(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2017 년 8 월 31 일 (31.08.2017)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2017/146457 A2

(51) 국제특허분류:
B01D 69/10 (2006.01) *B01D 67/00* (2006.01)
B01D 69/12 (2006.01) *B01D 61/00* (2006.01)
B01D 71/64 (2006.01) *C02F 1/44* (2006.01)
B01D 71/56 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2017/001938

(22) 국제출원일: 2017 년 2 월 22 일 (22.02.2017)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2016-0023238 2016 년 2 월 26 일 (26.02.2016) KR
10-2017-0021377 2017 년 2 월 17 일 (17.02.2017) KR

(71) 출원인: **한양대학교 산학협력단 (IUCF-HYU (INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION HANYANG UNIVERSITY))** [KR/KR]; 04763 서울시 성동구 왕십리로 222, Seoul (KR).

(72) 발명자: **이영무 (LEE, Young Moo)**; 06602 서울시 서초구 서초대로 65 길 13-10, 109 동 1101 호, Seoul (KR). **김지훈 (KIM, Jihoon)**; 07429 서울시 영등포구 디지털로 69 길 13, 101 동 1606 호, Seoul (KR). **이상민 (LEE, Sang Min)**; 49458 부산시 사하구 다대로 227 번길 45, 101 동 712 호, Busan (KR). **박상현 (PARK, Sang Hyun)**; 05504 서울시 송파구 올림픽로 35 길 104, 28 동 510 호, Seoul (KR). **문선주 (MOON, Sun-ju)**; 39307 경상북도 구미시 선기로 3 길 54, 202 동 405 호, Gyeongsangbuk-do (KR). **강나래 (KANG, Narae)**; 14256 경기도 광명시 오리로 801, 104 동 104 호, Gyeonggi-do (KR). **이종명 (LEE, Jong Myoung)**; 08817 서울시 관악구 신림로 11 길 97-19, Seoul (KR). **김주성 (KIM, Ju-Sung)**; 22228 인천시 남구 인주대로 470 번길 13, Incheon (KR). **정준태 (JUNG, Juntae)**; 14442 경기도 부천시 오정로 253, Gyeonggi-do (KR).

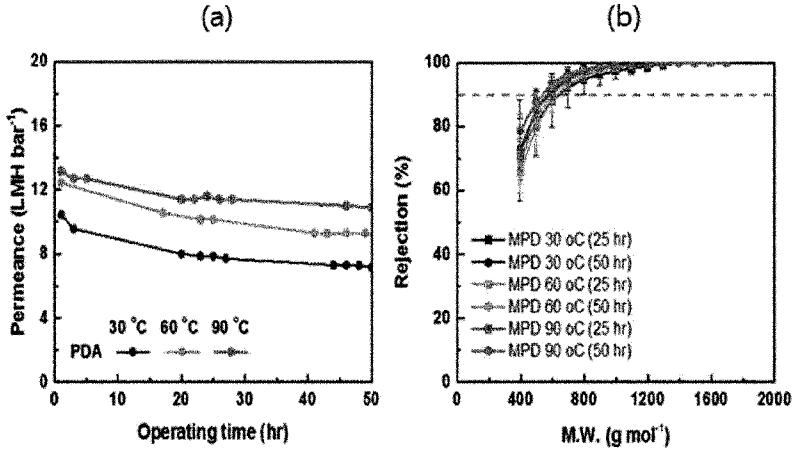
(74) 대리인: **특허법인 충현 (CHUNG HYUN PATENT & LAW FIRM)**; 06779 서울시 서초구 동산로 23 베델회관 8 층, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH,

[다음 쪽 계속]

(54) **Title**: ULTRATHIN-FILM COMPOSITE MEMBRANE BASED ON THERMALLY REARRANGED POLY(BENZOXAZOLE-IMIDE) COPOLYMER, AND PRODUCTION METHOD THEREFOR

(54) **발명의 명칭** : 열전환 폴리(벤즈옥사졸-이미드) 공중합체 기반의 초박형 복합막 및 그 제조방법



(57) **Abstract**: The present invention relates to an ultrathin-film composite membrane based on a thermally rearranged poly(benzoxazole-imide) copolymer and a production method therefor and to a technique for forming a porous support by means of a thermally rearranged poly(benzoxazole-imide) copolymer and then producing, on the porous support, an ultrathin-film composite membrane comprising a thin-film active layer. The ultrathin-film composite membrane produced according to the present invention has excellent thermal/chemical stability and mechanical physical properties, thus is not only capable of withstanding high operating pressure, but also capable of minimizing internal concentration polarization and thereby obtaining high water permeability and, as a result, high power density, and thus can be applied to a pressure-retarded osmosis or forward osmosis process. Further, said ultrathin-film composite membrane has excellent chemical/thermal stability against organic solvents, has superior organic solvent nanofiltration performance, particularly maintains nanofiltration performance stably even under a high-temperature organic solvent condition, and thus can be applied as an organic solvent nanofiltration membrane.

(57) **요약서**:

[다음 쪽 계속]

WO 2017/146457 A2

TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) **지정국** (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

본 발명은 열전환 폴리(벤즈옥사졸-이미드) 공중합체 기반의 초박형 복합막 및 그 제조방법에 관한 것으로, 열전환 폴리(벤즈옥사졸-이미드) 공중합체로 다공성 지지체를 형성하고, 상기 다공성 지지체 위에 박막의 활성층을 포함하는 초박형 복합막을 제조하는 기술에 관한 것이다. 본 발명에 따라 제조된 초박형 복합막은 열적·화학적 안정성 및 기계적 물성이 우수하여 높은 작동압력에도 견딜 수 있을 뿐만 아니라, 내부농도분극을 최소화하여 높은 수투과도 및 그에 따른 높은 전력밀도를 얻을 수 있어 압력지연삼투 또는 정삼투 공정에 응용할 수 있다. 또한, 유기용매에 대한 화학적·열적 안정성이 우수하고, 유기용매 나노여과 성능이 뛰어날 뿐만 아니라, 특히 고온의 유기용매 조건에서도 나노여과 성능이 안정적으로 유지되므로 유기용매 나노여과막으로 응용할 수도 있다.

명세서

발명의 명칭: 열전환 폴리(벤즈옥사졸-이미드) 공중합체 기반의 초박형 복합막 및 그 제조방법

기술분야

[1] 본 발명은 열전환 폴리(벤즈옥사졸-이미드) 공중합체 기반의 초박형 복합막 및 그 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 열전환 폴리(벤즈옥사졸-이미드) 공중합체로 다공성 지지체를 형성하고, 상기 다공성 지지체 위에 박막의 활성층을 포함하는 복합막을 제조하여 압력지연삼투, 정삼투 또는 유기용매 나노여과 공정에 응용하는 기술에 관한 것이다.

배경기술

[2] 최근 해수의 삼투압을 이용하여 에너지를 생산하는 염도차 발전이 주목받고 있으며, 그 중에서 압력지연삼투공정(pressure retarded osmosis process)에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 압력지연삼투공정은 염도차가 있는 두 용액의 삼투압 차를 구동력으로, 분리막을 통하여 삼투현상의 반대방향으로 삼투압보다 낮은 압력을 가하여 삼투방향의 물 흐름을 지연시킴으로써, 분리막을 투과한 물이 터빈을 돌려 전기를 생산하는 방식이다.

[3] 상기 압력지연삼투공정용 분리막으로서는 평막 또는 중공사막이 주류를 이루고 있는데, 일반적으로 100~200㎛ 두께의 폴리술폰(PS) 또는 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET)계의 다공성 지지체 및 ~100nm 두께의 폴리아미드(PA)계 박막 활성층을 갖는 초박형 복합막(thin-film composite membrane)의 형태가 대부분을 차지하고 있다(특허문헌 1).

[4]

[5] 그러나 통상의 압력지연삼투공정용 분리막에서는 물이 막을 통해 투과될 때, 유입용액의 염들이 선택적 투과성을 가진 활성층에 막혀 지지체 내부에 쌓이면서 활성층과 지지체 경계면의 염분 농도가 증가하는 현상인 내부농도분극이 발생함에 따라 수투과의 구동력인 농도 차이가 줄어들게 되므로, 궁극적으로는 수투과도가 떨어져 전력밀도가 낮아지는 단점이 있는바, 지지체의 두께가 100~200㎛로 두꺼운 것이 가장 큰 원인으로 인식되고 있다. 아울러 압력지연삼투공정에 사용되는 분리막은 높은 작동압력을 견딜 수 있어야 하므로 열적·화학적 안정성을 비롯하여 기계적 물성이 우수하여야 한다.

[6]

[7] 한편, 화학산업과 제약산업에서 요구되는 분리공정은 증류, 결정, 흡착, 추출 등의 공정을 수반하며 거의 유기용매를 사용하여 수행되고 있어 유기용매 분리막에 대한 요구가 꾸준히 증가하고 있는 실정이다. 그러나 종래 개발되거나 상용화된 대부분의 분리막은 수처리용이나 기체분리용으로 제조되었기 때문에 다양한 유기용매에 노출되는 환경에서는 안정적인 화학구조를 유지하는데

한계가 있었다. 따라서 유기용매 분리막에 대한 산업적 수요가 존재하고 그 규모 또한 작지 않음에도 불구하고 지금까지 유기용매 분리막이 많이 개발되고 있지 않은 실정이다.

[8]

[9] 다만, 유기용매 나노여과막으로서 폴리이미드 지지체 위에 폴리아미드 박막층을 형성한 복합막, 테트라아민과 디카르복실산으로부터 중합한 폴리벤즈이미다졸 막 및 폴리에테르에테르케톤 막 등이 알려져 있는데, 특히 유기용매 나노여과막의 경우에는 기공의 크기도 중요하지만 용매 또는 용질과 분리막의 상호작용이 분리막의 성능에 영향을 미치므로 유기용매에 대한 안정성이 뛰어난 소재의 개발이 시급하다. 아울러 종래 비대칭막 형태로 제조된 폴리이미드, 가교화된 폴리벤즈이미다졸, 폴리에테르에테르케톤 막 등은 유기용매에 안정하다고 해도 우수한 투과도를 얻기 어려운 경우가 많기 때문에 한정된 유기용매 및 온도 범위에 사용되고 있어 다양한 종류의 분리막 재질, 형태 및 향상된 분리성능이 요구되고 있다(특허문헌 2, 3).

[10]

[11] 또한, 산이무수물, 오르쏘-히드록시 아민 및 방향족 디아민을 반응시켜 히드록시 폴리이미드-폴리이미드 공중합체 막을 얻고, 이를 열처리함으로써 열전환 폴리(벤즈옥사졸-이미드) 공중합체 막을 제조하여 기체분리막으로 사용한 예가 알려져 있으나, 유기용매에 대한 화학적 안정성을 비롯하여 유기용매의 분리성능에 관한 구체적인 내용이 개시된바 없어, 유기용매 나노여과막으로의 응용을 고려할 수 없었다(비특허문헌 1).

[12]

[13] 따라서 본 발명자 등은, 열적·화학적 안정성 및 기계적 물성이 우수한 열전환 폴리(벤즈옥사졸-이미드) 공중합체 막의 응용분야를 확대하기 위하여 연구를 거듭한 결과, 열전환 폴리(벤즈옥사졸-이미드) 공중합체 막을 다공성 지지체로 형성하고, 그 다공성 지지체 위에 박막의 활성층을 형성하여 초박형 복합막을 제조할 수 있으면, 압력지연삼투 또는 정삼투 공정용 분리막 뿐만 아니라, 유기용매에 대한 안정성 및 분리성능을 바탕으로 유기용매 나노여과막으로도 응용될 수 있음에 착안하여 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[14] [선행기술문헌]

[15] [특허문헌]

[16] 1. 한국등록특허공보 제10-1391654호

[17] 2. 미국공개특허공보 US 2015/0231572호

[18] 3. 미국공개특허공보 US 2013/0118983호

[19] [비특허문헌]

[20] Chul Ho Jung et al., J. Membr. Science **350**, 301-309 (2010)

[21]

발명의 상세한 설명

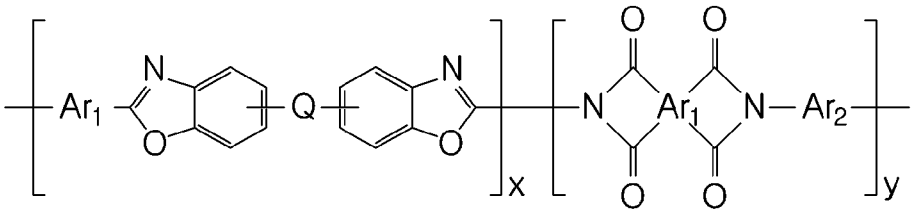
기술적 과제

[22] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 감안하여 안출된 것으로, 본 발명의 목적은 열적·화학적 안정성 및 기계적 물성이 우수하여 높은 작동압력에도 견딜 수 있을 뿐만 아니라, 내부농도분극을 최소화하여 높은 수투과도 및 그에 따른 높은 전력밀도를 얻을 수 있어 압력지연삼투 또는 정삼투 공정에 응용할 수 있으며, 또한 유기용매에 대한 화학적·열적 안정성이 우수하고, 특히 고온의 유기용매 조건에서도 나노여과 성능이 안정적으로 유지되어 유기용매 나노여과 공정에 응용할 수도 있는 열전환 폴리(벤즈옥사졸-이미드) 공중합체 기반의 초박형 복합막 및 그 제조방법을 제공하고자 하는 것이다.

과제 해결 수단

[23] 상기한 바와 같은 목적을 달성하기 위한 본 발명은, 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 갖는 다공성 열전환 폴리(벤즈옥사졸-이미드) 공중합체 지지체; 및 상기 지지체 위에 형성된 박막의 활성층;을 포함하는 초박형 복합막을 제공한다.

[24] <화학식 1>

[25] 

[26] (상기 화학식 1에서, Ar_1은 치환 또는 비치환된 4가의 탄소수 6 내지 24의 아릴렌기 및 치환 또는 비치환된 4가의 탄소수 4 내지 24의 복소환기에서 선택되는 방향족 고리기이고, 상기 방향족 고리기는 단독으로 존재하거나; 2개 이상이 서로 축합 고리를 형성하거나; 2개 이상이 단일결합, O, S, CO, SO_2, $Si(CH_3)_2$, $(CH_2)_p$ ($1\le P\le 10$), $(CF_2)_q$ ($1\le q\le 10$), $C(CH_3)_2$, $C(CF_3)_2$ 또는 CO-NH로 연결되어 있고,

[27] Ar_2는 치환 또는 비치환된 2가의 탄소수 6 내지 24의 아릴렌기 및 치환 또는 비치환된 2가의 탄소수 4 내지 24의 복소환기에서 선택되는 방향족 고리기이고, 상기 방향족 고리기는 단독으로 존재하거나; 2개 이상이 서로 축합 고리를 형성하거나; 2개 이상이 단일결합, O, S, CO, SO_2, $Si(CH_3)_2$, $(CH_2)_p$ ($1\le P\le 10$), $(CF_2)_q$ ($1\le q\le 10$), $C(CH_3)_2$, $C(CF_3)_2$ 또는 CO-NH로 연결되어 있으며,

[28] Q는 단일결합이거나; O, S, CO, SO_2, $Si(CH_3)_2$, $(CH_2)_p$ ($1\le P\le 10$), $(CF_2)_q$ ($1\le q\le 10$), $C(CH_3)_2$, $C(CF_3)_2$, CO-NH, $C(CH_3)(CF_3)$, 또는 치환 또는 비치환된 페닐렌기이고, x, y는 각각 반복단위 내 몰분율로서 $0.1\le x\le 0.9$, $0.1\le y\le 0.9$, $x+y=1$ 이다)

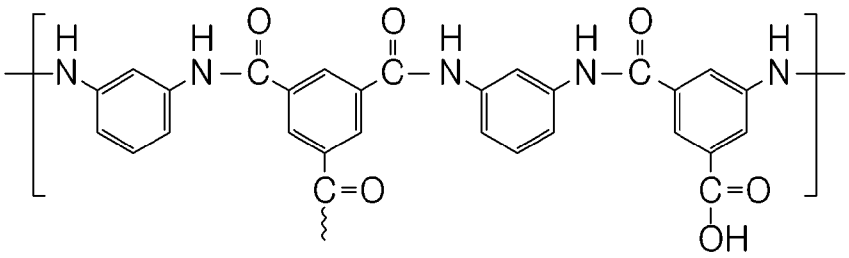
[29] 상기 다공성 열전환 폴리(벤즈옥사졸-이미드) 공중합체 지지체는 전기방사막 또는 중공사막인 것을 특징으로 한다.

[30] 상기 전기방사막은 그 두께가 10~80㎛, 기공률이 60~80%인 것을 특징으로

한다.

[31] 상기 박막의 활성층은 하기 화학식 2로 표시되는 반복단위를 갖는 가교구조의 방향족 폴리아미드인 것을 특징으로 한다.

[32] <화학식 2>

[33] 

[34] 상기 박막의 활성층은 그 두께가 50~300nm인 것을 특징으로 한다.

[35] 상기 초박형 복합막은 압력지연삼투 공정용인 것을 특징으로 한다.

[36] 상기 초박형 복합막은 정삼투 공정용인 것을 특징으로 한다.

[37] 상기 초박형 복합막은 유기용매 나노여과용인 것을 특징으로 한다.

[38] 또한, 본 발명은 I) 산이무수물, 오르쏘-히드록시 디아민 및 방향족 디아민을 반응시켜 폴리아믹산 용액을 얻은 후, 공비 열 이미드화법에 의하여 히드록시기 함유 폴리이미드-폴리이미드 공중합체를 합성하는 단계;

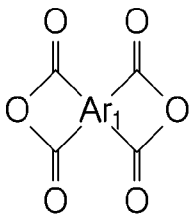
[39] II) 상기 I) 단계의 히드록시기 함유 폴리이미드-폴리이미드 공중합체를 유기용매에 녹인 고분자용액을 전기방사법 또는 비용매 유도 상분리법에 의하여 제막하는 단계;

[40] III) 상기 II) 단계에서 얻은 막을 열전환하여 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 갖는 다공성 열전환 폴리(벤즈옥사졸-이미드) 공중합체 지지체를 얻는 단계; 및

[41] IV) 상기 지지체 위에 상기 화학식 2로 표시되는 반복단위를 갖는 가교구조의 방향족 폴리아미드 박막의 활성층을 형성하는 단계;를 포함하는 초박형 복합막의 제조방법을 제공한다.

[42] 상기 I) 단계의 산이무수물은 하기 화학식 3으로 표시되는 것을 특징으로 한다.

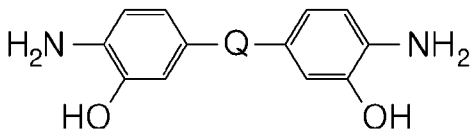
[43] <화학식 3>

[44] 

[45] (상기 화학식 3에서 Ar_1은 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같다)

[46] 상기 I) 단계의 오르쏘-히드록시 디아민은 하기 화학식 4로 표시되는 것을 특징으로 한다.

[47] <화학식 4>

[48] 

[49] (상기 화학식 4에서 Q는 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같다)

[50] 상기 I) 단계의 방향족 디아민은 하기 화학식 5로 표시되는 것을 특징으로 한다.

[51] <화학식 5>

[52] $H_2N — Ar_2 — NH_2$

[53] (상기 화학식 5에서 Ar_2는 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같다)

[54] 상기 III) 단계의 열전환은 고순도의 불활성 가스 분위기에서 1~20℃/min의 승온 속도로 300~400℃까지 승온한 후 1~2시간 동안 등온 상태를 유지함으로써 수행되는 것을 특징으로 한다.

[55] 상기 IV) 단계를 수행하기 전에, 상기 III) 단계에서 얻어진 지지체를 친수화 처리하는 단계;를 더욱 포함하는 것을 특징으로 한다.

[56] 상기 IV) 단계로부터 제조된 초박형 복합막을 차아염소산나트륨 수용액으로 후처리 하는 단계;를 더욱 포함하는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[57] 본 발명에 따라 제조된, 다공성 열전환 폴리(벤즈옥사졸-이미드) 공중합체 지지체 위에 박막의 활성층이 형성된 초박형 복합막은 열적·화학적 안정성 및 기계적 물성이 우수하여 높은 작동압력에도 견딜 수 있을 뿐만 아니라, 내부농도분극을 최소화하여 높은 수투과도 및 그에 따른 높은 전력밀도를 얻을 수 있어 압력지연삼투 또는 정삼투 공정에 응용할 수 있다. 또한, 유기용매에 대한 화학적·열적 안정성이 우수하고, 유기용매 나노여과 성능이 뛰어날 뿐만 아니라, 특히 고온의 유기용매 조건에서도 나노여과 성능이 안정적으로 유지되므로 유기용매 나노여과막으로 응용할 수도 있다.

도면의 간단한 설명

[58] 도 1은 실시예 1 내지 9에 따른 다공성 열전환 폴리(벤즈옥사졸-이미드) 공중합체 지지체(전기방사막)의 제조공정 및 주사전자현미경(SEM) 이미지.

[59] 도 2는 실시예 1 내지 9에 따라 제조된 다공성 열전환 폴리(벤즈옥사졸-이미드) 공중합체 지지체의 ATR-IR 스펙트럼.

[60] 도 3은 실시예 1에 따라 제조된 다공성 열전환 폴리(벤즈옥사졸-이미드) 공중합체 지지체(a) 및 실시예 11에 따라 제조된 초박형 복합막(b)의 ATR-IR 스펙트럼.

[61] 도 4는 실시예 1에 따라 제조된 다공성 열전환 폴리(벤즈옥사졸-이미드) 공중합체 지지체의 열전환 조건에 따른 열중량 감소 특성을 나타낸 열중량분석(TGA) 그래프.

[62] 도 5는 실시예 1에 따라 제조된 다공성 열전환 폴리(벤즈옥사졸-이미드) 공중합체 지지체의 유기용매에 대한 안정성을 관찰한 사진.

[63] 도 6은 종래 상용화된 역삼투용 폴리술폰계 복합막(a), 정삼투용 셀룰로오스계 초박형 복합막(b) 및 본 발명의 실시예 11에 따라 제조된 초박형 복합막(c)의 표면(Surface), 활성층(Active layer), 막 전체(Total)의 주사전자현미경(SEM) 이미지.

[64] 도 7은 실시예 11에 따라 제조된 초박형 복합막의 후처리(500ppm NaOCl, 1000ppm NaOCl) 전후 수투과도 및 염배제율을 나타낸 그래프[공급용액 : 2000ppm NaCl(20℃)].

[65] 도 8은 본 발명의 일 구현예에 따른 초박형 복합막의 수투과량 및 전력밀도를 나타낸 그래프[유도용액 : 1M NaCl(20℃), 공급용액 : 탈이온수(20℃)].

[66] 도 9는 실시예 1에 따라 제조된 다공성 열전환 폴리(벤즈옥사졸-이미드) 공중합체 지지체의 순수 용매 투과도 실험결과를 나타낸 그래프.

[67] 도 10은 실시예 1에 따라 제조된 다공성 열전환 폴리(벤즈옥사졸-이미드) 공중합체 지지체의 고온 DMF 내에서 형태 및 구조 변화를 관찰한 결과[(a) 치수 변화 그래프, (b) 육안 사진, (c) 주사전자현미경(SEM) 이미지].

[68] 도 11은 실시예 11에 따라 제조된 초박형 복합막의 THF 투과도(a) 및 배제율(b)을 나타낸 그래프.

[69] 도 12는 실시예 11에 따라 제조된 초박형 복합막의 DMF 투과도(a) 및 배제율(b)을 나타낸 그래프.

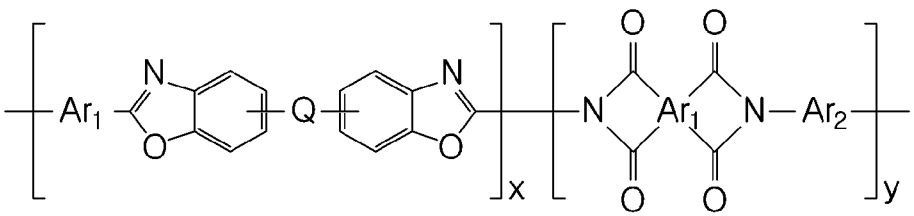
[70] 도 13은 실시예 11에 따라 제조된 초박형 복합막의 고온 DMF 투과도(a) 및 배제율(b)을 나타낸 그래프.

[71] 도 14는 실시예 11에 따라 제조된 초박형 복합막의 유기용매 나노여과막으로 사용 전(Before)과 후(After)의 모폴로지를 관찰한 주사전자현미경(SEM) 이미지.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[72] 본 발명에서는 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 갖는 다공성 열전환 폴리(벤즈옥사졸-이미드) 공중합체 지지체; 및 상기 지지체 위에 형성된 박막의 활성층;을 포함하는 초박형 복합막을 제공한다.

[73] <화학식 1>

[74] 

[75] (상기 화학식 1에서, Ar_1은 치환 또는 비치환된 4가의 탄소수 6 내지 24의 아릴렌기 및 치환 또는 비치환된 4가의 탄소수 4 내지 24의 복소환기에서 선택되는 방향족 고리기이고, 상기 방향족 고리기는 단독으로 존재하거나; 2개 이상이 서로 축합 고리를 형성하거나; 2개 이상이 단일결합, O, S, CO, SO_2, $Si(CH_3)_2$, $(CH_2)_p$ ($1\leq P\leq 10$), $(CF_2)_q$ ($1\leq q\leq 10$), $C(CH_3)_2$, $C(CF_3)_2$ 또는 CO-NH로 연결되어 있고,

[76] Ar_2는 치환 또는 비치환된 2가의 탄소수 6 내지 24의 아릴렌기 및 치환 또는 비치환된 2가의 탄소수 4 내지 24의 복소환기에서 선택되는 방향족 고리기이고, 상기 방향족 고리기는 단독으로 존재하거나; 2개 이상이 서로 축합 고리를 형성하거나; 2개 이상이 단일결합, O, S, CO, SO_2, $Si(CH_3)_2$, $(CH_2)_p$ ($1\leq P\leq 10$), $(CF_2)_q$ ($1\leq q\leq 10$), $C(CH_3)_2$, $C(CF_3)_2$ 또는 CO-NH로 연결되어 있으며,

[77] Q는 단일결합이거나; O, S, CO, SO_2, $Si(CH_3)_2$, $(CH_2)_p$ ($1\leq P\leq 10$), $(CF_2)_q$ ($1\leq q\leq 10$), $C(CH_3)_2$, $C(CF_3)_2$, CO-NH, $C(CH_3)(CF_3)$, 또는 치환 또는 비치환된 페닐렌기이고, x, y는 각각 반복단위 내 몰분율로서 $0.1\leq x\leq 0.9$, $0.1\leq y\leq 0.9$, $x+y=1$ 이다)

[78] 상기 다공성 열전환 폴리(벤즈옥사졸-이미드) 공중합체 지지체는 상기 화학식 1에서 정의한 반복단위의 구조로 보아 화학적·열적 안정성이 우수함을 알 수 있다.

[79]

[80] 또한, 상기 다공성 열전환 폴리(벤즈옥사졸-이미드) 공중합체 지지체는 전기방사막 또는 중공사막인 것이 바람직하다. 일반적으로 전기방사막은 전기방사법(electrospinning)에 의하여 수백 나노 크기의 섬유들을 bottom-up 방식으로 쌓아 얇은 두께 및 연결된 기공 구조(interconnected pore structure)로 높은 기공률을 갖는 다공성 지지체로 제막이 가능하다. 따라서 본 발명에서는 상기 다공성 열전환 폴리(벤즈옥사졸-이미드) 공중합체 지지체가 전기방사막인 경우, 그 두께가 10~80㎛, 기공률이 60~80%인 것을 바람직하게 사용할 수 있다.

[81] 종래 수처리용 분리막으로 응용되는 초박형 복합막의 폴리술폰계 또는 폴리에틸렌테레프탈레이트계 다공성 지지체는 그 두께가 100~200㎛로 두껍기 때문에, 에너지 생산을 위한 압력지연삼투 공정용 또는 물 생산을 위한 정삼투 공정용 분리막으로 사용할 때, 내부농도분극(internal concentration polarization)이 두꺼운 다공성 지지체 내부에서 발생하여 수투과의 구동력인 농도 차이가 감소하므로, 결과적으로 수투과도가 떨어지고 그에 따라 전력밀도가 낮아지는 문제점이 있었다.

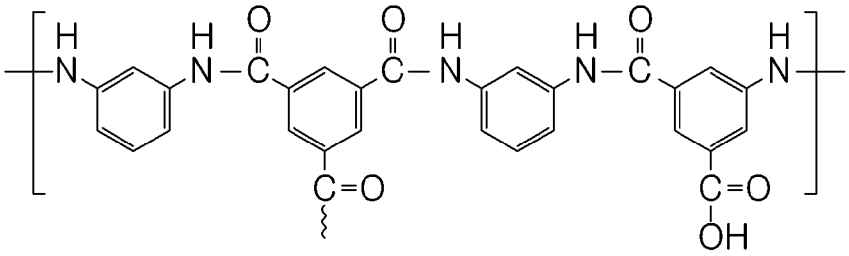
[82] 그러므로 본 발명에서는 전기방사막으로 얻어지는 다공성 지지체의 두께가 10~80㎛로 매우 얇고, 더불어 기공률이 60~80%로 매우 높은 것을 사용함으로써, 내부농도분극을 최소화하여 높은 수투과도 및 그에 따른 높은 전력밀도를 얻을 수 있어 압력지연삼투 또는 정삼투 공정에 응용할 수 있고, 또한 물질전달저항(mass transport resistance)을 최소화할 수 있으므로, 화학적·열적 안정성이 우수한 특성에 더하여 유기용매 나노여과막으로 응용할 수도 있는 것이다.

[83] 이때, 상기 전기방사막으로 얻어지는 다공성 지지체의 두께가 10㎛ 미만이면 지지체의 두께가 너무 얇아 기계적 물성이 저하될 수 있고, 그 두께가 80㎛를 초과하면 지지체 내부에서 농도분극이 발생하거나 물질전달저항이 증가하는 문제가 발생할 수 있다. 아울러 다공성 지지체의 기공률이 60% 미만이면 수투과도 또는 유기용매 분리성능이 떨어질 수 있고, 기공률이 80%를 초과하는

것은 제막이 원활하지 않다.

[84] 또한, 상기 다공성 지지체 위에 형성되는 박막의 활성층은 하기 화학식 2로 표시되는 반복단위를 갖는 가교구조의 방향족 폴리아미드일 수 있다.

[85] <화학식 2>

[86] 

[87] 이때, 상기 박막의 활성층은 그 두께가 50~300nm인 것이 바람직한바, 활성층의 두께가 50nm 미만이면 압력지연삼투공정에 응용할 때 높은 작동압력에 견디기 어렵고, 그 두께가 300nm를 초과하면 수투과 또는 물질전달에 대한 저항성에 문제가 생길 수 있다.

[88] 또한, 상기 화학식 1로 표시되는 폴리(벤즈옥사졸-이미드) 공중합체의 구조는, 산이무수물과 디아민을 반응시켜 얻은 폴리아믹산을 이미드화 시킴으로써 제조되는 폴리이미드의 합성을 기본으로 한다. 또한, 열전환 폴리벤즈옥사졸은 방향족 이미드 연결고리의 오르쏘-위치에 있는 히드록시기와 같은 작용기가 이미드 고리의 카르보닐기를 공격하여 카르복시-벤즈옥사졸 구조의 중간체를 형성한 후, 이어지는 열처리에 의하여 탈카르복시화(decarboxylation)함으로써 합성되는 것인바, 본 발명에서는 하기와 같은 단계를 포함하는 초박형 복합막의 제조방법을 제공한다.

[89] 즉, 본 발명에서는 I) 산이무수물, 오르쏘-히드록시 디아민 및 방향족 디아민을 반응시켜 폴리아믹산 용액을 얻은 후, 공비 열 이미드화법에 의하여 히드록시기 함유 폴리이미드-폴리이미드 공중합체를 합성하는 단계;

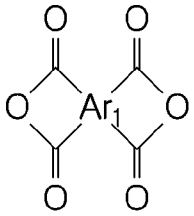
[90] II) 상기 I) 단계의 히드록시기 함유 폴리이미드-폴리이미드 공중합체를 유기용매에 녹인 고분자용액을 전기방사법 또는 비용매 유도 상분리법에 의하여 제막하는 단계;

[91] III) 상기 II) 단계에서 얻은 막을 열전환하여 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 갖는 다공성 열전환 폴리(벤즈옥사졸-이미드) 공중합체 지지체를 얻는 단계; 및

[92] IV) 상기 지지체 위에 상기 화학식 2로 표시되는 반복단위를 갖는 가교구조의 방향족 폴리아미드 박막의 활성층을 형성하는 단계;를 포함하는 초박형 복합막의 제조방법을 제공한다.

[93] 통상 폴리이미드를 합성하기 위해서는 먼저 산이무수물과 디아민을 반응시켜 폴리아믹산을 얻어야 하는바, 본 발명에서도 산이무수물로서 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물을 사용한다.

[94] <화학식 3>

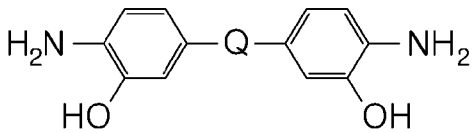
[95] 

[96] (상기 화학식 3에서 Ar_1은 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같다)

[97] 폴리이미드를 합성하기 위한 단량체로서 산이무수물은 상기 화학식 3에서 정의한 바와 같은 것이라면 어느 것이든지 제한 없이 사용할 수 있으나, 합성되는 폴리이미드의 열적·화학적 특성을 더욱 향상시킬 수 있는 점을 고려하여 불소기를 갖고 있는 4,4'-헥사플루오로이소프로필리덴프탈산이무수물(6FDA), 또는 4,4'-옥시디프탈산이무수물(ODPA)을 사용하는 것이 바람직하다.

[98] 또한, 본 발명에서는 궁극적으로 폴리(벤즈옥사졸-이미드) 공중합체 구조를 갖는 것이므로, 오르쏘-히드록시 폴리이미드를 열전환하여 폴리벤즈옥사졸 단위를 도입할 수 있음에 착안하여 오르쏘-히드록시 폴리이미드를 합성하고자 오르쏘-히드록시 디아민으로서는 하기 화학식 4로 표시되는 화합물을 사용한다.

[99] <화학식 4>

[100] 

[101] (상기 화학식 4에서 Q는 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같다)

[102] 오르쏘-히드록시 디아민으로서는 상기 화학식 4에서 정의한 바와 같은 것이라면 어느 것이든지 제한 없이 사용할 수 있으나, 합성되는 폴리이미드의 열적·화학적 특성을 더욱 향상시킬 수 있는 점을 고려하여 불소기를 갖고 있는 2,2-비스(3-아미노-4-히드록시페닐)헥사플루오로프로판(APAF), 또는 3,3'-디아미노-4,4'-디히드록시바이페닐(HAB)을 사용하는 것이 더욱 바람직하다.

[103] 또한, 본 발명에서는 공단량체로서 하기 화학식 5로 표시되는 방향족 디아민을 사용하여 상기 화학식 3의 산이무수물 및 화학식 4의 오르쏘-히드록시 디아민과 함께 반응시킴으로써 히드록시기 함유 폴리이미드-폴리이미드 공중합체를 합성할 수 있다.

[104] <화학식 5>

[105] $H_2N — Ar_2 — NH_2$

[106] (상기 화학식 5에서 Ar_2는 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같다)

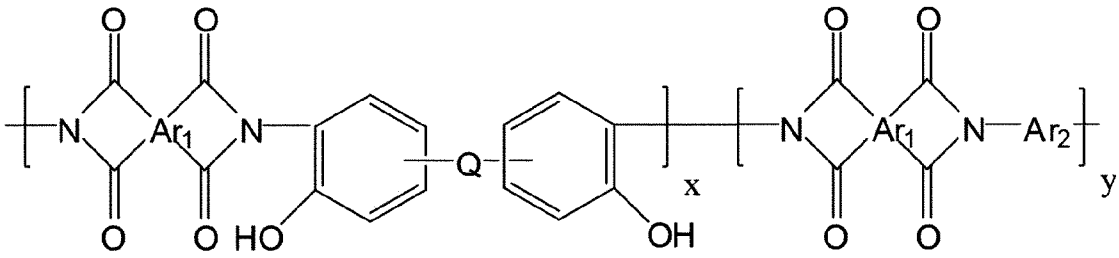
[107] 방향족 디아민으로서는 상기 화학식 5에서 정의한 바와 같은 것이라면 어느 것이든지 제한 없이 사용할 수 있으나, 4,4'-옥시디아닐린(ODA) 또는 2,4,6-트리메틸페닐렌디아민(DAM)을 더욱 바람직하게 사용할 수 있다.

[108]

[109] 즉, 상기 I) 단계에서는 화학식 3의 산이무수물, 화학식 4의 오르쏘-히드록시 다아민 및 화학식 5의 방향족 디아민을 N-메틸피롤리돈(NMP)과 같은 유기용매에 용해 및 교반하여 폴리아믹산 용액을 얻은 후, 공비 열 이미드화법(azeotropic thermal imidization)에 의하여 하기 일반식 1로 표시되는 히드록시기 함유 폴리이미드-폴리이미드 공중합체를 합성한다.

[110] <일반식 1>

[111]



[112] (상기 일반식 1에서 Ar_1, Ar_2, Q, x 및 y는 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같다)

[113] 이때, 공비 열 이미드화법은 폴리아믹산 용액에 톨루엔 또는 자일렌을 첨가하고 교반하여 160~200℃에서 6~24시간 동안 이미드화 반응을 수행하게 되는데, 이 동안에 이미드 고리가 생성되면서 방출된 물은 톨루엔 또는 자일렌의 공비혼합물로서 분리된다.

[114] 다음으로, 상기 일반식 1로 표시되는 상기 I) 단계의 히드록시기 함유 폴리이미드-폴리이미드 공중합체를 N-메틸피롤리돈(NMP)과 같은 유기용매에 녹인 고분자용액을 통상의 전기방사법(electrospinning) 또는 비용매 유도 상분리법(nonsolvent induced phase separation)에 의하여 제막함으로써 지지체로서 전기방사막 또는 중공사막을 얻는다.

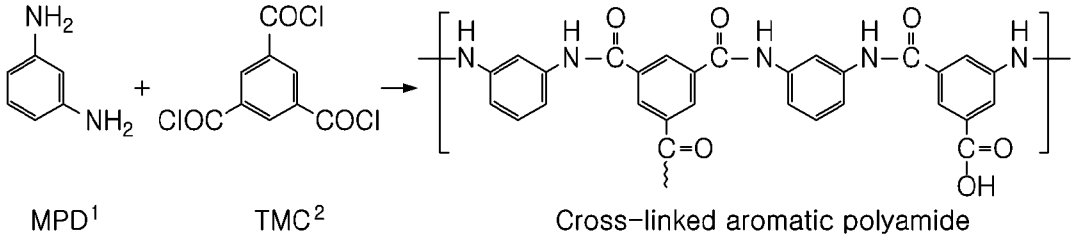
[115] 이어서, 상기 히드록시기 함유 폴리이미드-폴리이미드 공중합체 전기방사막 또는 중공사막을 열전환하여 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 갖는 다공성 열전환 폴리(벤즈옥사졸-이미드) 공중합체 지지체를 얻는다.

[116] 이때, 상기 열전환은 고순도의 불활성 가스 분위기에서 1~20℃/min의 승온 속도로 300~400℃까지 승온한 후 1~2시간 동안 등온 상태를 유지함으로써 수행된다.

[117] 마지막으로, 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 갖는 다공성 열전환 폴리(벤즈옥사졸-이미드) 공중합체 지지체 위에 상기 화학식 2로 표시되는 반복단위를 갖는 가교구조의 방향족 폴리아미드 박막의 활성층을 형성함으로써, 본 발명의 목적물인 초박형 복합막을 제조한다.

[118] 이때, 상기 화학식 2로 표시되는 반복단위를 갖는 가교구조의 방향족 폴리아미드 박막의 활성층은 하기 반응식 1에 따라 메타-페닐렌디아민(MPD)과 트리메조일클로라이드(TMC)의 계면중합반응에 의하여 형성되는 것이 바람직하다.

[119] <반응식 1>

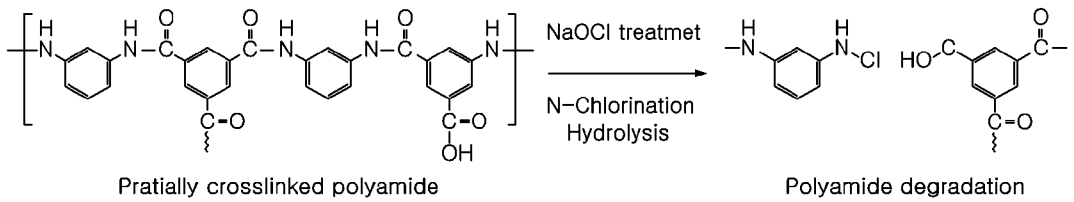
[120] 

[121] 한편, 본 발명에서는 다공성 열전환 폴리(벤즈옥사졸-이미드) 공중합체 지지체 위에 가교구조의 방향족 폴리아미드 박막의 활성층을 형성하기 전, 상기 지지체를 친수화 처리함으로써 박막의 활성층을 원활하게 형성할 수 있는바, 이때 상기 지지체의 친수화 처리를 위하여는 공지의 폴리도파민(PDA) 코팅, 폴리비닐알코올(PVA) 코팅 또는 플라즈마 코팅 등 다양한 방법을 사용할 수 있으며, 특히 상기 지지체를 폴리도파민으로 코팅하여 친수화 처리하는 것이 더욱 바람직하다.

[122] 실제로 본 발명의 일 구현예에서는 다공성 열전환 폴리(벤즈옥사졸-이미드) 공중합체 지지체를 폴리도파민으로 코팅하여 친수화 처리한 결과, 코팅 전 접촉각이 114°에서 코팅 후 58°로 약 2배 정도 줄어들어 친수화 처리가 확실하게 이루어졌음을 확인하였고, ATR-IR 분석을 통해서도 히드록실기와 아세탈기가 관측되어 다공성 열전환 폴리(벤즈옥사졸-이미드) 공중합체 지지체가 폴리도파민에 의하여 코팅되었음을 알 수 있었다.

[123] 또한, 상술한 초박형 복합막의 제조방법에 있어서, 상기 IV) 단계로부터 제조된 초박형 복합막을 차아염소산나트륨 수용액으로 후처리 하는 단계;를 더욱 포함할 수도 있는바, 이러한 후처리 공정에 의하여 다공성 지지체 위에 부분적으로 가교된 구조의 폴리아미드 박막이 아래 반응식 2에 나타낸 바와 같이 폴리아미드의 분해가 일어난다.

[124] <반응식 2>

[125] 

[126] 이하에서는 본 발명에 따른 실시예를 첨부된 도면과 함께 구체적으로 설명한다.

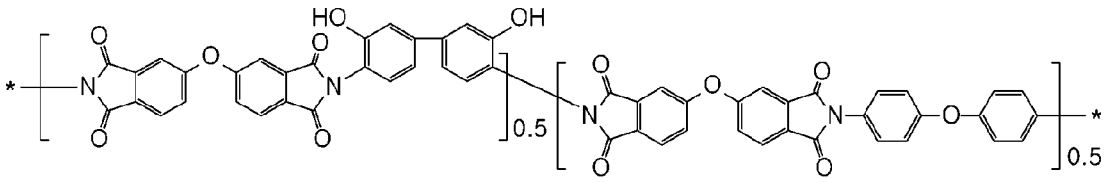
[127]

[128] [합성예 1] 히드록시기 함유 폴리이미드-폴리이미드 공중합체의 합성

[129] 3,3'-디아미노-4,4'-디히드록시바이페닐(HAB) 5.0 mmol 및 4,4'-옥시디아닐린(ODA) 5.0 mmol을 무수 NMP 10ml에 용해시켜 0℃로 냉각하고, 여기에 무수 NMP 10ml에 용해시킨 4,4'-옥시디프탈산이무수물(ODPA) 10.0 mmol을 첨가하였다. 이 반응 혼합물을

0℃에서 15분 교반한 다음 상온으로 승온하여 밤새 방치한 후, 폴리아믹산 점성 용액을 얻었다. 이어서 폴리아믹산 용액에 오르쏘-자일렌 20ml를 첨가한 후 강력하게 교반 및 가열하여 180℃에서 6시간 이미드화를 수행하였다. 이 과정에서 이미드 고리의 생성에 의해 방출된 물은 자일렌 공비혼합물로서 분리되었다. 이렇게 얻어진 갈색 용액을 상온으로 냉각, 증류수에 침적, 온수로 수회 세척 및 120℃의 컨벡션 오븐에서 12시간 건조하는 일련의 과정을 거쳐 하기 화학식 6으로 표시되는 히드록시기 함유 폴리이미드-폴리이미드 공중합체를 합성하였고, 이를 ODPA-HAB_5-ODA_5라 명명하였다.

[130] <화학식 6>

[131] 

[132] 상기 합성예 1로부터 화학식 6으로 표시되는 히드록시기 함유 폴리이미드-폴리이미드 공중합체가 합성되었음을 다음과 같이 ^{1}H-NMR 및 FT-IR 데이터로 확인하였다. ^{1}H-NMR(300 MHz, DMSO-d_6, ppm): 10.41 (s, -OH), 8.10 (d, H_{ar}, J=8.0Hz), 7.92 (d, H_{ar}, J=8.0Hz), 7.85 (s, H_{ar}), 7.80 (s, H_{ar}), 7.71 (s, H_{ar}), 7.47 (s, H_{ar}), 7.20 (d, H_{ar}, J=8.3Hz), 7.04 (d, H_{ar}, J=8.3Hz). FT-IR (film) : ν(O-H) at 3400 cm^{-1}, ν(C=O) at 1786 and 1705 cm^{-1}, Ar (C-C) at 1619, 1519 cm^{-1}, imide ν(C-N) at 1377 cm^{-1}, imide (C-N-C) at 1102 and 720 cm^{-1}.

[133]

[134] [합성예 2 내지 9] 히드록시기 함유 폴리이미드-폴리이미드 공중합체의 합성

[135] 합성예 1과 동일한 방법으로 히드록시기 함유 폴리이미드-폴리이미드 공중합체를 제조하되, 반응물로서 아래 표 1에 기재된 다양한 산이무수물, 오르쏘-히드록시디아민 및 방향족 디아민을 사용하였으며, 합성된 각 샘플은 합성예 1과 같은 방식으로 명명하였다.

[136] [표1]

합성예	샘플명	몰분율
합성예 2	ODPA-HAB_8-ODA_2	x=0.8, y=0.2
합성예 3	6FDA-$APAF_8$-ODA_2	x=0.8, y=0.2
합성예 4	6FDA-$APAF_5$-DAM_5	x=0.5, y=0.5
합성예 5	6FDA-HAB_5-ODA_5	x=0.5, y=0.5
합성예 6	6FDA-HAB_8-ODA_2	x=0.8, y=0.2
합성예 7	6FDA-HAB_5-DAM_5	x=0.5, y=0.5
합성예 8	6FDA-$APAF_2$-ODA_8	x=0.2, y=0.8
합성예 9	6FDA-$APAF_5$-ODA_5	x=0.5, y=0.5

[137] 6FDA(4,4'-헥사플루오로이소프로필리덴프탈산이무수물)

[138] APAF(2,2-비스(3-아미노-4-히드록시페닐)헥사플루오로프로판)

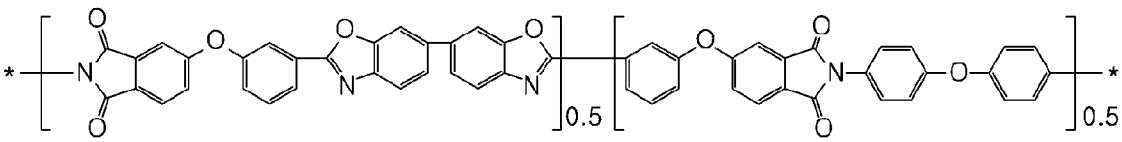
[139] DAM(2,4,6-트리메틸페닐렌디아민)

[140]

[141] [실시예 1] 열전환 폴리(벤즈옥사졸-이미드) 공중합체 지지체(전기방사막)의 제조

[142] 합성예 1로부터 얻어진 ODPA-HAB_5-ODA_5를 디메틸아세트아미드(DMAc)에 녹여 10 중량%의 용액을 준비하였다. 23G 니들을 장착한 10 ml 실린지에 고분자 용액 6 ml를 충전한 후, 전기방사 장치(ES-robot, NanoNC, 한국)의 실린지 펌프에 장착하고 통상의 전기방사 조건에 따라 방사하여 전기방사막(HPI)을 얻었다. 상기 얻어진 전기방사막을 알루미나 판과 카본 천 사이에 넣고, 고순도의 아르곤 가스 분위기에서 3℃/min의 속도로 400℃까지 승온한 후, 400℃에서 2시간 동안 등온 상태를 유지하여 열전환 함으로써 하기 화학식 7로 표시되는 열전환 폴리(벤즈옥사졸-이미드) 공중합체 전기방사막(PBO)을 제조하였다.

[143] <화학식 7>

[144] 

[145] [실시예 2 내지 9] 열전환 폴리(벤즈옥사졸-이미드) 공중합체 지지체(전기방사막)의 제조

[146] 합성예 2 내지 9로부터 얻어진 샘플을 사용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 열전환 폴리(벤즈옥사졸-이미드) 공중합체 전기방사막을 제조하였으며, 도 1에 나타낸 상기 실시예 1 내지 9에 따른 다공성 열전환 폴리(벤즈옥사졸-이미드) 공중합체 지지체(전기방사막)의 제조공정 및 주사전자현미경(SEM) 이미지로부터 나노섬유 형태의 다공성 전기방사막이 제조되었음을 알 수 있다.

[147]

[148] [실시예 10] 열전환 폴리(벤즈옥사졸-이미드) 공중합체 지지체(중공사막)의 제조

[149] 합성예 1에 따라 얻어진 ODPA-HAB_5-ODA_5 샘플로부터 중공사 형성을 위한 도프용액을 수득하고[도프용액의 조성 : ODPA-HAB_5-ODA_5 25 중량%, N-메틸피롤리돈(NMP)과 프로피온산(PA)의 혼합물(NMP : PA = 50:50 몰%) 65 중량%, 에틸렌글리콜 10 중량%], 상기 도프용액을 보어용액(물)과 함께 이중방사노즐로 공급 및 토출(에어 갭 : 5 cm)하여 통상의 비용매 유도 상전이법(nonsolvent induced phase separation, NIPS)에 따라 중공사막을 얻었다. 상기 얻어진 중공사막을 고순도의 아르곤 가스 분위기에서 10℃/min의 속도로 400℃까지 승온한 후, 400℃에서 2시간 동안 등온 상태를 유지함으로써 열전환 폴리(벤즈옥사졸-이미드) 공중합체 중공사막을 제조하였다.

[150]

[151] [실시예 11] 열전환 폴리(벤즈옥사졸-이미드) 공중합체 지지체를 포함하는 초박형 복합막의 제조

[152] 실시예 1로부터 제조된 열전환 폴리(벤즈옥사졸-이미드) 공중합체 전기방사막을 폴리도파민(PDA)으로 코팅하여 친수화 처리한 후, 3.5 중량%의 메타-페닐렌디아민(MPD) 수용액에 침지하고, 과량의 용액을 제거한 다음 지지체의 표면에 0.15 중량%의 트리메조일클로라이드 헥산 용액을 부어 계면중합반응을 수행하였다. 헥산을 세척하고 공기 중에 방치 및 90℃ 오븐에서 경화시켜 열전환 폴리(벤즈옥사졸-이미드) 공중합체 지지체(전기방사막) 위에 가교구조의 폴리아미드 박막 활성층이 형성된 초박형 복합막을 제조하였다.

[153]

[154] [실시예 12] 열전환 폴리(벤즈옥사졸-이미드) 공중합체 지지체를 포함하는 초박형 복합막의 제조

[155] 실시예 10으로부터 제조된 열전환 폴리(벤즈옥사졸-이미드) 공중합체 중공사막을 지지체로, 3.5 중량%의 메타-페닐렌디아민(MPD) 수용액을 중공사 내부로 흘리고, 과량의 용액을 제거한 후 0.15 중량%의 트리메조일클로라이드 헥산 용액을 중공사 내부로 흘려 계면중합반응을 수행한 다음, 거듭 과량의 용액을 제거하여 공기 중에 방치 및 건조하여 열전환 폴리(벤즈옥사졸-이미드) 공중합체 지지체(중공사막) 위에 가교구조의 폴리아미드 박막 활성층이 형성된 초박형 복합막을 제조하였다.

[156]

[157] 도 2에는 실시예 1 내지 9에 따라 제조된 다공성 열전환 폴리(벤즈옥사졸-이미드) 공중합체 지지체의 ATR-IR 스펙트럼을 나타내었다. 3400 cm^{-1} 부근에서 나타나는 O-H 스트레칭 피크가 사라지고, 1480 cm^{-1} 및 1054 cm^{-1} 부근에서 전형적인 벤즈옥사졸 고리에 기인하는 두 개의 뚜렷한 피크가 나타난 것으로 보아 열처리 과정에서 벤즈옥사졸 고리가 형성되었음을 알 수

있었다. 게다가 이미드기 고유의 흡수 밴드도 1784 cm^{-1} 및 1717 cm^{-1} 부근에서 발견되어 400℃에 이르는 열전환 온도에서도 방향족 이미드 연결고리의 열적 안정성을 확인할 수 있다.

[158] 하기 표 2에는 상기 실시예 1로부터 제조된 열전환 폴리(벤즈옥사졸-이미드) 공중합체 지지체(전기방사막)의 다양한 두께에 따른 기계적 물성, 평균기공입경, 기공률 및 수투과도를 나타내었다.

[159] [표2]

두께(㎛)	기계적 물성(MD/TD)		평균기공입경(㎛)	기공률(%)	수투과도(LMH)
	인장강도(Mpa)	신장률(%)			
20	35/51	11/28	0.22	75	8541
40	23/29	6/13	0.20	64	3304
60	23/34	5/12	0.12	61	2334

[160] MD(machine direction : 기계방향), TD(transverse direction : 수직방향)

[161] 상기 표 2로부터 본 발명에 따라 제조된 열전환 폴리(벤즈옥사졸-이미드) 공중합체 지지체는 종래 수처리용 분리막으로 응용되는 다공성 지지체의 두께(100~200㎛)보다 매우 얇으면서도 기계적 물성이 우수함을 확인할 수 있고, 기공률도 매우 높아 그에 따른 수투과도가 크게 향상된 것을 알 수 있다.

[162]

[163] 또한, 도 3에는 실시예 1에 따라 제조된 다공성 열전환 폴리(벤즈옥사졸-이미드) 공중합체 지지체(a) 및 실시예 11에 따라 제조된 초박형 복합막(b)의 ATR-IR 스펙트럼을 나타내었다. 도 3에서 보는 바와 같이, 실시예 11에 따라 제조된 초박형 복합막(b)의 경우에는 실시예 1에 따라 제조된 다공성 열전환 폴리(벤즈옥사졸-이미드) 공중합체 지지체(a)와는 달리, 3444 cm^{-1} 및 3310 cm^{-1} 부근에서 N-H기의 신축진동과 수소결합이 확인되었으며, 1667 cm^{-1} 와 1542 cm^{-1}에서 C=O기의 신축진동과 N-H기의 plane bending을 확인할 수 있었다.

[164]

[165] 도 4에는 실시예 1에 따라 제조된 다공성 열전환 폴리(벤즈옥사졸-이미드) 공중합체 지지체의 다양한 열전환 조건(375℃에서 0.5시간, 375℃에서 1시간, 375℃에서 2시간, 400℃에서 2시간)에 따른 열중량 감소 특성을 열중량분석(TGA) 그래프로 나타내었다. 상기 열중량분석은 10℃/min으로 400℃까지 가열한 뒤, 400℃에서 2시간을 유지한 후, 다시 800℃까지 가열하여 측정하였다. 통상 열전환으로 인한 중량 감소는 이론적으로 100% 열전환이 진행되었을 때 약 9%인바, 도 4에서 볼 수 있듯이 40분에서 160분 사이에서 pristine (열전환 전 지지체)의 중량 감소도 10%인 것으로 보아 열전환이

원활하게 진행되었음을 알 수 있으며, 각 열전환 조건에서 처리된 지지체의 정량적인 중량 감소 데이터로부터 그 열전환 정도를 역으로 계산할 수 있었다.

[166]

[167] 또한, 도 5에는 실시예 1에 따라 제조된 다공성 열전환 폴리(벤즈옥사졸-이미드) 공중합체 지지체의 유기용매에 대한 안정성을 관찰한 사진을 나타내었다. 제막에 사용된 유기용매인 디메틸아세트아미드(DMAc)를 이용하여, 화학적 안정성 실험을 진행한 결과, 열전환 전 지지체(HPI)는 유기용매에 녹는 반면, 열전환 후 지지체(PBO)는 유기용매에 녹지 않고 형태를 유지하는 것을 확인할 수 있었다.

[168] 도 6에는 종래 상용화된 역삼투용 폴리술폰계 복합막(a), 정삼투용 셀룰로오스계 초박형 복합막(b) 및 본 발명의 실시예 11에 따라 제조된 초박형 복합막(c)의 표면(Surface), 활성층(Active layer), 막 전체(Total)의 주사전자현미경(SEM) 이미지를 나타내었다. 본 발명의 실시예 11에 따라 폴리아미드 박막층이 잘 형성된 초박형 복합막을 관찰할 수 있으며, 상기 형성된 폴리아미드 박막층 두께(61 ㎚)가 종래 역삼투용 폴리술폰계 복합막 (209 ㎚)보다 약 3배나 얇게 형성된 것을 알 수 있었다. 또한, 막의 전체 두께도 종래 역삼투용 폴리술폰계 복합막 (204 ㎛) 보다 12배 이상 현저하게 얇은 두께 (16 ㎛)를 갖는 것을 확인하였다. 즉, 도 6을 통하여 본 발명의 실시예 11에 따라 제조된 초박형 복합막은 종래 상용화된 역삼투용 폴리술폰계 복합막 및 정삼투용 셀룰로오스계 초박형 복합막에 비하여 현저히 얇고 다공성의 구조를 갖는 것을 볼 수 있으며, 그 활성층의 두께 또한 매우 얇아서 복합막 내부에 생성되는 농도분극 및 물질전달저항을 최소화할 수 있다. 따라서 본 발명의 실시예 11에 따른 초박형 복합막은 분리막으로서의 성능이 우수하리라 예측할 수 있고, 지지체의 우수한 내열성, 내화학성을 기반으로 압력지연삼투 또는 정삼투 공정 및 유기용매 나노여과막으로 응용이 가능하리라는 것을 예측할 수 있다.

[169]

[170] 또한, 도 7에는 본 발명의 실시예 11에 따라 제조된 초박형 복합막의 후처리(500ppm NaOCl, 1000ppm NaOCl) 전후 수투과도(water permeability) 및 염배제율(salt rejection)을 그래프로 나타내었다[공급용액 : 2000ppm NaCl(20℃)]. NaOCl 처리를 함에 따라, 염배제율은 크게 손실을 보지 않으면서, 수투과도를 약 2배 이상 향상시킬 수 있음을 확인하였으므로, 본 발명에 따른 초박형 복합막은 정삼투 공정용으로도 적합함을 알 수 있다.

[171]

[172] 또한, 도 8에는 본 발명의 일 구현예에 따른 초박형 복합막의 수투과량(water flux) 및 전력밀도(power density)를 그래프로 나타내었다[유도용액 : 1M NaCl(20℃), 공급용액 : 탈이온수(20℃), Hydration Technology Innovations사의 상용 폴리술폰계 초박형 복합막(HTI), 본 발명에 따라 제조된 초박형 복합막

TR40(두께 40㎛), TR60(두께 60㎛), $TR40_{NaOCl}$(두께 40㎛, NaOCl 1000 ppm에서 10분 동안 처리한 것]. 도 8에서 보는 것처럼 종래 HTI의 경우 5 W/m²의 낮은 전력밀도를 보이는 반면, 본 발명에서 제조된 초박형 복합막 ($TR40_{NaOCl}$)은 최대 21 W/m²의 높은 전력밀도를 얻을 수 있었다. 또한, 본 발명에서는 지지체의 두께에 따른 저항을 알아보기 위하여 TR40과 TR60을 비교한 결과, TR40이 물질전달저항을 줄여 높은 전력밀도를 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

[173]

[174] 또한, 도 9에는 실시예 1에 따라 제조된 다공성 열전환 폴리(벤즈옥사졸-이미드) 공중합체 지지체의 순수 용매 투과도 실험결과를 그래프로 나타내었다. 도 9에서 보듯이, 이소프로필알코올(IPA), 증류수(Water), 클로로포름(Chloroform), 디메틸포름아미드(DMF), 테트라히드로퓨란(THF), 톨루엔(Toluene), 아세토니트릴(Acetonitrile), 헵탄(Heptane) 등 다양한 유기용매를 대상으로 투과도 실험을 진행하는 동안 지지체의 내화학성 뿐만 아니라, 높은 기공도로부터 높은 순수 용매 투과도 성능을 나타내므로 유기용매 나노여과용 지지체로서의 역할을 비롯하여 내화학성 및 내열성을 바탕으로 유기용매 나노여과막으로 응용할 수 있음을 알 수 있다.

[175]

[176] 또한, 도 10의 실시예 1에 따라 제조된 다공성 열전환 폴리(벤즈옥사졸-이미드) 공중합체 지지체의 고온 DMF 내에서 형태 및 구조 변화를 관찰한 결과[(a) 치수 변화 그래프, (b) 육안 사진, (c) 주사전자현미경(SEM) 이미지]로부터 내열성 및 내화학성을 확인하였는바, 가장 열화된 조건인 고온(30℃, 60℃, 90℃, 120℃) DMF 용매 내에서조차 상기 지지체는 수치상으로, 육안으로, 및 주사전자현미경(SEM) 이미지로도 큰 변화가 없음을 알 수 있다.

[177]

[178] 또한, 도 11에는 실시예 11에 따라 제조된 초박형 복합막의 THF 투과도(a) 및 배제율(b)을 그래프로 나타내었는바, 2g/L 농도의 폴리스티렌/THF 용액에서 30℃, 30bar 및 50L/hr의 유속에서 volumetric cylinder를 이용하여 측정하되, 투과액의 부피를 일정 시간 측정하였고, 투과액과 공급액을 동일하게 채취하여 HPLC-UV/Vis를 이용하여 배제율을 측정하였다. 도 11에서 보듯이, 5 LMH/bar의 높은 투과도와 236~1600 g/mol 분자량의 폴리스티렌에 대하여 99% 이상의 배제율을 나타냄을 확인할 수 있다.

[179] 또한, 도 12에는 실시예 11에 따라 제조된 초박형 복합막의 DMF 투과도(a) 및 배제율(b)을 그래프로 나타내었는바, 2g/L 농도의 폴리스티렌/DMF 용액 및 1 g/L 농도의 dye 용액에서 30℃, 30bar 및 50L/hr의 유속에서 volumetric cylinder를 이용하여 측정하되, 측정에 사용한 dye는 Chrysoidine G(- charge, 249 g/mol), Methylene Orange(+ charge, 327 g/mol) 및 Brilliant Blue(+ charge, 826 g/mol)이었다. 측정 시, 전과 동일하게 일정 시간 투과액의 부피를 측정하여 투과도를 계산하였으며, dye에 대한 배제율은 UV spectroscopy를 이용하여

각각의 wavelength의 차이를 관찰하였다. 도 12에서 보듯이, 약 8 LMH/bar의 높은 투과도를 나타내며, charge에 상관없이 용질(solute)의 크기에 따른 배제율 프로파일을 확인할 수 있다.

[180] 또한, 도 13에는 실시예 11에 따라 제조된 초박형 복합막의 고온 DMF 투과도(a) 및 배제율(b)을 그래프로 나타내었는바, 더욱 열화된 측정 조건인 고온(30℃, 60℃, 90℃) DMF 용매에서도 안정적이며 뛰어난 성능을 보였다. 즉, 시스템의 온도가 상승함에 따라 용매의 점도가 감소하기 때문에 투과도가 증가하는 반면, 배제율은 거의 변하지 않음을 알 수 있다. 이는 활성층 및 지지체의 화학적 안정성이 고온에서도 매우 뛰어나므로 투과도만 증가하고 배제율은 유지되는 경향을 나타내는 것으로 해석되며, 이처럼 열화된 조건에서도 유기용매 나노여과막으로 응용할 수 있음을 시사한다.

[181]

[182] 또한, 도 14에는 실시예 11에 따라 제조된 초박형 복합막의 유기용매 나노여과막으로 사용 전(Before)과 후(After)의 모폴로지를 관찰한 주사전자현미경(SEM) 이미지를 나타내었는바, 유기용매 나노여과막으로 사용 전과 후의 주사전자현미경(SEM) 이미지 비교에서도 큰 변화가 없는 것으로 보아, 본 발명에 따른 상기 초박형 복합막의 안정성을 확인할 수 있다.

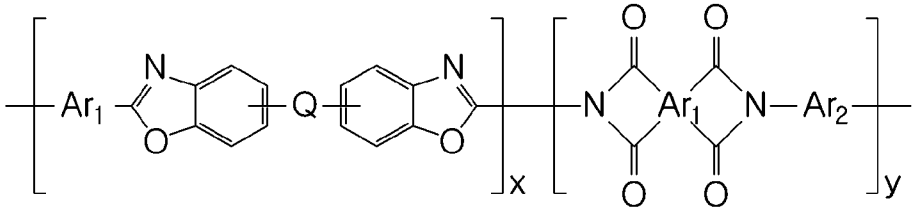
산업상 이용가능성

[183] 상술한 바와 같이 본 발명에 따라 제조된, 다공성 열전환 폴리(벤즈옥사졸-이미드) 공중합체 지지체 위에 박막의 활성층이 형성된 초박형 복합막은 열적·화학적 안정성 및 기계적 물성이 우수하여 높은 작동압력에도 견딜 수 있을 뿐만 아니라, 내부농도분극을 최소화하여 높은 수투과도 및 그에 따른 높은 전력밀도를 얻을 수 있어 압력지연삼투 또는 정삼투 공정에 응용할 수 있다. 또한, 유기용매에 대한 화학적·열적 안정성이 우수하고, 유기용매 나노여과 성능이 뛰어날 뿐만 아니라, 특히 고온의 유기용매 조건에서도 나노여과 성능이 안정적으로 유지되므로 유기용매 나노여과막으로 응용할 수도 있다.

청구범위

[청구항 1] 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 갖는 다공성 열전환 폴리(벤즈옥사졸-이미드) 공중합체 지지체; 및 상기 지지체 위에 형성된 박막의 활성층;을 포함하는 초박형 복합막.

<화학식 1>



(상기 화학식 1에서, Ar_1은 치환 또는 비치환된 4가의 탄소수 6 내지 24의 아릴렌기 및 치환 또는 비치환된 4가의 탄소수 4 내지 24의 복소환기에서 선택되는 방향족 고리기이고, 상기 방향족 고리기는 단독으로 존재하거나; 2개 이상이 서로 축합 고리를 형성하거나; 2개 이상이 단일결합, O, S, CO, SO_2, $Si(CH_3)_2$, $(CH_2)_p$ ($1\leq P\leq 10$), $(CF_2)_q$ ($1\leq q\leq 10$), $C(CH_3)_2$, $C(CF_3)_2$ 또는 CO-NH로 연결되어 있고,

Ar_2는 치환 또는 비치환된 2가의 탄소수 6 내지 24의 아릴렌기 및 치환 또는 비치환된 2가의 탄소수 4 내지 24의 복소환기에서 선택되는 방향족 고리기이고, 상기 방향족 고리기는 단독으로 존재하거나; 2개 이상이 서로 축합 고리를 형성하거나; 2개 이상이 단일결합, O, S, CO, SO_2, $Si(CH_3)_2$, $(CH_2)_p$ ($1\leq P\leq 10$), $(CF_2)_q$ ($1\leq q\leq 10$), $C(CH_3)_2$, $C(CF_3)_2$ 또는 CO-NH로 연결되어 있으며,

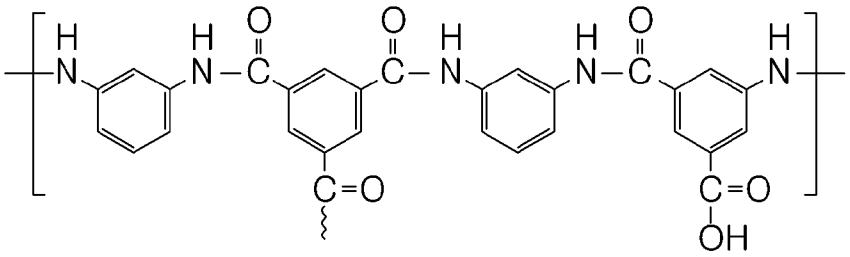
Q는 단일결합이거나; O, S, CO, SO_2, $Si(CH_3)_2$, $(CH_2)_p$ ($1\leq P\leq 10$), $(CF_2)_q$ ($1\leq q\leq 10$), $C(CH_3)_2$, $C(CF_3)_2$, CO-NH, $C(CH_3)(CF_3)$, 또는 치환 또는 비치환된 페닐렌기이고, x, y는 각각 반복단위 내 몰분율로서 $0.1\leq x\leq 0.9$, $0.1\leq y\leq 0.9$, $x+y=1$ 이다)

[청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 다공성 열전환 폴리(벤즈옥사졸-이미드) 공중합체 지지체는 전기방사막 또는 중공사막인 것을 특징으로 하는 초박형 복합막.

[청구항 3] 제2항에 있어서, 상기 전기방사막은 그 두께가 10~80㎛, 기공률이 60~80%인 것을 특징으로 하는 초박형 복합막.

[청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 박막의 활성층은 하기 화학식 2로 표시되는 반복단위를 갖는 가교구조의 방향족 폴리아미드인 것을 특징으로 하는 초박형 복합막.

<화학식 2>



[청구항 5] 제4항에 있어서, 상기 박막의 활성층은 그 두께가 50~300nm인 것을 특징으로 하는 초박형 복합막.

[청구항 6] 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 초박형 복합막은 압력지연삼투 공정용인 것을 특징으로 하는 초박형 복합막.

[청구항 7] 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 초박형 복합막은 정삼투 공정용인 것을 특징으로 하는 초박형 복합막.

[청구항 8] 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 초박형 복합막은 유기용매 나노여과용인 것을 특징으로 하는 초박형 복합막.

[청구항 9] I) 산이무수물, 오르쏘-히드록시 디아민 및 방향족 디아민을 반응시켜 폴리아믹산 용액을 얻은 후, 공비 열 이미드화법에 의하여 히드록시기 함유 폴리이미드-폴리이미드 공중합체를 합성하는 단계;

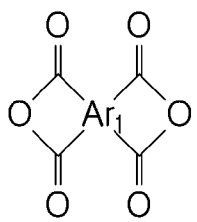
II) 상기 I) 단계의 히드록시기 함유 폴리이미드-폴리이미드 공중합체를 유기용매에 녹인 고분자용액을 전기방사법 또는 비용매 유도 상분리법에 의하여 제막하는 단계;

III) 상기 II) 단계에서 얻은 막을 열전환하여 제1항 기재의 화학식 1로 표시되는 반복단위를 갖는 다공성 열전환 폴리(벤즈옥사졸-이미드) 공중합체 지지체를 얻는 단계; 및

IV) 상기 지지체 위에 제4항 기재의 화학식 2로 표시되는 반복단위를 갖는 가교구조의 방향족 폴리아미드 박막의 활성층을 형성하는 단계;를 포함하는 초박형 복합막의 제조방법.

[청구항 10] 제9항에 있어서, 상기 I) 단계의 산이무수물은 하기 화학식 3으로 표시되는 것을 특징으로 하는 유기용매 나노여과용 초박형 복합막의 제조방법.

<화학식 3>

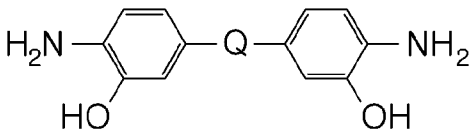


(상기 화학식 3에서 Ar_1은 제1항의 화학식 1에서 정의한 바와 같다)

[청구항 11] 제9항에 있어서, 상기 I) 단계의 오르쏘-히드록시 디아민은 하기 화학식 4로 표시되는 것을 특징으로 하는 유기용매 나노여과용 초박형 복합막의

제조방법.

<화학식 4>



(상기 화학식 4에서 Q는 제1항의 화학식 1에서 정의한 바와 같다)

[청구항 12] 제9항에 있어서, 상기 I) 단계의 방향족 디아민은 하기 화학식 5로 표시되는 것을 특징으로 하는 유기용매 나노여과용 초박형 복합막의 제조방법.

<화학식 5>

$H_2N — Ar_2 — NH_2$

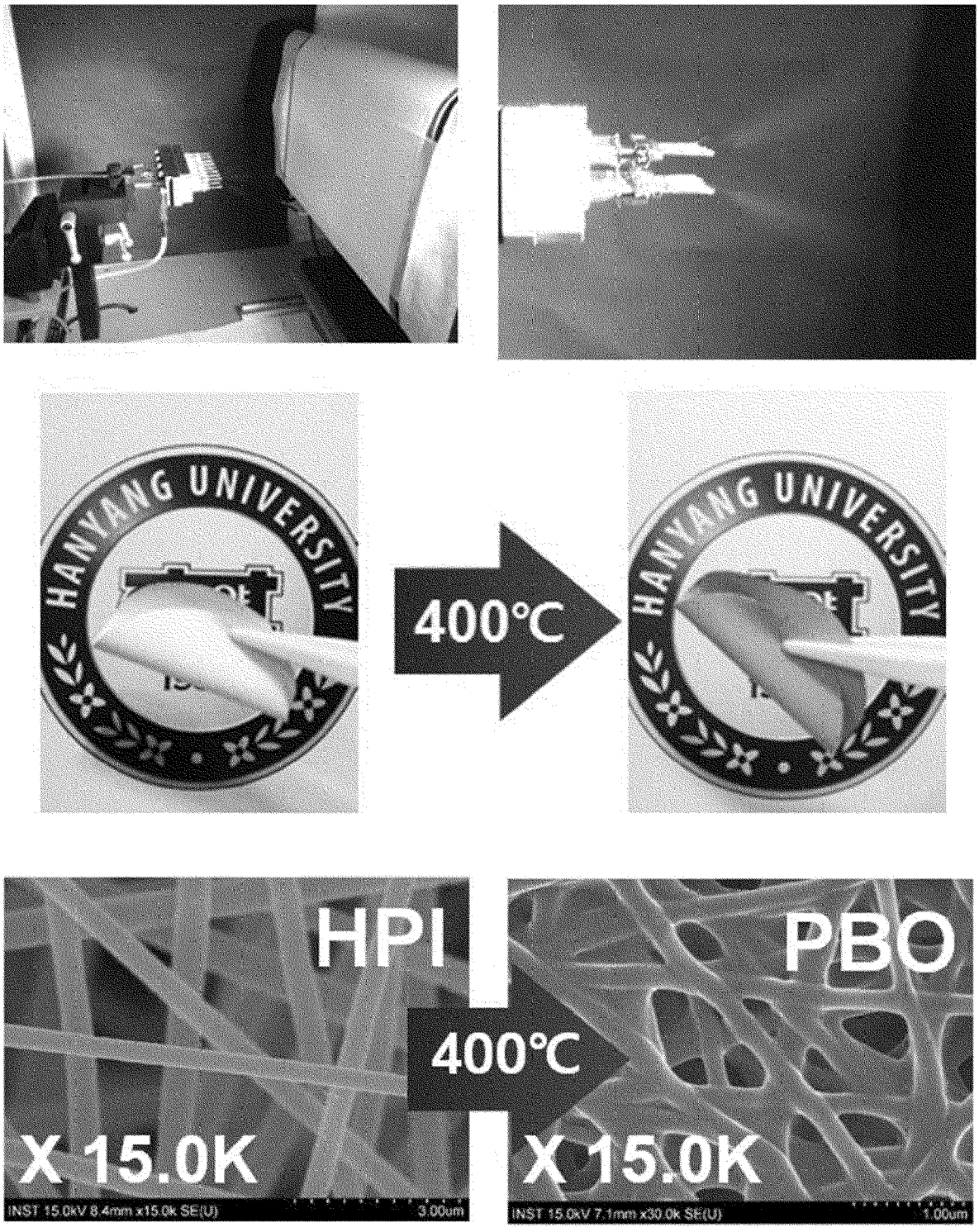
(상기 화학식 5에서 Ar_2는 제1항의 화학식 1에서 정의한 바와 같다)

[청구항 13] 제9항에 있어서, 상기 III) 단계의 열전환은 고순도의 불활성 가스 분위기에서 1~20℃/min의 승온 속도로 300~400℃까지 승온한 후 1~2시간 동안 등온 상태를 유지함으로써 수행되는 것을 특징으로 하는 초박형 복합막의 제조방법.

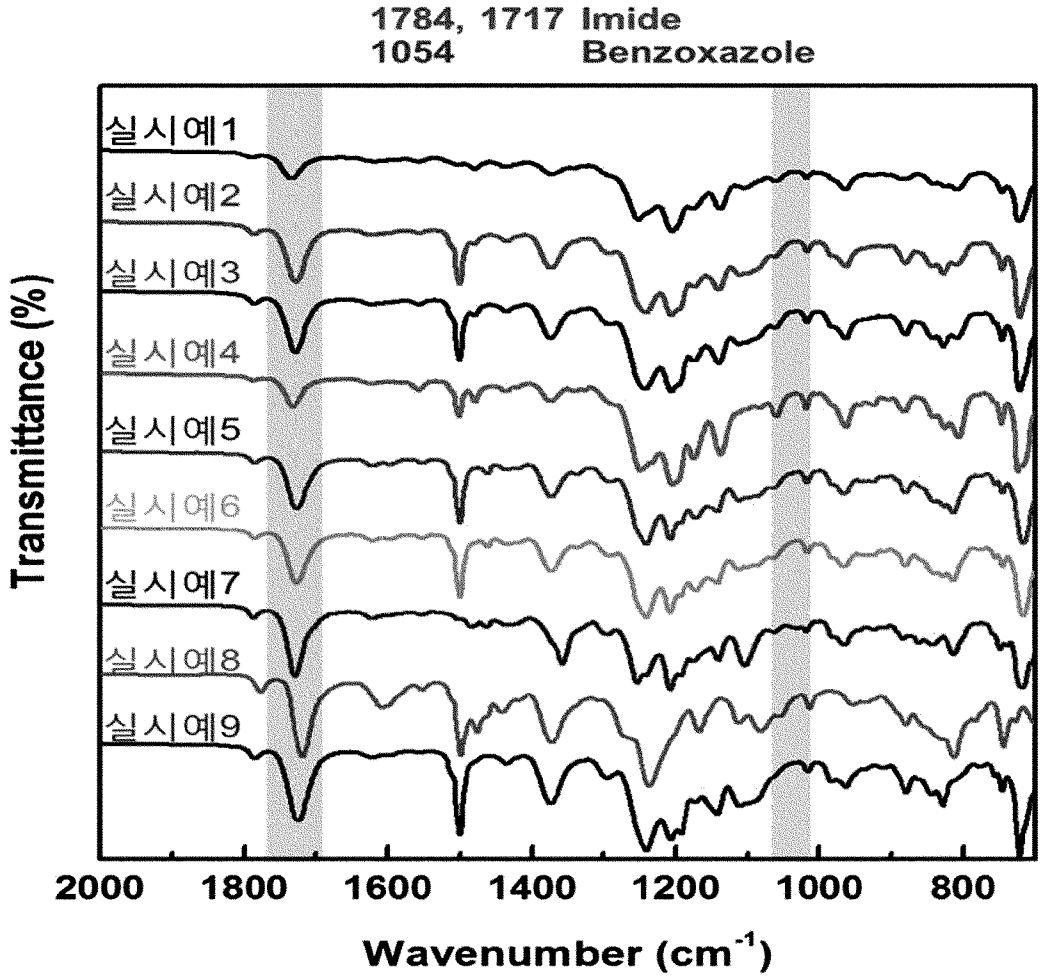
[청구항 14] 제9항에 있어서, 상기 IV) 단계를 수행하기 전에, 상기 III) 단계에서 얻어진 지지체를 친수화 처리하는 단계;를 더욱 포함하는 것을 특징으로 하는 초박형 복합막의 제조방법.

[청구항 15] 제9항에 있어서, 상기 IV) 단계로부터 제조된 초박형 복합막을 차아염소산나트륨 수용액으로 후처리 하는 단계;를 더욱 포함하는 것을 특징으로 하는 초박형 복합막의 제조방법.

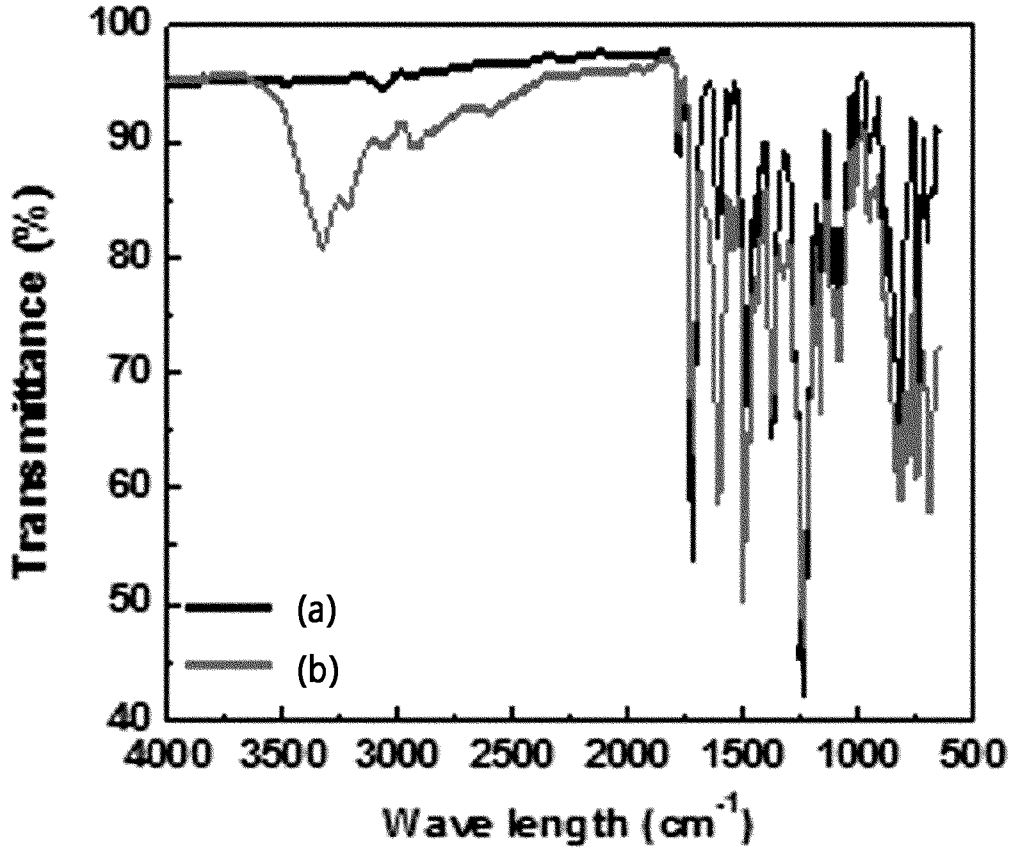
[도1]


HANYANG UNIVERSITY
400℃
HANYANG UNIVERSITY
HPI
X 15.0K
INST 15.0kV 8.4mm x15.0k SE(U)
3.00um
400℃
PBO
X 15.0K
INST 15.0kV 7.1mm x30.0k SE(U)
1.00um

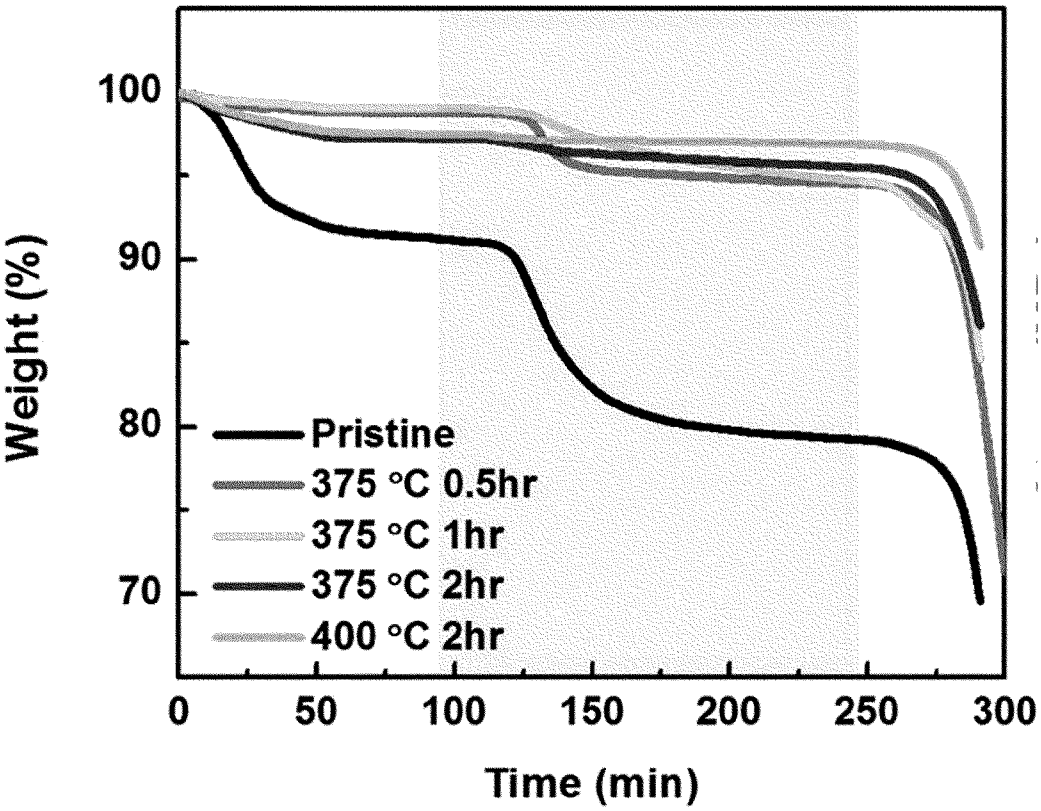
[도2]


1784, 1717 Imide
1054 Benzoxazole
실시예1
실시예2
실시예3
실시예4
실시예5
실시예6
실시예7
실시예8
실시예9
Transmittance (%)
2000 1800 1600 1400 1200 1000 800
Wavenumber (cm-1)

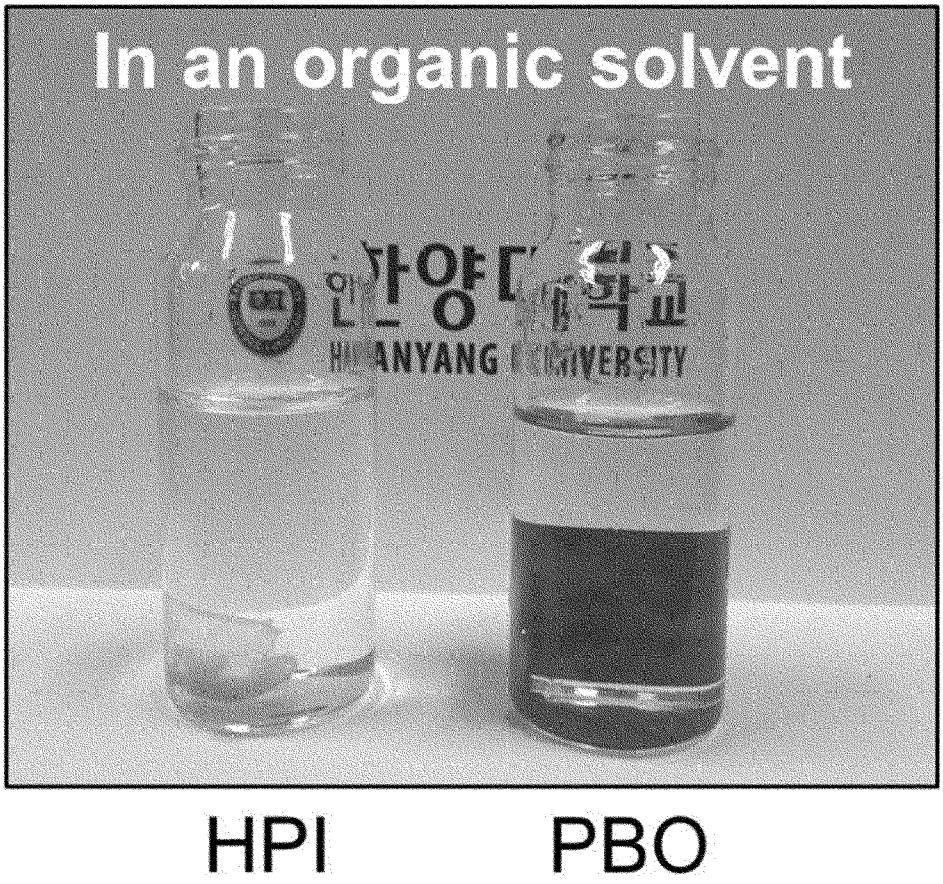
[도3]


100
90
80
70
60
50
40
Transmittance (%)
(a)
(b)
4000 3500 3000 2500 2000 1500 1000 500
Wave length (cm-1)

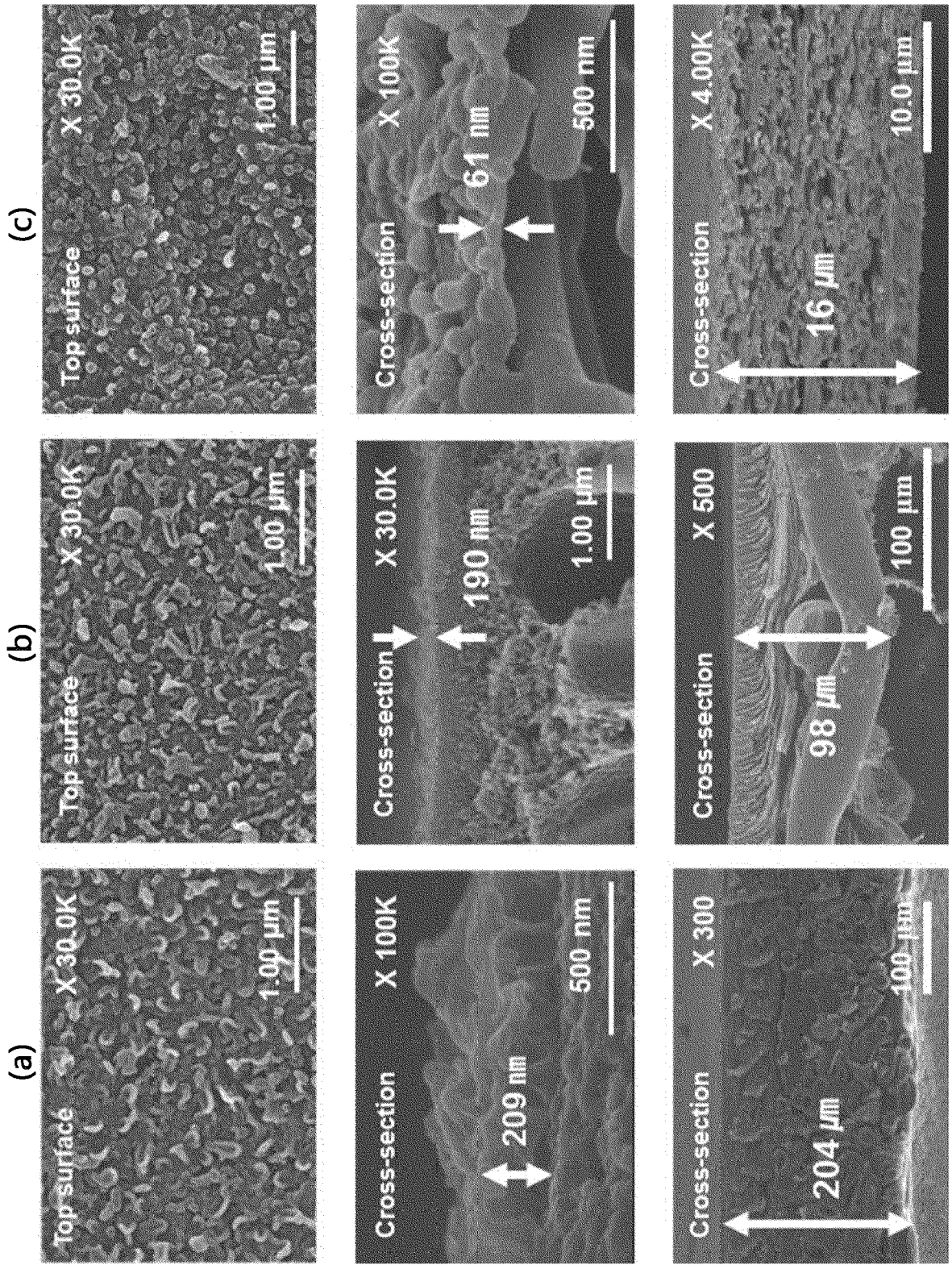
[도4]


Weight (%)
100
90
80
70
0
50
100
150
200
250
300
Time (min)
Pristine
375 °C 0.5hr
375 °C 1hr
375 °C 2hr
400 °C 2hr

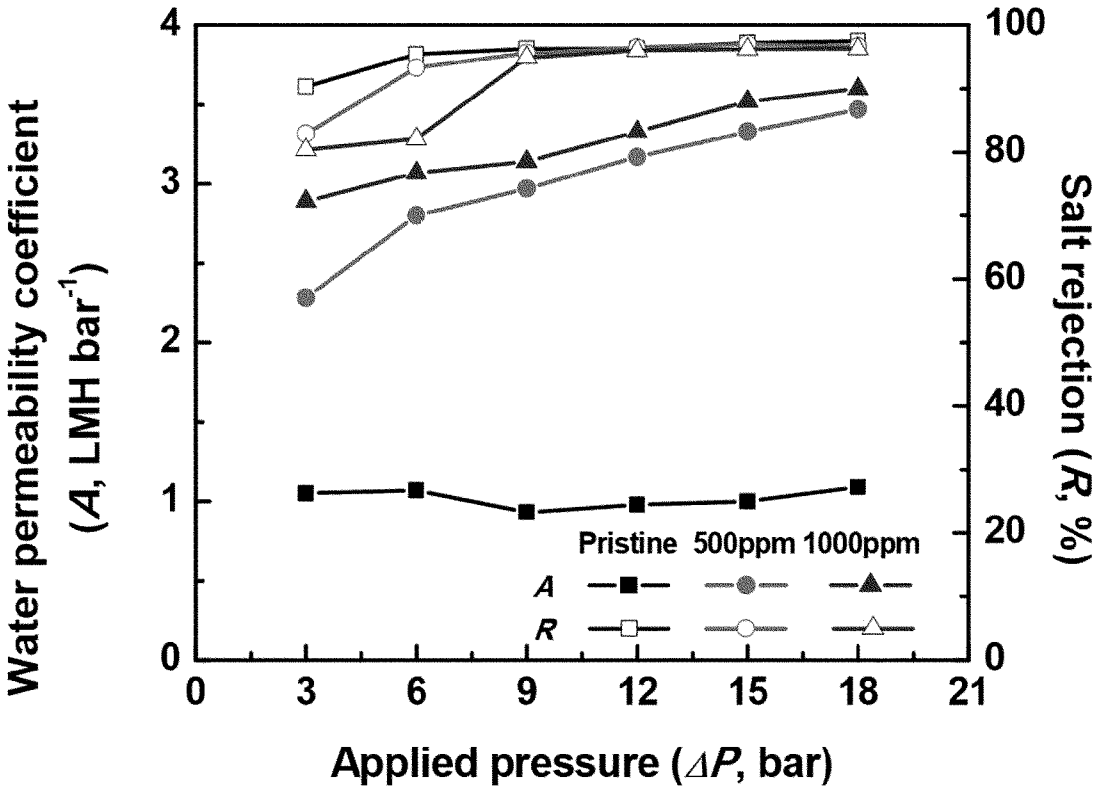
[도5]


In an organic solvent
HPI
PBO

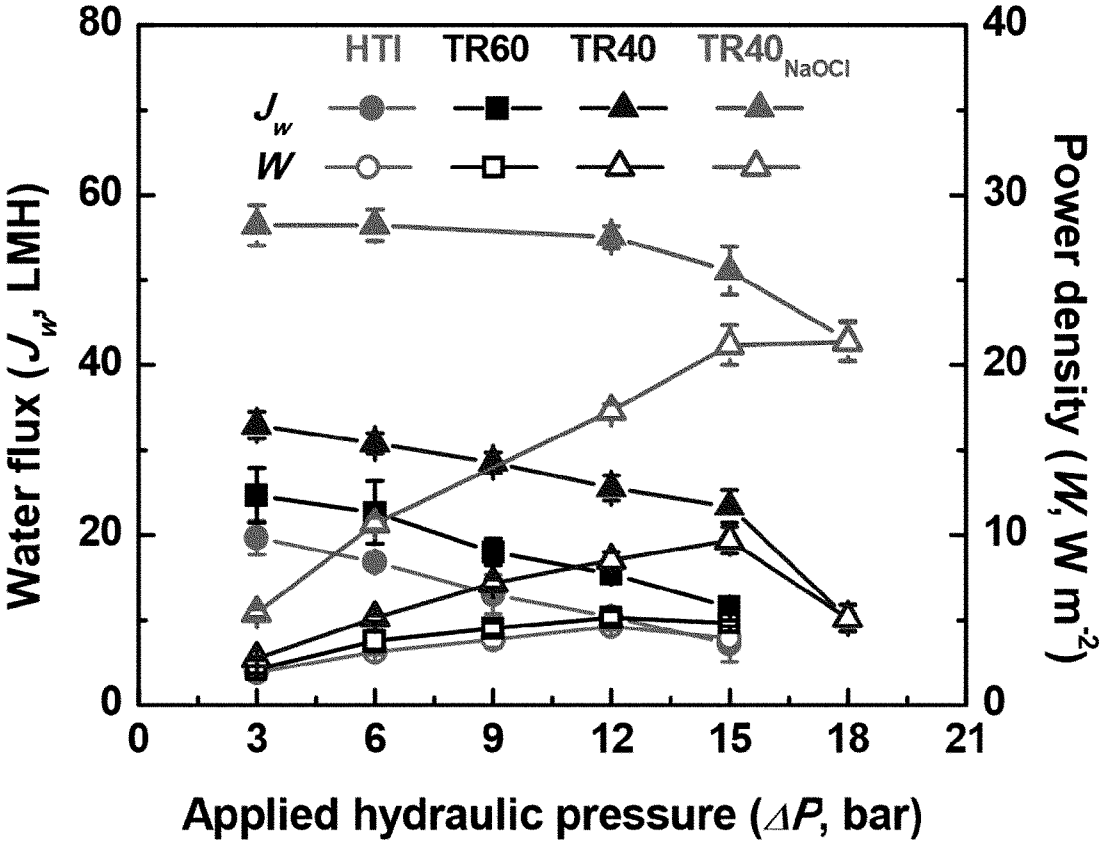
[도6]


(a)
(b)
(c)
Top surface
X 30.0K
1.00 μm
Cross-section
X 100K
209 nm
500 nm
X 30.0K
190 nm
1.00 μm
X 500
98 μm
100 μm
X 300
204 μm
100 μm
X 100K
61 nm
500 nm
X 4.00K
16 μm
10.0 μm

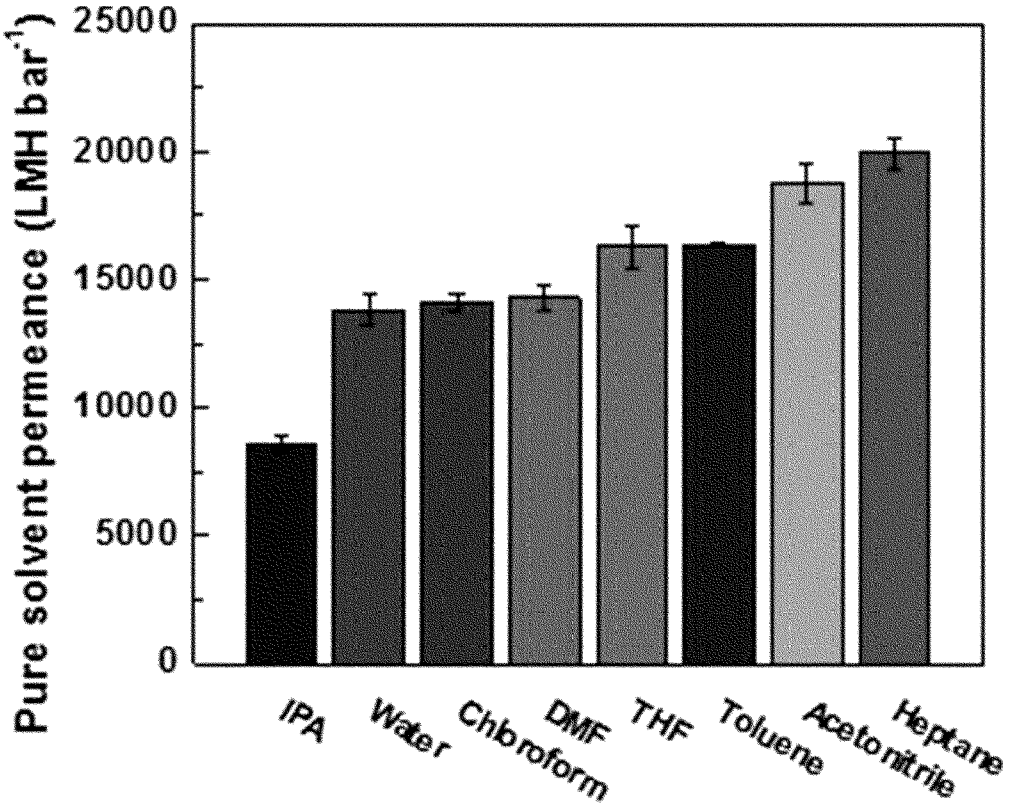
[도7]


Water permeability coefficient (A, LMH bar-1)
Salt rejection (R, %)
Applied pressure (ΔP, bar)
Pristine 500ppm 1000ppm
A
R
0
1
2
3
4
0
20
40
60
80
100
0
3
6
9
12
15
18
21

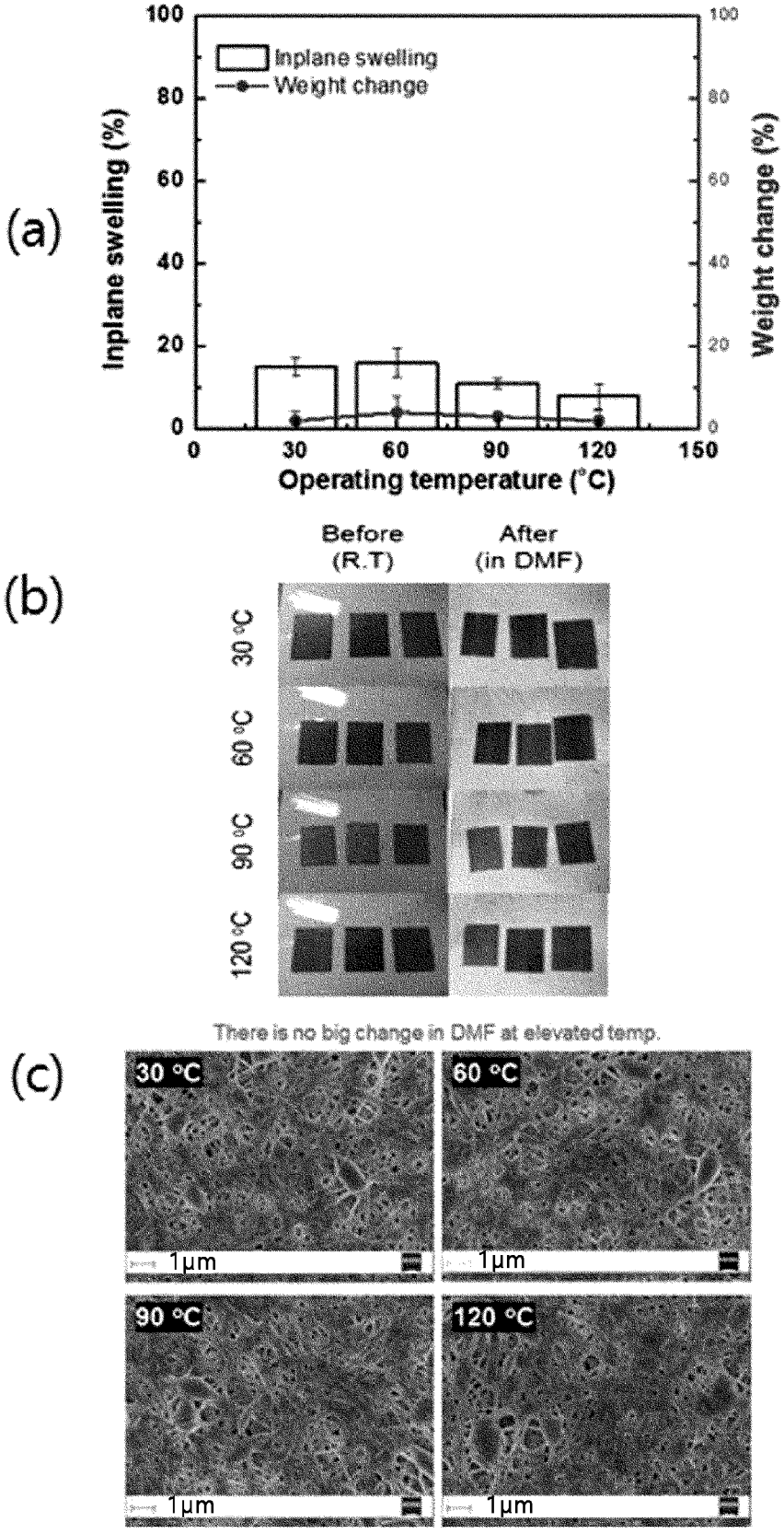
[도8]


Water flux (Jw, LMH)
Power density (W, W m-2)
Applied hydraulic pressure (ΔP, bar)
HTI TR60 TR40 TR40NaOCl
Jw
W
0
20
40
60
80
0
10
20
30
40
0
3
6
9
12
15
18
21

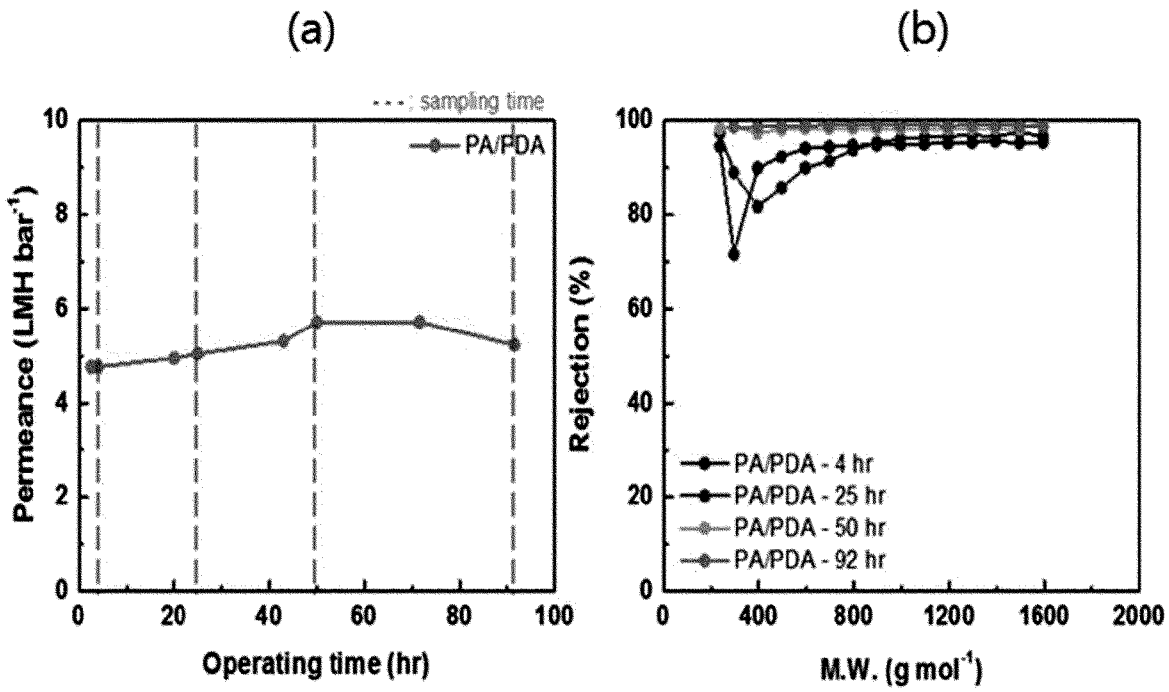
[도9]


Pure solvent permeance (LMH bar-1)
25000
20000
15000
10000
5000
0
IPA
Water
Chloroform
DMF
THF
Toluene
Acetonitrile
Heptane

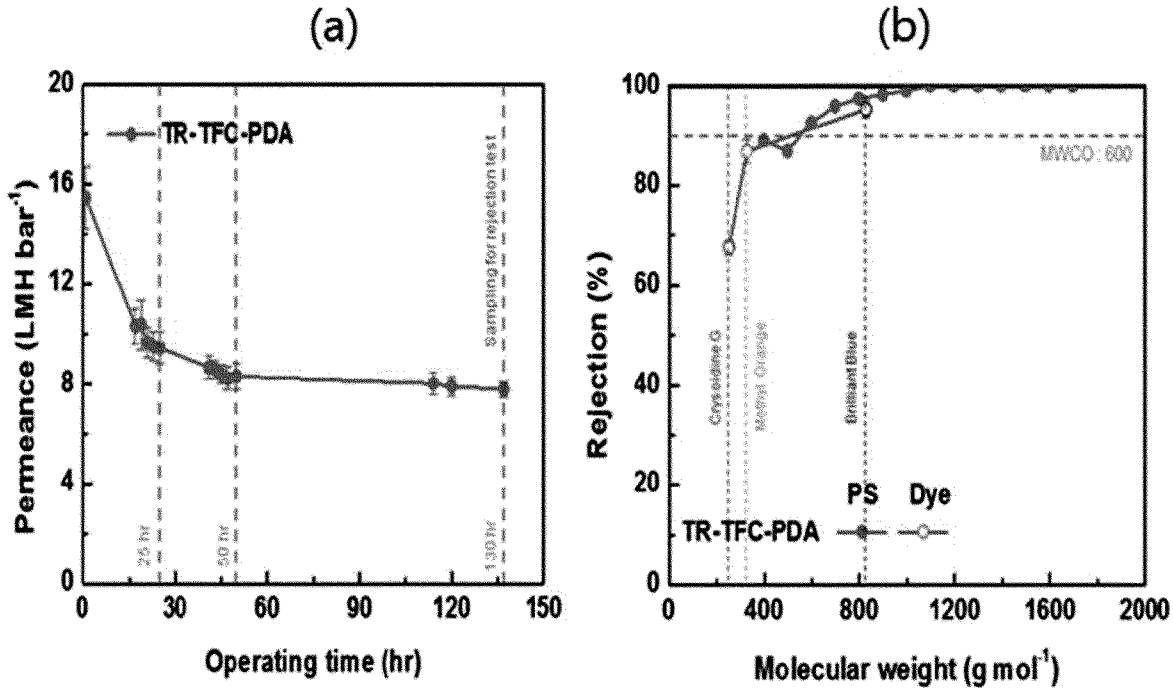
[도10]


(a)
Inplane swelling
Weight change
Inplane swelling (%)
Weight change (%)
Operating temperature (°C)
0
20
40
60
80
100
0
30
60
90
120
150
(b)
Before (R.T)
After (in DMF)
30 °C
60 °C
90 °C
120 °C
There is no big change in DMF at elevated temp.
(c)
30 °C
60 °C
90 °C
120 °C
1μm

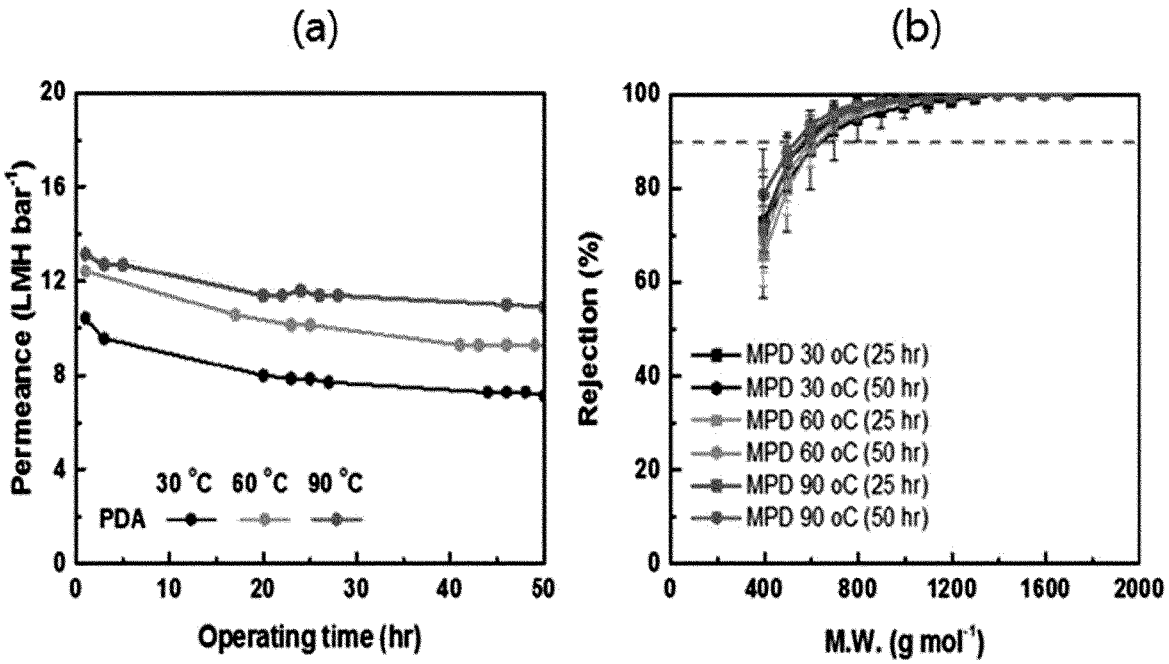
[도11]


(a)
(b)
: sampling time
PA/PDA
Permeance (LMH bar-1)
Operating time (hr)
Rejection (%)
PA/PDA - 4 hr
PA/PDA - 25 hr
PA/PDA - 50 hr
PA/PDA - 92 hr
M.W. (g mol-1)

[도12]


(a)
(b)
TR-TFC-PDA
Permeance (LMH bar-1)
Sampling for rejection test
25 hr
50 hr
130 hr
Operating time (hr)
MWCO : 800
Rejection (%)
Crystalline G
Methyl Orange
Brilliant Blue
PS
Dye
TR-TFC-PDA
Molecular weight (g mol-1)

[도13]


(a)
(b)
Permeance (LMH bar-1)
Operating time (hr)
30 °C 60 °C 90 °C
PDA
Rejection (%)
M.W. (g mol-1)
MPD 30 oC (25 hr)
MPD 30 oC (50 hr)
MPD 60 oC (25 hr)
MPD 60 oC (50 hr)
MPD 90 oC (25 hr)
MPD 90 oC (50 hr)

[도14]

