(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0012399
(43) 공개일자 2024년01월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 69/12 (2006.01) *B01D 71/26* (2006.01)
B01D 71/40 (2006.01) *B01D 71/76* (2006.01)
B01D 71/82 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01D 69/125 (2022.08)
B01D 71/26 (2022.08)
(21) 출원번호 10-2023-7040060
(22) 출원일자(국제) 2022년04월22일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2023년11월21일
(86) 국제출원번호 PCT/US2022/025981
(87) 국제공개번호 WO 2022/226329
국제공개일자 2022년10월27일
(30) 우선권주장
63/178,072 2021년04월22일 미국(US)

(71) 출원인
트러스티즈 오브 티프츠 칼리지
미국 02155 매사추세츠 메드포드 발루 홀
(72) 발명자
알렉시우, 아이세, 아사테킨
미국 02474 매사추세츠 알링턴 메드포드 스트리트 71
문달, 아비쉑, 나라얀
미국 02155 매사추세츠 메드포드 윈스럽 스트리트 18 유닛 1
라운더, 사무엘, 제이.
미국 02155 매사추세츠 메드포드 메인 스트리트 562
(74) 대리인
특허법인 남앤남

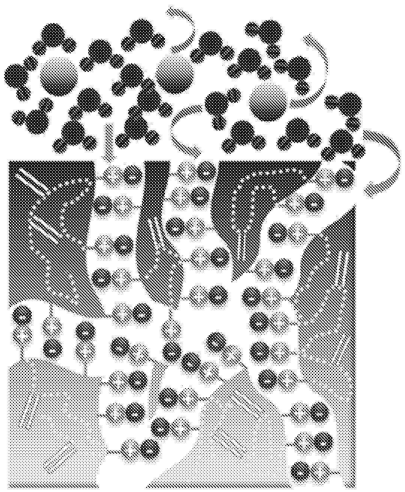
전체 청구항 수 : 총 59 항

(54) 발명의 명칭 **가교된 쯔비터이온성 중합체 네트워크 및 막 필터에서의 이들의 용도**

(57) 요 약

복수의 쯔비터이온성 반복 단위, 및 복수의 제1 유형의 소수성 반복 단위를 포함하는 공중합체; 복수의 가교 단위; 및 복수의 가교를 포함하는 가교된 공중합체 네트워크, 및 이러한 가교된 공중합체 네트워크를 제조하는 방법이 개시되며; 여기서 각각의 가교 단위는 제1 말단 티올 모이어티 및 제2 말단 티올 모이어티를 포함하고; 각각의 소수성 반복 단위는 알켄을 포함하고; 각각의 가교는 (i) 가교 단위의 제1 말단 티올 모이어티 및 제1 소수성 반복 단위의 알켄, 및 (ii) 가교 단위의 제2 말단 티올 모이어티 및 제2 소수성 반복 단위의 알켄으로부터 형성된다. 또한, 가교된 공중합체 네트워크를 포함하는 박막 복합 막; 및 이러한 박막 복합 막을 사용하기 위한 방법이 개시된다.

대 표 도 - 도1a



(52) CPC특허분류
B01D 71/40 (2022.08)
B01D 71/76 (2013.01)
B01D 71/82 (2013.01)
B01D 2323/30 (2013.01)
B01D 2323/345 (2013.01)
B01D 2325/18 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

복수의 쯔비터이온성 반복 단위, 및 복수의 제1 유형의 소수성 반복 단위를 포함하는 공중합체;

복수의 가교 단위; 및

복수의 가교를 포함하는 가교된 공중합체 네트워크로서,

여기서, 각각의 가교 단위가 제1 말단 티올 모이어티 및 제2 말단 티올 모이어티를 포함하고; 각각의 소수성 반복 단위가 알켄을 포함하고; 각각의 가교가 (i) 가교 단위의 제1 말단 티올 모이어티 및 제1 소수성 반복 단위의 알켄, 및 (ii) 가교 단위의 제2 말단 티올 모이어티 및 제2 소수성 반복 단위의 알켄으로부터 형성되는,

가교된 공중합체 네트워크.

청구항 2

제1항에 있어서, 각각의 쯔비터이온성 반복 단위가 독립적으로 설포베타인, 카르복시베타인, 포스포릴콜린, 이미다졸륨 알킬 설포네이트, 또는 피리디늄 알킬 설포네이트를 포함하는 가교된 공중합체 네트워크.

청구항 3

제1항에 있어서, 각각의 쯔비터이온성 반복 단위가 설포베타인 아크릴레이트, 설포베타인 아크릴아미드, 카르복시베타인 아크릴레이트, 카르복시베타인 메타크릴레이트, 2-메타크릴로일옥시에틸 포스포릴콜린, 아크릴옥시 포스포릴콜린, 포스포릴콜린 아크릴아미드, 포스포릴콜린 메타크릴아미드, 카르복시베타인 아크릴아미드, 3-(2-비닐피리디늄-1-일)프로판-1-설포네이트, 3-(4-비닐피리디늄-1-일)프로판-1-설포네이트, 또는 설포베타인 메타크릴레이트로부터 독립적으로 형성되는 가교된 공중합체 네트워크.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 각각의 소수성 반복 단위가 스티렌, 알킬 아크릴레이트, 알킬 메타크릴레이트, 알킬 아크릴아미드, 아크릴로니트릴, 아릴 아크릴레이트, 아릴 메타크릴레이트, 및 아릴 아크릴아미드로부터 독립적으로 형성되는 가교된 공중합체 네트워크.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 공중합체가 폴리((알릴 메타크릴레이트)-무작위-(설포베타인 메타크릴레이트)) 또는 폴리((알릴 메타크릴레이트)-무작위-(2-메타크릴로일옥시에틸 포스포릴콜린)), 폴리((알릴 메타크릴레이트)-무작위-(트리플루오로에틸 메타크릴레이트)-무작위-(설포베타인 메타크릴레이트)) 또는 폴리((알릴 메타크릴레이트)-무작위-(트리플루오로에틸 메타크릴레이트)-무작위-(2-메타크릴로일옥시에틸 포스포릴콜린))인 가교된 공중합체 네트워크.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 복수의 제2 유형의 소수성 반복 단위를 추가로 포함하고, 여기서 제2 유형의 소수성 반복 단위가 각각 독립적으로 알킬 아크릴레이트, 알킬 메타크릴레이트, 알킬 아크릴아미드, 아크릴로니트릴, 아릴 아크릴레이트, 아릴 메타크릴레이트, 및 아릴 아크릴아미드로부터 형성되는, 가교된 공중합체 네트워크.

청구항 7

제6항에 있어서, 제2 유형의 소수성 반복 단위가 2,2,2-트리플루오로에틸 메타크릴레이트로부터 형성되는 가교된 공중합체 네트워크.

청구항 8

제7항에 있어서, 공중합체가 폴리(알릴 메타크릴레이트-무작위-트리플루오로에틸 메타크릴레이트-무작위-2-메타크릴로일옥시에틸 포스포릴콜린)인 가교된 공중합체 네트워크.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 공중합체가 약 3,000 내지 약 10,000,000 달톤의 분자량을 갖는 공중합체 네트워크.

청구항 10

제9항에 있어서, 공중합체가 약 5,000 내지 약 500,000 달톤의 분자량을 갖는 가교된 공중합체 네트워크.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 쯔비터이온성 반복 단위 및 소수성 반복 단위가 각각 공중합체의 20-80 중량%를 구성하는 공중합체 네트워크.

청구항 12

제11항에 있어서, 쯔비터이온성 반복 단위가 공중합체의 25-75 중량%를 구성하고, 소수성 반복 단위가 공중합체의 25-75 중량%를 구성하는, 가교된 공중합체 네트워크.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 공중합체가 폴리((알릴 메타크릴레이트)-무작위-(설포베타인 메타크릴레이트))이고, 쯔비터이온성 반복 단위가 공중합체의 25-75 중량%를 구성하고, 공중합체가 약 20,000 내지 약 100,000 달톤의 분자량을 갖는, 공중합체 네트워크.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 복수의 가교 단위가 FG-CL-FG로 표시되고, 여기서 FG가 링커-티올 모이어티이고, CL이 C_1-C_{20} 2가 지방족 라디칼, C_1-C_{20} 2가 헤테로지방족 라디칼, 2가 아릴 라디칼, 또는 2가 헤테로아릴 라디칼인, 가교된 공중합체 네트워크.

청구항 15

제14항에 있어서, CL이 C_1-C_{20} 2가 지방족 라디칼 또는 C_1-C_{20} 2가 헤테로지방족 라디칼인 가교된 공중합체 네트워크.

청구항 16

제14항에 있어서, FG-CL-FG가 -S-$(CH_2)_6$-S-, 또는 -S-$(CH_2)_2$-O-$(CH_2)_2$-O-$(CH_2)_2$-S-인 가교된 공중합체 네트워크.

청구항 17

다공성 기재, 및 제1항의 가교된 공중합체 네트워크를 포함하는 선택적 층을 포함하는 박막 복합 막으로서, 여기서 다공성 기재의 평균 유효 기공 크기가 선택적 층의 평균 유효 기공 크기보다 크고; 선택적 층이 다공성 기재의 표면 상에 배치되는, 박막 복합 막.

청구항 18

제17항에 있어서, 선택적 층이 약 0.1 nm 내지 약 2.0 nm의 평균 유효 기공 크기를 갖는 박막 복합 막.

청구항 19

제17항에 있어서, 선택적 층이 약 0.1 nm 내지 약 1.2 nm의 평균 유효 기공 크기를 갖는 박막 복합 막.

청구항 20

제17항에 있어서, 선택적 층이 약 0.7 nm 내지 약 1.2 nm의 평균 유효 기공 크기를 갖는 박막 복합 막.

청구항 21

제17항 내지 제20항 중 어느 한 항에 있어서, 선택적 층이 약 10 nm 내지 약 10 μm의 두께를 갖는 박막 복합 막.

청구항 22

제21항에 있어서, 선택적 층이 약 100 nm 내지 약 2 μm의 두께를 갖는 박막 복합 막.

청구항 23

제17항 내지 제22항 중 어느 한 항에 있어서, 박막 복합 막이 하전된 용질 및 염을 거부하는 박막 복합 막.

청구항 24

제23항에 있어서, 선택적 층이 95% 초과의 설포네이트(SO_4^{2-}) 거부를 나타내는 박막 복합 막.

청구항 25

제23항 또는 제24항에 있어서, 선택적 층이 35% 미만의 클로라이드(Cl^-) 거부를 나타내는 박막 복합 막.

청구항 26

제25항에 있어서, 선택적 층이 50 초과의 설포네이트(SO_4^{2-})/클로라이드(Cl-) 분리 인자를 나타내는 박막 복합 막.

청구항 27

제26항에 있어서, 선택적 층이 약 75의 설포네이트(SO_4^{2-})/클로라이드(Cl-) 분리 인자를 나타내는 박막 복합 막.

청구항 28

제17항 내지 제27항 중 어느 한 항에 있어서, 선택적 층이 동일한 양이온을 갖는 염에 대해 상이한 음이온 거부를 나타내는 박막 복합 막.

청구항 29

제17항 내지 제28항 중 어느 한 항에 있어서, 선택적 층이 NaF, NaCl, NaBr, NaI, Na_2SO_4, 및 $NaClO_4$로부터 선택된 염에 대해 상이한 음이온 거부를 나타내는 박막 복합 막.

청구항 30

제17항 내지 제29항 중 어느 한 항에 있어서, 선택적 층이 상이한 음이온성 염료에 대해 상이한 거부를 나타내는 박막 복합 막.

청구항 31

제17항 내지 제23항 중 어느 한 항에 있어서, 선택적 층이 약 10의 시카고 스카이 블루 6B(Chicago Sky Blue 6B)/메틸 오렌지(methyl orange) 분리 인자를 나타내는 박막 복합 막.

청구항 32

제17항 내지 제23항 중 어느 한 항에 있어서, 선택적 층이 약 95% 초과의 비타민 B12 거부를 나타내는 박막 복합 막.

청구항 33

제17항 내지 제23항 중 어느 한 항에 있어서, 선택적 층이 약 35% 초과의 리보플라빈 거부를 나타내는 박막 복합 막.

청구항 34

제17항 내지 제33항 중 어느 한 항에 있어서, 선택적 층이 방오 특성을 나타내는 박막 복합 막.

청구항 35

제17항 내지 제34항 중 어느 한 항에 있어서, 선택적 층이 오일 에멀젼에 의한 오염에 대한 내성을 나타내는 박막 복합 막.

청구항 36

제17항 내지 제34항 중 어느 한 항에 있어서, 선택적 층이 소 혈청 알부민 용액에 의한 오염에 대한 내성을 나타내는 박막 복합 막.

청구항 37

제17항 내지 제35항 중 어느 한 항에 있어서, 선택적 층이 염소 표백제에 노출시 안정한 박막 복합 막.

청구항 38

제17항 내지 제37항 중 어느 한 항에 있어서, 선택적 층이 하전되지 않은 유기 분자 사이에 크기-기반 선택성을 나타내는 박막 복합 막.

청구항 39

제38항에 있어서, 선택적 층이 약 1.5 ㎚ 또는 1.5 ㎚ 초과의 수화된 직경을 갖는 중성 분자에 대해 > 95% 또는 > 99%의 거부를 나타내는 박막 복합 막.

청구항 40

복수의 쯔비터이온성 반복 단위, 및 복수의 제1 유형의 소수성 반복 단위를 포함하는 공중합체를 제공하는 단계로서, 각각의 소수성 반복 단위가 알켄을 포함하는, 단계, 및

복수의 가교 단위를 제공하는 단계로서, 각각의 가교 단위가 제1 말단 티올 모이어티 및 제2 말단 티올 모이어티를 포함하는, 단계;

광 개시제를 제공하는 단계, 및

공중합체, 복수의 가교 단위, 및 광 개시제를 혼합하여 혼합물을 형성시키는 단계; 및

혼합물을 UV 광으로 조사하여 가교된 공중합체를 형성시키는 단계를 포함하는,

제1항의 가교된 공중합체 네트워크를 제조하는 방법.

청구항 41

제40항에 있어서, 혼합물이 용매를 추가로 포함하는 방법.

청구항 42

제41항에 있어서, 용매가 이소프로판올과 헥산의 혼합물인 방법.

청구항 43

제40항 내지 제42항 중 어느 한 항에 있어서, 조사가 실온에서 수행되는 방법.

청구항 44

제38항 내지 제43항 중 어느 한 항에 있어서, 광 개시제가 2-페닐아세토페논인 방법.

청구항 45

제40항 내지 제43항 중 어느 한 항에 있어서, 조사가 약 10초 내지 약 20분 동안 수행되는 방법.

청구항 46

제45항에 있어서, 조사가 약 30초 동안 수행되는 방법.

청구항 47

제45항에 있어서, 조사가 약 60초 동안 수행되는 방법.

청구항 48

제45항에 있어서, 조사가 약 90초 동안 수행되는 방법.

청구항 49

제45항에 있어서, 조사가 약 120초 동안 수행되는 방법.

청구항 50

제17항 내지 제39항 중 어느 한 항의 박막 복합 막을 하나 이상의 약학적 화합물을 포함하는 혼합물과 접촉시키는 단계; 및

크기-선택적 여과를 통해 하나 이상의 약학적 화합물을 분리하는 단계를 포함하는,

약학적 제조 방법.

청구항 51

제17항 내지 제39항 중 어느 한 항의 박막 복합 막을 하나 이상의 섬유 염료를 포함하는 혼합물과 접촉시키는 단계; 및

크기-선택적 여과를 통해 하나 이상의 섬유 염료를 분리하는 단계를 포함하는,

섬유 염색 및 가공 방법.

청구항 52

제17항 내지 제39항 중 어느 한 항의 박막 복합 막을 제1 완충액과 접촉시키는 단계; 및

제1 완충액을 제2 완충액으로 대체하는 단계를 포함하는,

완충제 교환 방법.

청구항 53

제17항 내지 제39항 중 어느 한 항의 박막 복합 막을 하나 이상의 펩티드를 포함하는 혼합물과 접촉시키는 단계; 및

크기-선택적 여과를 통해 하나 이상의 펩티드를 분리하는 단계를 포함하는,

펩티드를 정제하는 방법.

청구항 54

제17항 내지 제39항 중 어느 한 항의 박막 복합 막을 2가 이온을 포함하는 수성 혼합물과 접촉시키는 단계; 및

크기-선택적 여과를 통해 수성 혼합물로부터 2가 이온의 일부 또는 전부를 제거하는 단계를 포함하는,

물로부터 2가 이온을 제거하는 방법.

청구항 55

제17항 내지 제39항 중 어느 한 항의 박막 복합 막을 유기 용질을 포함하는 수용액과 접촉시키는 단계; 및

크기-선택적 여과를 통해 유기 용질을 분리하는 단계를 포함하는,

물로부터 유기 용질을 제거하는 방법.

청구항 56

제17항 내지 제39항 중 어느 한 항의 박막 복합 막을 하나 이상의 질병-유발 미생물을 포함하는 혼합물과 접촉시키는 단계; 및

역삼투를 통해 하나 이상의 질병-유발 미생물을 분리하는 단계를 포함하는,

질병-유발 미생물을 제거하는 방법.

청구항 57

제17항 내지 제39항 중 어느 한 항의 박막 복합 막을 상이한 크기의 하나 이상의 입자를 포함하는 혼합물과 접촉시키는 단계; 및

크기-선택적 여과를 통해 하나 이상의 입자를 분리하는 단계를 포함하는,

크기-선택적 분리 방법.

청구항 58

제17항 내지 제39항 중 어느 한 항의 박막 복합 막을 불순한 식품 성분과 접촉시키는 단계; 및

크기-선택적 여과를 통해 불순한 식품 성분으로부터 오염물을 분리하는 단계를 포함하는,

식품을 가공하는 방법.

청구항 59

제17항 내지 제39항 중 어느 한 항의 박막 복합 막을 하나 이상의 잉크와 접촉시키는 단계; 및

물품의 표면에 하나 이상의 잉크를 적용하는 단계를 포함하는,

인쇄 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] **관련 출원**

[0002] 본 출원은 내용이 참조로서 포함되는 2021년 4월 22일에 출원된 미국 가출원 번호 63/178,072호에 대한 우선권의 이익을 주장한다.

[0003] **정부 지원**

[0004] 본 발명은 미국 에너지부에 의해 수여된 승인 번호 DE-FE0031851 및 국립 과학 재단에 의해 수여된 승인 번호 1553661 하에 정부 지원으로 이루어졌다. 정부는 본 발명에 대한 특정 권리를 갖는다.

배 경 기 술

[0005] 막 여과는 물 정화, 재생 및 재사용의 중요하고 유망한 방법이다. 다양한 기공 크기의 막은 단순히 질병-유발 미생물을 제거하는 것에서부터 역삼투(RO)에 의한 담수화에 이르기까지 광범위한 목적에 사용될 수 있다. 막은 또한 식품, 음료, 유제품, 및 바이오/제약 산업과 같은 다양한 산업에서 효율적이고 간단하며 확장 가능한 분리 방법으로 작용한다.

[0006] 개선된 선택성, 또는 더 나은 정밀도로 용질을 분리하는 능력을 갖는 막은 여러 다른 공정의 경제성 및 에너지 효율을 개선시킨다. 예를 들어, 설페이트와 클로라이드 음이온 사이에서 개선된 선택성을 갖는 막은 더 낮은 가해진 압력에서 작동하면서 해양 유정에서 시추 유체로서 사용하기 위해 해수 및 폐수의 조성을 변경할 수 있다. 극도로 작은 기공 크기를 갖지만 낮은 염 거부를 갖는 막은 까다로운 폐수 스트림, 특히 식품 산업으로부터의 것과 같이 높은 유기 함량을 갖는 폐수 스트림에 대해 매우 개선된 유출물 품질을 초래할 수 있다.

[0007] 상기 언급된 모든 막 공정은 종종 막 표면 상의 공급물 성분의 흡착 및 축적으로 인한 막 성능의 저하로 정의되는 오염에 의해 심하게 영향을 받는다. 막 투과성의 심각한 감소 및 막 선택성의 변화는 일반적이다. 오염 관리는 막 시스템과 관련된 비용의 중요한 구성요소로서, 증가된 에너지 사용, 가동 중지 시간을 포함하는 정기적인 세척, 유지보수 및 화학적 사용, 및 보다 복잡한 공정을 필요로 한다.

발명의 내용

[0008] 작은 유기 분자에 대한 조정 가능한 크기 기반 선택성 및 용해된 이온 사이의 선택성을 갖는 막을 생성하도록 설계된 가교된 공중합체 네트워크가 본원에 제공된다.

[0009] 일 양태에서,

[0010] 복수의 쯔비터이온성 반복 단위, 및 복수의 제1 유형의 소수성 반복 단위를 포함하는 공중합체;

[0011] 복수의 가교 단위; 및

[0012] 복수의 가교를 포함하는 가교된 공중합체 네트워크가 개시되며,

[0013] 여기서, 각각의 가교 단위는 제1 말단 티올 모이어티 및 제2 말단 티올 모이어티를 포함하고; 각각의 소수성 반복 단위는 알켄을 포함하고; 각각의 가교는 (i) 가교 단위의 제1 말단 티올 모이어티 및 제1 소수성 반복 단위의 알켄, 및 (i) 가교 단위의 제2 말단 티올 모이어티 및 제2 소수성 반복 단위의 알켄으로부터 형성된다.

[0014] 일 양태에서, 다공성 기재, 및 본원에 개시된 가교된 공중합체 네트워크를 포함하는 선택적 층을 포함하는 박막 복합 막이 개시되며, 여기서 다공성 기재의 평균 유효 기공 크기는 선택적 층의 평균 유효 기공 크기보다 크고; 선택적 층은 다공성 기재의 표면 상에 배치된다.

[0015] 일 양태에서, 본원에 개시된 가교된 공중합체 네트워크의 제조 방법이 개시되며, 상기 방법은,

[0016] 복수의 쯔비터이온성 반복 단위, 및 복수의 제1 유형의 소수성 반복 단위를 포함하는 공중합체를 제공하는 단계로서, 각각의 소수성 반복 단위가 알켄을 포함하는, 단계;

[0017] 복수의 가교 단위를 제공하는 단계로서, 각각의 가교 단위가 제1 말단 티올 모이어티 및 제2 말단 티올 모이어티를 포함하는, 단계;

[0018] 광 개시제를 제공하는 단계;

[0019] 공중합체, 복수의 가교 단위, 및 광 개시제를 혼합하여 혼합물을 형성시키는 단계; 및

[0020] 혼합물을 UV 광으로 조사하여 가교된 공중합체를 형성시키는 단계를 포함한다.

도면의 간단한 설명

[0021] **도 1a**는 쯔비터이온성(양 및 음으로 하전된 기로 제시됨) 및 가교성 소수성(줄무늬가 있는 원) 도메인의 이중연속 네트워크를 생성하기 위한 분자 자가-조립의 개략도이다. 물 및 더 작은 용질은 쯔비터이온성 채널을 통해 통과할 수 있는 반면, 더 큰 용질은 보유된다.

도 1b 및 **1c**는 가교성 무작위 쯔비터이온성 공중합체(ZAC)의 합성 반응식 및 티올-엔 클릭 화학을 통한 이의 가교 반응을 나타낸다.

도 1d는 공중합을 나타내는 구조 - PAM-*r*-SBMA의 NMR 스펙트럼이다.

도 1e는 공중합을 나타내는 구조 - PAM-*r*-SBMA의 IR 스펙트럼이다.

도 1f는 관련된 UV 보조 가교의 개략도이다.

도 2a-2c는 SEM 이미지를 나타내고, **도 2a**는 코팅되지 않은 PS-35 지지체 막을 나타내고, **도 2b**는 무작위 쯔비터이온성 지지체 층을 갖는 가교되지 않은(TCZ-0) 막을 나타내고, **도 2c**는 24시간 동안 TFE에 침지 후 가교된 (TCZ-40) 막을 나타낸다. 가교는 선택적 층이 가교되지 않은 공중합체를 용이하게 용해시키는 용매인 TFE에 용해되는 것을 방지하였다. 7000 X 배율.

도 3a는 공중합을 나타내는 구조 -P(AM-r-TFEMA-r-MPC)의 NMR 스펙트럼이다.

도 3b는 공중합을 나타내는 구조 -P(AM-r-TFEMA-r-MPC)의 IR 스펙트럼이다.

도 4는 상이한 분자 직경의 음이온성 염료의 거부를 나타낸다.

도 5는 상이한 분자 직경의 음이온성 염료의 거부를 나타낸다.

도 6은 2개의 상이한 염료(각각 0.05 mM) 시카고 스카이 블루 6B(Chicago sky blue 6B)(0.88 nm) 및 메틸 오렌지(methyl orange)(0.79 nm)를 정용여과 실험을 위한 공급물로서 함께 혼합할 때 TCZ-40 막의 크기-기반 소분자 분리 능력이 모니터링되었음을 보여준다.

도 7a는 TERP-C-0(가교되지 않음) 및 TERP-C-14(가교됨) 막에 의한 다양한 크기의 음이온성 염료의 거부를 나타내는 백분율 단위의 거부 대 나노미터(nm) 단위의 직경의 그래프이다. 둘 모두의 막은 뚜렷한 크기 컷오프를 나타내었다. 가교된 막은 가교되지 않은 막보다 더 높은 거부를 나타내어, 가교가 더 작은 유효 기공 크기를 초래함을 확인시켜 주었다.

도 7b는 TERP-C-14의 거부 성능을 나타내는 백분율 단위의 거부 대 나노미터(nm) 단위의 직경의 그래프이다.

도 7c는 공급물, 투과물, 및 참조를 위한 각각의 염료의 UV 스펙트럼에 의해 문서화된, TERP-C-14에 의한 2개의 염료, 시카고 스카이 블루 6B(0.88 nm) 및 메틸 오렌지(0.79 nm)의 분류를 나타내는 흡광도 대 파장(마노미터)의 그래프이다. 메틸 오렌지만이 TERP-C-14 막을 통해 투과되는 반면, 시카고 스카이 블루 6B는 완전히 보유되었다.

도 8a-8c는 가교되지 않은 TCZ-0 및 가교된 TCZ 막에 대한 다양한 가해진 압력에서 20 mM NaCl(**도 8a**), Na_2SO_4(**도 8b**) 및 $MgSO_4$(**도 8c**) 염의 거부 성능을 보여준다.

도 9a는 가교된 TERP 막에 대한 다양한 가해진 압력에서 20 mM Na_2SO_4의 거부를 나타낸다.

도 9b는 가교된 TERP 막에 대한 다양한 가해진 압력에서 20 mM NaCl의 거부를 나타낸다.

도 10a-10c는 TCZ-30(**도 10a**), TCZ-40(**도 10b**), 및 상업적 막 NP-30(**도 10c**)을 통한 오염물 용액의 데드-엔드(dead-end)-여과를 보여준다.

도 11a-11b는 TCZ-40(**도 11a**), 및 상업적 막 NP-30(**도 11b**)을 통한 오염물 용액의 데드-엔드-여과를 보여준다.

도 12a는 상업적 막 NP-30에 대한 수중유 에멀젼 용액에 대한 데드-엔드 오염 데이터를 나타내는 시간(시)에 대한 J/J_0의 그래프이고, **도 12b**는 TERP-C-14에 대한 데이터를 나타낸다. 플롯은 초기 순수한 물 플럭스(J_0)에 의해 표준화된 주어진 시점(J)에서의 플럭스의 비율로 정의되는 표준화된 플럭스의 변화를 보여준다. 초기 물 플럭스의 안정화 후(청색), 오염물 용액의 여과 동안 표준화된 플럭스가 모니터링된다(원). 이후, 막을 물로 여러 번 헹구고, 표준화된 물 플럭스를 다시 측정한다(원뿔). TERP-C-14 막은 오염물 용액에 노출되는 동안 및 노출 후에 플럭스 손실을 나타내지 않는 반면, 상업적 막은 상당한(약 48%) 비가역적 플럭스 손실을 나타낸다. 오염물 용액은 1500 mg/L 수중유(9:1) 에멀젼으로 구성되었다. 모든 막에 대해 J_0= 2.75 L m^{-2} hr^{-1}.

도 13a는 상업적 막 NP-30의 오염을 나타내는 J/J_0 대 시간(시)의 그래프이고, **도 13b**는 10 mM $CaCl_2$ 용액 중 1 g/L 소 혈청 알부민에 의한 TERP-C-14 막에 대한 데이터를 보여준다. TERP-C-14 막은 오염물 용액에 노출되는 동안 및 노출 후에 플럭스 손실을 나타내지 않는 반면, 상업용 NP-30 막은 상당한(약 27%) 비가역적 플럭스 손실을 나타내었다. J_0= 2.75 L m^{-2} hr^{-1}.

도 14a는 24시간 동안 TFE에 침지 후 코팅되지 않은 PS-35 지지체 막의 SEM 단면 이미지이고; **도 14b**는 24시간 동안 TFE에 침지 후 캐스트된 바와 같은 가교되지 않은(TERP-C-0) 막의 SEM 단면 이미지이고; **도 14c**는 24시간 동안 TFE에 침지시킨 후 가교된 TERP-C-14 막의 SEM 단면 이미지이다. 가교는 선택적 층이 가교되지 않은 공중합체를 용이하게 용해시키는 용매인 TFE에 용해되는 것을 방지함을 예시한다. 7000 X 배율.

도 15는 막 투과도 감소에 대한 가교 시간의 효과를 나타내는 투과도 감소의 % 대 분 단위의 가교 시간의 그래프이다.

도 16은 실시예 17-20에서 사용된 중합체, 가교제, 및 광 개시제를 나타낸다.

도 17은 P(AM-*r*-SBMA)의 자가-조립된 나노구조의 명시야 TEM 이미지를 보여준다. 쯔비터이온성 도메인은 Cu^{2+} 이온으로 양성으로 염색되고 어둡게 보인다. 삽입도는 이미지의 고속 푸리에 변환을 보여준다.

도 18은 무작위 쯔비터이온성 공중합체 P(AM-*r*-SBMA)의 가교되지 않은(TCZ-0) 및 가교된(TCZ-40) 필름의 ATR-FTIR 스펙트럼을 보여준다.

도 19a 및 **19b**는 TCZ-0 및 TCZ-40 막의 XPS 스펙트럼을 보여준다. **도 19a**는 서베이 스캔을 나타내고, **도 19b**는 S2p 영역에 대한 고해상도 스펙트럼을 나타낸다.

도 20은 막 투과도 감소에 대한 가교 시간의 효과를 예시한다.

도 21a 및 **21b**는 1 g L-1의 PBS 중 BSA에 의한 TCZ-30(**도 21a**) 및 TCZ-40(**도 21b**) 막의 오염을 나타내며, 이는 오염물 여과 동안(원) 및 물로 헹굼 후(삼각형 및 사각형) 표준화된 물 플럭스의 변화에 의해 입증된다. TCZ-30 및 TCZ-40 막 둘 모두는 무시할 만한 것으로 나타났다.

도 22는 산/염기 처리 전 및 후 막 TCZ-20에 대한 순수한 물 투과도의 비교를 보여준다. 막을 0.5 M NaOH 및 HCl에 각각 침지시키고, 처리되지 않은 TCZ-20을 이용한 데이터를 비교하기 위해 이후 순수한 물 투과도를 기록하였다.

도 23은 단백질-염색된 상업적인 NP-30 및 TCZ-40 막의 이미지를 보여준다. NP-30은 본 발명자의 TCZ-40 막보다 더 많은 단백질 흡착을 나타내었다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 티올-엔 클릭 화학을 사용하여 유효 기공 크기를 조정하고, 화학적, 열적 및 기계적 안정성을 개선하고, 추가의 작용기를 혼입시키기 위한, 특히 막 선택적 층 형태의 쯔비터이온-함유 양친매성 공중합체의 화학적 변형이 개시된다.

[0023] 클릭 가교 반응의 일 구현예는 하기로 표현될 수 있다:

[0024] 티올 (R-SH) + 알켄 (CH_2=CH-) -> R-S-CH_2-CH_2-. 이러한 표현에서, 일단 형성되면 가교는 티올 기 또는 알켄을 포함하지 않으며; 이는 이들의 반응 생성물이다. 즉, 디-티올-함유 화합물은 이의 구성요소 티올과 적어도 2개의 소수성 반복 단위의 알켄의 반응시 가교된 공중합체 네트워크의 일부인 가교를 형성하는 가교 시약으로 간주될 수 있다.

[0025] 본 발명은 적어도 2개의 유형의 반복 단위를 포함하는 특별히 설계된 무작위 쯔비터이온성 공중합체(rZAC)를 이용한다:

[0026] - 쯔비터이온성 반복 단위(즉, 동일한 수의 양전하 및 음전하 기를 보유하는 모이어티).

[0027] - 알켄 기를 함유하는 소수성 반복 단위(예를 들어, 알릴 메타크릴레이트).

[0028] 물질은 또한 가교될 수 없는 추가적인 소수성 반복 단위를 포함할 수 있다. 소수성 반복 단위(또는 소수성) 단량체와 쯔비터이온성 반복 단위(또는 친수성 쯔비터이온성 단량체)의 다양한 조합에 의해 제조된 rZAC는 넓은 조성 범위에 걸쳐 소수성 및 쯔비터이온성 도메인의 고전적인 이중연속 네트워크를 형성하기 위해 마이크로상 분리된다. 친수성 쯔비터이온성 나노도메인은 공중합체의 소수성 도메인에 의해 결합된, 진입하기에 충분히 작은 물 및 용질의 투과를 위한 쯔비터이온성 나노채널로 구성된 네트워크로서 형성되었다(**도 1a**).

[0029] 이러한 공중합체는 원자 이동 라디칼 중합(ATRP) 또는 라디칼 부가 단편화 연쇄 이동(RAFT) 중합과 같은 중합체 화학 분야에 공지된 방법을 통해 합성된다. 본 발명은 이러한 rZAC를 박막 복합체(TFC) 막 또는 박막으로 형성시키는 것을 포함한다. 박막은 rZAC를 원하는 형상(예를 들어, 얇은 프리-스탠딩 필름, 또는 다공성 지지체를 덮는 rZAC 필름을 포함하는 TFC 막)으로 형성하고, rZAC를 복수의 가교 단위에 노출(여기서, 각각의 가교 단위는 적어도 2개의 말단 티올 모이어티, 예를 들어, 티올 또는 디티올 뿐만 아니라 광개시제를 포함함)시키고, 필름에 UV 광을 조사하여 공중합체의 소수성 반복 단위의 티올 기와 알켄 기 사이의 반응을 야기시킴으로써 제조된다(**도 1b**). 티올-엔 클릭 반응으로 지칭되는 이러한 반응은 rZAC에 요망되는 작용기를 부착시키기 위해 사용될 수 있다. 하나의 바람직한 구현예에서, 디티올이 사용되며, 반응은 공중합체의 가교를 야기한다. 티올-엔 "클릭" 화학은 매우 높은 반응 속도, 높은 전환율 및 선택적 수율을 특징으로 한다. 이러한 특징으로 인해 높은 수율과 함께 짧은 체류 시간이 요구되는 롤-투-롤(roll-to-roll) 시스템에서 막의 후-작용성화에 적합한 선택이 된다. 이 반응의 반응 메카니즘은 막 제조 속도에 맞춰 정렬된 시간 규모에서 높은 신뢰성으로 광범위한 작용기의 혼입을 허용한다. 보고된 티올-엔 클릭 반응의 시간 규모는 롤 투 롤 제조 및 규모 확대에 대한 주요 병목 현상을 구성한다. 기공 직경을 정확하게 조정하기 위해 몇 초 만에 자가-조립된 막의 효과적인 가교를 달성하기

위한 신속한 티올-엔 클릭 반응의 사용이 개시된다.

[0030] 또한, 복합 여과 막의 선택적 층으로서 rZAC의 용도가 개시된다. 일 구현예에서, rZAC는 막 산업에서 잘 알려진 방법(예를 들어, 닥터 블레이드 코팅, 스프레이 코팅)에 의해 다공성 지지체 상에 코팅된다. 침착시, 쯔비터이온성 기는 자가-조립을 거쳐 미세상-분리된 도메인, 또는 쯔비터이온성 클러스터를 생성할 것으로 예상된다. 이어서, rZAC 층은 적어도 2개의 티올 기(예를 들어, 디티올, 테트라티올)를 갖는 가교 시약으로 클릭 반응을 사용하여 가교되어, 이의 가교를 야기한다. 이러한 가교는 개선된 열 및 화학적 안정성으로 이어진다. 중요하게도 그리고 비정상적으로, 가교는 막의 유효 기공 크기의 변화를 초래하여, 이를 약 1 nm만큼 낮게 감소시키고, 소분자 사이 및 염 이온 사이의 선택성을 가능하게 한다. 이 반응의 중요하고 예상치 못한 특징은 높은 정도의 가교 및 막 선택성의 주요 변화가 UV 노출의 약 5-40초만큼 적게 달성될 수 있다는 것이다. 이러한 짧은 시간 규모는 기술의 확장성에 중요하며, 막에 대한 다른 클릭-기반 변형 방법에 대해 보고된 시간 규모보다 상당히 짧다. 최종적으로, 생성된 막은 오염에 대해 매우 내성이 있어, 물 담수화 및 연화, 물로부터 금속 이온 및 유기 오염물의 제거, 물에 용해된 유기 분자의 분리, 까다로운 폐수 스트림의 처리를 포함하는 폐수 처리를 포함하는 많은 분야에서 이의 유용성을 향상시킨다.

[0031] 일 양태에서, 복수의 쯔비터이온성 반복 단위, 및 복수의 제1 유형의 소수성 반복 단위를 포함하는 공중합체; 복수의 가교 단위; 및 복수의 가교를 포함하는 가교된 공중합체 네트워크가 개시되며; 여기서 각각의 가교 단위는 제1 말단 티올 모이어티 및 제2 말단 티올 모이어티를 포함하고; 각각의 소수성 반복 단위는 알켄을 포함하고; 각각의 가교는 (i) 가교 단위의 제1 말단 티올 모이어티 및 제1 소수성 반복 단위의 알켄, 및 (ii) 가교 단위의 제2 말단 티올 모이어티 및 제2 소수성 반복 단위의 알켄으로부터 형성된다. 즉, 형성된 가교된 공중합체 네트워크에서, 각각의 가교 단위는 제1 말단 티오에테르 모이어티 및 제2 말단 티오에테르 모이어티를 포함하고; 각각의 가교는 (i) 제1 소수성 반복 단위의 알켄과 반응한 가교 시약의 제1 말단 티올 모이어티, 및 (i) 제2 소수성 반복 단위의 알켄과 반응한 가교 시약의 제2 말단 티올 모이어티로부터 형성된다.

[0032] 특정 구현예에서, 각각의 쯔비터이온성 반복 단위는 독립적으로 설포베타인, 카르복시베타인, 포스포릴콜린, 이미다졸륨 알킬 설포네이트, 또는 피리디늄 알킬 설포네이트를 포함한다. 특정 구현예에서, 각각의 쯔비터이온성 반복 단위는 설포베타인 아크릴레이트, 설포베타인 아크릴아미드, 카르복시베타인 아크릴레이트, 카르복시베타인 메타크릴레이트, 2-메타크릴로일옥시에틸 포스포릴콜린, 아크릴옥시 포스포릴콜린, 포스포릴콜린 아크릴아미드, 포스포릴콜린 메타크릴아미드, 카르복시베타인 아크릴아미드, 3-(2-비닐피리디늄-1-일)프로판-1-설포네이트, 3-(4-비닐피리디늄-1-일)프로판-1-설포네이트, 또는 설포베타인 메타크릴레이트로부터 독립적으로 형성된다.

[0033] 특정 구현예에서, 각각의 소수성 반복 단위는 스티렌, 알킬 아크릴레이트, 알킬 메타크릴레이트, 알킬 아크릴아미드, 아크릴로니트릴, 아릴 아크릴레이트, 아릴 메타크릴레이트, 및 아릴 아크릴아미드로부터 독립적으로 형성된다.

[0034] 특정 구현예에서, 공중합체는 폴리((알릴 메타크릴레이트)-무작위-(설포베타인 메타크릴레이트)) 또는 폴리((알릴 메타크릴레이트)-무작위-(2-메타크릴로일옥시에틸 포스포릴콜린))이다.

[0035] 특정 구현예에서, 가교된 공중합체 네트워크는 복수의 제2 유형의 소수성 반복 단위를 추가로 포함하고, 여기서 제2 유형의 소수성 반복 단위는 각각 독립적으로 알킬 아크릴레이트, 알킬 메타크릴레이트, 알킬 아크릴아미드, 아크릴로니트릴, 아릴 아크릴레이트, 아릴 메타크릴레이트, 및 아릴 아크릴아미드로부터 형성된다. 특정 구현예에서, 제2 유형의 소수성 반복 단위는 2,2,2-트리플루오로에틸 메타크릴레이트로부터 형성된다.

[0036] 특정 구현예에서, 복수의 소수성 반복 단위는 탄소-탄소 이중 결합(알켄)을 포함한다. 특정 구현예에서, 가교성 모이어티는 알릴(CH_2-CH=CH_2), 비닐(-CH=CH_2 또는 -CH=CH-), 비닐 에테르(-O-CH=CH_2), 또는 비닐 에스테르(-CO-O-CH=CH_2)를 포함한다.

[0037] 특정 구현예에서, 공중합체는 폴리(알릴 메타크릴레이트-무작위-트리플루오로에틸 메타크릴레이트-무작위-2-메타크릴로일옥시에틸 포스포릴콜린)이다. 특정 구현예에서, 공중합체는 약 3,000 내지 약 10,000,000 달톤, 약 5,000 내지 약 9,000,000 달톤, 약 10,000 내지 약 8,000,000 달톤, 약 20,000 내지 약 7,000,000 달톤, 또는 약 10,000 내지 약 10,000,000 달톤의 분자량을 갖는다. 예를 들어, 약 20,000 내지 약 9,000,000 달톤, 약 30,000 내지 약 8,000,000 달톤, 약 40,000 내지 약 7,000,000 달톤, 약 50,000 내지 약 6,000,000 달톤, 약 60,000 내지 약 5,000,000 달톤, 약 70,000 내지 약 4,000,000 달톤, 약 80,000 내지 약 3,000,000 달톤, 약 90,000 내지 약 2,000,000 달톤, 약 100,000 내지 약 1,000,000 달톤, 약 20,000 내지 약 900,000 달톤, 약

20,000 내지 약 800,000 달톤, 약 20,000 내지 약 700,000 달톤, 약 20,000 내지 약 600,000 달톤, 약 20,000 내지 약 500,000 달톤, 약 20,000 내지 약 400,000 달톤, 약 20,000 내지 약 300,000 달톤, 약 20,000 내지 약 200,000 달톤, 또는 약 20,000 내지 약 100,000 달톤의 분자량. 특정 구현예에서, 공중합체는 약 20,000 내지 약 500,000 달톤의 분자량을 갖는다.

[0038] 특정 구현예에서, 쯔비터이온성 반복 단위 및 소수성 반복 단위는 각각 공중합체의 20-80 중량%를 구성한다. 특정 구현예에서, 쯔비터이온성 반복 단위는 공중합체의 25-75 중량%를 구성하고, 소수성 반복 단위는 공중합체의 25-75 중량%를 구성한다.

[0039] 특정 구현예에서, 공중합체는 폴리((알릴 메타크릴레이트)-무작위-(설포베타인 메타크릴레이트))이고, 쯔비터이온성 반복 단위는 공중합체의 25-75 중량%를 구성하고, 공중합체는 약 20,000 내지 약 100,000 달톤의 분자량을 갖는다.

[0040] 특정 구현예에서, 공중합체는 폴리((알릴 메타크릴레이트)-무작위-(트리플루오로에틸 메타크릴레이트)-무작위-(설포베타인 메타크릴레이트))이고, 쯔비터이온성 반복 단위는 공중합체의 25-75 중량%를 구성하고, 공중합체는 약 20,000 내지 약 100,000 달톤의 분자량을 갖는다.

[0041] 특정 구현예에서, 공중합체는 폴리((알릴 메타크릴레이트)-무작위-(트리플루오로에틸 메타크릴레이트)-무작위-(메타크릴옥시포스포릴콜린))이고, 쯔비터이온성 반복 단위는 공중합체의 25-75 중량%를 구성하고, 공중합체는 약 20,000 내지 약 100,000 달톤의 분자량을 갖는다.

[0042] 특정 구현예에서, 복수의 가교 단위는 FG-CL-FG로 표시되고, 여기서 FG는 링커-티올 모이어티이고, CL은 C_1-C_{20} 2가 지방족 라디칼, C_1-C_{20} 2가 헤테로지방족 라디칼, 2가 아릴 라디칼, 또는 2가 헤테로아릴 라디칼이다. 특정 구현예에서, CL은 C_1-C_{20} 2가 지방족 라디칼 또는 C_1-C_{20} 2가 헤테로지방족 라디칼이다. 특정 구현예에서, FG-CL-FG는 -S-$(CH_2)_6$-S-, 또는 -S-$(CH_2)_2$-O-$(CH_2)_2$-O-$(CH_2)_2$-S-이다.

[0043] 또 다른 양태에서, 다공성 기재, 및 본원에 개시된 가교된 공중합체 네트워크를 포함하는 선택적 층을 포함하는 박막 복합 막이 개시되며, 여기서 다공성 기재의 평균 유효 기공 크기는 선택적 층의 평균 유효 기공 크기보다 크고; 선택적 층은 다공성 기재의 표면 상에 배치된다.

[0044] 특정 구현예에서, 선택적 층은 약 0.1 nm 내지 약 2.0 nm의 평균 유효 기공 크기를 갖는다. 예를 들어, 선택적 층은 약 0.1 nm 내지 약 1.8 nm, 약 0.1 nm 내지 약 1.6 nm, 약 0.1 nm 내지 약 1.4 nm, 약 0.1 nm 내지 약 1.2 nm, 약 0.1 nm 내지 약 1.0 nm, 약 0.1 nm 내지 약 0.8, 약 0.1 nm 내지 약 0.6 nm, 약 0.1 nm 내지 약 0.4 nm, 약 0.1 nm 내지 약 0.2 nm, 약 0.3 nm 내지 약 2.0 nm, 약 0.5 nm 내지 약 2.0 nm, 약 0.7 nm 내지 약 2.0 nm, 약 0.7 nm 내지 약 1.2 nm, 약 0.9 nm 내지 약 2.0 nm, 또는 약 1 nm 내지 약 2.0 nm의 평균 유효 기공 크기를 갖는다. 특정 구현예에서, 선택적 층은 약 0.1 nm 내지 약 1.2 nm의 평균 유효 기공 크기를 갖는다. 특정 구현예에서, 선택적 층은 약 0.7 nm 내지 약 1.2 nm의 평균 유효 기공 크기를 갖는다.

[0045] 특정 구현예에서, 선택적 층은 약 10 nm 내지 약 10 μm의 두께를 갖는다. 예를 들어, 약 20 nm 내지 약 9 μm, 약 30 nm 내지 약 8 μm, 약 40 nm 내지 약 7 μm, 약 50 nm 내지 약 6 μm, 약 60 nm 내지 약 5 μm, 약 70 nm 내지 약 4 μm, 약 80 nm 내지 약 3 μm, 약 90 nm 내지 약 2 μm, 또는 약 100 nm 내지 약 1 μm의 두께. 특정 구현예에서, 선택적 층은 약 100 nm 내지 약 2 μm의 두께를 갖는다.

[0046] 특정 구현예에서, 박막 복합 막은 하전된 용질 및 염을 거부한다. 특정 구현예에서, 선택적 층은 95% 초과의 설포네이트(SO_4^{2-}) 거부를 나타낸다. 특정 구현예에서, 선택적 층은 35% 미만의 클로라이드(Cl^-) 거부를 나타낸다. 특정 구현예에서, 선택적 층은 50 초과의 설포네이트(SO_4^{2-})/클로라이드(Cl-) 분리 인자를 나타낸다. 특정 구현예에서, 선택적 층은 약 75의 설포네이트(SO_4^{2-})/클로라이드(Cl-) 분리 인자를 나타낸다.

[0047] 특정 구현예에서, 선택적 층은 동일한 양이온을 갖는 염에 대해 상이한 음이온 거부를 나타낸다. 특정 구현예에서, 선택적 층은 NaF, NaCl, NaBr, NaI, Na_2SO_4, 및 $NaClO_4$로부터 선택된 염에 대해 상이한 음이온 거부를 나타낸다. 특정 구현예에서, 선택적 층은 상이한 음이온성 염료에 대해 상이한 거부를 나타낸다.

[0048] 특정 구현예에서, 선택적 층은 약 10의 시카고 스카이 블루 6B / 메틸 오렌지 분리 인자를 나타낸다.

[0049] 특정 구현예에서, 선택적 층은 약 95% 초과의 비타민 B12 거부를 나타낸다. 특정 구현예에서, 선택적 층은 약 35% 초과의 리보플라빈 거부를 나타낸다.

[0050] 특정 구현예에서, 선택적 층은 방오 특성을 나타낸다. 특정 구현예에서, 선택적 층은 오일 에멀젼에 의한 오염에 대한 내성을 나타낸다. 특정 구현예에서, 선택적 층은 소 혈청 알부민 용액에 의한 오염에 대한 내성을 나타낸다. 특정 구현예에서, 선택적 층은 염소 표백제에 노출시 안정하다. 특정 구현예에서, 선택적 층은 하전되지 않은 유기 분자 사이에 크기-기반 선택성을 나타낸다. 특정 구현예에서, 선택적 층은 약 1.5 nm 또는 1.5 nm 초과의 수화된 직경을 갖는 중성 분자에 대해 > 95% 또는 > 99%의 거부를 나타낸다.

[0051] 또 다른 양태에서, 본원에 개시된 가교된 공중합체 네트워크의 제조 방법이 개시되고, 상기 방법은 복수의 쯔비터이온성 반복 단위, 및 복수의 제1 유형의 소수성 반복 단위를 포함하는 공중합체를 제공하는 단계(여기서, 각각의 소수성 반복 단위는 알켄을 포함함), 및 복수의 가교 단위를 제공하는 단계(여기서, 각각의 가교 단위는 제1 말단 티올 모이어티 및 제2 말단 티올 모이어티를 포함함); 광 개시제를 제공하는 단계, 및 공중합체, 복수의 가교 단위, 및 광 개시제를 혼합하여 혼합물을 형성시키는 단계; 및 혼합물을 UV 광으로 조사하여 가교된 공중합체를 형성시키는 단계를 포함한다.

[0052] 특정 구현예에서, 혼합물은 용매를 추가로 포함한다. 특정 구현예에서, 용매는 이소프로판올과 헥산의 혼합물이다. 특정 구현예에서, 조사는 실온에서 수행된다. 특정 구현예에서, 광 개시제는 2-페닐아세토페논이다.

[0053] 특정 구현예에서, 조사는 약 10초 내지 약 20분 동안 수행된다. 특정 구현예에서, 조사는 약 30초 동안 수행된다. 특정 구현예에서, 조사는 약 60초 동안 수행된다. 특정 구현예에서, 조사는 약 90초 동안 수행된다. 특정 구현예에서, 조사는 약 120초 동안 수행된다.

[0054] 또 다른 양태에서, 본원에 개시된 박막 복합 막을 하나 이상의 약학적 화합물을 포함하는 혼합물과 접촉시키는 단계; 및 크기-선택적 여과를 통해 하나 이상의 약학적 화합물을 분리하는 단계를 포함하는 약학적 제조 방법이 개시된다.

[0055] 또 다른 양태에서, 본원에 개시된 박막 복합 막을 하나 이상의 섬유 염료를 포함하는 혼합물과 접촉시키는 단계; 및 크기-선택적 여과를 통해 하나 이상의 섬유 염료를 분리하는 단계를 포함하는 섬유 염색 및 가공 방법이 개시된다.

[0056] 또 다른 양태에서, 본원에 개시된 박막 복합 막을 제1 완충액과 접촉시키는 단계; 및 상기 제1 완충액을 제2 완충액으로 교체하는 단계를 포함하는 완충제 교환 방법이 개시된다.

[0057] 또 다른 양태에서, 본원에 개시된 박막 복합 막을 하나 이상의 펩티드를 포함하는 혼합물과 접촉시키는 단계; 및 크기-선택적 여과를 통해 하나 이상의 펩티드를 분리하는 단계를 포함하는 펩티드를 정제하는 방법이 개시된다.

[0058] 또 다른 양태에서, 본원에 개시된 박막 복합 막을 2가 이온을 포함하는 수성 혼합물과 접촉시키는 단계; 및 크기-선택적 여과를 통해 수성 혼합물로부터 2가 이온의 일부 또는 전부를 제거하는 단계를 포함하는 물로부터 2가 이온을 제거하는 방법이 개시된다.

[0059] 또 다른 양태에서, 본원에 개시된 박막 복합 막을 유기 용질을 포함하는 수용액과 접촉시키는 단계; 및 크기-선택적 여과를 통해 유기 용질을 분리하는 단계를 포함하는 물로부터 유기 용질을 제거하는 방법이 개시된다.

[0060] 또 다른 양태에서, 본원에 개시된 박막 복합 막을 하나 이상의 질병-유발 미생물을 포함하는 혼합물과 접촉시키는 단계; 및 역삼투를 통해 하나 이상의 질병-유발 미생물을 분리하는 단계를 포함하는 질병-유발 미생물을 제거하는 방법이 개시된다.

[0061] 또 다른 양태에서, 본원에 개시된 박막 복합 막을 상이한 크기의 하나 이상의 입자를 포함하는 혼합물과 접촉시키는 단계; 및 크기-선택적 여과를 통해 하나 이상의 입자를 분리하는 단계를 포함하는 크기-선택적 분리 방법이 개시된다.

[0062] 또 다른 양태에서, 본원에 개시된 박막 복합 막을 불순한 식품 성분과 접촉시키는 단계; 및 크기-선택적 여과를 통해 불순한 식품 성분으로부터 오염물을 분리하는 단계를 포함하는 식품을 가공하는 방법이 개시된다.

[0063] 또 다른 양태에서, 본원에 개시된 박막 복합 막을 하나 이상의 잉크와 접촉시키는 단계; 및 물품의 표면에 하나 이상의 잉크를 적용하는 단계를 포함하는 인쇄 방법이 개시된다.

[0064] **실시예**

[0065] 본원에 설명된 본 발명이 보다 완전히 이해될 수 있도록, 하기 실시예가 제시된다. 본 출원에 설명된 실시예는 본원에 제공된 화합물, 조성물, 물질, 장치, 및 방법을 예시하기 위해 제공되며, 어떠한 방식으로도 이들의 범위를 제한하는 것으로 해석되어서는 안 된다.

[0066] **재료**

[0067] 설포베타인 메타크릴레이트(SBMA, 95%), 2-메타크릴로일옥시에틸 포스포릴콜린(MPC, 97%), 2,2,2-트리플루오로에틸 메타크릴레이트(TFEMA), 2,2-디메톡시-2-페닐아세토페논(DMPA, 99%), *N,N,N′,N″,N″*-펜타메틸디에틸렌트리아민(PMDETA, 99%), 1,6-헥산디티올(≥97%, FG), α-α-에틸 브로모이소부티레이트(EBIB, 98%), $CuBr_2$(99%), 소듐 설페이트, 애시드 블루 45(Acid blue 45), 브릴리언트 블루 R(Brilliant blue R), 시카고 스카이 블루 6B, 다이렉트 레드 80(Direct red 80), 메틸 오렌지, 에틸 오렌지(Ethyl orange) 및 활성화된 알루미늄 옥사이드(염기성, Brockmann I, 표준 등급)를 Sigma-Aldrich에서 구입하였다. 알릴 메타크릴레이트(AMA, ≥98.0%), 메탄올(>99.8%), 아세토니트릴(≥99.5%), 이소프로필 알코올(IPA, 99.5%), 트리플루오로에탄올(TFE, ≥99.0%), 소듐 클로라이드(ACS 인증됨), 에탄올 및 리보플라빈(98%)은 Fisher Scientific에서 구입하였다. 비타민 B12는 MP Biomedicals에서 구입하였다. 헥산은 VWR로부터 획득하였다. *d4*-메탄올(99.5%) 및 *d6*-DMSO(99.5%)는 Cambridge Isotope Laboratories Inc.에서 구입하였다. 아스코르브산은 GBiosciences에서 구입하였다. 상업적인 나노여과막 NP-30(투과도: 1.75 LMH/b)을 Sterlitech로부터 획득하였다. 초여과 지지체 막인 UE-50을 Sterlitech membranes으로부터 획득하였다. 초여과 지지체 막인 PS-35를 Solecta membranes으로부터 획득하였다.

[0068] **실시예 1. 폴리(알릴 메타크릴레이트)-무작위-폴리(설포베타인 메타크릴레이트) P(AM-r-SBMA)의 합성**

[0069] 본 실시예에서, 본 발명의 특정 막의 제조에 사용된 폴리(알릴 메타크릴레이트)(AM) 백본 및 쯔비터이온 측면-기를 갖는 무작위 공중합체를 하기와 같이 합성하였다. 먼저, 2000 mL 3구 둥근 바닥 플라스크에서 60 g AM 및 40 g SBMA를 750 mL의 1:1 아세토니트릴:메탄올의 존재 하에 함께 혼합하였다. 이후, 1.55 mmol의 α-에틸 브로모이소부티레이트를 혼합물에 첨가하고 질소 환경 하에 강하게 교반하였다. $CuBr_2$(0.0614 mmol), 아스코르브산(0.619 mmol) 및 N,N,N',N",N"-펜타메틸디에틸렌트리아민(0.619 mmol)을 함유하는 1:1 아세토니트릴:메탄올 용액(50 mL)이 단량체 및 α-에틸 브로모이소부티레이트의 이전에 교반된 용액으로 캐뉼라 이동되었을 경우 ATRP 반응을 개시하였다. 촉매 용액을 단량체 혼합물에 첨가한 후, 반응의 색은 연한 청색으로 변하였다. 반응을 실온에서 20시간 동안 수행하였다. 그 후, 반응을 중단하고 회전 증발기를 사용하여 중합체 용액을 농축시켰다. 최종적으로, 나머지 중합체 혼합물을 헥산:에탄올의 5:3 v/v 혼합물로 침전시켰다. 획득된 중합체를 1:1 아세토니트릴:메탄올에 재용해시키고, 헥산:에탄올 혼합물에 3회 연속하여 재침전시켰다. 최종적으로, 획득된 중합체를 주위 온도에서 진공 하에 3일 동안 건조시켰다. 획득된 공중합체를 ^{1}H NMR(**도 1d**) 및 IR 분광법(**도 1e**)으로 특성규명하였다.

[0070] **실시예 2. P(AM-*r*-SBMA)로부터 박막 복합 막의 형성**

[0071] 본 실시예에서, 실시예 1에 설명된 중합체를 사용하여 막을 제조하였다. P(AM-*r*-SBMA) 공중합체를 먼저 실온에서 TFE(5 wt%)에 용해시키고, 1 μm 및 0.45 μm 필터 둘 모두를 통해 연속적으로 통과시켰다. 획득된 최종 중합체 용액을 선택적 층의 코팅 전에 밀봉된 바이알에서 밤새 탈기시켰다. 그 후, 상업적인 초여과 지지체 막(Solecta로부터의 PS 35)을 유리판의 상부에 테이프로 붙였다. 최종적으로, 공중합체 용액으로, 권선형 계량 로드(Gardco)를 사용하여 지지체 막의 상부에 선택적 층을 코팅하였다. 코팅 직후, 유리 판을 180° 회전시키고, 12분 동안 예열된 오븐(65℃)에 넣었다. 나중에, 건조 TFC 막을 즉시 탈이온수에 밤새 침지시켰다.

[0072] **실시예 3. 티올-엔 가교된 박막 복합 막의 합성**

[0073] 본 실시예에서, 무작위 공중합체 PAM-*r*-SBMA의 선택적 층을 갖는 실시예 2의 막을 하기와 같이 가교시켰다. 본래의 막(TCZ-0)의 가교는 UV 보조된 티올-엔 클릭 화학을 통해 수행되었다. P(AM-r-SBMA) 공중합체로 코팅된 TCZ-0 막을 먼저 1wt%의 각각의 1,6-헥산디티올 및 2,2-디메톡시-2-페닐아세토페논을 함유하는 이소프로판올(20 mL)의 용액에 10분 동안 침지시켰다. 침지를 수행하여 소수성 도메인을 광개시제 및 티올로 포화시켰다. 이후, 대부분의 용액(90%)을 유리 용기로부터 꺼내고, 잔류 용액을 갖는 막에 10초 내지 40초 범위의 상이한 시간 규모 동안 즉각적인 UV(365 nm, 9W/벌브, 4개의 벌브) 경화를 가하였다. UV 경화 후, 막을 유리 용기로부터 꺼내어 이소프로판올 및 탈이온수로 광범위하게 세척하였다. 최종적으로, 세척된 막을 임의의 실험 전에 탈이온수에 보관하였다.

[0074] 막의 동결-파열된 단면의 SEM 영상화에 의해 필름 형태를 결정하였다.

[0075] **도 2a-2c**에서, 막의 3개의 상이한 샘플의 SEM 이미지가 제시되어 있다. 코팅 층은 **도 2b** 및 **2c**에서 관찰될 수 있다. **도 2a**는 코팅되지 않은 PS-35 지지체 막을 나타내고, **도 2b**는 무작위 쯔비터이온성 지지체 층을 갖는 가교되지 않은(TCZ-0) 막을 나타내고, **도 2c**는 가교된(TCZ-40) 막을 나타낸다. TCZ-40 막을 SEM을 취하기 전에 24시간 동안 TFE에 보관하였다. TFE 용매에 침지된 후에도 TCZ-40 막 상의 선택적 층의 존재는 막이 성공적으로 가교되었음을 의미한다. (**도 2a-2c**) 7000 X 배율.

[0076] **실시예 4. 폴리(알릴 메타크릴레이트)-무작위-폴리(트리플루오로 에틸 메타크릴레이트)-무작위-폴리(2-메타크릴로일옥시에틸 포스포릴콜린)[P(AMA-*r*-TFEMA-*r*-MPC) 삼원공중합체]의 합성**

[0077] 제1 알릴 메타크릴레이트(AMA) 및 트리플루오로 에틸 메타크릴레이트(TFEMA) 단량체를 염기성 알루미나 컬럼을 통해 정제하고 추가 사용을 위해 질소 하에 유지시켰다. 11.81 g의 2-메타크릴로일옥시에틸 포스포릴콜린(MPC)을 1000 mL 3구 둥근 바닥 플라스크에서 260 mL 메탄올에 용해시켰다. 다음으로, 11 g의 AMA 및 11.1 g의 TFEMA를 첨가하고 완전히 혼합하였다. 혼합물로부터 용존 산소를 제거하기 위해, 용액을 질소로 연속적으로 퍼징하였다. α-에틸 브로모이소부티레이트(0.48 mmol) 개시제를 반응 혼합물에 첨가하고 질소 환경 하에 강하게 교반하였다. 질소 퍼지 하에 메탄올에 $CuBr_2$, 아스코르브산 및 *N,N,N′,N″,N‴*-펜타메틸디에틸렌트리아민을 용해시킴으로써 별도의 용기에서 촉매 용액을 제조하였다. 단량체:개시제:촉매:리간드:환원제 사이의 몰비는 402:1:0.0391:0.396:0.398로 선택되었다. 이 촉매 용액이 캐뉼러를 사용하여 단량체 및 α-에틸 브로모이소부티레이트의 이전에 교반된 용액으로 옮겨졌을 때 반응이 개시되었다. 촉매 용액을 단량체 및 개시제 혼합물에 첨가한 후 반응 혼합물은 연청색으로 변하였다. 반응을 실온에서 20시간 동안 수행한 후, 반응 혼합물을 공기에 노출시켜 반응을 중단시켰다. 회전 증발기를 사용하여 중합체 용액을 농축시켰다. 이어서, 중합체를 이소프로판올:헥산의 3:2 v/v 혼합물에서 침전시켰다. 획득된 중합체를 메탄올에 재용해시키고, 이소프로판올:헥산 혼합물에 3회 연속하여 재침전시켰다. 최종적으로, 획득된 중합체를 주위 온도에서 진공 하에 3일 동안 건조시켰다. 획득된 공중합체를 ^{1}H NMR(**도 3a**) 및 IR(**도 3b**) 분광법으로 특성규명하였다.

[0078] **실시예 5. P(AM-r-TFEMA-r-MPC)로부터 박막 복합 막의 형성**

[0079] 실시예 4로부터의 P(AMA-*r*-TFEMA-*r*-MPC) 삼원공중합체를 먼저 실온에서 메탄올(4 wt%)에 용해시키고, 1.2 ㎛ Titan 3, HPLC 필터, GMF 막 및 0.45 ㎛ PTFE, ThermoScientific을 통해 연속적으로 통과시켰다. 선택적 층의 코팅 전에, 획득된 중합체 용액을 밀봉된 바이알에서 밤새 탈기시켰다. 깨끗한 유리판의 상부에 상업적인 초여과 지지체 막(Sterlitech의 UE 50)을 테이프로 붙였다. 나중에, 탈기된 중합체 용액을 권선형 계량 막대(Gardco, #8, 습윤 필름 두께 20 ㎛)를 사용하여 지지체 막 상에 조심스럽게 코팅하였다. 코팅이 완료되면, 유리판을 예열된 오븐(80℃)에 4분 동안 두었다. 나중에, 건조 TFC 막을 즉시 탈이온수에 밤새 침지시켰다.

[0080] **실시예 6. 티올-엔 가교된 박막 복합 막의 합성**

[0081] UV-보조 티올-엔 클릭 화학을 사용하여 실시예 5에 설명된 막의 가교를 수행하였다. P(AMA-*r*-TFEMA-*r*-MPC) 삼원공중합체로 균일하게 코팅된 실시예 5로부터의 막을 먼저 2wt%의 각각의 1,6-헥산디티올 및 2,2-디메톡시-2-페닐아세토페논을 함유하는 1:1 이소프로판올:헥산의 용액(20 mL)에 20분 동안 침지시켰다. 침지를 수행하여 소수성 도메인을 광개시제 및 티올로 포화시켰다. 이후, 대부분의 용액(약 90%)을 유리 용기로부터 꺼내고, 잔류 용액을 갖는 막에 300초 내지 14분 범위의 상이한 시간 규모 동안 즉각적인 UV 경화(365 nm, 9W/벌브, 및 4개의 벌브)를 가하였다. UV 경화 후, 막을 유리 용기로부터 꺼내고, 이소프로판올:헥산 혼합물에 이어서 탈이온수로 광범위하게 세척하였다. 최종적으로, 세척된 막을 임의의 실험 전에 탈이온수에 보관하였다.

[0082] **막 특성규명**

[0083] 막을 감쇠된 전반사 푸리에 변환 적외선(ATR-FTIR) 분광법, 주사 전자 현미경검사(SEM), 투과 전자 현미경검사(TEM), 및 X-선 광전자 분광법(XPS)을 사용하여 특성규명하였다. 5 kV에서 작동하는 Phenom G2 Pure Tabletop Scanning Electron Microscope(SEM)을 사용하여 막 형태를 특성규명하였다. 액체 질소를 사용하여 단면 이미지를 위한 샘플을 동결-파단하였다. 영상화 전에, 샘플을 금-팔라듐으로 스퍼터 코팅하였다.

[0084] **공중합체의 자가-조립된 나노구조**

[0085] 투과 전자 현미경검사(TEM)를 사용하여 무작위 공중합체의 자가-조립된 나노구조 형태를 특성규명하였다. 80 keV에서 작동되는 명시야 모드에서 FEI Technai Spirit에 의해 TEM 이미지를 획득하였다. 8%(w/v) 공중합체 용

액을 트리플루오로에탄올(TFE) 용액에서 제조하였다. 테프론 디쉬(Teflon dish)에서 증발시켜 이 용액으로부터 필름을 캐스팅하였다. 2% 수성 구리(II) 클로라이드($CuCl_2$) 용액을 4시간 동안 쯔비터이온성 도메인의 양성 염색에 사용하였다. CuCl2를 선택한 이유는 설포베타인과 구리 사이에 안정한 착물의 형성이었다. 염색된 필름을 빈번한 에폭시 교체로 2일 밤 동안 Embed 812 에폭시 수지에 포매하고, 울트라마이크로톰을 사용하여 절단된 초박형 50 nm 섹션을 구리 그리드(200 메시, Electron Microscopy Sciences)에 놓았다. Harvard CNS 센터의 Nicki Watson이 TEM 이미지 획득을 담당하였다. ImageJ 소프트웨어를 사용하여 TEM 이미지에 대해 고속 푸리에 변환 분석을 수행하였다.

[0086] **공중합체의 분자량**

[0087] Brookhaven Instruments Nanobrook ZetaPALS 기기를 사용하여 동적 광산란(DLS)을 수행하여 합성된 공중합체의 대략적인 분자량을 추정하였다. 광원은 659 nm의 공칭 파장을 갖는 35 mW 레드 다이오드 레이저였다. 먼저, 공중합체를 1 mg/ml의 농도로 TFE에 용해시켰다. DLS 측정을 90° 의 산란 각도 및 25℃의 온도에서 수행하였으며, 이는 온도조절기에 의해 제어되었다. 0.45 mm 필터를 사용하여 광산란 실험 전에 먼지를 제거하였다. 샘플 용액이 안정화되면 측정을 수행하였다. 디메틸 포름아미드(DMF) 중의 폴리아크릴로니트릴 표준을 기기 소프트웨어(BIC Particle Solutions v. 2.5)에 의한 유효 유체역학적 반경 및 상대 분자량의 계산에 사용하였다.

[0088] **상이한 막의 XPS**

[0089] 상이한 막의 표면 원소 조성을 평가하기 위해, 모노크로메이트된 Al Kα 소스를 사용하여 분광계로 X-선 광전자 분광법(XPS)을 수행하였다. 조사 스펙트럼의 경우, 10 eV에서 1350 eV로의 결합 에너지로 200 eV의 에너지를 통과시키면서 1 eV 단계로 평균 5회의 스캔을 수행함으로써 스캔을 완료하였다. 고해상도 스펙트럼의 경우, S2p, N 1s, O 1s, 및 C 1s 광전자 라인에 대해 50 eV의 에너지를 통과시키면서 0.1 eV 단계로 평균 10회의 스캔을 수행함으로써 데이터를 수집하였다.

[0090] **공중합체 및 막의 FTIR 특성규명**

[0091] 무작위 쯔비터이온성 공중합체 공중합체 및 상응하는 막의 푸리에 변환 적외선(FTIR) 스펙트럼은 2 cm^{-1}의 분해능 및 400-4000 cm^{-1}의 넓은 스펙트럼 범위를 갖는 FTIR 분광계에 의해 감쇠된 전반사(ATR) 기술로 기록되었다.

[0092] **공중합체의 NMR 특성규명**

[0093] 합성된 무작위 쯔비터이온성 공중합체를 용매로서 *d*-DMSO(내부 참조로서 테트라메틸실란을 가짐)를 사용하는 AV III 500 NMR 분광계(500 MHz; Bruker, USA)를 사용한 ^{1}H NMR 분광법에 의해 특성규명하였다.

[0094] **투과도 측정 및 단일 용질 여과**

[0095] 막 여과 실험을 1 gal 용량의 저장소에 부착된 4.1 cm2의 유효 여과 면적을 갖는 10 ml Amicon 8010 교반된 데드-엔드 여과 셀(Millipore)에서 25 mm 직경의 막을 사용하여 수행하였다. 컴퓨터에 부착된 전자 저울(Scout Pro)을 사용하여 투과물 질량을 모니터링하였다. 43.5 psi(3 bar)의 막횡단 압력을 모든 여과 실험에 사용하였다. 여과 동안, Amicon 셀을 교반 플레이트를 사용하여 연속적으로 교반하여 농도 양극화를 최소화하였다. 플럭스가 안정하게 유지될 때까지 탈이온수를 먼저 막을 통해 여과하였다. 이후, 투과물 질량을 요망되는 기간 동안 30초 간격으로 기록하였고, 이를 막횡단 플럭스를 결정하는데 사용하였다. 플럭스는 막 면적에 의해 표준화된 막을 통한 유량으로 정의된다. 투과도는 적용된 막횡단 압력차를 설명하기 위해 플럭스를 표준화하는 막 특성이며, 하기 방정식에 의해 획득된다:

[0096] $$L_p = J/\Delta P = \frac{m}{\rho A \Delta P}$$

[0097] 여기서, L_p는 막의 투과도(L m-2 h-1 bar-1)이고, J는 막을 가로지르는 물 플럭스(L m-2 h-1)이고, ΔP는 막횡단 압력(bar)이다. m은 질량 유량으로 알려져 있고, ρ는 투과물 밀도(1.0 g/mL로 가정됨)이고, A는 막 면적이다.

[0098] 상이한 염료 및 염의 거부를 결정하기 위해, 10 mL의 공급 용액을 사용한 다음, 2 mL 초과로 여과하고, 최종적으로 추가 분석을 위해 투과물을 수집하였다. 염료 농도 측정을 위해, UV-vis 분광계(Genesys10)를 사용하였다. 염 농도의 결정을 위해, 전도도 측정기(높은 범위, VWR)를 사용하였다. 염 농도와 전도도 사이의 관계는 먼저

스톡 공급 용액을 사용하여 보정 곡선을 준비함으로써 결정되었다. 거부는 하기 방정식을 통해 계산되었다:

[0099] $$R = 100\%\left(1 - \frac{C_{Permeate}}{C_{Feed}}\right)$$

[0100] 여기서, *CPermeate*는 투과물 농도이고, *CFeed*는 공급물 농도이다.

[0101] **오염 실험**

[0102] 오염 실험을 투과도와 동일한 장비를 사용하여 수행하였지만, 막 표면에서 유사한 유체역학적 조건을 달성하기 위해 모든 막이 2.75 L/m2.h.bar의 초기 물 플럭스를 갖도록 막횡단 압력을 조정하였다. 3개의 오염물 용액을 사용하여 실험을 수행하였다: (1) 1500 mg/L 수중유 에멀젼(9:1 비의 대두유: DC193 계면활성제), (2) 1 g/L의 PBS 완충제(pH 7.4) 중 소 혈청 알부민, 및 (3) 1 g/L의 10 mM CaCl2 중 소 혈청 알부민. 각각의 오염 실험에서, 먼저, 탈이온수를 막을 통해 6시간 동안 여과하여 순수한 물 플럭스(J0)를 결정하였다. 이후, 셀 및 저장소를 오염물 용액으로 채웠다. 요망되는 기간 동안 오염물 용액을 여과한 후, 시간 경과에 따른 생성된 플럭스(J)를 계산하였다. 셀 및 저장소를 세척을 위해 탈이온수로 여러 번 헹구고, 탈이온수로 재충전하여 오염의 가역성(최종 투과도)을 결정하였다.

[0103] **산 및 염기 안정성 시험**

[0104] TCZ-20 막을 먼저 0.5 M NaOH에 24시간 동안 조심스럽게 침지시켰다. 그 후, 미량의 염기가 막 표면으로부터 제거될 수 있도록 막을 탈이온수로 조심스럽게 세척하였다. 최종적으로, 염기 처리 후, 순수한 물 투과도 및 B12 거부를 시험하고 염기 처리 전의 데이터와 비교하였다. 염기 처리 후에 유의한 변화가 관찰되지 않는 것으로 관찰되었으며, 이는 제조된 막의 염기 안정성에 대한 적절한 아이디어를 제공한다. 또한 산 안정성을 위해 동일한 프로토콜을 따랐고, 유일한 예외는 0.5 NaOH를 사용하는 대신에, 0.5 M HCl 용액을 사용하였다. 이 경우에 또한 산 안정성 시험 후 순수한 물 투과도 또는 B12 거부에서 유의한 변화를 볼 수 없다.

[0105] **막 시험**

[0106] P(AM-*r*-SBMA) 공중합체를 갖는 막의 경우: 1 gal 저장소에 부착된 10 mL Amicon 8010 교반된 데드-엔드 여과 셀(Millipore)을 사용하여 4.1 cm2 막 디스크에서 막 여과 실험을 수행하였다. 투과물의 중량을 컴퓨터에 연결된 전자 저울(Ohaus Scout Pro)을 통해 모니터링하였다. 막 투과도(*Lp*)는 $Lp = J/\Delta P$에 의해 결정되었고, 여기서 *J*는 투과물의 부피 플럭스이고 ΔP는 가해진 막횡단 압력이다. 거부 측정(염 및 염료 둘 모두)을 위해, 10 mL의 공급 용액을 로딩하고, 여과하고, ≈2 mL의 투과물을 버린 다음, 분석을 위해 추가 투과물 분획을 수집하였다. 이는 신뢰할 수 있고 안정적인 거부 값을 초래하는 것으로 밝혀졌다. 거부(*R*)는 $R = (1 - CP/CF)100\%$에 의해 결정되었고, 여기서 *CF* 및 *CP*는 각각 공급물 및 투과물 농도이다. 오염 연구를 위해, 본 발명자는 먼저 초기 플럭스를 결정하고, 18-20시간 동안 막을 오염시키고, 최종적으로 최종 플럭스를 측정하기 전에 물로 막을 부드럽게 헹구었다.

[0107] P(AMA-*r*-TFEMA-*r*-MPC) 삼원공중합체를 갖는 막의 경우: 막 여과 실험을 상기 설명된 프로토콜을 사용하여 데드-엔드 교반 셀 여과를 사용하여 수행하였다. 염 및 염료 둘 모두의 거부를 추정하기 위해, 셀에 10 mL의 공급 용액을 로딩하고, 처음 약 1.5-2 mL의 투과물을 버린 후, 분석을 위해 다음 분획을 수집하였고, 이는 이전에 항정-상태 거부를 나타내는 것으로 나타났다(Bengani-Lutz, et at., High Flux Membranes with Ultrathin Zwitterionic Copolymer Selective Layers with ~1 nm Pores Using an Ionic Liquid Cosolvent. *ACS Applied Polymer Materials* 1, 1954-1959, (2019)). 오염 연구를 위해, 먼저, 일정한 투과도에 도달할 때까지 탈이온수를 막을 통해 여과하였다. 이후, 오염물 용액을 18-20시간 동안 여과하고 투과도를 모니터링하였다. 최종적으로, 셀 및 막을 탈이온수로 부드럽게 헹구고, 최종 순수한 물 플럭스를 측정하였다.

[0108] **실시예 7. 가교된 P(AM-*r*-SBMA) 막에 의한 염료 거부**

[0109] 본 실시예에서, 실시예 3에 설명된 바와 같이 제조된 막을 이의 유효 기공 크기, 또는 크기 컷오프를 확인하기 위한 실험에 사용하였다. 염료 분자는 강성이고 이들의 농도는 UV-Vis 분광법에 의해 쉽게 측정되기 때문에 염료 분자를 사용하여 이러한 특성을 프로빙하였다. 보유 실험은 10 mL의 셀 부피 및 4.1 cm^2의 유효 여과 면적을 갖는 Amicon 8010 교반된, 데드-엔드 여과 셀(Millipore)에서 수행되었다. 시험을 43.5 psi에서 수행하였다. 농도 양극화 효과를 최소화하기 위해 셀을 교반하고, 적어도 1시간 동안 막을 통해 순수한 물을 흐르게 한 후, 셀을 비우고, 물 중 프로브 염료의 100 mg/L 용액을 셀에 넣었다. 적어도 1시간의 평형화 기간 후, UV-가시광선

분광광도법에 의한 분석을 위해 충분히 획득될 때까지 샘플을 수집하였다. 셀을 물로 여러 번 헹구었다. 새로운 프로브 염료로 전환하기 전에 투과물이 완전히 투명해질 때까지 순수한 물을 막을 통해 여과하였다. 도 4는 실시예 1에 언급된 공중합체로부터 제조된 막에 의한 다양한 음으로 하전된 염료의 보유를 보여준다. 이러한 음이온성 염료의 여과에 기초하여, 막의 크기 컷오프는 1-1.2 nm인 것으로 추정된다. 또한, 이러한 염료의 거부는 이의 전하보다는 염료의 분자 크기와 직접 관련이 있다. 따라서, 이러한 막은 크기-선택적 분리에 사용될 수 있다. **도 4**는 상이한 분자 직경의 음이온성 염료의 거부를 나타낸다. 표 1은 유효 기공 크기를 시험하는데 사용된 염료의 분자 크기 및 전하, 및 실시예 3에 설명된 막에 의한 이들의 거부를 나타낸다.

[0110] **표 1.** 상이한 직경의 음이온성 염료의 거부

용질 명칭	계산된 직경 [nm]	전하	λ[nm]
브릴리언트 블루 R	1.11	-1	553
다이렉트 레드 80	1.08	-6	528
시카고 스카이 블루 6B	0.88	-4	593
에시드 블루 45	0.84	-2	595
에틸 오렌지	0.82	-1	474
메틸 오렌지	0.79	-1	463

[0111]

[0112] **실시예 8. 가교된 P(AM-r-TFEMA-r-MPC) 막에 의한 염료 거부**

[0113] 본 실시예에서, 실시예 6에 설명된 바와 같이 제조된 막을 이의 유효 기공 크기, 또는 크기 컷오프를 확인하기 위한 실험에 사용하였다. 염료 분자는 강성이고 이들의 농도는 UV-Vis 분광법에 의해 쉽게 측정되기 때문에 염료 분자를 사용하여 이러한 특성을 프로빙하였다. 보유 실험은 10 mL의 셀 부피 및 4.1 cm^2의 유효 여과 면적을 갖는 Amicon 8010 교반된, 데드-엔드 여과 셀(Millipore)에서 수행되었다. 시험을 43.5 psi에서 수행하였다. 농도 양극화 효과를 최소화하기 위해 셀을 교반하고, 적어도 1시간 동안 막을 통해 순수한 물을 흐르게 한 후, 셀을 비우고, 물 중 프로브 염료의 100 mg/L 용액을 셀에 넣었다. 적어도 1시간의 평형화 기간 후, UV-가시광선 분광광도법에 의한 분석을 위해 충분히 획득될 때까지 샘플을 수집하였다. 셀을 물로 여러 번 헹구었다. 새로운 프로브 염료로 전환하기 전에 투과물이 완전히 투명해질 때까지 순수한 물을 막을 통해 여과하였다. 도 5는 실시예 4에 언급된 공중합체로부터 제조된 막에 의한 다양한 음으로 하전된 염료의 보유를 보여준다. 이러한 음이온성 염료의 여과에 기초하여, 막의 크기 컷오프는 1-1.2 nm인 것으로 추정된다. 또한, 이러한 염료의 거부는 이의 전하보다는 염료의 분자 크기와 직접 관련이 있다. 따라서, 이러한 막은 크기-선택적 분리에 사용될 수 있다. **도 5**는 상이한 분자 직경의 음이온성 염료의 거부를 나타낸다.

[0114] **실시예 9. 가교된 P(AM-*r*-SBMA) 막에 의한 소분자 분리**

[0115] 본 실시예에서, 실시예 3에 설명된 바와 같이 제조된 막을 이의 소분자 분리 능력을 결정하기 위한 실험에 사용하였다. 소분자 분리에 대한 막의 능력을 추정하기 위해, 0.05 mM의 각 음이온성 염료, 시카고 스카이 블루 6B(0.88 nm) 및 메틸 오렌지(0.79 nm)의 혼합 용액을 TCZ-40 막을 통해 여과하였다. 도 6은 염료, 공급물, 및 투과물 모두에 대한 UV 스펙트럼을 보여준다. 투과물 스펙트럼이 시카고 스카이 블루 6B 피크(597 nm에서)를 함유하지 않는다는 것이 도면으로부터 명백하며, 이는 염료가 막에 의해 완전히 보유되고 분리되었음을 나타낸다. 그러나, 메틸 오렌지 피크가 여전히 관찰될 수 있으며, 이는 막의 적합한 크기 기반 분리 효율을 시사한다. **도 6**은 2개의 상이한 염료(각각 0.05 mM) 시카고 스카이 블루 6B(0.88 nm) 및 메틸 오렌지(0.79 nm)를 정용여과 실험을 위한 공급물로서 함께 혼합할 때 TCZ-40 막의 크기-기반 소분자 분리 능력이 모니터링되었음을 보여준다. 이미지는 공급물, 투과물, 및 참조를 위한 각각의 단일 염료의 UV 스펙트럼을 보여준다. 메틸 오렌지만이 TCZ-40 막을 통해 투과되는 반면, 시카고 스카이 블루 6B는 완전히 보유되었다.

[0116] **실시예 10. 가교된 P(AM-r-TFEMA-r-MPC) 막에 의한 소분자 분리**

[0117] 본 실시예에서, 실시예 6에 설명된 바와 같이 제조된 막을 이의 소분자 분리 능력을 결정하기 위한 실험에 사용하였다. 소분자 분리에 대한 막의 능력을 추정하기 위해, 0.05 mM의 각 음이온성 염료, 시카고 스카이 블루 6B(0.88 nm) 및 메틸 오렌지(0.79 nm)의 혼합 용액을 TCZ-40 막을 통해 여과하였다. 도 6은 염료, 공급물, 및 투과물 모두에 대한 UV 스펙트럼을 보여준다. 투과물 스펙트럼이 시카고 스카이 블루 6B 피크(597 nm에서)를 함유하지 않는다는 것이 도면으로부터 명백하며, 이는 염료가 막에 의해 완전히 보유되고 분리되었음을 나타낸다.

그러나, 메틸 오렌지 피크가 여전히 관찰될 수 있으며, 이는 막의 적합한 크기 기반 분리 효율을 시사한다. **도 7c**는 2개의 상이한 염료(각각 0.05 mM) 시카고 스카이 블루 6B(0.88 nm) 및 메틸 오렌지(0.79 nm)를 정용여과 실험을 위한 공급물로서 함께 혼합할 때 TERP-C-14 막의 크기-기반 소분자 분리 능력이 모니터링되었음을 보여준다. 이미지는 공급물, 투과물, 및 참조를 위한 각각의 단일 염료의 UV 스펙트럼을 보여준다. 메틸 오렌지만이 TERP-C-14 막을 통해 투과되는 반면, 시카고 스카이 블루 6B는 완전히 보유되었다. **도 7a**는 TERP-C-0(가교되지 않음) 및 TERP-C-14(가교됨) 막에 의한 다양한 크기의 음이온성 염료의 거부를 보여준다. 둘 모두의 막은 뚜렷한 크기 컷오프를 나타내었다. 가교된 막은 비가교된 막보다 더 높은 거부를 나타내어, 가교가 더 작은 유효 기공 크기를 초래함을 확인시켜 주었다. **도 7b**는 TERP-C-14의 거부 성능만을 보여준다.

[0118] **실시예 11. 가교된 P(AM-*r*-SBMA) 막에 의한 염 거부**

[0119] 본 실시예에서, 실시예 3에 설명된 바와 같이 제조된 막을 이의 염 보유 특성을 결정하기 위한 실험에 사용하였다. 보유 실험은 10 mL의 셀 부피 및 4.1 cm^2의 유효 여과 면적을 갖는 Amicon 8010 교반된, 데드-엔드 여과 셀(Millipore)에서 수행되었다. 셀을 450 rpm에서 교반하고, 상이한 압력, 예를 들어, 각각 2,3,4 bar에서 시험을 수행하였다. 농도 양극화 효과를 최소화하기 위해 셀을 교반하였다. 적어도 1시간 동안 막을 통해 순수한 물을 통과시킨 후, 셀을 비우고, 물 중 소듐 클로라이드(NaCl), 소듐 설페이트(Na_2SO_4) 및 마그네슘 설페이트($MgSO_4$, Aldrich)의 20 mM 용액을 셀에 별도로 넣었다. 적어도 1시간의 평형화 기간 후, 표준 전도도 프로브에 의한 분석을 위해 샘플을 수집하였다. 셀을 물로 여러 번 헹구고, 다른 공급 용액으로 전환하기 전에 순수한 물을 막을 통해 통과시켰다. **도 8a-8c**는 가교되지 않은 TCZ-0 및 가교된 TCZ 막에 대한 다양한 가해진 압력에서 20 mM NaCl(**도 8a**), Na_2SO_4(**도 8b**) 및 $MgSO_4$(**도 8c**) 염의 거부 성능을 보여준다.

[0120] **실시예 12. 가교된 P(AM-r-TFEMA-r-MPC) 막에 의한 염 거부**

[0121] 본 실시예에서, 실시예 6에 설명된 바와 같이 제조된 막을 이의 염 보유 특성을 결정하기 위한 실험에 사용하였다. 보유 실험은 10 mL의 셀 부피 및 4.1 cm^2의 유효 여과 면적을 갖는 Amicon 8010 교반된, 데드-엔드 여과 셀(Millipore)에서 수행되었다. 셀을 450 rpm에서 교반하고, 상이한 압력, 예를 들어, 각각 3,4 bar에서 시험을 수행하였다. 농도 양극화 효과를 최소화하기 위해 셀을 교반하였다. 적어도 1시간 동안 막을 통해 순수한 물을 통과시킨 후, 셀을 비우고, 물 중 소듐 클로라이드(NaCl), 및 소듐 설페이트(Na_2SO_4)의 20 mM 용액을 셀에 별도로 넣었다. 적어도 1시간의 평형화 기간 후, 표준 전도도 프로브에 의한 분석을 위해 샘플을 수집하였다. 셀을 물로 여러 번 헹구고, 다른 공급 용액으로 전환하기 전에 순수한 물을 막을 통해 통과시켰다. **도 9a 및 9b**는 가교된 TERP-C-X (X= 5,10,12,14) 막에 대한 다양한 가해진 압력에서 20 mM Na_2SO_4(좌측) 및 NaCl(우측) 염의 거부 성능을 보여준다.

[0122] **실시예 13. 오일-물 에멀젼을 갖는 가교된 P(AM-*r*-SBMA) 막에 의한 오염 시험**

[0123] 본 실시예에서, 실시예 3에 설명된 바와 같이 제조된 막을 이의 방오 특성을 결정하기 위한 실험에 사용하였다. 보유 실험은 10 mL의 셀 부피 및 4.1 cm^2의 유효 여과 면적을 갖는 Amicon 8010 교반된, 데드-엔드 여과 셀(Millipore)에서 수행되었다. 셀을 교반하고 시험을 2.75 L m^{-2} hr^{-1}의 플럭스에서 수행하였다. 적어도 6시간 동안 막에 대한 순수한 물 투과도를 측정한 다음, 셀을 비우고, 1500 mg/L 수중유(9:1) 에멀젼으로 구성된 오염물 용액을 20시간 동안 여과하였다. 최종적으로, 다시 순수한 물 투과도를 재측정하였다. **도 10a-10c**는 TCZ-30(**도 10a**), TCZ-40(**도 10b**), 및 상업적 막 NP-30(**도 10c**)을 통한 오염물 용액의 데드-엔드-여과를 보여준다. 이미지는 초기 물 투과도(삼각형 및 정사각형)에 이어 오염물 용액의 투과도(원)를 나타내었다. 이후, 막을 물로 여러 번 헹구고, 물 투과도를 다시 측정한다(삼각형 및 정사각형). TCZ-30 및 TCZ-40 막의 경우, 오염물 용액에 대한 노출 동안 및 노출 후에 플럭스 손실은 관찰되지 않은 반면, 상업적 막은 상당한(약 48%) 비가역적 플럭스 손실을 나타낸다. 오염물 용액은 1500 mg/L 수중유(9:1) 에멀젼으로 구성되었다. J_0 = 2.75 L m^{-2} hr^{-1}.

[0124] **실시예 14. BSA/$CaCl_2$ 용액을 이용한 가교된 P(AM-*r*-SBMA) 막에 의한 오염 시험**

[0125] 본 실시예에서, 실시예 3에 설명된 바와 같이 제조된 막을 BSA 단백질을 여과함으로써 이의 방오 특성을 결정하기 위한 실험에 사용하였다. 보유 실험은 10 mL의 셀 부피 및 4.1 cm^2의 유효 여과 면적을 갖는 Amicon 8010 교반된, 데드-엔드 여과 셀(Millipore)에서 수행되었다. 셀을 교반하고 시험을 2.75 L m^{-2} hr^{-1}의 플럭스에서 수행

하였다. 먼저 적어도 5시간 동안 막을 통해 순수한 물 투과도를 확인하고, 셀을 비우고, 1g/L의 10 mM $CaCl_2$ 용액 중 소 혈청 알부민으로 구성된 오염물 용액을 셀에 넣었다. 단백질 여과를 18시간 동안 수행한 다음, 다시 순수한 물 투과도를 확인하였다. 순수한 물 투과도 전에 셀을 물로 여러 번 헹구었다. 도 **11a-11b**는 TCZ-40(**도 11a**), 및 상업적 막 NP-30(**도 11b**)을 통한 오염물 용액의 데드-엔드-여과를 보여준다. TCZ-40 막의 경우, 오염물 용액에 대한 노출 동안 및 노출 후에 무시할 수 있는 플럭스 손실이 관찰된 반면, 상업적 막은 상당한(약 27%) 비가역적 플럭스 손실을 나타낸다. 오염물 용액은 1g/L의 10 mM $CaCl_2$ 용액 중 소 혈청 알부민으로 구성되었다. J_0 = 2.75 L m^{-2} hr^{-1}.

[0126] **실시예 15. 오일-물 에멀젼을 이용한 가교된 P(AM-r-TFEMA-r-MPC) 막에 의한 오염 시험**

[0127] 본 실시예에서, 실시예 6에 설명된 바와 같이 제조된 막을 이의 방오 특성을 결정하기 위한 실험에 사용하였다. 보유 실험은 10 mL의 셀 부피 및 4.1 cm^2의 유효 여과 면적을 갖는 Amicon 8010 교반된, 데드-엔드 여과 셀(Millipore)에서 수행되었다. 셀을 교반하고 시험을 2.75 L m^{-2} hr^{-1}의 플럭스에서 수행하였다. 적어도 6시간 동안 막에 대한 순수한 물 투과도를 측정한 다음, 셀을 비우고, 1500 mg/L 수중유(9:1) 에멀젼으로 구성된 오염물 용액을 18시간 동안 여과하였다. 최종적으로, 다시 순수한 물 투과도를 재측정하였다. **도 12a** 및 **12b**는 상업적 막 NP-30(**도 12a**) 및 TERP-C-14(**도 12b**)를 통한 오염물 용액의 데드-엔드 여과를 보여준다. 이미지는 초기 물 투과도(흑색)에 이어 오염물 용액의 투과도(적색)를 보여주었다. 이후, 막을 물로 여러 번 헹구고, 물 투과도를 다시 측정한다(청색). TERP-C-14 및 막의 경우, 오염물 용액에 대한 노출 동안 및 노출 후에 플럭스 손실은 관찰되지 않은 반면, 상업적 막은 상당한(약 48%) 비가역적 플럭스 손실을 나타낸다. 오염물 용액은 1500 mg/L 수중유(9:1) 에멀젼으로 구성되었다. J_0 = 2.75 L m^{-2} hr^{-1}.

[0128] **실시예 16. BSA/$CaCl_2$ 용액을 이용한 가교된 P(AM-r-TFEMA-r-MPC) 막에 의한 오염 시험**

[0129] 본 실시예에서, 실시예 6에 설명된 바와 같이 제조된 막을 BSA 단백질을 여과함으로써 이의 방오 특성을 결정하기 위한 실험에 사용하였다. 보유 실험은 10 mL의 셀 부피 및 4.1 cm^2의 유효 여과 면적을 갖는 Amicon 8010 교반된, 데드-엔드 여과 셀(Millipore)에서 수행되었다. 셀을 교반하고 시험을 2.75 L m^{-2} hr^{-1}의 플럭스에서 수행하였다. 먼저 적어도 5시간 동안 막을 통해 순수한 물 투과도를 확인하고, 셀을 비우고, 1g/L의 10 mM $CaCl_2$ 용액 중 소 혈청 알부민으로 구성된 오염물 용액을 셀에 넣었다. 단백질 여과를 20시간 동안 수행한 다음, 다시 순수한 물 투과도를 확인하였다. 순수한 물 투과도 전에 셀을 물로 여러 번 헹구었다. **도 13a** 및 **13b**는 상업적 막 NP-30(**도 13a**)과 함께 막 TERP-C-14(**도 13b**)를 통한 오염물 용액의 데드-엔드-여과를 보여준다. TERP-C-14 막의 경우, 오염물 용액에 대한 노출 동안 및 노출 후에 플럭스 손실은 관찰되지 않은 반면, 상업적 막은 상당한(약 27%) 비가역적 플럭스 손실을 나타낸다. 오염물 용액은 1g/L의 10 mM $CaCl_2$ 용액 중 소 혈청 알부민으로 구성되었다. J_0 = 2.75 L m^{-2} hr^{-1}.

[0130] **실시예 17. P(AM-r-TFEMA-r-MPC)의 비수성 가교**

[0131] 가교 기술: 1:1 이소프로판올:헥산 혼합물(20 mL) 중 2 wt%의 광개시제 및 가교제(**도 16** 참조)의 용액에 막을 20분 동안 침지시키고, 이어서 막이 유리 용기 내부에 있고 페이스를 유리판으로 덮는 동안 30초 동안 UV 경화시켰다.

[0132]

	가교 전	가교 후
투과도	~ 7.7 L/m^2/h/bar	~ 4.3 L/m^2/h/bar
VB12 의 거부	~82%	~97.01%
리보플라빈의 거부	~25.4%	~38.1%

[0133] **실시예 18. P(AM-r-TFEMA-r-MPC)의 비수성 가교**

[0134] 가교 기술: 1:1 이소프로판올:헥산 혼합물(20 mL) 중 2 wt%의 광개시제 및 가교제(**도 16** 참조)의 용액에 막을

20분 동안 침지시키고, 이어서 막이 유리 용기 내부에 있고 페이스를 유리판으로 덮는 동안 60초 동안 UV 경화시켰다.

	가교 전	가교 후
투과도	~ 7.83 L/m^2/h/bar	~ 1.42 L/m^2/h/bar
VB12 의 거부	~81.2%	~98.24%
리보플라빈의 거부	~22.91%	~57%

[0135]

[0136] **실시예 19. P(AM-r-TFEMA-r-MPC)의 비수성 가교**

[0137] 가교 기술: 1:1 이소프로판올:헥산 혼합물(20 mL) 중 2 wt%의 광개시제 및 가교제(**도 16** 참조)의 용액에 막을 20분 동안 침지시키고, 이어서 막이 유리 용기 내부에 있고 페이스를 유리판으로 덮는 동안 90초 동안 UV 경화시켰다.

	가교 전	가교 후
투과도	~ 7.98 L/m^2/h/bar	~ 1.14 L/m^2/h/bar
VB12 의 거부	~79.1%	~98.34%
리보플라빈의 거부	~28.3%	~58.1%

[0138]

[0139] **실시예 20. P(AM-r-TFEMA-r-MPC)의 비수성 가교**

[0140] 가교 기술: 1:1 이소프로판올:헥산 혼합물(20 mL) 중 2 wt%의 광개시제 및 가교제(**도 16** 참조)의 용액에 막을 20분 동안 침지시키고, 이어서 막이 유리 용기 내부에 있고 페이스를 유리판으로 덮는 동안 120초 동안 UV 경화시켰다.

	가교 전	가교 후
투과도	~ 7.43 L/m^2/h/bar	~ 0.56 L/m^2/h/bar
VB12 의 거부	~79%	~99.88%
리보플라빈의 거부	~24.6%	~67%

[0141]

[0142] **막 합성 및 가교 (P(AM-r-TFEMA-r-MPC))**

[0143] 본원에 제시된 통계적/무작위 공중합체는 3개의 상이한 단량체의 조합이다: 쯔비터이온성 단량체인 2-메타크릴로일옥시에틸 포스포릴콜린(MPC); 고소수성 단량체인 트리플루오로에틸 메타크릴레이트(TFEMA); 및 티올-엔 클릭 반응을 용이하게 겪을 수 있는 C-C 이중 결합을 갖는 소수성 단량체인 알릴 메타크릴레이트(AM)(**도 1b**). AMA 단위에 존재하는 이중 결합은 디티올의 존재 하에 티올-엔 클릭 반응을 통해 가교될 수 있다(**도 1b**). 이러한 가교 반응은 소수성 도메인으로 우선적으로 분배되지만 쯔비터이온성 도메인으로는 분배되지 않는 용매에서 수행된다. 용매는 또한 TFEMA/AMA 도메인을 가소화하여 가교 반응을 가능하게 하기에 충분히 작용기의 이동성을 증가시킨다. 가교된 소수성 도메인은 더 강성이며, 물에 침지될 때 쯔비터이온성 도메인의 팽윤을 제한한다. 따라서, 이는 물에서 가교되지 않은 공중합체 선택적 층보다 가교된 ZAC-기반 막에서 더 작은 유효 기공 크기를 초래한다.

[0144] P(AMA-*r*-TFEMA-*r*-MPC) 삼원공중합체는 전자 이동 원자 이동 라디칼 중합(ARGET-ATRP)에 의해 재생된 활성화제에 의해 성공적으로 합성되었다(**도 1b**). 이는 제어된 중합 반응이 거의 독점적으로 더 반응성인 메타크릴레이트 기를 중합시켜, 대부분의 낮은 반응성 알릴 측기를 온전하게 둔다. 삼원공중합체에서 알릴 이중 결합(δ=5.3 ppm; δ=5.8 ppm)의 존재를 P(AMA-*r*-TFEMA-*r*-MPC)의 ^{1}H NMR(**도 3a**) 및 IR(**도 3b**) 분석을 통해 확인하였다. 제조된 공중합체는 백색 고체이고, 트리플루오로에탄올(TFE) 및 메탄올에 가용성이다.

[0145] P(AMA-*r*-TFEMA-*r*-MPC)를 상업적 지지체 막(Sterlitech, UE50) 상에 코팅하여 TFC 막을 형성시켰다. 이를 달성하기 위해, P(AMA-*r*-TFEMA-*r*-MPC)를 메탄올에 용해시켜 4 wt% 용액을 형성한 다음, 권선형 계량 막대를 사용하여 지지체 막의 상부에 코팅하였다. 이 코팅된 막을 4분 동안 80℃로 예열된 오븐에 넣었다. 최종적으로, 막을 오븐에서 꺼내어 밤새 증류수에 침지시켰다. 이러한 박막 복합(TFC) 막은 제조된 바와 같이 어떠한 가교도 없이 TERP-C-0으로 지칭된다. TFEMA 및 MPC 마이크로상의 무작위 공중합체는 분리되어 약 1.3 nm의 무질서한 이중연속 도메인의 네트워크를 형성한다(Bengani-Lutz, et al., Self-Assembling Zwitterionic Copolymers as Membrane Selective Layers with Excellent Fouling Resistance: Effect of Zwitterion Chemistry. *ACS Applied Materials & Interfaces* **9**, 20859-20872, (2017)). AMA와 유사한 쯔비터이온성 단량체인 설포베타인 메타크릴레이트(SBMA)의 공중합체는 또한 매우 유사한 형태를 형성하였다(Lounder, et al., Zwitterionic Ion-Selective Membranes with Tunable Subnanometer Pores and Excellent Fouling Resistance. *Chemistry of Materials* **33**, 4408-4416, (2021)). 따라서, 캐스팅시, P(AMA-*r*-TFEMA-*r*-MPC)는 자가-조립되어 유사한 형태를 형성하여, 소수성 TFEMA/AMA-풍부 도메인에 의해 함께 유지되는 이러한 "나노채널"에 적합하도록 하기에 충분히 작은 물 및 용질의 투과를 허용하는 MPC-풍부 나노도메인의 네트워크를 생성할 것으로 예상되었다(**도 1a**).

[0146] 이러한 TFC 막의 형성 후, 소수성 AM 반복 단위를 디티올과의 티올-엔 클릭 반응을 사용하여 가교시켰다(**도 1b**). 가교되지 않은 TERP-C-0 막을 2 wt% 각각의 2,2-디메톡시-2-페닐아세토페논(DMPA, 광개시제) 및 1,6-헥산디티올을 함유하는 이소프로판올:헥산 혼합물의 용액에 20분 동안 침지시켰다. 그 후, 막을 300초 내지 14분 범위의 다양한 시간 기간 동안 UV 광에 노출시켰다. 막을 각각 TERP-C-5, TERP-C-10, TERP-C-12, 및 TERP-C-14로 표지하였고, 마지막 두 숫자는 UV 경화 시간을 지정한다(**표 2**). UV 경화 동안, 광개시제인 DMPA는 1,6-헥산디티올로부터 라디칼을 생성하였고, 이는 이후 AM 반복 단위의 알릴 이중 결합과 반응하였다. 이는 소수성 도메인의 가교를 초래하여, 강성을 증가시키고, 반응 정도와 관련된 정도로 수성 환경에서 쯔비터이온성 나노채널의 팽윤을 방지하였다.

[0147] **표 2.** 다양한 UV 노출을 갖는 TCZ 막에 대한 제조 조건, 투과도, 및 프로브 용질 거부

명칭	**UV** 시간 (분)	투과도 **(L/m².h.bar)**	**VB12** 거부 **(%)**	리보플라빈 거부 **(%)**
TERP-C-0	0	6.66 ± 0.45	87.5	18
TERP-C-5	5	1.26 ±0.20	98.7	65.4
TERP-C-10	10	0.89±0.03	99.4	70
TERP-C-12	12	0.63 ±0.06	99.7	75.6
TERP-C-14	14	0.39±0.07	99.8	78.7

[0148]

[0149] 가교 및 비가교 TFC 막의 형태를 주사 전자 현미경(SEM) 영상화에 의해 조사하였다(**도 14a-14c**). 지지체 막 상부의 얇은 선택적 층은 TERP-C-0 및 TERP-C-14 막 둘 모두에서 명확하게 볼 수 있다. 이러한 층 두께는 코팅 공정을 개선함으로써 잠재적으로 추가로 감소될 수 있고, 그 결과 막 투과도가 최대 50배까지 증가할 수 있다. 중요하게는, 도 2c는 TERP-C-14 막을 가교되지 않은 P(AMA-*r*-TFEMA-*r*-MPC)를 쉽게 용해시키는 용매인 TFE에 침지시킨 후에 획득되었다. 선택적 층이 시각적으로 변하지 않는다는 사실은 가교가 이 층의 용매 안정성을 향상시킨다는 것을 나타낸다. 이는 용매 내성 나노여과 및 유기 용매 나노여과(OSN)를 포함하는 추가 적용에서 가교된 ZAC 막의 잠재적인 미래 사용의 가능성을 열어준다.

[0150] **막 투과도 및 선택성**

[0151] 새로 제조된 막의 성능은 데드-엔드 교반 셀 여과를 사용하여 특성규명되었다(**표 3**). 가교되지 않은 TERP-C-0 막은 이전의 ZAC-기반 막과 유사한 6.66±0.45 L/m^2.h.bar의 순수한 물 투과도를 나타내었다. 막 순수한 물 투과도는 다양한 용질의 거부의 급격한 증가와 함께 가교 시간이 증가함에 따라 감소하였다(**표 3**). 300초에서 14분으로의 UV 경화 시간의 점진적인 증가는 가교되지 않은 막과 비교하여 순수한 물 투과도의 약 93% 감소를 초래한다(**도 15**). 이러한 현상은 대부분의 이용 가능한 AMA 그룹이 주어진 시간 프레임에서 성공적으로 가교되었음을 의미한다. 이러한 반응 시간은 이러한 알릴 기의 광중합과 같은 다른 가교 화학 반응보다 상당히 낮다.

[0152] 막 선택성은 관련 부문에서 이들의 최종 성능 및 적용을 결정하기 위해 가장 중요한 파라미터 중 하나로 간주된다. 가교된 막의 선택성에 대한 UV 조사의 효과는 2개의 중성 소분자 용질인 비타민 B12(VB12; 스톡스 직경 1.48 nm) 및 리보플라빈(스토크스 직경 약 1 nm)의 거부에 따라 초기에 스크리닝되었다. 가교되지 않은 TERP-C-

0 막은 초기 연구와 일치하게 각각 87.5% 및 18%의 비타민 B12 및 리보플라빈 거부를 나타내었다. UV 노출 시간의 증가는 둘 모두의 용질의 거부를 증가시켰으며, 이는 투과도 데이터와 일치하게 12-14분 후에 안정화되었다(표 3).

[0153] P(AMA-*r*-TFEMA-*r*-MPC)는 임의의 작용기를 갖지 않으며, 본질적으로 정전기적으로 중성이다. 그 결과, 이의 선택성은 용질 전하에 의해 크게 영향을 받을 것으로 예상되지 않았고, 대부분 크기-기반 선택성을 나타냈다. TERP-C-0 및 TERP-C-14 막의 크기-선택적 특성을 검증하기 위해, 다양한 수의 음전하를 갖는 상이한 염료의 거부를 조사하였다(**표 3; 도 7a**). 이러한 염료 세트는 이전에 사용되었으며, ZAC-기반 막 선택성의 우수한 예측인자로 나타났다. 이러한 특정 연구에서, 많은 이들 염료의 스톡스 반경이 문헌에 일관되게 보고되지 않았기 때문에, 분자 부피로부터 추정된 계산된 직경이 사용되었다. 이러한 계산된 직경은 각 분자의 분자 부피(Molecular Modeling Pro)를 계산한 다음 동일한 부피의 구체의 직경을 계산함으로써 추정되었다. 이와 같이, 기하학 또는 수화를 고려하지 않은 것은 상당한 과소평가이나, ZAC-기반 막에 의한 용질의 신뢰할 수 있고 예측 가능한 거부 곡선인 것으로 확립되었다. 가교되지 않은 막 TERP-C-0 및 고도로 가교된 TERP-C-14 둘 모두는 음이온 전하의 수와 무관하게 이의 크기와 연결된 각 염료의 거부와 함께 일관된 거부를 나타낸다(**도 7a**). 이는 전하가 선택성에 유의한 영향을 미치지 않음을 의미한다. TERP-C-14에 의한 모든 염료의 거부는 가교되지 않은 TERP-C-0의 거부와 비교하여 더 높았으며, 이는 가교 시 유효 기공 크기의 감소를 추가로 확인시켜주었다.

[0154] **표 3**. 여과 실험에 사용된 음이온성 염료의 명칭, 크기, 전하, 및 흡광도 파장

용질 명칭	계산된 직경[nm]	전하	λ[nm]
브릴리언트 블루 R	1.33	-1	553
다이렉트 레드 80	1.08	-6	528
시카고 스카이 블루 6B	0.88	-4	597
에시드 블루 45	0.84	-2	595
에틸 오렌지	0.82	-1	474
메틸 오렌지	0.79	-1	463

[0155]

[0156] 소분자 혼합물 분리를 위한 TERP-C-14 막의 능력을 입증하기 위해, 2개의 염료, 메틸 오렌지(0.79 nm) 및 시카고 스카이 블루 6B(0.88 nm)의 등몰 혼합물(0.05 mM)을 여과하였다. 투과물에서 시카고 스카이 블루 6B의 흔적을 볼 수 없었으며, 이는 597 nm에서 특징적인 UV-가시광선 스펙트럼 피크의 부족으로 입증되었으며(**도 7c**), 이는 막이 염료를 완전히 보유할 수 있음을 시사한다. 메틸 오렌지는 여전히 막을 통해 투과될 수 있었고, 이는 이 용액 혼합물의 분류를 입증한다.

[0157] 고도로 가교된 TERP-C-14 막의 매우 작은 유효 기공 크기는 이온을 분리하는 이의 능력을 시험하게 하였고, 이러한 가교된 r-ZAC 막은 입체 효과와 이온-쯔비터이온 상호작용의 조합으로 인해 우수한 음이온 선택성을 나타낸다. 3 및 4 bar의 막횡단 압력에서 20 mM 용액을 사용하여 소듐, 특히 NaCl, 및 Na_2SO_4의 1가 및 2가 음이온염의 거부를 측정하였다(**도 9a** 및 **9b**). 가교되지 않은 TERP-C-0 막은 다른 가교되지 않은 ZAC에 대한 이전 보고서와 일치하게 매우 낮은 염 거부(<10%)를 나타내었다.[37] 단지 5분의 UV 노출에서, 염 거부는 Na_2SO_4의 경우 약 95% 및 NaCl의 경우 약 20%로 현저하게 증가하였다. 더 긴 UV 경화는 둘 모두의 염에 대해 점진적으로 그러나 서서히 증가하는 거부를 초래하였다. 14분의 가교는 Na_2SO_4 거부를 98%로 증가시켰고, NaCl 거부를 32%로 증가시켰다. 더 짧은 UV 노출도 높은 염 선택성을 갖는 막을 생성하여 빠르고 확장 가능한 제조를 가능하게 할 수 있다.

[0158] **내오염성**

[0159] 오염은 많은 중요한 적용에서 막의 장기간 사용에 대한 가장 큰 장애물 중 하나이다. 오염은 성능 손실을 초래하는 막 표면에 대한 다양한 공급물 성분의 축적 및 흡착에 의해 광범위하게 정의된다. 정기적인 세척 및 막 교체를 통한 오염 관리는 막 작업 비용의 가장 큰 기여자 중 하나이다. 이는 새로운 막 물질에 대해 내오염성을 매우 바람직하게 만든다. 다양한 ZAC 선택적 층을 갖는 막은 오염에 대한 우수한 내성을 나타내며, 매우 도전적인 공급물에서도 비가역적 오염에 완전히 저항한다. 결과적으로, 이러한 티올-엔 가교된 ZAC 막의 내성은 다양한 오염물 용액에 의한 오염에 대해 도전받았다. 최신 기술의 상업적 나노여과 막(NP-30)을 또한 벤치마크로 사용하였다.

[0160] 내오염성을 특성규명하기 위해, 데드-엔드 여과 실험을 수행하였다. 각 실험에서, 플럭스가 안정화될 때까지 탈이온수를 여과함으로써 초기 순수한 물 투과도를 먼저 측정하였다. 이후, 대표적인 오염물 용액을 20시간 동안 여과하였다. 이후, 막 및 여과 셀을 탈이온수로 여러 번 세척하였다. 최종적으로, 탈이온수를 다시 여과하여, 단지 물리적 세척 방법으로 임의의 투과도 감소의 가역성을 결정하였다. 임의의 오염의 가역성을 검증하기 위해 순수한 물 투과도를 재측정하였다. 개시된 가교된 막은 높은 정도의 오일 액적의 제거를 나타내었다. 공급 용액은 오일 액적에 의한 광 산란으로 인해 반투명하고 회백색인 것으로 관찰되었다.

[0161] 연구된 첫 번째 유형의 오염물은 수중유 에멀젼이었다. 석유 및 가스 산업은 정제소 폐수, 프랙 수(frac water), 및 생산된 물의 형태로 일관되게 생산되는 막대한 양의 유성 폐수를 생성한다. 이러한 유형의 스트림을 시뮬레이션하기 위해, 9:1 비율의 대두유 대 DC193 계면활성제를 사용하여 제조된 1.5 h/L 수중유 에멀젼을 사용하였다. 상업적인 NF 막 및 TERP-C-14 둘 모두는 오일을 효과적으로 제거하여 예상대로 투명한 투과물을 생성하였다. 상업적 나노여과(NP-30) 막(**도 12a**)은 상당한 오염을 나타내어, 오염물 여과 동안 이의 초기 플럭스의 거의 약 48%를 손상시켰다. 이러한 비가역적 플럭스 손실은 단순한 물리적 세정 공정을 통해 회복될 수 없었다. 이 데이터는 오늘날 시장에 나와 있는 최첨단 막의 전형이다. 대조적으로, TERP-C-14 가교된 막은 오일 에멀젼의 여과 동안에도 유의한 플럭스 손실을 나타내지 않았다. 오염물 여과 후, 간단한 물로 헹구면, 순수한 물 플럭스는 이의 초기 값과 동일하게 나타났다. 이러한 경향은 경이적이며, 가교된 막의 우수한 방오 특성을 나타내는 반면, 대부분의 보고된 막은 여과 단계 동안 적어도 일부 플럭스 손실을 나타내는 경향이 있다.

[0162] 두 번째 시리즈의 오염 실험을 표면에 쉽게 흡착되는 강한 경향 때문에 막의 오염 경향을 특성규명하는데 종종 사용되는 널리 공지된 단백질인 소 혈청 알부민(BSA)으로 수행하였다. BSA 및 다른 단백질에 의한 오염 정도는 이온 강도, pH, 및 다른 용액 특성을 포함하는 용액 조성에 의해 크게 영향을 받는다. 이 실험을 위해, 1g/L의 10 mM $CaCl_2$(pH: 6.4) 중 BSA 용액을 사용하였다. 칼슘 이온은 막 물질에서 일반적인 다양한 음이온성 기와의 착물화를 통해 겔 형성을 유도하여, 용액의 오염 경향을 증가시킬 수 있다. 따라서, 이 용액은 막에 대해 특히 까다로운 오염물을 구성할 것으로 예상된다.

[0163] **도 13a** 및 **13b**는 NP-30(**도 13a**) 및 TERP-C-14(**도 13b**)에 의한 1g/L의 10 mM $CaCl_2$ 용액 중 BSA(소 혈청 알부민) 단백질의 데드-엔드 여과를 보여준다. 유성 물 실험과 유사하게, 상업적 나노여과 NP-30 막은 오염물 여과 동안 이의 초기 플럭스의 약 27%를 상실하였다. 이러한 비가역적 플럭스 손실은 순수한 탈이온수 헹굼 후에 회복되지 않았다. 대조적으로, TERP-C-14 막을 통한 이러한 BSA 용액의 여과 동안 플럭스 감소는 관찰되지 않았다. 이러한 오염 실행 전후의 물 플럭스는 동일하였다. 이는 이러한 쯔비터이온성 막의 개선된 내오염성을 추가로 입증한다.

[0164] **막 제작 및 가교 (P(AM-*r*-SBMA))**

[0165] 이 작업에서 가교 가능한 ZAC는 쯔비터이온성 단량체인 설포베타인 메타크릴레이트(SBMA), 및 티올-엔 반응을 겪을 수 있는 측기에 C=C 이중 결합을 특징으로 하는 소수성 단량체인 알릴 메타크릴레이트(AM)의 통계적/무작위 공중합체였다. 디티올과의 티올-엔 반응을 통해, AM 단위가 가교된다(**도 1c, 도 1f**). 이러한 가교 반응은, 특히 소수성 도메인으로 우선적으로 분배되는 용매/가소제에서 수행될 때, 물에 침지될 때 쯔비터이온성 도메인의 팽윤을 방지한다. 결과적으로, 물에서 가교된 ZAC-기반 막의 유효 기공 크기는 이의 비가교 대응물의 것보다 작다. 소수성 상을 가교시키는데 필요한 시간 규모는 롤-투-롤 제조에서 구현되기에는 너무 길었다.

[0166] 전자 이동 원자 이동 라디칼 중합(ARGET-ATRP)에 의해 재생된 활성제를 사용하여 P(AM-*r*-SBMA)를 합성하였다(**도 1c**). 이러한 제어된 중합 반응식에서 알릴 기의 더 낮은 반응성은 알릴 측기를 온전하게 유지하면서 더 반응성인 메타크릴레이트 기를 통해서만 AM을 중합시키는 것을 허용하였다. ARGET-ATRP는 물 및 양성자성 종을 제거할 필요 없이 저온에서 설계된 중합체 및 공중합체의 합성을 가능하게 하는 강력한 중합 기술이기 때문에 이러한 합성 계획은 확장성이 높다. ^{1}H NMR은 P(AM-*r*-SBMA)의 구조에서 알릴 이중 결합(δ = 5.3 ppm; δ = 5.8 ppm)의 활성 존재를 확인하였다(**도 1d**). 공중합체의 전체 SBMA 함량은 이 스펙트럼으로부터 47 wt%인 것으로 계산되었다. 이는 반응 혼합물에서 본 발명자의 SBMA 함량과 밀접하게 일치한다. 10%의 비교적 낮은 전환율을 감안할 때, 공중합체와 반응 혼합물 조성물 사이의 밀접한 일치는 중합체 백본을 따라 AM 및 SBMA 반복 단위의 대략 무작위 배열을 의미한다. 용액이 가교된 겔을 형성하지 않았음을 보장하기 위해 제시된 데이터 세트에서 이러한 낮은 전환율이 사용되었지만, 겔화 없이 AM 및 쯔비터이온성 단량체를 함유하는 유사한 가교성 공중합체를 사용한 후속 실험에서 50% 초과의 전환율이 달성되었다. 이는 이 기술이 미래에 대부분의 특수 중합체 생성물을 상당히 능가하는 환경 영향 없이 이 공중합체의 신뢰성 있고 확장 가능한 합성에 사용될 수 있음을 나타낸다. 제

조된 공중합체는 트리플루오로에탄올(TFE) 및 디메틸설폭사이드(DMSO)에 가용성인 백색 고체이다.

[0167] 일반적인 용매에서 P(AM-*r*-SBMA)의 불량한 용해도는 이의 몰 질량을 측정하기 위한 겔 투과 크로마토그래피(GPC)의 사용을 제한하였다. 공중합체의 상대 분자량을 추정하기 위해, TFE 중 공중합체의 희석 용액에 대해 동적 광 산란(DLS)을 수행하였다. 공중합체는 디메틸 포름아미드 중 폴리아크릴로니트릴 표준에 기초하여 2.6×10^6 g mol^{-1}의 몰 질량에 상응하는 60.8 ± 1 nm의 유효 유체역학적 반경을 나타내었다. 본원에 나타낸 분자량은 필적하는 유체역학적 반경을 갖는 중합체 세그먼트의 상대 값이라는 것을 언급하는 것이 중요하다. 중합체 사슬 응집 및 중합체-용매 상호작용은 절대 몰 질량과 유체역학적 반경 사이의 관계에 크게 영향을 미치지만, GPC에 의해 계산된 상대 몰 질량도 유사한 한계를 갖는다. 따라서, 이러한 비교적 높은 상대 몰 질량은 합성된 공중합체가 장쇄 중합체임을 확인시켜 준다.

[0168] 합성된 ZAC, P(AM-*r*-SBMA)의 자가-조립된 나노구조화된 형태를 TEM을 사용하여 특성규명하였다. 설포베타인 기 및 구리(II) 이온이 안정한 복합체를 형성함에 따라, 쯔비터이온성 나노도메인을 염색하기 위해 4시간 동안 2% 수성 $CuCl_2$에 침지시켜 쯔비터이온성 나노도메인을 양성으로 염색하였다. **도 17**의 명시야 TEM 이미지에서 볼 수 있는 바와 같이, P(AM-*r*-SBMA)는 자가-조립되어 소수성(밝음) 및 쯔비터이온성(어두운) 나노도메인의 상호연결된 이중연속 네트워크를 형성한다. 어두운 쯔비터이온성 도메인은 상호연결되어, 물의 투과를 허용하는 필름을 통해 침투된 네트워크를 나타낸다. 고속 푸리에 변환(FFT) 분석(**도 17**, 삽입도)은 1.4 nm의 평균 도메인 크기를 나타낸다. 이 형태는 다른 ZAC에 대해 관찰된 것과 유사하다.

[0169] P(AM-*r*-SBMA)를 상업적 지지체 막(Solecta, PS-35) 상에 코팅하여 TFC 막을 형성시켰다. 이를 위해, P(AM-*r*-SBMA)를 TFE에 용해시켜 5 wt% 용액을 형성하고, 이를 권선형 계량 막대를 사용하여 지지체의 상부에 코팅하였다. 이 코팅된 막을 12분 동안 65℃로 예열된 오븐에 넣었다. 최종적으로, 막을 오븐에서 꺼내어 즉시 밤새 탈이온수에 침지시켰다. 제작되고 어떠한 가교도 없는 이러한 TFC 막은 TCZ-0으로 지칭된다. 캐스팅시, ZAC의 자가-조립은 소수성 AM-풍부 도메인에 의해 함께 유지되는 쯔비터이온성 나노채널에 진입하기에 충분히 작은 물 및 용질의 투과를 허용하는 쯔비터이온성 나노도메인의 네트워크를 형성시켰다(**도 17**).

[0170] 이러한 TFC 막의 형성 후, 소수성 AM 반복 단위를 디티올과의 티올-엔 클릭 반응을 사용하여 가교시켰다(**도 1c**). 가교되지 않은 TCZ-0 막을 각각 1 wt%의 DMPA(광개시제) 및 1,6-헥산디티올을 함유하는 IPA의 용액에 10분 동안 침지시켰다. 그 후, 막을 10-40초 범위의 다양한 기간 동안 UV 광에 노출시켰다. 막은 각각 TCZ-10, TCZ-20, TCZ-30, 및 TCZ-40으로 식별되며, 마지막 두 자리는 초 단위의 UV 경화 시간을 나타낸다. UV 경화 동안, DMPA는 광개시제로서 작용하여 1,6-헥산디티올에서 라디칼을 생성하였고, 이는 이후 AM 반복 단위의 알릴 이중 결합과 반응하였다(**도 1f**). 이는 소수성 도메인의 가교를 초래하여, 강성을 증가시키고, 반응 정도에 의해 결정되는 바와 같이 수성 환경에서 쯔비터이온성 나노채널의 팽윤을 방지하였다.

[0171] ATR-FTIR 분광법을 사용하여 선택적 층의 화학적 조성을 분석함으로써 선택적 층의 가교를 확인하였다(**도 18**). C-O-C 및 $-SO_3-$ 신장과 관련된 ≈ 1150 및 ≈ 1070-1090 cm-1에서의 뚜렷한 피크를 포함하여, SBMA 그룹 및 백본에 해당하는 대부분의 피크는 예상대로 TCZ-0 및 TCZ-40 막 둘 모두에서 유사하게 유지되었다. 스펙트럼 사이의 주요 차이점은 -CH=C 굽힘(985-1004 cm^{-1})을 담당하는 피크의 강도였다. TCZ-0과 비교하여 TCZ-40 막에 대한 감소된 피크 강도는 UV 경화시 티올-엔 가교를 통한 알릴 이중 결합의 소비에 기인할 수 있다.

[0172] 이러한 2개의 막의 표면 원소 조성을 XPS를 사용하여 추가로 특성규명하였다(**도 19a-19b**). O1s, N1s, C1s, 및 S2p에 대한 특징적인 피크는 둘 모두의 막에 대한 조사 스펙트럼에 존재하며(**도 19a**), 이는 선택적 층 원소 조성과 양호하게 일치한다. S2p 영역에 대한 고해상도 스펙트럼(**도 19b**)은 황 기 주위의 결합 구조의 더 깊은 특성규명을 가능하게 하였다. TCZ-0 막은 SBMA 반복 단위 상의 SO_3^- 기로부터 발생하는 단 하나의 S2p 피크(168.2 eV)를 나타내었다. 가교된 TCZ-40 막에 대한 스펙트럼은 2개의 상이한 S2p 피크를 나타내었는데, 하나는 163.5 eV이고 다른 하나는 168.2 eV이다. 추가 피크는 티올-엔 클릭 반응시 형성된 티오에테르 기(R-S-R)와 관련이 있었다. 이러한 결과는 예상된 가교 반응을 추가로 확인시켜 준다.

[0173] 코팅된 막의 형태를 SEM 영상화에 의해 조사하였다(**도 2a-2c**). 지지체 막 상부의 얇은 선택적 층은 TCZ-0 및 TCZ-40 막 둘 모두에서 명확하게 볼 수 있다. 이 층은 물리적 앵커를 형성하는 지지체의 미세 기공으로의 중합체의 부분 투과를 통해, 뿐만 아니라 분자간 상호작용을 통해 지지체에 부착된다. 가교시, 폴리설폰이 UV 조사시 공중합체에서 알릴 기와 반응할 수 있는 자유 라디칼을 생성하는 것으로 공지되어 있기 때문에, 또한 지지체와 층 사이에 약간의 화학적 결합이 있을 수 있다. 이러한 층 두께는 코팅 공정을 개선함으로써 잠재적으로 추

가로 감소될 수 있고, 이는 다른 ZAC 막 화학으로 입증된 바와 같이, 최대 50배까지 더 높은 막 투과도를 야기할 수 있다.

[0174] 막을 가교되지 않은 P(AM-*r*-SBMA)를 용이하게 용해시키는 용매인 TFE에 침지시켰다. 선택적 층이 시각적으로 변하지 않는다는 사실은 가교가 이 층의 용매 안정성을 향상시킨다는 것을 나타낸다. 이는 용매 내성 나노여과 및 유기 용매 나노여과(OSN)를 포함하는 추가 적용에서 가교된 ZAC 막의 잠재적인 미래 사용의 가능성을 열어준다.

[0175] **막 투과성 및 선택성**

[0176] 막 성능을 데드엔드(deadend) 교반 셀 여과 실험을 사용하여 특성규명하였다(**표 4**).

[0177] **표 4.** 다양한 UV 노출 시간을 갖는 TCZ 막에 대한 제조 조건, 투과도, 및 프로브 용질 거부

[0178]

명칭	UV 노출 시간 [s]	투과도 [L m^{-2}.h.bar]	VB12 거부 [%]	리보플라빈 거부 [%]
TCZ-0	0	5.5 ± 0.9	82.1 ± 0.3	32.9 ± 0.2
TCZ-10	10	3.7 ± 0.3	94.5 ± 0.2	47.3 ± 0.1
TCZ-20	20	2.3 ± 0.3	96.3 ± 0.1	54.2 ± 0.2
TCZ-30	30	1.5 ± 0.4	99.5 ± 0.3	73.5 ± 0.1
TCZ-40	40	1.2 ± 0.2	99.7 ± 0.1	74.2 ± 0.1

[0179] 가교되지 않은 TCZ-0 막의 평균 투과도는 5.5 ± 0.9 L m^{-2}.h.bar였다. P(AM-*r*-SBMA)의 소수성 도메인의 가교는 용질의 거부의 증가와 함께 물 투과도의 감소에 의해 입증되는 바와 같이, 유효 기공 크기의 감소를 초래한다. UV 경화 시간을 10초에서 40초로 증가시키면 가교되지 않은 시스템과 비교하여 ≈80%의 투과도 감소를 초래하며(**도 20**), 변화는 단지 ≈30-40초 노출 시간에서 안정된다. 이러한 경향은 이러한 알릴 기의 광중합과 같은 다른 가교 화학을 사용하여 필요한 것보다 10배 적은 1분 미만 내에 이용 가능한 AM 기의 거의 완전한 가교를 의미한다.

[0180] 막의 가장 중요한 파라미터 중 하나는 이의 선택성이다. UV 조사 시간이 이러한 막의 선택성에 어떻게 영향을 미치는지를 특성규명하기 위한 초기 스크린으로서, 2개의 중성 소분자 용질, 비타민 B12(VB12; 스톡스 직경 1.48 nm) 및 리보플라빈(스토크스 직경 ≈1 nm)을 프로브로서 사용하였다. TCZ-0 막에 의한 비타민 B12 및 리보플라빈의 거부는 각각 82% 및 33%였으며, 이는 이전 연구와 일치하였다. 두 용질의 거부는 노출 시간이 증가함에 따라 증가하였고, 투과도 결과와 일치하게 30-40초 후에 다시 한번 안정화되었다(**표 4**).

[0181] 가교되지 않은 ZAC 막의 선택성은 용질 크기에 의해 좌우된다. 합성된 쯔비터이온성 공중합체가 정전기적으로 중성이기 때문에, 막 선택성은 용질 전하에 의해 크게 영향을 받지 않으며, 대략 유사한 기하구조의 하전 및 중성 용질은 낮은 염 거부와 함께 거부 곡선을 공유한다. TCZ-0 및 TCZ-40 막의 크기-기반 선택성을 특성규명하기 위해, 다양한 음으로 하전된 염료의 거부를 측정하였다(**표 1**). 여기서 사용된 계산된 직경은 스톡스 직경이 아니라, Molecular Modeling Pro 소프트웨어를 사용하여 획득된 분자 부피로부터 계산된 분자 크기의 추정치임에 유의해야 한다. 이러한 측정은 수화 또는 분자 기하학 효과를 고려하지 않기 때문에 실제 스톡스 직경의 과소평가이지만, ZAC-기반 막에 의한 용질의 신뢰할 수 있고 예측할 수 있는 거부 특성인 것으로 입증되었다.

[0182] **도 4**는 TCZ-0 및 TCZ-40 막에 의한 상이한 음이온성 염료의 거부를 보여준다. 다양한 전하를 갖는 상이한 음이온성 염료의 거부는 막 TCZ-0 및 TCZ-40 둘 모두에 대한 단일 거부 곡선에 적합하며(**도 4**), 앞서 논의된 바와 같이 제한된 전하 효과를 의미한다. TCZ-40 막은 TCZ-0보다 더 높은 정도로 모든 염료를 거부하며, 이는 유효 기공 크기의 감소를 추가로 확인시켜준다. 이러한 염료의 최종 거부는 모두 85% 초과이며, 이는 입체 효과 및 또한 쯔비터이온-이온 상호작용에 기반하여 잠재적으로 염 거부를 나타낼 수 있는 매우 작은 기공을 의미한다.

[0183] 염료 혼합물을 분리하는 TCZ-40 막의 능력을 입증하기 위해, 본 발명자는 동일한 농도(0.05 mM)의 2개의 염료, 시카고 스카이 블루 6B(0.88 nm) 및 메틸 오렌지(0.79 nm)의 혼합물을 함유하는 용액을 여과하였다. 획득된 투과물은 597 nm에서 이 염료의 특징적인 피크가 없는 UV-가시광선 스펙트럼에 의해 문서화된 시카고 스카이 블루 6B를 함유하지 않았다(**도 6**). 메틸 오렌지는 여전히 막을 통해 투과하여, 이 혼합물의 분류를 입증하였다.

[0184] 종종 화학적 세정에 사용되는 강산 및 염기에서 이러한 막의 안정성을 시험하였다. 티올-엔 가교된 ZAC 막 중 하나인 TCZ-20의 투과도 및 비타민 B12 거부는 24시간 동안 0.5 M NaOH 또는 0.5 M HCl에 침지 후 측정 가능하

게 변하지 않았다(**도 22**). 이는 이러한 선택적 층의 화학적 안정성을 확인시켜 준다. 이러한 막은 가교성 ZAC 폴리(알릴 메타크릴레이트-무작위-설포베타인 메타크릴레이트)(P(AM-*r*-SBMA))로부터 제조된 선택적 층을 특징으로 하며, 이의 화학 구조는 **도 1c**에 제시되어 있다. 임의의 변화를 관찰하기 위한 UV 노출 시간 > 5분; 노출 시간의 추가 증가는 더 작은 기공 크기를 초래한다. 이 작업의 중요한 특징은 UV 노출 시간을 초까지 감소시키기 위한 새로운 가교 화학인 디티올과의 티올렌 클릭 화학의 이용이다. 단 10초 동안의 가교는 기공 크기의 상당한 변화를 초래하였고, 10 내지 40초 사이의 다양한 노출 시간은 유효 기공 크기, 염 거부, 및 1가/2가 이온 선택성을 추가로 조정하는 것으로 나타났다. 생성된 막은 많은 최신식 막과 비교하여 높은 Cl^-/SO_4^{2-} 선택성을 나타내었다(**표 5**).

[0185] **표 5.** 다른 막에 대한 고도로 가교된 P(AMA-r-SBMA) 막(TCZ-X)의 Cl^-/SO_4^{2-} 선택성 비교. 모든 막을 실온에서 시험하였다. 공급 용액 조성물은 개별 염 용액을 지칭한다.

막	**Cl^-** 거부	**SO_4^{2-}** 거부	공급물 성분
TCZ-X (본 작업)	28.6	83.2	Cl^-: 20 mM NaCl SO_4^{2-}: 20 mM Na_2SO_4
RCP 마이셀 [1]	16.6	30.5	Cl^-: 10 mM NaCl SO_4^{2-}: 10 mM Na_2SO_4
ZCNT/PA [2]	9	-	Cl^-: 70 mM NaCl SO_4^{2-}: 70 mM Na_2SO_4
ZNP/PA [3]	9.3	-	Cl^-: 1000 ppm NaCl SO_4^{2-}: 1000 ppm Na_2SO_4
GO/TMC [4]	19	46	Cl^-: 20 mM NaCl SO_4^{2-}: 10 mM Na_2SO_4
하전된 PEO [5]	52	89	Cl^-: 10 mM NaCl SO_4^{2-}: 10 mM Na_2SO_4
PRP/TMC [6]	7-10	5-20	Cl^-: 2g/L NaCl SO_4^{2-}: 2g/L $MgSO_4$
mMSN/PA [7]	29	80	Cl^-: 5 mmol/L NaCl SO_4^{2-}: 5 mmol/L Na_2SO_4
MPD-HOMCs/TMC [8]	50	87	Cl^-: 2000 ppm NaCl SO_4^{2-}: 2000 ppm Na_2SO_4
NFG[a]	10	50	NaCl/$MgSO_4$ (공급물이 보고되지 않음)

[a]나노여과(NF) 막 – 편평한 시트 막; https://www.sterlitech.com/nanofiltration-nf- membrane.html

[0186]

[0187] 본원에 언급된 바와 같이, TCZ-40에 의한 심지어 가장 작은 프로브 염료의 거부는 상당히 높다. 이는 선택성을 나타낼 수 있는 매우 작은 기공을 의미한다. 최근 연구에서 논의된 바와 같이, 고도로 가교된 ZAC 선택적 층을 갖는 막은 입체 효과 뿐만 아니라 쯔비터이온-이온 상호작용과 관련된 음이온 선택성을 나타낸다. 따라서, 본원에서 논의된 티올-엔 가교된 막에서 염 이온 사이의 선택성을 예상하는 것이 합리적이다. 이 가설을 시험하기 위해, 본 발명자는 2-4 bar 막횡단 압력에서 20 mM 용액을 사용하여 다양한 염, 특히 NaCl, $MgSO_4$, 및 Na_2SO_4의 거부를 측정하였다(**도 8a-8c**). 가교되지 않은 TCZ-0 막은 매우 낮은 염 거부(모든 염에 대해 <20%) 및 1에 매우 가까운 분리 인자(**표 6**)를 나타내었고, 이는 이전의 가교되지 않은 ZAC 막과 일치한다. UV 경화는 4가지 염 모두의 거부를 증가시켰지만, 이러한 변화의 패턴은 각 염의 특성에 의존적이었다. 10초만큼 적은 UV 노출에서, 본 발명자는 가교로 인한 염 거부의 현저한 증가를 관찰하였다. 선택성의 이러한 빠른 조정은 이 시스템에 고유하며, 티올-엔 화학에서의 높은 반응 속도 뿐만 아니라 ZAC-기반 막에서의 독특한 분리 메커니즘에 의해 가능하다.

[0188] **표 6.** 상이한 가해진 압력에 대한 고도로 가교된 P(AMA-r-SBMA) 막(TCZ-X)의 NaCl/Na_2SO_4 분리 인자 비교

막 명칭	2 Bar 압력	3 Bar 압력	4 Bar 압력
TCZ-0	1.0	1.1	1.2
TCZ-10	3.1	3.3	3.2
TCZ-20	3.4	3.4	3.6
TCZ-30	3.6	3.5	3.7
TCZ-40	3.8	3.7	4.3

[0189]

[0190] 모든 막을 실온에서 시험하였다. 분리 인자는 하기 식에 의해 계산된, Cl^- 및 SO_4^{2-} 이온의 통과율 사이의 비율로 정의된다:

[0191] $$분리\ 인자 = \frac{100 - R_{NaCl}}{100 - R_{Na_2SO_4}}$$

[0192] 여기서, RNaCl은 NaCl의 거부이고, RNa_2SO_4는 Na_2SO_4 이온의 거부이다. 즉, 높은 분리 인자는 동일한 반대이온이 존재할 때 클로라이드의 더 낮은 거부 및 설페이트의 더 높은 거부에 상응한다.

[0193] 가장 짧은 기간 동안 가장 유의한 변화는 Na_2SO_4였으며, 이의 2 bar에서의 거부는 단지 10초의 노출시 ≈4%에서 ≈70%로 증가하였다. Na2SO4 거부는 40초 후에 78%의 거부로, 추가 가교와 함께 현저하게 증가하지 않았다. 흥미롭게도, Na_2SO_4의 거부는 $MgSO_4$의 거부보다 일관되게 높았지만, 이러한 차이는 10초 및 20초의 가장 짧은 노출 시간에 대해 더 두드러졌다. $MgSO_4$ 거부가 또한 더 점진적으로 증가하였고, 투과 및 유기 용질 거부 경향과 유사하게 30-40초 후에 비교적 안정화되었다. 크기-기반 선택성은 이러한 경향에 대한 기여자이지만, 일부 상황에서, 가교된 ZAC 막이 유사한 전하 및 크기의 이온 사이에서 선택성을 나타낼 수 있다는 사실은 쯔비터이온-이온 상호작용이 또한 중요한 역할을 한다는 것을 의미한다. 즉, 이온의 크기 및 SBMA에 대한 이들의 친화성은 둘 모두 선택성에 영향을 미친다. 이 경우, 경향의 차이는 쯔비터이온성 나노채널로의 양이온 분배의 차이로부터 발생할 수 있으며, 이는 또한 전기중성성으로 인해 설페이트 투과성에 영향을 미친다. 더 높은 정도의 가교에서, 크기 배제로 인해 마그네슘 거부가 증가한다.

[0194] NaCl의 거부는 Na_2SO_4 및 $MgSO_4$의 거부보다 가교 시간에 따라 훨씬 덜 실질적으로 증가하여, 가교 40초 후에 최대 29%에 도달하였다. 그 결과, NaCl/Na_2SO_4 분리 인자는 조사 시간이 증가함에 따라 증가하였다(**표 6**). 가장 큰 점프는 10초 이내에 관찰되었으며, 분리 인자는 대부분 40초까지 정체되었다. 결과적으로, 이러한 티올-엔 가교된 막은 빠르고 용이한 제작과 함께 고도로 조정 가능한 1가/2가 이온 선택성을 갖는다. 예를 들어, 더 짧은 시간 동안 가교된 막(예를 들어, TCZ-10)은 제한된 양이온 분리로 2가 음이온을 제거할 수 있는 반면, 고도로 가교된 막(예를 들어, TCZ-40)은 비교적 낮은 NaCl 거부와 함께 모든 2가 이온을 선택적으로 제거하는 데 사용될 수 있다.

[0195] **내오염성**

[0196] 막 표면 상의 공급물 성분의 흡착 및 축적과 관련된 오염은 많은 적용에서 막의 광범위한 사용을 방해하는 가장 중요한 장벽 중 하나이다. 따라서, 신규한 막은 이들의 표면에 유기 오염물의 흡착을 방지함으로써 오염에 저항해야 한다. ZAC 막은 이의 표면을 덮는 고도로 수화된 쯔비터이온성 기의 존재로 인해 비교할 수 없는 내오염성을 나타내는 것으로 입증되었다.

[0197] 본 발명자는 다양한 오염물에 의한 오염에 대한 이러한 티올-엔 가교된 ZAC 막의 내성을 시험하였다. 상업적인 최신 기술의 나노여과 막(NP-30)을 또한 본 발명의 가교된 막을 이용한 오염 데이터를 비교하기 위한 벤치마크로 사용하였다.

[0198] 본 발명자는 티올-엔 가교된 ZAC 막, TCZ-40 둘 모두를 포스페이트 완충 염수(PBS) 중의 단백질 소 혈청 알부민(BSA)의 용액에 침지시키는 것을 포함하는 정적 오염 실험을 수행하였다. BSA는 표면에 쉽게 흡착되는 경향으로 인해 막의 오염 경향을 시험하는데 자주 사용된다. 이 용액에서 24시간 후, 막을 제거하고 탈이온수로 헹구었다. 이후, 막에 흡착된 단백질을 Gelcode Blue Safe Protein Stain을 사용하여 염색하였다. 오염된 NP30

막에서 더 어두운 청색은 유의한 단백질 흡착을 나타내는 반면, TCZ-40 막에서는 청색 염색이 거의 관찰되지 않았다(**도 23**). 이는 가교된 ZAC 막 TCZ-40이 이러한 단순화된 시스템에서도 내오염성의 면에서 상업적 막을 능가하는 임의의 단백질 오염을 최소한으로 경험하였음을 나타내었다.

[0199] 정적 오염 실험이 유망한 반면, 작동 중 막 오염은 훨씬 더 복잡하다. 오염은 공급물에 따라 광범위한 화학종으로 발생할 수 있고, 여과 동안 농도 양극화 및 유체역학은 오염 경향을 추가로 향상시킨다. 따라서, 본 발명자의 오염 분석의 대부분은 여과 셀에서 오염물의 점진적인 축적으로 인해 종종 오염에 대한 최악의 시나리오로 간주되는 데드-엔드 교반 셀 여과 실험을 이용하였다. 또한, 다수의 오염물을 스크리닝하였다.

[0200] 선택된 첫 번째 오염물은 수중유 에멀젼이었다. 막대한 양의 유성 폐수가 석유 및 가스 산업에 의해 생산수, 프랙 수, 및 정제 폐수의 형태로 정기적으로 생산된다. 이러한 폐수 스트림의 적절한 폐기는 여전히 중요한 문제이다. 따라서, 본 발명자는 이러한 유성 폐수를 스트림을 나타내도록 선택된 9:1 비율의 대두유 대 DC193 계면활성제를 갖는 1.5 g/L의 수중유 에멀젼으로 2개의 본 발명의 가교된 막(TCZ-30 및 TCZ-40)을 시험하였다.

[0201] **도 10a-10c**는 TCZ-30(**도 10a**), TCZ-40(**도 10b**) 및 상업적 나노여과 막 NP-30(**도 10c**)에 대한 데드-엔드 교반 셀 여과 모드에서 수행된 수중유 에멀젼 오염 실험으로부터의 데이터를 보여준다. 각각의 경우에, 초기 순수한 물 투과도를 결정하기 위해 탈이온수를 여과한 후, 오염물 용액을 20시간 동안 여과하였다. 이후, 여과 셀 및 막을 물로 여러 번 헹구어, 깨끗한 물로 정방향 플러시함으로써 물리적 세정을 시뮬레이션하였다. 이후, 임의의 오염의 가역성을 결정하기 위해 순수한 물 투과도를 다시 측정하였다. 3개의 막 모두는 공급물 및 투과물의 출현에 의해 지시되는 바와 같이 오일 액적의 높은 제거를 나타내었다. 공급물은 액적에 의한 광 산란으로 인해 반투명하고 회색을 띠었지만, 투과물은 투명하였다. **도 10a**(삽입도)는 TCZ-30 막에 대해 이를 입증한다. 다른 3개의 막으로부터의 투과물은 유사하였다.

[0202] 오염 실험 동안, TCZ-30 및 TCZ-40 막 둘 모두는 오염물 여과 동안에도 플럭스의 유의한 감소를 나타내지 않았다. 물 헹굼 후, 순수한 물 플럭스는 초기 값과 동일하게 유지된다. 이러한 성능은 대부분의 막이 여과 단계 동안 적어도 약간의 플럭스 감소를 나타내기 때문에 예외적이다. 상업적인 NP-30 막으로부터 획득된 데이터(**도 10c**)는 최신 기술을 더 대표한다. 이 막은 상당히 오염되었고, 오염물 여과 동안 이의 초기 플럭스의 거의 ≈48%를 잃었다. 이러한 손실은 물리적 세척 공정을 통해 가역적이지 않았다.

[0203] 본 발명자는 또한 BSA를 포함하는 2개의 공급물로 오염 실험을 수행하였다. BSA 및 다른 단백질의 오염 가능성은 이온 강도 및 pH를 포함하는 용액 특성에 크게 의존한다. 따라서, 본 발명자는 2개의 상이한 매트릭스에서 1 g L^{-1}의 BSA 중 용액을 제조하였다. 첫 번째는 문헌에서 초기 오염 스크리닝을 위한 매우 일반적인 시스템인 PBS(포스페이트 완충 염수)에 용해된 BSA를 포함하였다. 추가적인 도전으로서, 본 발명자는 10 mM CaCl2(pH: 6.4) 중의 BSA의 1 g/L 용액을 제조하였다. 칼슘 이온은 다수의 음이온과의 착물화를 통해 겔을 형성하는 경향이 있어, 용액의 높은 오염 경향을 초래한다.

[0204] **도 21a-21b**는 TCZ-30(**도 21a**) 및 TCZ-40(**도 21b**)에 의한 1 g L-1의 PBS 중 BSA 단백질의 데드-엔드 여과를 보여준다. 오염물 용액을 둘 모두의 막을 통해 18시간 동안 여과하였다. 어느 막에 대한 오염물 여과 동안 플럭스의 감소는 관찰되지 않았다. 부드러운 물 헹굼 후에 비가역적 플럭스 손실은 측정되지 않았다. 이러한 현상은 이러한 ZAC 막의 예외적인 내오염성을 분명히 보여준다.

[0205] 또한, 본 발명자는 또한 상기 설명된 바와 같은 보다 도전적인 단백질 용액인 1 g L^{-1}의 10 mM CaCl2 용액 중 BSA를 20시간 동안 사용하여 이들 막의 오염을 연구하였다(**도 11a-11b**). TCZ-40 막은 20시간에 걸친 오염물 여과 동안 무시할 수 있는 플럭스 감소를 나타내었고, 이는 간단한 물 헹굼 후에 완전히 회복되었다. 대조적으로, 상업적 NP-30은 오염물 여과 동안 거의 27%의 이의 초기 플럭스 감소를 나타내었다. 이러한 비가역적 플럭스 손실은 물 헹굼 후에 회복되지 않았다.

[0206] 이러한 실험은 도전적인 공급물에도 불구하고 이러한 새로운 막 패밀리가 나타내는 개선된 정도의 내오염성을 입증한다. 오염물 여과 동안 임의의 최소 막 플럭스 손실은 물리적 세정, 즉, 물로 헹굼에 의해 용이하게 회복될 수 있다. 막 플럭스가 고도로 오염된 공급물의 데드-엔드 여과 동안에도 대부분 유지되는 이러한 정도의 내오염성은, 최신 기술을 크게 능가하는 다른 ZAC-기반 막에 의해서만 일치되었다.

[0207] 제조된 ZAC 막의 선택성을 조정하기 위해 신속한 티올-엔 클릭 가교 전략을 개발하였다. 이는 롤-투-롤 산업 규모 확대를 위해 효율적으로 확장 가능한 방식으로 고도로 가교된 ZAC 막의 비교적 신속한 제조를 용이하게 한다. 이는 자가-조립된 나노여과 막의 다공도를 유의하게 변경시키기 위한 티올-엔 클릭 화학의 광범위하게 확

장 가능한 사용을 입증한다. 5분 내지 14분 사이의 증가하는 UV 노출 시간은 높은 이온 및 소분자 거부를 나타내었고, 0초 내지 300초 사이의 현저한 변화는 반응 속도가 더 짧은 시간 규모에서도 초고속이었다는 것을 검증한다. 최대 가교된 막인 TERP-C-14는 탁월한 1가/2가 선택성을 나타내었다. 한편, 장기간 작업에 필요한, 제조된 가교된 막에 의해 경이적인 방오 특성이 나타났다. 오일/물 에멀젼의 데드-엔드 여과 또는 BSA 단백질 거부는 비가역적 플럭스 손실을 나타내지 않았다. 이러한 주요 발견은 물 연수화, 생체분자 분리, 직물 폐수 처리, 및 석유 시추를 위한 해수로부터의 설페이트 제거 등에 이르는 다양한 산업 분야에서 이러한 고도로 가교된 ZAC-기반 막의 잠재적인 용도를 확증한다. 또한, 티올-엔 클릭 화학의 다용성 및 작용기 내성으로 인해 본 발명자는 광범위한 적용을 위한 신규한 부류의 가교된 무작위 쯔비터이온성 공중합체 막을 설계 및 제작할 수 있었다.

[0208] **참조로서의 포함**

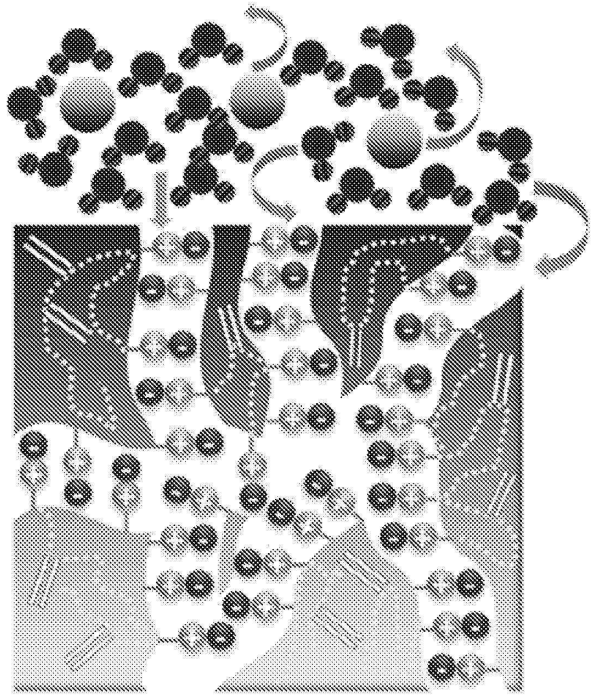
[0209] 본원에 언급된 모든 미국 및 PCT 특허 공보 및 미국 특허는 각각의 개별 특허 공보 또는 특허가 참조로서 포함되는 것으로 구체적이고 개별적으로 지시된 것처럼 그 전체가 참조로서 본원에 포함된다. 상충하는 경우, 본원의 임의의 정의를 포함하는 본 출원이 우선할 것이다.

[0210] **기타 구현예**

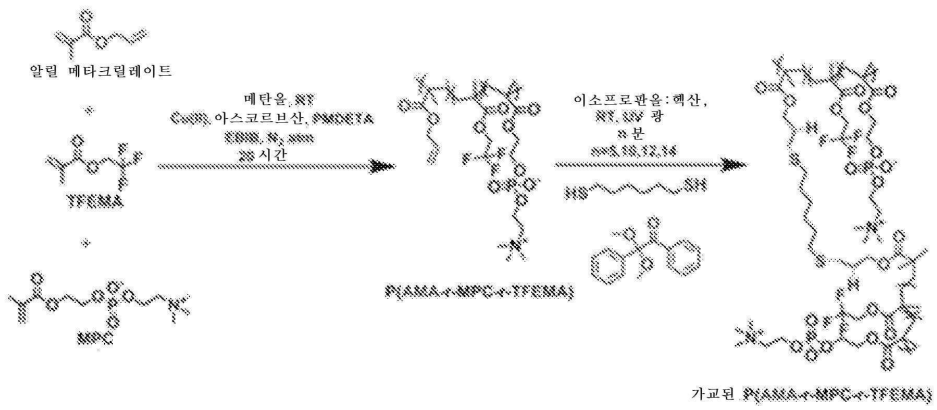
[0211] 당업자는 단지 일상적인 실험을 이용하여 본원에 설명된 특정 구현예에 대한 많은 등가물을 인지하거나 확인할 수 있을 것이다. 본원에 설명된 본 발명의 구현예의 범위는 상기 설명으로 제한되는 것으로 의도되지 않으며, 오히려 첨부된 청구범위에 기재된 바와 같다. 당업자는 하기 청구범위에 정의된 바와 같이 본 발명의 사상 또는 범위를 벗어남이 없이 이러한 설명에 대한 다양한 변경 및 변형이 이루어질 수 있음을 이해할 것이다.

도면

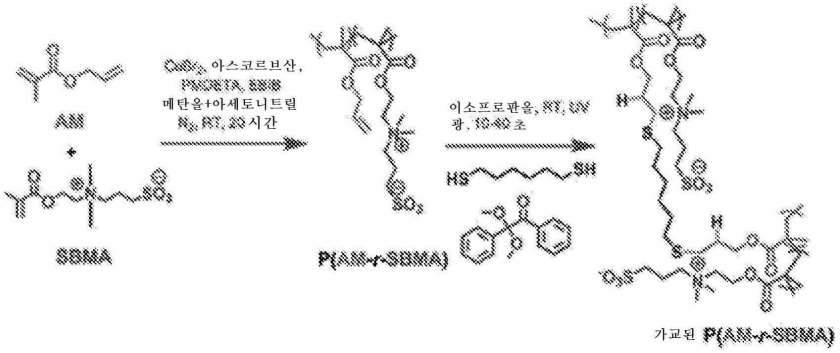
도면1a



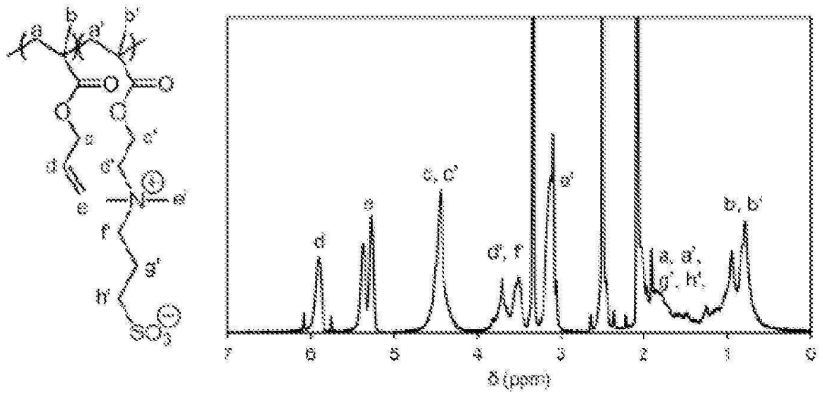
도면1b



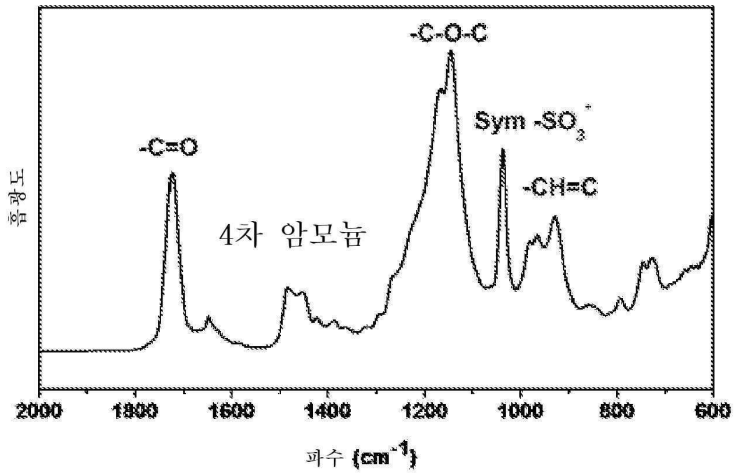
도면1c



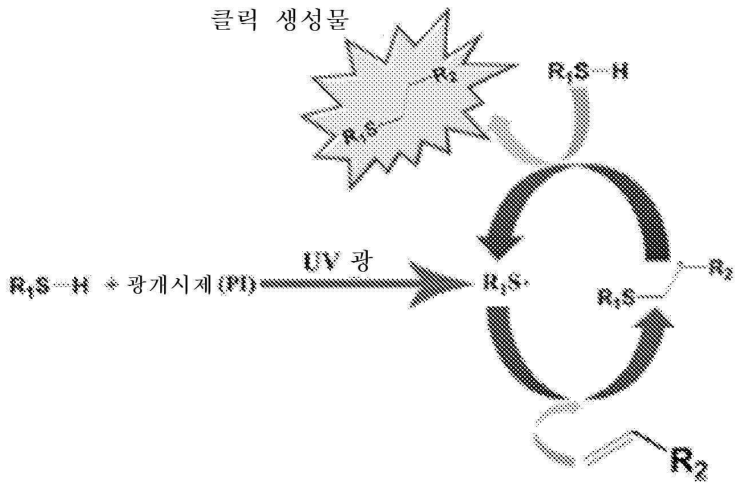
도면1d



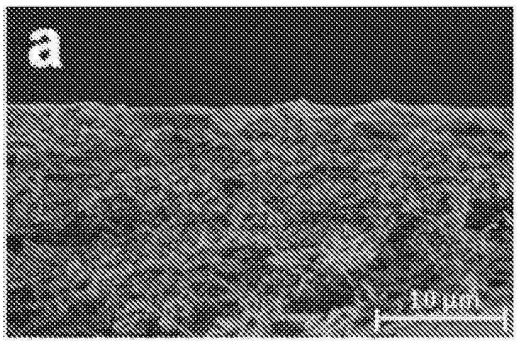
도면1e



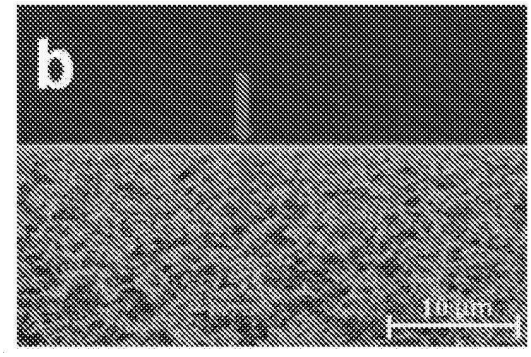
도면1f



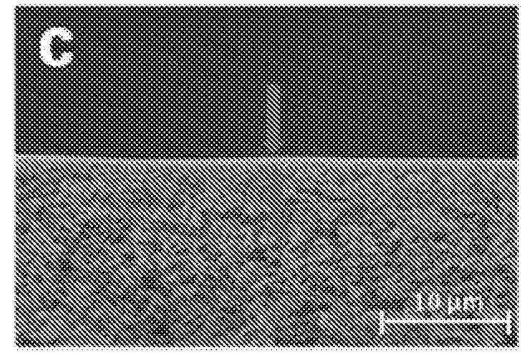
도면2a



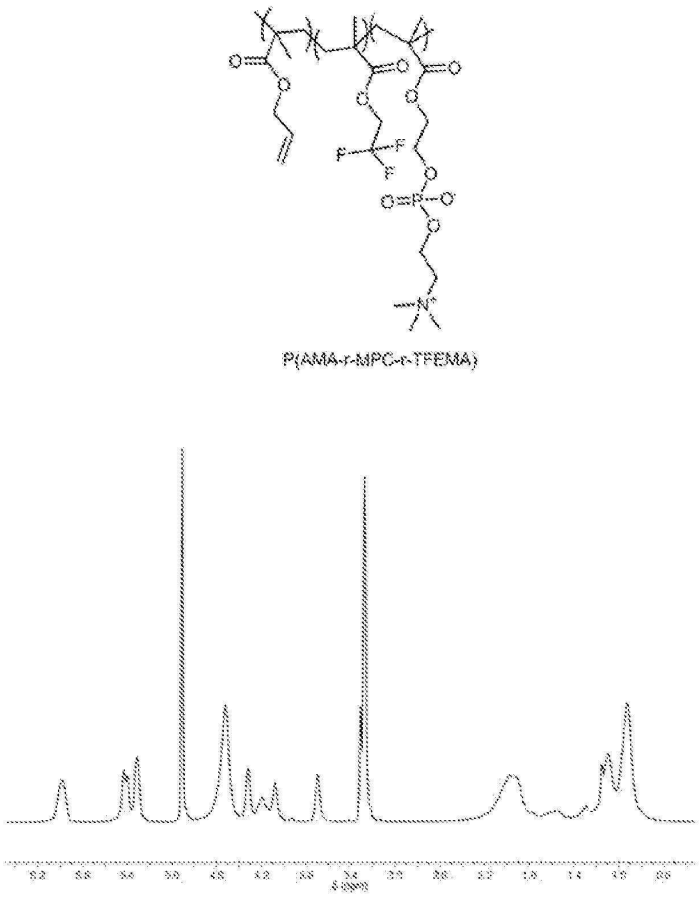
도면2b



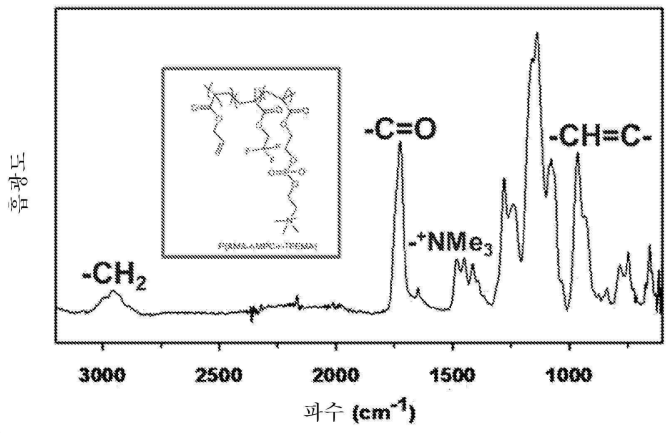
도면2c



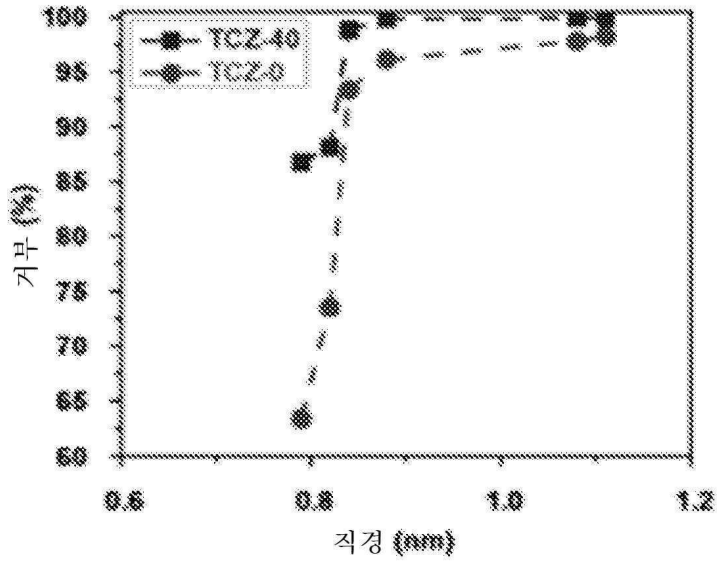
도면3a


P(AMA-r-MPC-r-TFEMA)

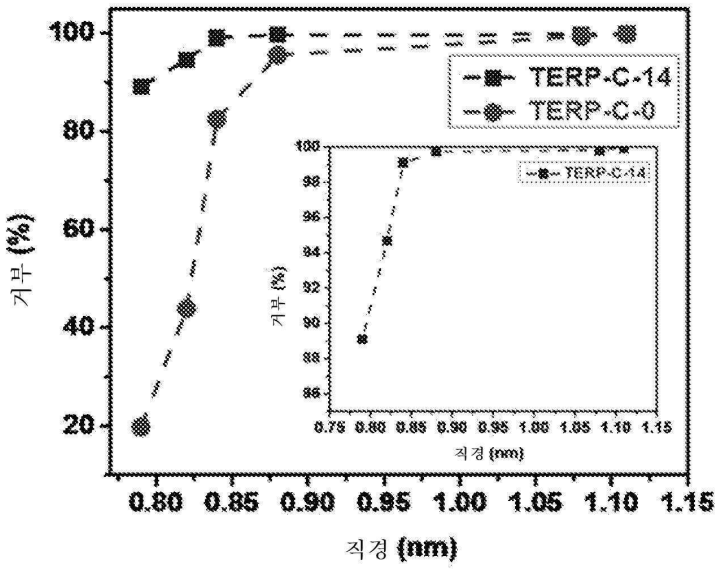
도면3b


-C=O
-CH=C-
-+NMe3
-CH2
흡광도
3000
2500
2000
1500
1000
파수 (cm-1)

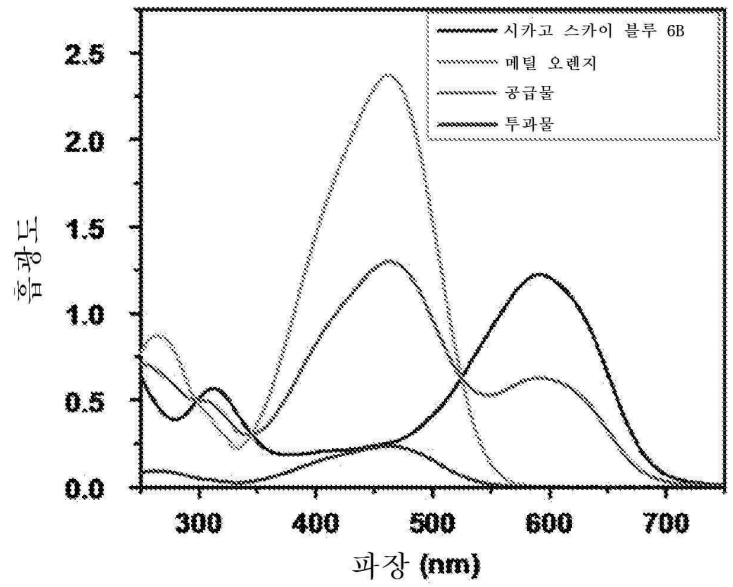
도면4



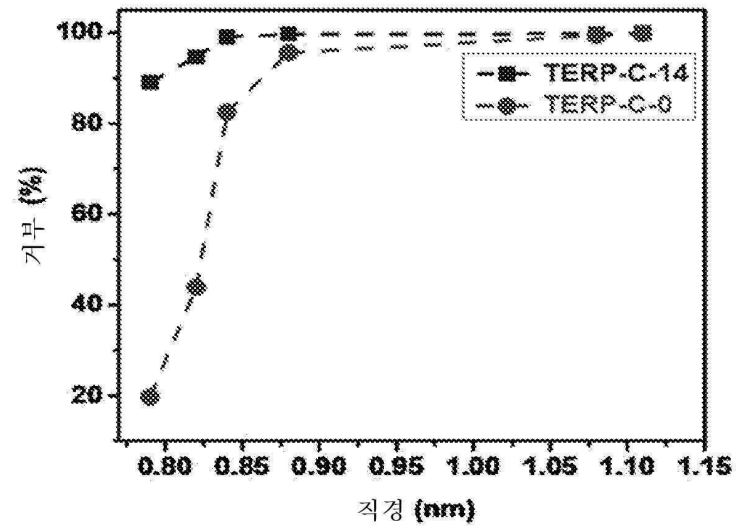
도면5



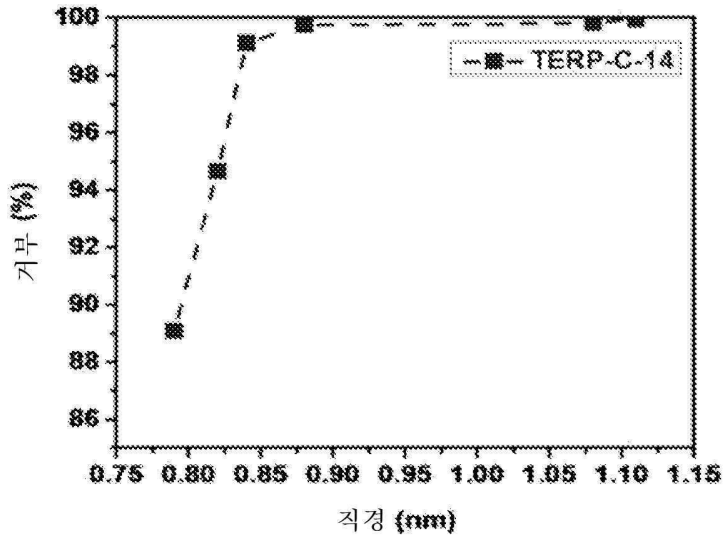
도면6


시카고 스카이 블루 6B
메틸 오렌지
공급물
투과물
흡광도
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
300
400
500
600
700
파장 (nm)

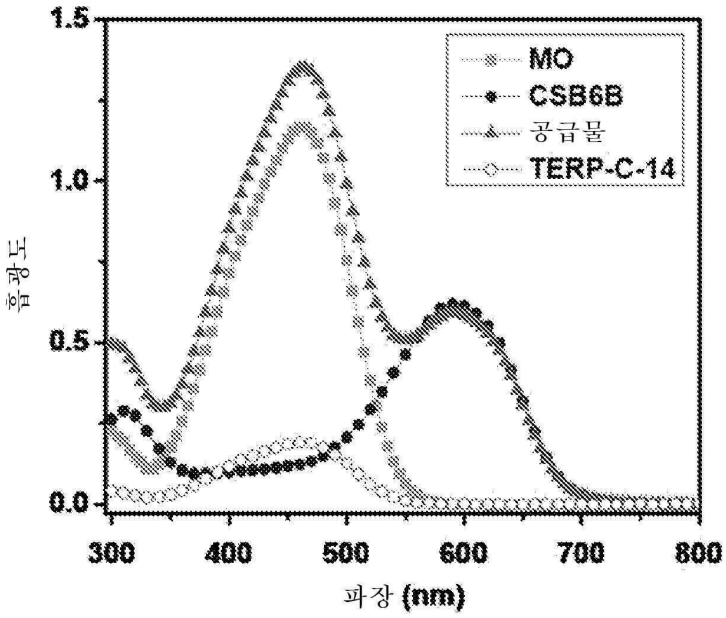
도면7a


TERP-C-14
TERP-C-0
거부 (%)
100
80
60
40
20
0.80
0.85
0.90
0.95
1.00
1.05
1.10
1.15
직경 (nm)

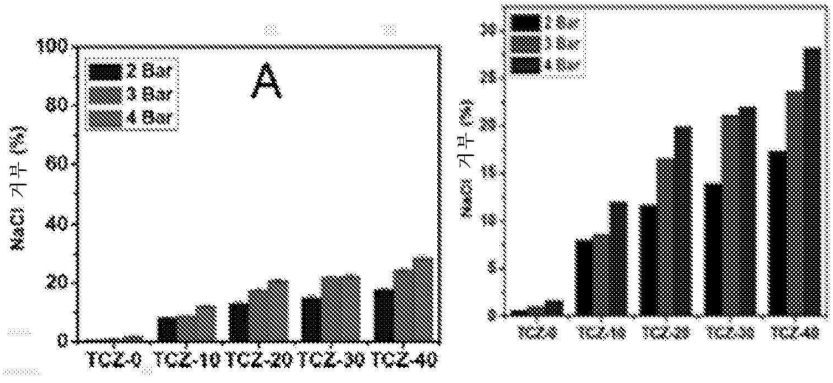
도면7b



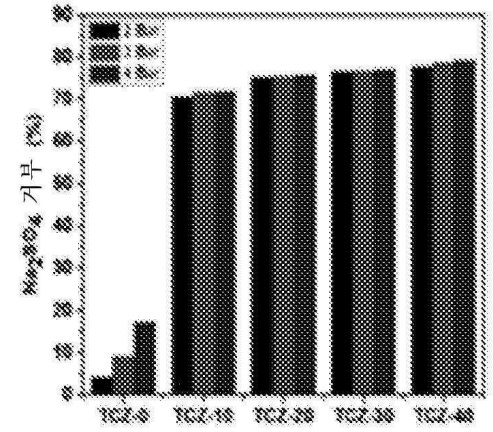
도면7c



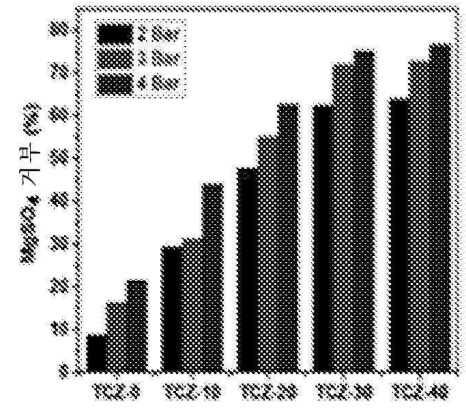
도면8a



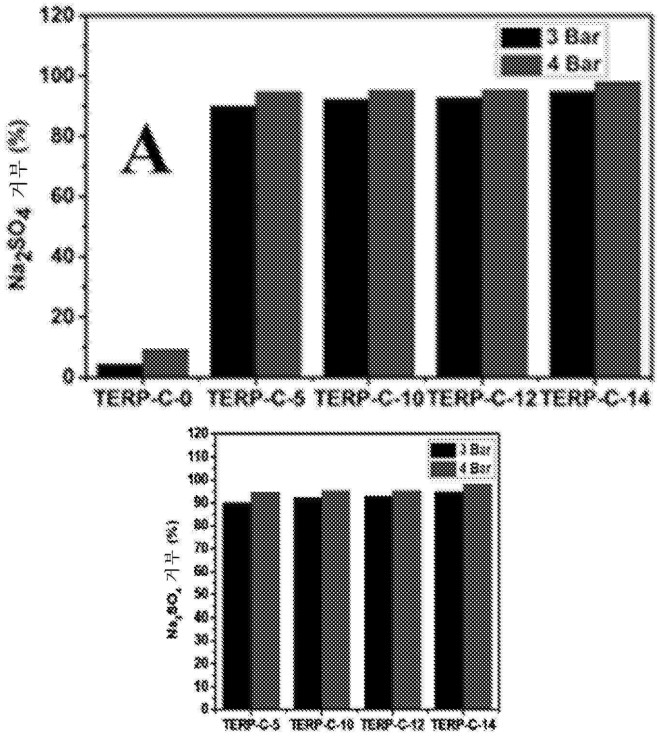
도면8b



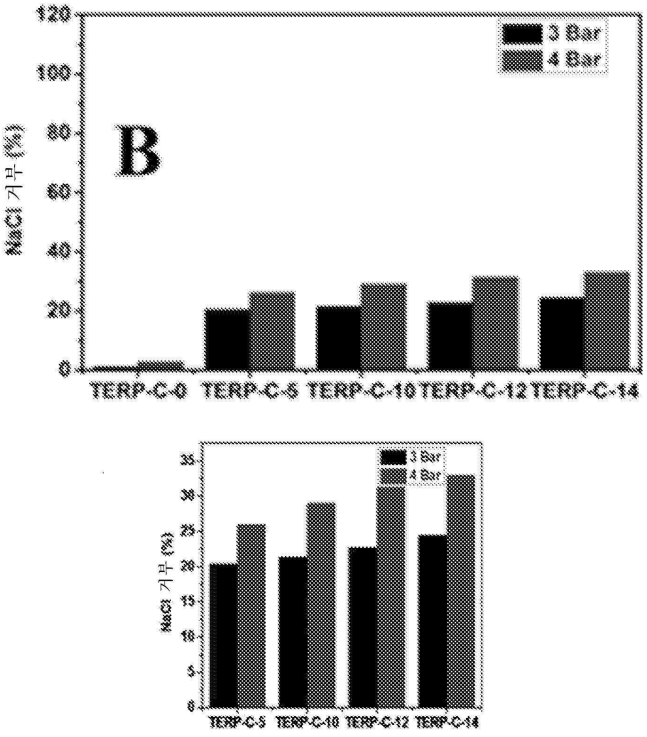
도면8c



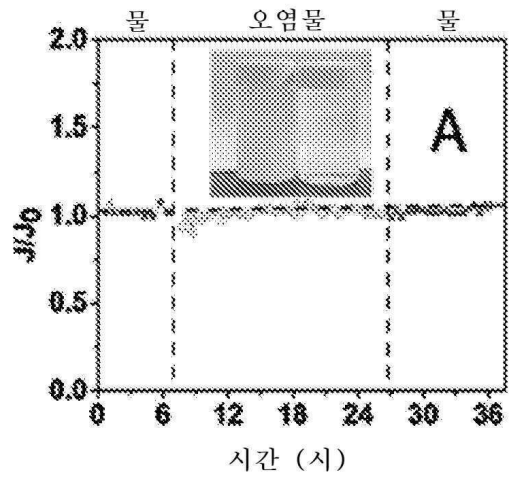
도면9a


A
3 Bar
4 Bar
Na_2SO_4 거부 (%)
0
20
40
60
80
100
120
TERP-C-0
TERP-C-5
TERP-C-10
TERP-C-12
TERP-C-14

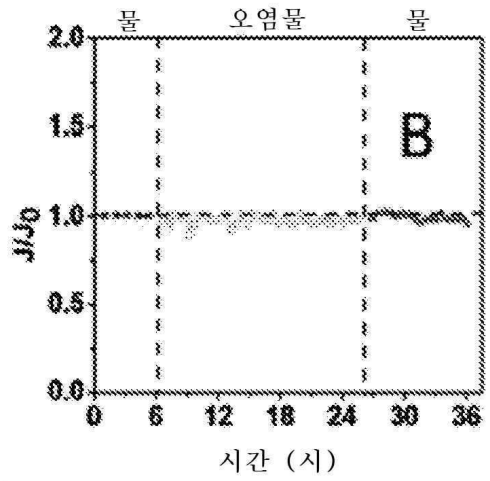
도면9b


B
3 Bar
4 Bar
NaCl 거부 (%)
0
20
40
60
80
100
120
TERP-C-0
TERP-C-5
TERP-C-10
TERP-C-12
TERP-C-14

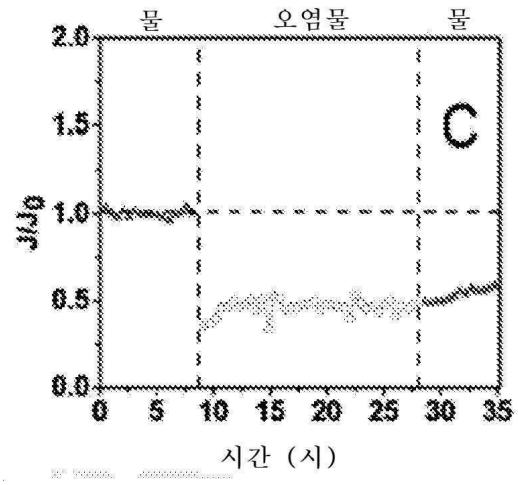
도면10a



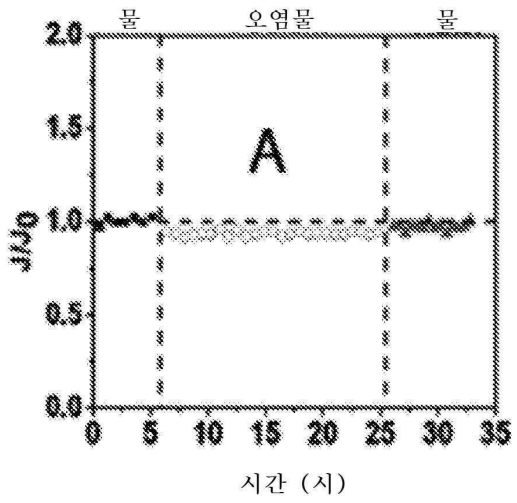
도면10b



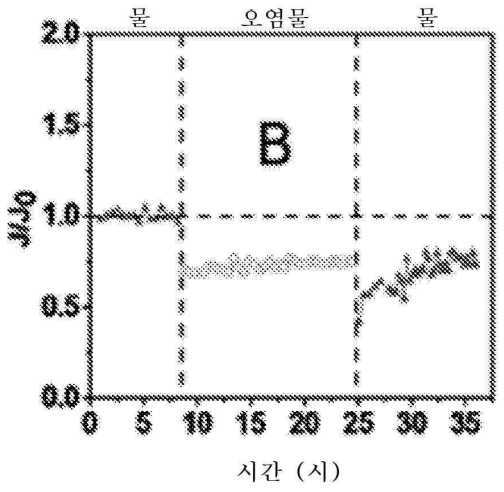
도면10c



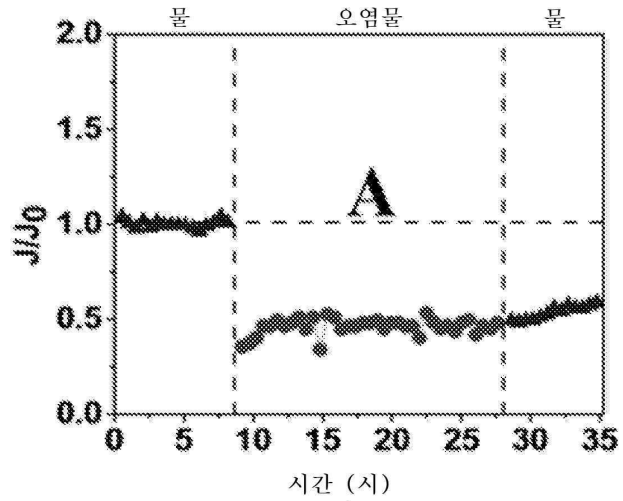
도면11a



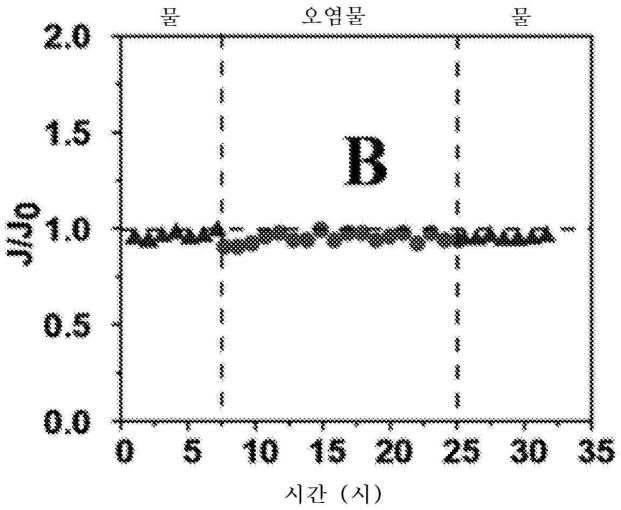
도면11b



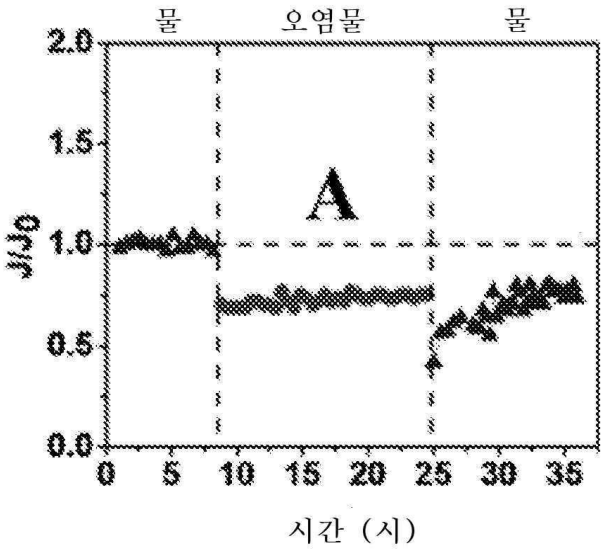
도면12a



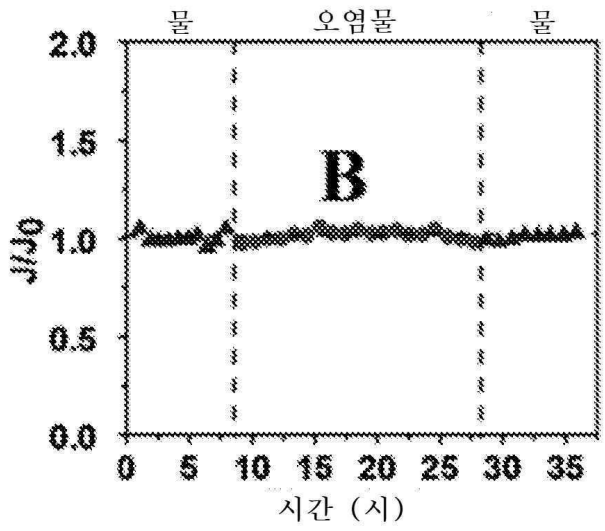
도면12b


물
오염물
물
B
J/J0
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
0
5
10
15
20
25
30
35
시간 (시)

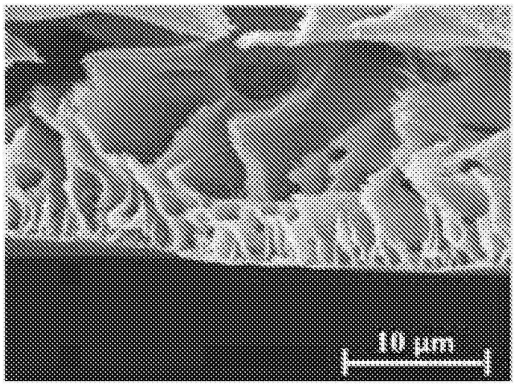
도면13a


물
오염물
물
A
J/J0
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
0
5
10
15
20
25
30
35
시간 (시)

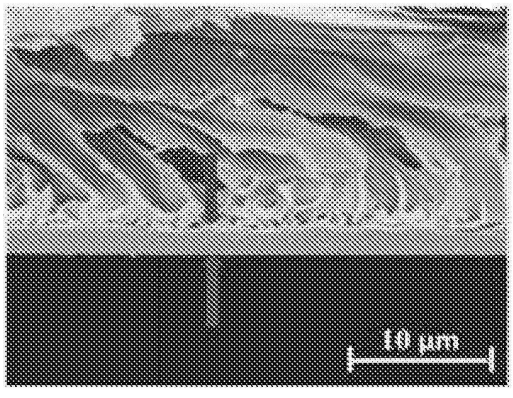
도면13b



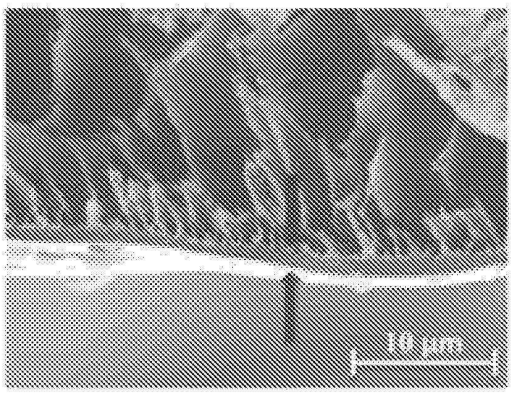
도면14a



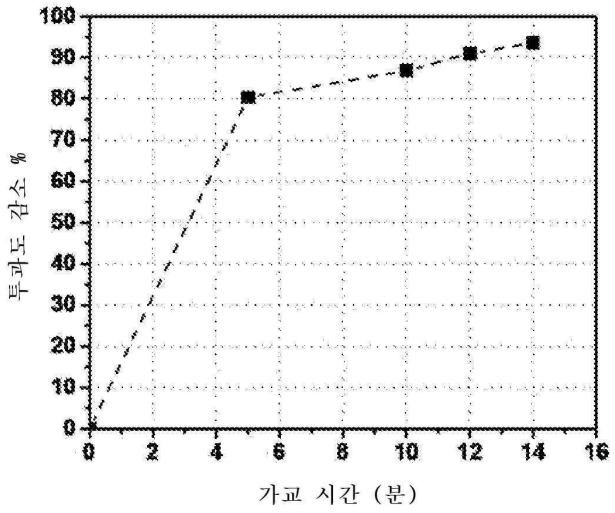
도면14b



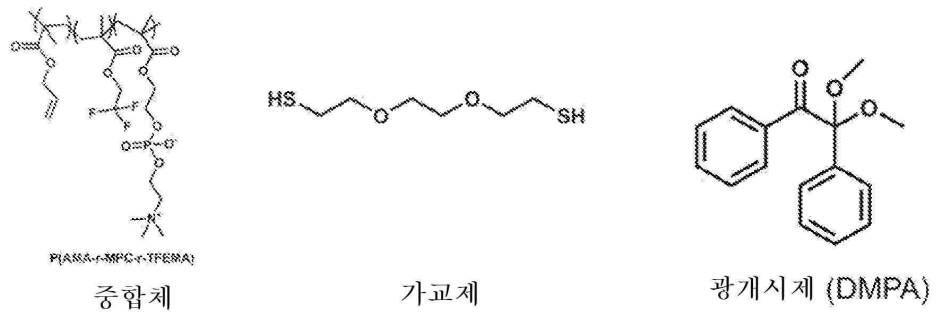
도면14c



도면15

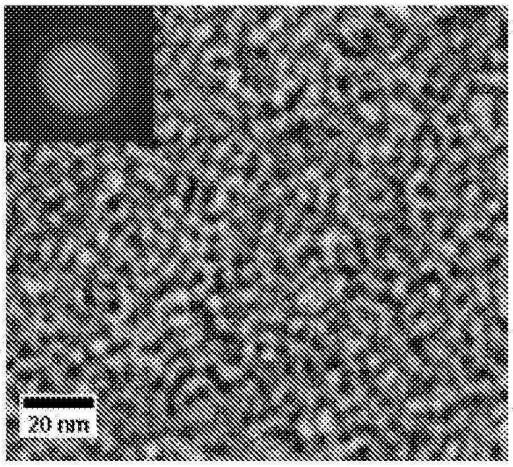


도면16

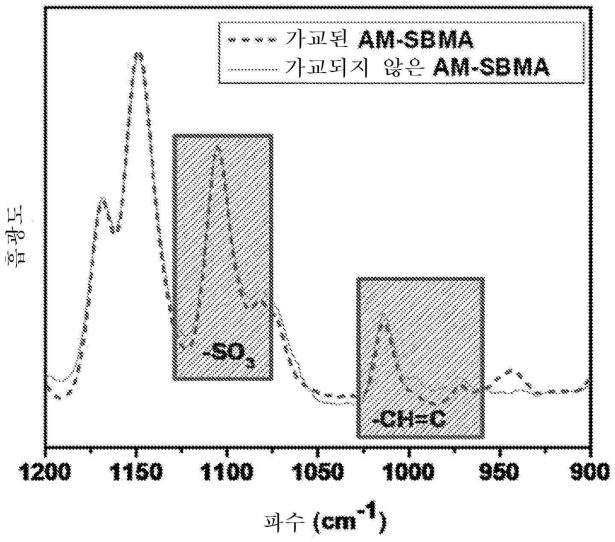


중합체 가교제 광개시제 (DMPA)

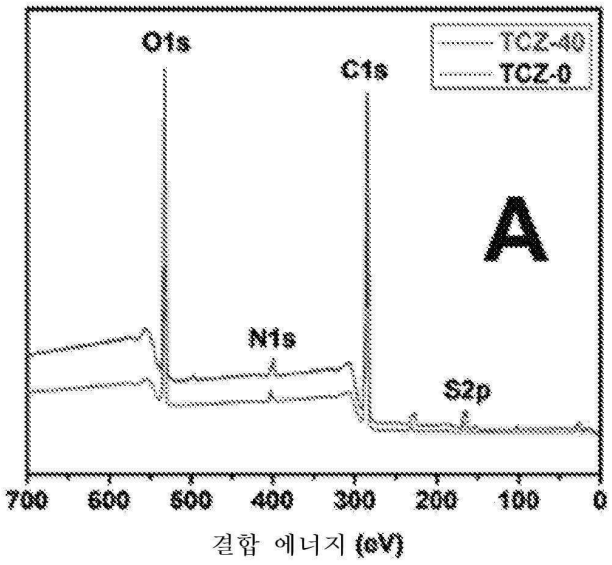
도면17


20 nm

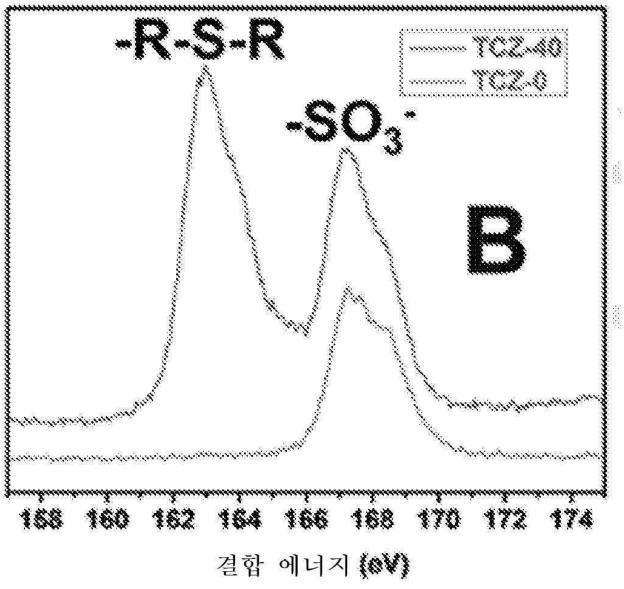
도면18


가교된 AM-SBMA
가교되지 않은 AM-SBMA
흡광도
-SO3
-CH=C
1200
1150
1100
1050
1000
950
900
파수 (cm-1)

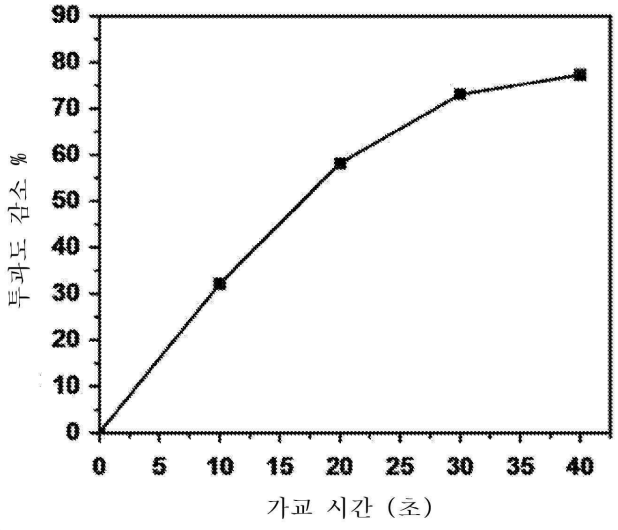
도면19a


O1s
C1s
TCZ-40
TCZ-0
A
N1s
S2p
700
600
500
400
300
200
100
0
결합 에너지 (eV)

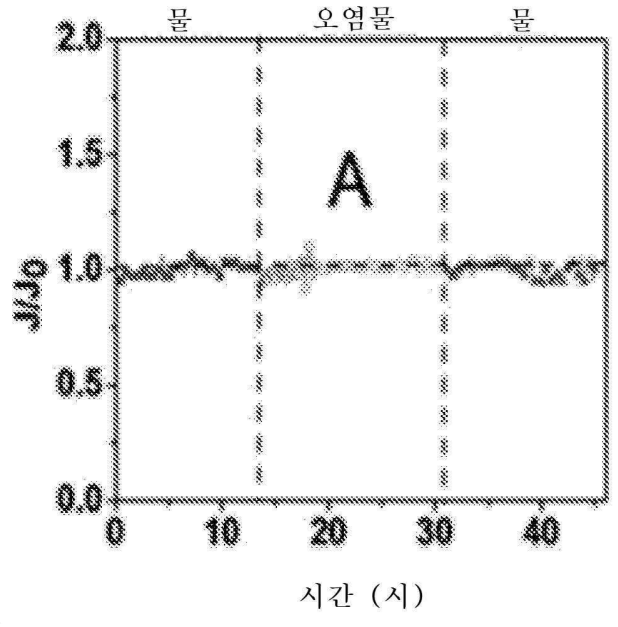
도면19b


-R-S-R
TCZ-40
TCZ-0
-SO3-
B
158
160
162
164
166
168
170
172
174
결합 에너지 (eV)

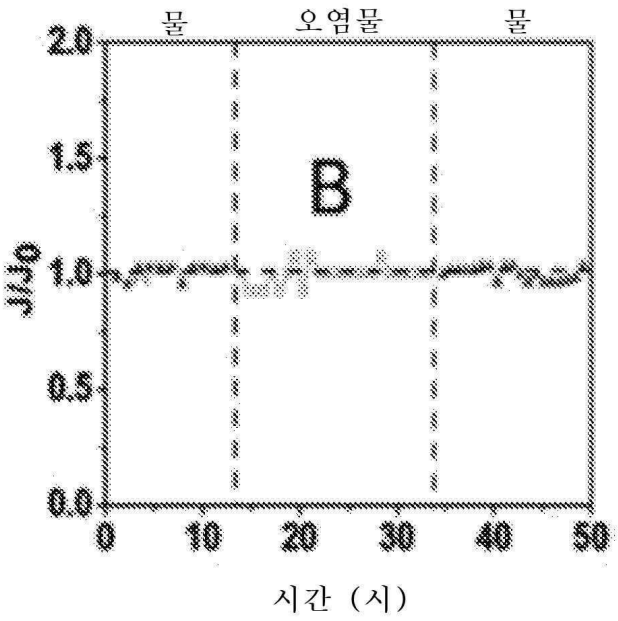
도면20


투과도 감소 %
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
0
5
10
15
20
25
30
35
40
가교 시간 (초)

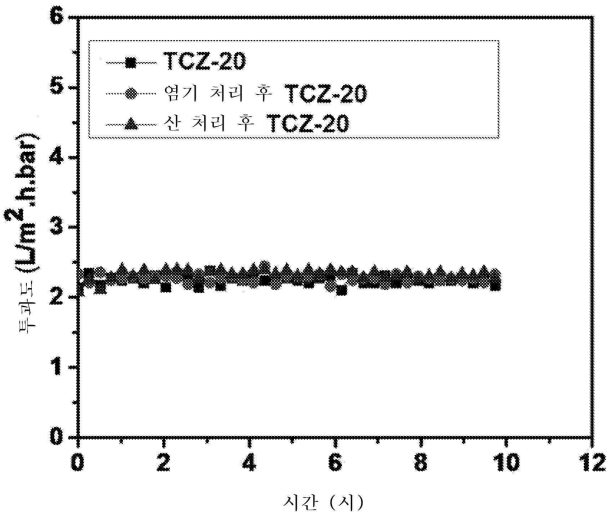
도면21a


물
오염물
물
A
J/J0
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
0
10
20
30
40
시간 (시)

도면21b


물
오염물
물
B
J/J0
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
0
10
20
30
40
50
시간 (시)

도면22


TCZ-20
염기 처리 후 TCZ-20
산 처리 후 TCZ-20
투과도 (L/m2.h.bar)
6
5
4
3
2
1
0
0
2
4
6
8
10
12
시간 (시)

도면23

