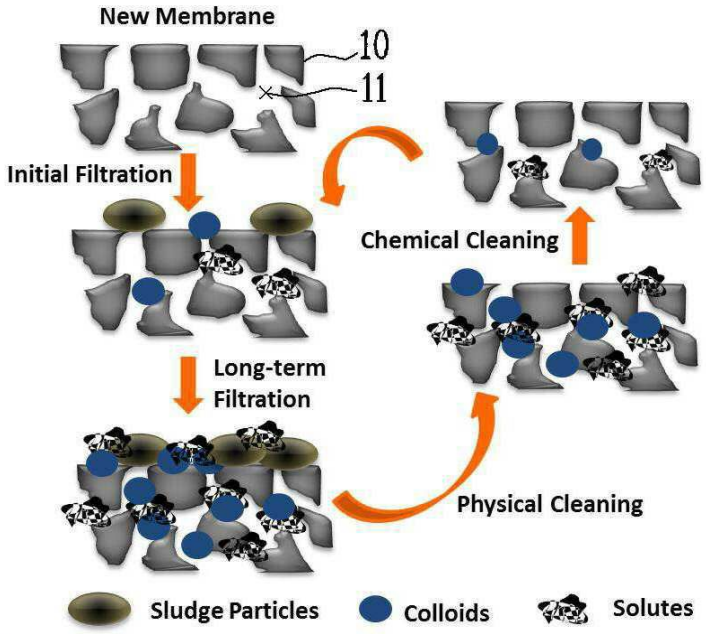
도면1a



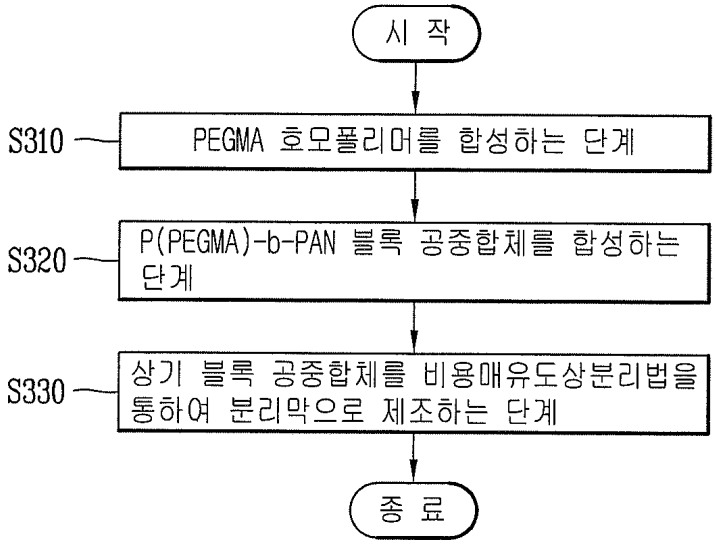
도면1b


1 g/L BSA solution, pH=7.4
0.3 gpm crossflow, ΔP=10.2 atm
0.2 μm PVDF membrane
2000X
Decrease
Permeance [L m-2 h-1 kPa-1]
Time [h]
100
10
1
0.1
0.01
0
5
10
15
20

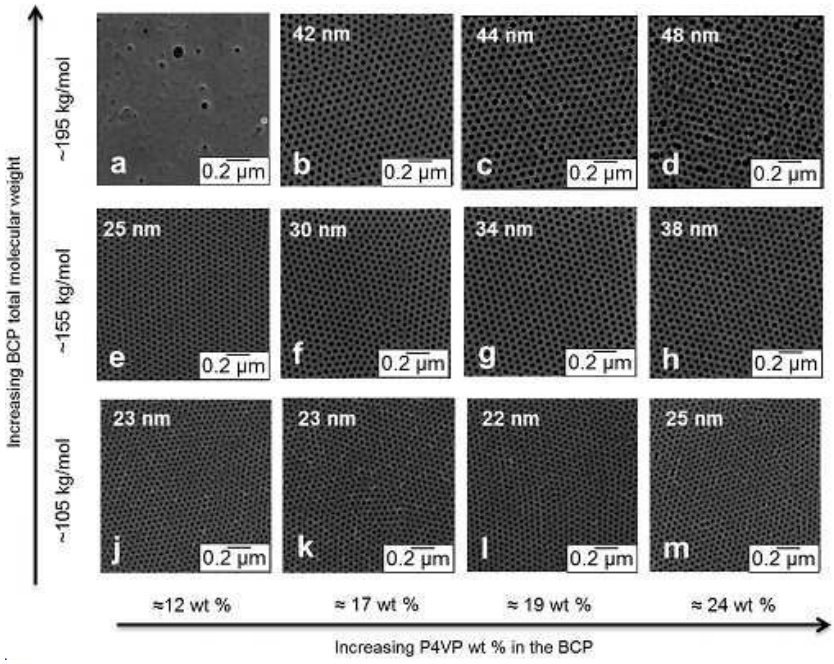
도면2


New Membrane
10
11
Initial Filtration
Chemical Cleaning
Long-term
Filtration
Physical Cleaning
Sludge Particles
Colloids
Solutes

도면3


시 작
S310
PEGMA 호모폴리머를 합성하는 단계
S320
P(PEGMA)-b-PAN 블록 공중합체를 합성하는 단계
S330
상기 블록 공중합체를 비용매유도상분리법을 통하여 분리막으로 제조하는 단계
종 료

도면4


Increasing BCP total molecular weight
~195 kg/mol
~155 kg/mol
~105 kg/mol
42 nm
44 nm
48 nm
25 nm
30 nm
34 nm
38 nm
23 nm
23 nm
22 nm
25 nm
a
b
c
d
e
f
g
h
j
k
l
m
0.2 μm
≈12 wt %
≈ 17 wt %
≈ 19 wt %
≈ 24 wt %
Increasing P4VP wt % in the BCP