(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0002292
(43) 공개일자 2025년01월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 69/02 (2006.01) *B01D 69/12* (2006.01)
B01D 71/76 (2006.01) *C08L 33/14* (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01D 69/02 (2022.08)
B01D 69/1213 (2022.08)
(21) 출원번호 10-2024-7035875
(22) 출원일자(국제) 2023년03월30일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년10월28일
(86) 국제출원번호 PCT/US2023/016904
(87) 국제공개번호 WO 2023/192482
국제공개일자 2023년10월05일
(30) 우선권주장
63/325,274 2022년03월30일 미국(US)

(71) 출원인
트러스티즈 오브 티프츠 칼리지
미국 02155 매사추세츠 메드포드 발루 홀
(72) 발명자
아사테킨 알렉시우, 아이세
미국 02474 매사추세츠 알링턴 메드포드 스트리트 71
마자페로, 루카
미국 02155 매사추세츠 메드포드 메인 스트리트 562에이
(74) 대리인
특허법인(유)남아이피그룹

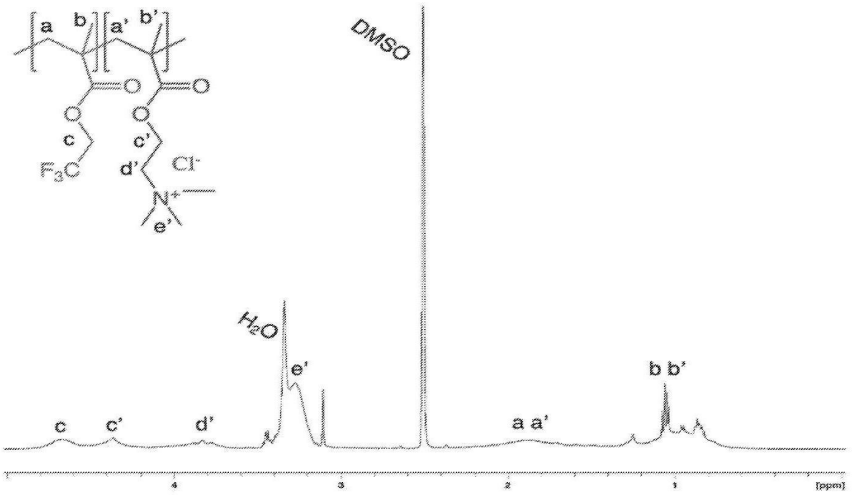
전체 청구항 수 : 총 94 항

(54) 발명의 명칭 **양친매성 고분자전해질 복합체, 다층 및 블렌드**

(57) 요 약

다공성 지지체, 및 제1 코폴리머 및 제2 코폴리머를 포함하는 선택적 층을 포함하는 복합 막이 개시되고, 여기서 제1 코폴리머는 제1 복수의 소수성 반복 단위 및 복수의 양이온성 반복 단위를 포함하고; 제2 코폴리머는 제2 복수의 소수성 반복 단위 및 복수의 음이온성 반복 단위를 포함한다. 또한, 복합 막을 제조하고 사용하는 방법이 개시된다.

대 표 도



(52) CPC특허분류
B01D 71/76 (2013.01)
C08L 33/14 (2013.01)
B01D 2325/04 (2013.01)
B01D 2325/18 (2013.01)
B01D 2325/38 (2013.01)
B01D 2325/42 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

다공성 지지체; 및 제1 코폴리머 및 제2 코폴리머를 포함하는 선택적 층을 포함하는, 복합 막으로서,

상기 제1 코폴리머는 제1 복수의 소수성 반복 단위 및 복수의 양이온성 반복 단위를 포함하고;

상기 제2 코폴리머는 제2 복수의 소수성 반복 단위 및 복수의 음이온성 반복 단위를 포함하고;

상기 제1 코폴리머 및 상기 제2 코폴리머는 물(예를 들어, 작동 조건 하의)에 본질적으로 불용성인, 복합 막.

청구항 2

제1항에 있어서, 제1 코폴리머 및 제2 코폴리머는 물(예를 들어, 작동 조건 하의)에 불용성인, 복합 막.

청구항 3

제1항에 있어서, 복합 막은 박막 복합 막인, 복합 막.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 복합 막은 약 20 μm 내지 약 1,000 μm의 두께를 갖는, 복합 막.

청구항 5

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 복합 막은 약 50 μm 내지 약 200 μm의 두께를 갖는, 복합 막.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 선택적 층은 약 30 nm 내지 약 5 μm의 두께를 갖는, 복합 막.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 선택적 층은 약 30 nm 내지 약 1,000 nm의 두께를 갖는, 복합 막.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 선택적 층은 약 10 nm, 약 25 nm, 약 50 nm, 약 75 nm, 약 100 nm, 약 125 nm, 약 150 nm, 약 175 nm, 약 200 nm, 약 225 nm, 약 250 nm, 약 275 nm, 약 300 nm, 약 325 nm, 약 350 nm, 약 375 nm, 약 400 nm, 약 425 nm, 약 450 nm, 약 475 nm, 약 500 nm, 약 525 nm, 약 550 nm, 약 575 nm, 또는 약 600 nm의 두께를 갖는, 복합 막.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 선택적 층은 약 400 nm, 약 425 nm, 약 450 nm, 약 475 nm, 약 500 nm, 약 525 nm, 약 550 nm, 약 575 nm, 또는 약 600 nm의 두께를 갖는, 복합 막.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 복수의 양이온성 반복 단위는 물(예를 들어, 중성 pH의 물 또는 작동 조건 하의 물)에서 부분적으로 양으로 하전되는, 복합 막.

청구항 11

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 복수의 양이온성 반복 단위는 물(예를 들어, 중성 pH의 물 또는 작동 조건 하의 물)에서 양으로 하전되는, 복합 막.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 복수의 음이온성 반복 단위는 물(예를 들어, 중성 pH의 물 또는 작동 조건 하의 물)에서 부분적으로 음으로 하전되는, 복합 막.

청구항 13

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 복수의 음이온성 반복 단위는 물(예를 들어, 중성 pH의 물 또는 작동 조건 하의 물)에서 음으로 하전되는, 복합 막.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 선택적 층은 제1 코폴리머 및 제2 코폴리머를 필수적 요소로 하여 구성되는, 복합 막.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 코폴리머는 약 5 내지 80 wt%의 복수의 양이온성 반복 단위를 포함하는, 복합 막.

청구항 16

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 코폴리머는 약 15 내지 75 wt%의 복수의 양이온성 반복 단위를 포함하는, 복합 막.

청구항 17

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 코폴리머는 약 20 내지 50 wt%의 복수의 양이온성 반복 단위를 포함하는, 복합 막.

청구항 18

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 코폴리머는 약 10 wt%, 약 20 wt%, 약 30 wt%, 약 40 wt%, 약 50 wt%, 약 60 wt%, 약 70 wt%, 또는 약 80 wt%의 복수의 양이온성 반복 단위를 포함하는, 복합 막.

청구항 19

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 코폴리머는 약 5 내지 80 mol%의 복수의 양이온성 반복 단위를 포함하는, 복합 막.

청구항 20

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 코폴리머는 약 15 내지 75 mol%의 복수의 양이온성 반복 단위를 포함하는, 복합 막.

청구항 21

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 코폴리머는 약 20 내지 50 mol%의 복수의 양이온성 반복 단위를 포함하는, 복합 막.

청구항 22

제1항 내지 제21항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 코폴리머는 약 10 mol%, 약 20 mol%, 약 30 mol%, 약 40 mol%, 약 50 mol%, 약 60 mol%, 약 70 mol%, 또는 약 80 mol%의 복수의 양이온성 반복 단위를 포함하는, 복합 막.

청구항 23

제1항 내지 제21항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 코폴리머는 약 10 wt%, 약 20 wt%, 약 30 wt%, 약 40 wt%, 약 50 wt%, 약 60 wt%, 약 70 wt%, 또는 약 80 wt%의 제1 복수의 소수성 반복 단위를 포함하는, 복합 막.

청구항 24

제1항 내지 제21항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 코폴리머는 약 10 mol%, 약 20 mol%, 약 30 mol%, 약 40 mol%, 약 50 mol%, 약 60 mol%, 약 70 mol%, 또는 약 80 mol%의 제1 복수의 소수성 반복 단위를 포함하는, 복합 막.

청구항 25

제1항 내지 제24항 중 어느 한 항에 있어서, 제2 코폴리머는 약 5 내지 80 wt%의 복수의 음이온성 반복 단위를 포함하는, 복합 막.

청구항 26

제1항 내지 제24항 중 어느 한 항에 있어서, 제2 코폴리머는 약 15 내지 75 wt%의 복수의 음이온성 반복 단위를 포함하는, 복합 막.

청구항 27

제1항 내지 제24항 중 어느 한 항에 있어서, 제2 코폴리머는 약 20 내지 50 wt%의 복수의 음이온성 반복 단위를 포함하는, 복합 막.

청구항 28

제1항 내지 제24항 중 어느 한 항에 있어서, 제2 코폴리머는 약 10 wt%, 약 20 wt%, 약 30 wt%, 약 40 wt%, 약 50 wt%, 약 60 wt%, 약 70 wt%, 또는 약 80 wt%의 복수의 음이온성 반복 단위를 포함하는, 복합 막.

청구항 29

제1항 내지 제24항 중 어느 한 항에 있어서, 제2 코폴리머는 약 5 내지 80 mol%의 복수의 음이온성 반복 단위를 포함하는, 복합 막.

청구항 30

제1항 내지 제24항 중 어느 한 항에 있어서, 제2 코폴리머는 약 15 내지 75 mol%의 복수의 음이온성 반복 단위를 포함하는, 복합 막.

청구항 31

제1항 내지 제24항 중 어느 한 항에 있어서, 제2 코폴리머는 약 20 내지 50 mol%의 복수의 음이온성 반복 단위를 포함하는, 복합 막.

청구항 32

제1항 내지 제24항 중 어느 한 항에 있어서, 제2 코폴리머는 약 10 mol%, 약 20 mol%, 약 30 mol%, 약 40 mol%, 약 50 mol%, 약 60 mol%, 약 70 mol%, 또는 약 80 mol%의 복수의 음이온성 반복 단위를 포함하는, 복합 막.

청구항 33

제1항 내지 제32항 중 어느 한 항에 있어서, 제2 코폴리머는 약 10 wt%, 약 20 wt%, 약 30 wt%, 약 40 wt%, 약 50 wt%, 약 60 wt%, 약 70 wt%, 또는 약 80 wt%의 제1 복수의 소수성 반복 단위를 포함하는, 복합 막.

청구항 34

제1항 내지 제32항 중 어느 한 항에 있어서, 제2 코폴리머는 약 10 mol%, 약 20 mol%, 약 30 mol%, 약 40 mol%, 약 50 mol%, 약 60 mol%, 약 70 mol%, 또는 약 80 mol%의 제2 복수의 소수성 반복 단위를 포함하는, 복합 막.

청구항 35

제1항 내지 제34항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 코폴리머는 적어도 30,000 g/mol의 평균 몰 질량을 갖는, 복합 막.

청구항 36

제1항 내지 제37항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 코폴리머는 적어도 50,000 g/mol의 평균 몰 질량을 갖는, 복합 막.

청구항 37

제1항 내지 제34항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 코폴리머는 적어도 100,000 g/mol의 평균 몰 질량을 갖는, 복합 막.

청구항 38

제1항 내지 제34항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 코폴리머는 20,000 g/mol 내지 약 500,000 g/mol의 평균 몰 질량을 갖는, 복합 막.

청구항 39

제1항 내지 제34항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 코폴리머는 30,000 g/mol 내지 약 500,000 g/mol의 평균 몰 질량을 갖는, 복합 막.

청구항 40

제1항 내지 제34항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 코폴리머는 50,000 g/mol 내지 약 500,000 g/mol의 평균 몰 질량을 갖는, 복합 막.

청구항 41

제1항 내지 제34항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 코폴리머는 100,000 g/mol 내지 약 500,000 g/mol의 평균 몰 질량을 갖는, 복합 막.

청구항 42

제1항 내지 제41항 중 어느 한 항에 있어서, 제2 코폴리머는 적어도 30,000 g/mol의 평균 몰 질량을 갖는, 복합 막.

청구항 43

제1항 내지 제41항 중 어느 한 항에 있어서, 제2 코폴리머는 적어도 50,000 g/mol의 평균 몰 질량을 갖는, 복합 막.

청구항 44

제1항 내지 제41항 중 어느 한 항에 있어서, 제2 코폴리머는 적어도 100,000 g/mol의 평균 몰 질량을 갖는, 복합 막.

청구항 45

제1항 내지 제41항 중 어느 한 항에 있어서, 제2 코폴리머는 20,000 g/mol 내지 약 500,000 g/mol의 평균 몰 질량을 갖는, 복합 막.

청구항 46

제1항 내지 제41항 중 어느 한 항에 있어서, 제2 코폴리머는 30,000 g/mol 내지 약 500,000 g/mol의 평균 몰 질량을 갖는, 복합 막.

청구항 47

제1항 내지 제41항 중 어느 한 항에 있어서, 제2 코폴리머는 50,000 g/mol 내지 약 500,000 g/mol의 평균 몰 질량을 갖는, 복합 막.

청구항 48

제1항 내지 제41항 중 어느 한 항에 있어서, 제2 코폴리머는 100,000 g/mol 내지 약 500,000 g/mol의 평균 몰 질량을 갖는, 복합 막.

청구항 49

제1항 내지 제48항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 코폴리머 및 제2 코폴리머는 다공성 지지체 상에 순차적으로 적층되는(예를 들어, 상기 제1 코폴리머 및 상기 제2 코폴리머는 다공성 지지체 층에 순차적으로 적용되었음), 복합 막.

청구항 50

제49항에 있어서, 제1 코폴리머는 제1 층(예를 들어, 최외각 층)이고, 제2 코폴리머는 제2 층인(예를 들어, 상기 제1 코폴리머 층은 상기 제2 코폴리머 층 상에 있고, 제2 코폴리머 층은 다공성 지지체와 접촉됨), 복합 막.

청구항 51

제49항에 있어서, 제2 코폴리머는 제1 층(예를 들어, 최외각 층)이고, 제1 코폴리머는 제2 층인(예를 들어, 상기 제2 코폴리머 층은 상기 제1 코폴리머 층 상에 있고, 제1 코폴리머 층은 다공성 지지체와 접촉됨), 복합 막.

청구항 52

제1항 내지 제48항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 코폴리머 및 제2 코폴리머는 다공성 지지체 상에 섞여 있는(예를 들어, 상기 제1 코폴리머 및 상기 제2 코폴리머는 상기 다공성 지지체 상에 균질한 층을 형성함), 복합 막.

청구항 53

제1항 내지 제52항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 복수의 소수성 반복 단위는 아크릴레이트(예를 들어, 알킬 아크릴레이트, 불소화 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트), 아크릴아미드(예를 들어, 불소화 아크릴아미드), 스티렌, 또는 소수성 아미노산으로부터 유래된 반복 단위를 포함하는, 복합 막.

청구항 54

제1항 내지 제52항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 복수의 소수성 반복 단위는 메타크릴레이트로부터 유래된 반복 단위를 포함하는, 복합 막.

청구항 55

제1항 내지 제52항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 복수의 소수성 반복 단위는 2,2-트리플루오로에틸 메타크릴레이트(TFEMA), 펜타플루오로프로필 메타크릴레이트, 헵타플루오로부틸, 펜타플루오로페닐 메타크릴레이트, 스티렌, 메틸 메타크릴레이트, 아크릴로니트릴, 2-클로로에틸 메타크릴레이트, 2-브로모에틸 메타크릴레이트, 및 알릴 메타크릴레이트로부터 유래된 반복 단위를 포함하는, 복합 막.

청구항 56

제1항 내지 제52항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 복수의 소수성 반복 단위는 2,2-트리플루오로에틸 메타크릴레이트(TFEMA)로부터 유래된 반복 단위를 포함하는, 복합 막.

청구항 57

제1항 내지 제56항 중 어느 한 항에 있어서, 제2 복수의 소수성 반복 단위는 아크릴레이트(예를 들어, 알킬 아크릴레이트, 불소화 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트), 아크릴아미드(예를 들어, 불소화 아크릴아미드), 스티렌, 또는 소수성 아미노산으로부터 유래된 반복 단위를 포함하는, 복합 막.

청구항 58

제1항 내지 제56항 중 어느 한 항에 있어서, 제2 복수의 소수성 반복 단위는 메타크릴레이트로부터 유래된 반복 단위를 포함하는, 복합 막.

청구항 59

제1항 내지 제56항 중 어느 한 항에 있어서, 제2 복수의 소수성 반복 단위는 2,2-트리플루오로에틸 메타크릴레이트(TFEMA), 펜타플루오로프로필 메타크릴레이트, 헵타플루오로부틸, 펜타플루오로페닐 메타크릴레이트, 스티렌, 메틸 메타크릴레이트, 아크릴로니트릴, 2-클로로에틸 메타크릴레이트, 2-브로모에틸 메타크릴레이트, 및 알릴 메타크릴레이트로부터 유래된 반복 단위를 포함하는, 복합 막.

청구항 60

제1항 내지 제56항 중 어느 한 항에 있어서, 제2 복수의 소수성 반복 단위는 2,2-트리플루오로에틸 메타크릴레이트(TFEMA)로부터 유래된 반복 단위를 포함하는, 복합 막.

청구항 61

제1항 내지 제60항 중 어느 한 항에 있어서, 복수의 양이온성 반복 단위는 아크릴레이트, 아크릴아미드, 스티렌, 또는 아민, 피리디늄, 이미다졸륨, 포스포늄, 또는 피롤리디늄으로 치환된 비닐 모노머로부터 유래된 반복 단위를 포함하는, 복합 막.

청구항 62

제1항 내지 제60항 중 어느 한 항에 있어서, 복수의 양이온성 반복 단위는 메타크릴레이트로부터 유래된 반복 단위를 포함하는, 복합 막.

청구항 63

제1항 내지 제60항 중 어느 한 항에 있어서, 복수의 양이온성 반복 단위는 [2-(메타크릴로일옥시)에틸]트리메틸암모늄 클로라이드(MAETA), [3(메타크릴로일아미노)프로필]트리메틸암모늄 클로라이드, [2-(아크릴로일옥시)에틸]트리메틸암모늄 클로라이드, (3-아크릴아미도프로필)트리메틸암모늄 클로라이드; 4-비닐벤질(트리페닐)포스포늄 클로라이드, (비닐벤질)트리메틸암모늄 클로라이드메타크릴레이트, 3-비닐아닐린, 4-비닐아닐린, 2-이소프로페닐아닐린, N-(3-아미노프로필)메타크릴아미드 하이드로클로라이드, N-비닐이미다졸륨, 1-알릴-3-비닐이미다졸륨, 1-알릴-2메틸-5-비닐-피리디늄, 1-알릴-5-비닐-피리디늄, 또는 1-메틸-1-(1-비닐사이클로헥실)피롤리디늄 아이오다이드로부터 유래된 반복 단위를 포함하는, 복합 막.

청구항 64

제1항 내지 제60항 중 어느 한 항에 있어서, 복수의 양이온성 반복 단위는 2-(메타크릴로일옥시)에틸]트리메틸암모늄 클로라이드로부터 유래된 반복 단위를 포함하는, 복합 막.

청구항 65

제1항 내지 제64항 중 어느 한 항에 있어서, 복수의 음이온성 반복 단위는 아크릴레이트, 아크릴아미드, 스티렌, 또는 카르복실산, 설포네이트, 또는 포스페이트로 치환된 비닐 모노머로부터 유래된 반복 단위를 포함하는, 복합 막.

청구항 66

제1항 내지 제64항 중 어느 한 항에 있어서, 복수의 음이온성 반복 단위는 메타크릴레이트로부터 유래된 반복 단위를 포함하는, 복합 막.

청구항 67

제1항 내지 제64항 중 어느 한 항에 있어서, 복수의 음이온성 반복 단위는 메타크릴산(MAA), 2-설포에틸 메타크릴레이트(SEMA), L-트립토판-메타크릴아미드, D-트립토판-메타크릴아미드, L 또는 D-트립토판-아크릴아미드, L 또는 D-알라닌-메타크릴아미드, L 또는 D-알라닌-아크릴아미드, L 또는 D-발린-메타크릴아미드, L 또는 D-발린-아크릴아미드, L 또는 D-이소류신-메타크릴아미드, L 또는 D-이소류신-아크릴아미드, L 또는 D-알로-이소류신-메타크릴아미드, L 또는 D-알로-이소류신-아크릴아미드, L 또는 D-메티오닌-메타크릴아미드, L 또는 D-메티오닌-아크릴아미드, L 또는 D-페닐알라닌-메타크릴아미드, L 또는 D-페닐알라닌-아크릴아미드, L 또는 D-티로신-메타크릴아미드, L 또는 D-티로신-아크릴아미드, L 또는 D-히스타딘-메타크릴아미드, L 또는 D-히스타딘-아크릴아미드, L 또는 D-글루탐산-메타크릴아미드, L 또는 D-글루탐산-메타크릴아미드, L 또는 D-아스파르트산-아크릴아미드, L 또는 D-아스파르트산-메타크릴아미드, 아크릴산, 2-카르복시에틸 아크릴레이트, 모노-2-(메타크릴로일

옥시)에틸 석시네이트, 모노-2-(메타크릴로일옥시)에틸 말레에이트, 소듐 4-비닐벤젠설포네이트, 2-아크릴아미도-2-메틸프로판 설폰산, 2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판설폰산 소듐 염, 2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판설폰산, 3-설포프로필 아크릴레이트 포타슘 염, 3-설포프로필 메타크릴레이트 포타슘 염, 3-비닐벤조산, 4-비닐벤조산, 2-비닐벤조산, 4-(2-프로페닐)벤조산, 2-메틸-2-프로펜-1-설폰산 소듐 염, 비닐설폰산 소듐 염, 비닐포스폰산, 또는 (4-에테닐페닐)메틸포스폰산으로부터 유래된 반복 단위를 포함하는, 복합 막.

청구항 68

제1항 내지 제64항 중 어느 한 항에 있어서, 복수의 음이온성 반복 단위는 2-설포에틸 메타크릴레이트로부터 유래된 반복 단위를 포함하는, 복합 막.

청구항 69

제1항 내지 제64항 중 어느 한 항에 있어서, 복수의 음이온성 반복 단위는 메타크릴산으로부터 유래된 반복 단위를 포함하는, 복합 막.

청구항 70

제1항 내지 제69항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 코폴리머는 통계적(예를 들어, 대략 랜덤) 코폴리머인, 복합 막.

청구항 71

제1항 내지 제69항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 코폴리머는 랜덤 코폴리머인, 복합 막.

청구항 72

제1항 내지 제69항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 코폴리머는 블록 코폴리머인, 복합 막.

청구항 73

제1항 내지 제69항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 코폴리머는 그라프트 코폴리머 또는 콤(comb)-형상 코폴리머인, 복합 막.

청구항 74

제1항 내지 제69항 중 어느 한 항에 있어서, 제2 코폴리머는 통계적(예를 들어, 대략 랜덤) 코폴리머인, 복합 막.

청구항 75

제1항 내지 제74항 중 어느 한 항에 있어서, 제2 코폴리머는 랜덤 코폴리머인, 복합 막.

청구항 76

제1항 내지 제74항 중 어느 한 항에 있어서, 제2 코폴리머는 블록 코폴리머인, 복합 막.

청구항 77

제1항 내지 제74항 중 어느 한 항에 있어서, 제2 코폴리머는 그라프트 코폴리머 또는 콤-형상 코폴리머인, 복합 막.

청구항 78

제1항 내지 제77항 중 어느 한 항에 있어서, 복합 막의 유효 공극 크기는 동일한 다공성 지지체 상에 제1 코폴리머만을 또는 제2 코폴리머만을 코팅함으로써 제조된 막의 유효 공극 크기보다 작은, 복합 막.

청구항 79

제78항에 있어서, 유효 공극 크기는 중성(예를 들어, 하전되지 않은) 용질의 거부를 측정함으로써 정량화되는, 복합 막.

청구항 80

제1항 내지 제79항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 코폴리머는 가교되는, 복합 막.

청구항 81

제1항 내지 제80항 중 어느 한 항에 있어서, 제2 코폴리머는 가교되는, 복합 막.

청구항 82

제1항 내지 제81항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 코폴리머 및 제2 코폴리머는 작동 조건 하의 물에 본질적으로 불용성인, 복합 막.

청구항 83

제1항 내지 제81항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 코폴리머 및 제2 코폴리머는 작동 조건 하의 물에 본질적으로 불용성인, 복합 막.

청구항 84

용액을 제1항 내지 제83항 중 어느 한 항의 복합 막과 접촉시키는 것을 포함하는, 용액으로부터 용질을 분리하는 방법.

청구항 85

제84항에 있어서, 용액은 복합 막을 통해 통과(예를 들어, 여과)되는, 방법.

청구항 86

제84항 또는 제85항에 있어서, 용질은 염(예를 들어, 염화나트륨)인, 방법.

청구항 87

제1항 내지 제83항 중 어느 한 항의 복합 막을 제조하는 방법으로서, 제8항 내지 제11항, 제15항 내지 제24항 및 제35항 내지 제41항 중 어느 한 항에 정의된 바와 같은 제1 코폴리머를 적용하는 단계; 및 제11항, 제12항, 제25항 내지 제34항 및 제42항 내지 제48항 중 어느 한 항에 정의된 바와 같은 제2 코폴리머를 다공성 지지체에 적용하여, 제1항 내지 제83항 중 어느 한 항의 복합 막을 제조하는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 88

제87항에 있어서, 제1 코폴리머 및 제2 코폴리머는 다공성 지지체 층에 순차적으로 적용되어, 이중층 막을 형성하는, 방법.

청구항 89

제88항에 있어서, 제1 코폴리머가 첫 번째로 적용되고, 제2 코폴리머가 두 번째로 적용되는, 방법.

청구항 90

제88항에 있어서, 제1 코폴리머가 두 번째로 적용되고, 제2 코폴리머가 첫 번째로 적용되는, 방법.

청구항 91

제87항에 있어서, 제1 코폴리머 및 제2 코폴리머는 다공성 지지체 층에 블렌드로서 적용되어(예를 들어, 상기 제1 코폴리머 및 상기 제2 코폴리머는 적용 전에 혼합됨), 블렌드 막을 형성하는, 방법.

청구항 92

제87항 내지 제91항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 코폴리머는 적용 전에 양성자성 용매(예를 들어, 메탄올)에 용해되는, 방법.

청구항 93

제87항 내지 제92항 중 어느 한 항에 있어서, 제2 코폴리머는 적용 전에 양성자성 용매(예를 들어, 메탄올)에 용해되는, 방법.

청구항 94

제87항 내지 제93항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 코폴리머 및 제2 코폴리머는 각각 적용 전에 양성자성 용매(예를 들어, 메탄올)에 용해되는, 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] **관련 출원**

[0002] 본 출원은 2022년 3월 30일에 출원된 미국 가특허 출원 번호 제63/325,274호에 대한 우선권의 이익을 주장하며, 이의 내용은 그 전체가 본원에 인용에 의해 포함된다.

[0003] **정부 지원**

[0004] 본 발명은 미국 에너지부에 의해 수여된 승인 번호 DEFE003185 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] 화학 산업에서 가장 에너지를 많이 소비하는 활동 중 하나는 화합물을 분리하는 것이다. 막은 효율적인 분리를 달성하기 위한 탁월한 후보이다: 이들은 확장 가능하고, 에너지 효율적이며, 가스 및 액체 분리 공정에서 이미 널리 사용되고 있다. 그럼에도 불구하고, 이들의 광범위한 사용은 통상적인 방법에 의해 제조된 막의 분리 능력, 오염, 및 안정성에 의해 제한된다.

[0006] 현재, 유사한 크기의 분자의 분리는 크로마토그래피, 증류, 및 추출과 같은 고도로 에너지 집약적인 방법을 사용하여 달성된다. 예를 들어, 프로판 및 에텐의 정제는 단독으로 세계 에너지 소비의 0.3%를 차지한다. 이러한 어려운 분리를 위해 현재의 방법 대신 막을 이용하는 것은 이들 공정의 지속 가능성을 증가시키면서 에너지 소비를 상당히 감소시킬 것이다. 서로로부터의 벤젠 유도체와 같은 다른 분리 및 부가 가치를 갖는 생물활성 화합물의 단리는 막이 사용될 수 있는 잠재적인 공정이다.

[0007] 선택성에 대한 제한 외에도, 막 파울링은 공급물이 생체거대분자, 미립자, 및/또는 오일과 같은 고농도의 성분을 갖는 적용에서 막의 광범위한 사용을 심하게 제한한다. 따라서, 신규한 막 물질을 설계할 때 파울링 방지를 고려하는 것이 중요하다. 파울링은 막 여과에서 가장 관련성이 높은 연구 분야 중 하나이며 막 분리 공정의 성능을 개선하는 데 있어서 주요 장애물이다.[6] 파울링은 막의 성능 및 온전성에 해로운 영향을 미친다. 파울런트에 대한 상업적 막의 한계를 감안할 때, 용이한 제조성 및 높은 파울링 저항성을 유지하면서 투과율, 공극 크기, 및 선택성과 같은 막 성질을 조정할 수 있다면 물 여과 분야에 변화를 일으킬 수 있다.

[0008] 마지막으로, 더 높은 선택성을 갖는 막은 많은 적용을 위한 막 공정의 경제적 실현성을 개선할 수 있다. 예를 들어, 나노미터 규모에서 조정 가능한 공극 크기 및 전하를 갖는 막은 생물분리, 복합 폐수 처리, 재사용을 위한 용액으로부터 유기물(예를 들어, 염료) 및 다른 오염물의 선택적 제거, 연수, 역삼투(RO)에 의한 담수화를 위한 해수의 전처리, 및 2차 및 3차 폐수 유출물의 최종 처리에 유용할 수 있다. 이러한 모든 경우에, 선택성은 파울링 저항성과 쌍을 이루는 것이 필수적이다.

[0009] 이전 연구는 랜덤 쯔비터이온성 양친매성 코폴리머(r-ZAC) 막이 물 투과를 위한 효과적인 나노채널의 네트워크로서 작용하는 쯔비터이온성 나노도메인의 자가-조립을 통해 형성될 수 있음을 입증하였다. r-ZAC 막의 주요 특징은 우수한 파울링 저항성, 약 1 내지 1.5 nm 크기 컷오프, 및 낮은 염 이온 보유를 포함한다. 그러나, 다양한 쯔비터이온성 모노머가 합성될 수 있지만, 소수만이 상업적으로 입수 가능하고, 일부는 단 하나의 공급업체로부터만 입수 가능하다. 또한, 대부분의 쯔비터이온성 모노머는 많은 용매에서 불량한 용해도를 나타내어, 이들의 합성 어려움을 더욱 가중시킨다. 결과적으로, 대규모로 생산된 막으로 실현 가능하게 전환될 수 있는 r-ZAC 화

학의 범위는 제한적이다. 다른 한편으로, 이온성 또는 이온화 가능한 모노머는 널리 이용 가능하고, 저렴하며, 전형적으로 가용화 및 합성이 더 용이하다.

[0010] 지난 10년 동안 주목을 받은 또 다른 부류의 선택적 층은 고분자전해질 다층이며, 이들 선택적 층은 반대로 하전된 고분자전해질의 층별(LBL) 증착에 의해 구축된다. 다층 접근법은 다수의 반대로 하전된 수용성 호모폴리머들 사이의 고분자전해질 복합체의 형성에 기반한 막의 개발을 가능하게 한다. 이들 막은 특히 미세오염물의 제거에서 우수한 막 성능을 나타내었지만, 이들의 비가교된 장기 안정성에 대한 유의한 연구는 없다. 또한, 이들의 제조 방법은 다수의 단계들을 필요로 하고 규모 확대가 복잡할 것이다. 이들 코팅은 전형적으로 헹굼에 의해 분리된, 교대적인 음이온성 및 양이온성, 수용성 고분자전해질의 여러 라운드의 딥- 또는 스프레이-코팅으로 제조된다. 전형적으로, 적어도 3 내지 5개의 이중층이 필요하다(따라서 12 내지 20개의 침지 또는 분무 단계).

발명의 내용

[0011] **발명의 개요**

[0012] 일 양태에서, 본 개시는 다공성 지지체; 및 제1 코폴리머 및 제2 코폴리머를 포함하는 선택적 층을 포함하는, 복합 막을 제공하고; 여기서,

[0013] 제1 코폴리머는 제1 복수의 소수성 반복 단위 및 복수의 양이온성 반복 단위를 포함하고;

[0014] 제2 코폴리머는 제2 복수의 소수성 반복 단위 및 복수의 음이온성 반복 단위를 포함하고;

[0015] 제1 코폴리머 및 제2 코폴리머는 물(예를 들어, 작동 조건 하의)에 본질적으로 불용성이다.

[0016] 또 다른 양태에서, 개시된 본 발명은 용액을 본원에 개시된 복합 막과 접촉시키는 것을 포함하는, 용액으로부터 용질을 분리하는 방법을 제공한다.

[0017] 또 다른 양태에서, 본 개시는 본원에 개시된 바와 같은 제1 코폴리머, 및 본원에 개시된 바와 같은 제2 코폴리머를 다공성 지지체에 적용하여 본원에 개시된 복합 막을 제조하는 것을 포함하는, 본원에 개시된 복합 막을 제조하는 방법을 제공한다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1은 2개의 모노머 단위의 공중합을 나타내는 A+ 화학 구조의 NMR 스펙트럼을 보여준다.

도 2는 2개의 모노머 단위의 공중합을 나타내는 S- 화학 구조의 NMR 스펙트럼을 보여준다.

도 3은 PS35의 최상부에 코팅된 SA의 SEM 이미지를 보여준다.

도 4는 모든 막에 의한 중성 염료의 거부를 보여준다.

도 5는 중성 용질을 사용한 S-곡선을 보여준다.

도 6은 상이한 농도에서의 Na_2SO_4 거부를 보여준다.

도 7은 상이한 농도에서의 Na_2SO_4 거부를 보여준다.

도 8은 상이한 농도에서의 Na_2SO_4 거부를 보여준다.

도 9는 상이한 농도에서의 $MgCl_2$ 거부를 보여준다.

도 10은 상이한 농도에서의 $MgCl_2$ 거부를 보여준다.

도 11은 상이한 농도에서의 $MgCl_2$ 거부를 보여준다.

도 12는 상이한 농도에서의 NaCl 거부를 보여준다.

도 13는 상이한 농도에서의 NaCl 거부를 보여준다.

도 14는 상이한 농도에서의 NaCl 거부를 보여준다.

도 15는 S- 및 SA의 수중유 5 h 파울링 시험을 보여준다. 이들 막의 초기 플럭스는 10 $L/m^2.h$로 설정되었다.

도 16은 2개의 모노머 단위의 공중합을 도시하는 M- 화학 구조의 NMR 스펙트럼을 보여준다.

도 17은 PS35의 최상부에 코팅된 AM의 SEM 이미지를 보여준다.

도 18은 PS35의 최상부에 코팅된 70/30의 SEM 이미지를 보여준다.

도 19는 상이한 APEC 블렌드 층의 물 투과율을 보여준다.

도 20은 상이한 APEC 블렌드 층을 사용한 비타민 B12 거부를 보여준다.

도 21은 상이한 농도에서의 Na_2SO_4 거부를 보여준다.

도 22는 상이한 농도에서의 $MgCl_2$ 거부를 보여준다.

도 23은 상이한 농도에서의 NaCl 거부를 보여준다.

도 24는 2개의 모노머 단위의 공중합을 나타내는 A2+ 화학 구조의 NMR 스펙트럼을 보여준다.

도 25는 2개의 모노머 단위의 공중합을 나타내는 S- 화학 구조의 NMR 스펙트럼을 보여준다.

도 26은 PS35의 최상부에 코팅된 A2S의 SEM 이미지를 보여준다.

도 27은 A2S, AS, 및 대조군 막에 의한 중성 염료의 거부를 보여준다.

도 28은 중성 용질을 사용한 S-곡선을 보여준다.

도 29는 상이한 농도에서의 Na_2SO_4 거부를 보여준다.

도 30은 상이한 농도에서의 $MgCl_2$ 거부를 보여준다.

도 31은 상이한 농도에서의 NaCl 거부를 보여준다.

도 32는 2개의 모노머 단위의 공중합을 나타내는 A+ 화학 구조의 NMR 스펙트럼을 보여준다.

도 33은 2개의 모노머 단위의 공중합을 나타내는 S2- 화학 구조의 NMR 스펙트럼을 보여준다.

도 34는 PS35의 최상부에 코팅된 AS2의 SEM 이미지를 보여준다.

도 35는 AS2, AS, 및 대조군 막에 의한 중성 염료의 거부를 보여준다.

도 36은 상이한 농도에서의 Na_2SO_4 거부를 보여준다.

도 37은 상이한 농도에서의 $MgCl_2$ 거부를 보여준다.

도 38은 상이한 농도에서의 NaCl 거부를 보여준다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] **발명의 상세한 설명**

[0020] 얇은 "선택적 층"이 다공성 지지체 상에 코팅되고, 상기 선택적 지지체가 적어도 2개의 코폴리머의 조합을 포함하는, 박막 복합재(TFC) 막이 개시된다:

[0021] 1) 적어도 2개의 유형의 반복 단위를 포함하는 "양이온성 코폴리머": 호모폴리머가 물에 불용성인 소수성 반복 단위, 및 물에 있을 때 적어도 부분적으로 양으로 하전되는 양이온성 반복 단위,

[0022] 2) 적어도 2개의 유형의 반복 단위를 포함하는 "음이온성 코폴리머": 상기와 같은 소수성 반복 단위, 및 물에 있을 때 적어도 부분적으로 음으로 하전되는 음이온성 반복 단위.

[0023] 특정 바람직한 구현예에서, 둘 모두의 코폴리머는 사용 조건 하에 본질적으로 물에 불용성이다. 전형적으로, 각각의 코폴리머는 약 5 내지 80 wt%의 하전된 (음이온성 또는 양이온성) 반복 단위, 더욱 바람직하게는 15 내지 75%의 하전된 반복 단위, 및 더욱 바람직하게는 30 내지 60%의 하전된 반복 단위를 함유한다. 이러한 특징은, 예를 들어, 수용액으로부터 증착된 소수성 반복 단위가 없는 수용성 고분자전해질을 수반하는 고분자전해질 다층 코팅과 기술을 구별한다.

[0024] 특정 바람직한 구현예에서, 둘 모두의 코폴리머는 적어도 30,000 g/mol, 더욱 바람직하게는 50,000 g/mol 초과, 및 훨씬 더 바람직하게는 100,000 g/mol 초과의 평균 몰 질량을 가질 수 있다.

[0025] 2개의 코폴리머는, 예를 들어, 2개의 하기 방법들 중 하나에 의해 다공성 지지체 상에 증착되어 선택적 층을 형성할 수 있다:

[0026] i) 지지체 상에 각각의 코폴리머를 순차적으로 코팅하여, 지지체 상에 적어도 하나의 음이온성 코폴리머 층 및 양이온성 코폴리머의 하나의 층 생성. 이러한 막 패밀리는 하기에서 "이중층 막"으로 칭해질 것이나, 원칙적으로 더 많은 수의 층이 또한 가능하다.

[0027] ii) 2개의 코폴리머의 혼합물 또는 블렌드를, 둘 모두를 동일한 용매에 용해시킴으로써 생성한 다음, 이 블렌드를 지지체 상에 코팅하여 선택적 층 생성. 이러한 막 패밀리는 "블렌드 막"으로 칭해질 것이다.

[0028] 각각의 경우에, 지지체 막의 유효 기공 크기는 TFC 막의 유효 기공 크기보다 유의하게 더 크며; 선택적 층은 지지체의 거부 성질을 유의하게 변화시킨다.

[0029] 예시적인 소수성 반복 단위는 2,2-트리플루오로에틸 메타크릴레이트(TFEMA); 다른 플루오르화 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 및 아크릴아미드(예를 들어, 펜타플루오로프로필 메타크릴레이트, 헵타플루오로부틸 메타크릴레이트, 펜타플루오로페닐 메타크릴레이트); 스티렌; 메틸 메타크릴레이트; 아크릴로니트릴; 2-클로로에틸 메타크릴레이트; 2-브로모에틸 메타크릴레이트; 알릴 메타크릴레이트; 상기 기준에 맞는 다른 모노머로부터 유래된 반복 단위를 포함한다. 또한, 사용 조건 하에 이온화 가능한/하전된 기를 갖지 않는 소수성 모노머성 펩티드 또는 차단된 아미노산이 소수성 모노머 단위로서 사용될 수 있다.

[0030] 예시적인 음이온성 반복 단위는 메타크릴산(MAA); 2-설포에틸 메타크릴레이트(SEMA); L-트립토판-메타크릴아미드; D-트립토판-메타크릴아미드; L 또는 D-트립토판-아크릴아미드; L 또는 D-알라닌-메타크릴아미드; L 또는 D-알라닌-아크릴아미드; L 또는 D-발린-메타크릴아미드; L 또는 D-발린-아크릴아미드; L 또는 D-이소류신-메타크릴아미드; L 또는 D-이소류신-아크릴아미드; L 또는 D-알로-이소류신-메타크릴아미드; L 또는 D-알로-이소류신-아크릴아미드; L 또는 D-메티오닌-메타크릴아미드; L 또는 D-메티오닌-아크릴아미드; L 또는 D-페닐알라닌-메타크릴아미드; L 또는 D-페닐알라닌-아크릴아미드; L 또는 D-티로신-메타크릴아미드; L 또는 D-티로신-아크릴아미드; L 또는 D-히스타딘-메타크릴아미드; L 또는 D-히스타딘-아크릴아미드; L 또는 D-글루탐산-메타크릴아미드; L 또는 D-글루탐산-메타크릴아미드; L 또는 D-아스파르트산-아크릴아미드; L 또는 D-아스파르트산-메타크릴아미드; 아크릴산; 2-카르복시에틸 아크릴레이트; 모노-2-(메타크릴로일옥시)에틸 석시네이트; 모노-2-(메타크릴로일옥시)에틸 말레에이트; 소듐 4-비닐벤젠설포네이트; 2-아크릴아미도-2-메틸프로판 설폰산; 2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판설폰산 소듐 염; 2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판설폰산; 3-설포프로필 아크릴레이트 포타슘 염; 3-설포프로필 메타크릴레이트 포타슘 염; 3-비닐벤조산; 4-비닐벤조산; 2-비닐벤조산; 4-(2-프로페닐)벤조산; 2-메틸-2-프로펜-1-설폰산 소듐 염; 비닐설폰산 소듐 염; 비닐포스폰산; (4-에테닐페닐)메틸포스폰산; 메타크릴레이트, 아크릴레이트, 메타크릴아미드, 아크릴아미드, 스티렌, 또는 카르복실산을 함유하는 비닐 유도체, 설포네이트, 포스페이트, 또는 사용 조건 하에 음전하를 갖는 다른 이온화 가능한/하전된 기로부터 유래된 반복 단위를 포함한다. 뿐만 아니라 사용 조건 하에 음전하를 갖는 이온화 가능한/하전된 기를 갖는 모노머성 펩티드가 음이온성 모노머 단위로서 사용될 수 있다.

[0031] 예시적인 양이온성 반복 단위는 [2-(메타크릴로일옥시)에틸]트리메틸암모늄 클로라이드(MAETA); [3(메타크릴로일아미노)프로필]트리메틸암모늄 클로라이드; [2-(아크릴로일옥시)에틸]트리메틸암모늄 클로라이드; (3-아크릴아미도프로필)트리메틸암모늄 클로라이드; 4-비닐벤질(트리페닐)포스포늄 클로라이드; (비닐벤질)트리메틸암모늄 클로라이드메타크릴레이트; 3-비닐아닐린; 4-비닐아닐린; 2-이소프로페닐아닐린; N-(3-아미노프로필)메타크릴아미드 하이드로클로라이드; N-비닐이미다졸륨 염; 1-알릴-3-비닐이미다졸륨 염; 1-알릴-2메틸-5-비닐-피리디늄 염; 1-알릴-5-비닐-피리디늄 염; 1-메틸-1-(1-비닐사이클로헥실)피롤리디늄 아이오다이드; 아민, 피리디늄, 이미다졸륨, 포스포늄, 피롤리디늄을 함유하는 메타크릴레이트, 아크릴레이트, 메타크릴아미드, 아크릴아미드, 스티렌, 또는 비닐 유도체, 또는 사용 조건 하에 양전하를 갖는 다른 이온화 가능한/하전된 기로부터 유래된 반복 단위를 포함한다. 강한 양이온 전하를 갖는 반복 단위(예를 들어, 4차 아민 기)가 바람직하다. 또한, 사용 조건 하에 양전하를 갖는 이온화 가능한/하전된 기를 갖는 모노머성 펩티드가 양이온성 모노머 단위로서 사용될 수 있다.

[0032] 특정 구현예에서, 본원에 기재된 막은 하기 특징들을 포함한다:

[0033] i) 지지체보다 낮은 유효 기공 크기

[0034] ii) 확장 가능한 제조

[0035] 특정 구현예에서, 이중층 막과 같은 본원에 개시된 막은 하기 특징들을 포함한다:

[0036] ● 이들은 중성 용질의 거부를 측정하여 정량화된 동일한 지지체 상에 음이온성 코폴리머만을 또는 양이온성 코폴리머만을 코팅함으로써 제조된 막보다 더 낮은 유효 공극 크기를 나타낸다.

[0037] ● 이들의 물 투과율은 유사한 유효 공극 크기의 상업적 막의 범위 내에 있으며, 잠재적으로 더 높게 조정될 수 있다.

[0038] ● 본질적으로 임의의 쌍의 이온화 가능한 또는 하전된 기(즉, 음이온성 및 양이온성)를 특징으로 하는 코폴리머는 이들이 용해되고 코팅될 수 있는 한 이들을 제조하는 데 사용될 수 있다. 이는 특정 쌍의 작용기가 용액에서 혼합될 때 매우 제한된 용해도를 갖고 응고되어 이용 가능한 옵션을 제한하는 블렌드 막과 상이하다.

[0039] ● 이론으로 국한시키려는 것은 아니지만, 이들 막의 선택성은 2개의 코팅된 층의 계면에서 매우 얇은 층으로부터 발생하며, 여기서 음이온성 및 양이온성 코폴리머는 상호작용하여 단리 시 각각의 코폴리머가 갖는 것보다 더 조밀한 "메쉬"를 생성하는 것으로 사료된다.

[0040] ● 이들 막의 선택성/유효 공극 크기는 각 코폴리머의 소수성/하전된 모노머 비율에 의해 제어될 수 있다. 또한, 용매 선택, 온도, 캐스팅 속도, 외부 기류, 및 후가공과 같은 요인에 의해 영향을 받는 층간 혼합 정도는 유효 공극 크기뿐만 아니라 한 쌍의 하전된 기의 화학적 성질에 영향을 미칠 수 있다.

[0041] ● 이들 막은 개선된 파울링 저항성 성질을 나타낸다. 예를 들어, 완전히 혼합되거나(즉, 전체적으로 대략 균질함) 또는 완전히 혼합에 가깝고 중성의 하전에 가까운 층은 특히 파울링 저항성이고, 이전에 보고된 양쪽성고분자전해질 막을 모방한다.

[0042] 또한, 이중층 막은 (예를 들어, 음이온성 코폴리머와 양이온성 코폴리머 사이의 반응을 통해) 계면을 포함하여 가교 가능하도록 설계되어, 안정성 및 조정성을 추가로 제공할 것으로 예상된다. 이들 반응은, 예를 들어, 에폭사이드와 1차 아민 또는 알코올; 알킬 할라이드와 3차 아민; 아지드와 알킨 사이의 반응을 포함할 수 있다. 이는 폴리머에 제3 모노머 단위; 및/또는 하전된 모노머 단위 및/또는 소수성 모노머 단위의 반응성 기의 존재를 요구한다.

[0043] 특정 구현예에서, 블렌드 막과 같은 본원에 개시된 막은 하기 특징들을 포함한다:

[0044] ● 블렌드 막은 또한 일반적으로 중성 용질의 거부를 측정함으로써 정량화된 지지체, 및 각각의 개별 코폴리머보다 낮은 유효 공극 크기를 갖는다. 그러나, 이들의 유효 공극 크기는 전형적으로 동일한 코폴리머를 갖는 이중층 접근법을 사용하여 제조된 막보다 크다.

[0045] ● 음이온성 및 양이온성 기의 몰비를 변화시킴으로써 제어될 수 있는 고도로 조정 가능한 유효 공극 크기를 나타낸다. 이러한 파라미터는 또한 투과율 및 염 거부를 제어/변경할 수 있다.

[0046] ● 시장의 다른 막과 비교하여, 파울링 저항성, 및 중성으로 하전되거나 중성의 하전에 가까운 막은 특히 매우 높은 파울링 저항성일 것이다.

[0047] 특정 구현예에서, 이중층 및 블렌드 막과 같은 본원에 개시된 막은 하기 특징들을 포함한다:

[0048] ● 쉽고 확장 가능한 코폴리머 합성.

[0049] ● 원하는 성능(예를 들어, 염 거부, 연화, 유기 분자의 크기-기반 분리, 오염물의 선택적 제거를 위한 수처리)에 대해 조정 가능한 광범위하고 제어된 범위의 선택성을 사용하여 막의 용이하고 확장 가능한 제조.

[0050] ● 다양한 파울런트에 대한 파울링 저항성.

[0051] ● 염소 저항성.

[0052] ● 화학적 저항성.

[0053] 특정 양태에서, 개선된 능력을 갖는 물질 시스템 및 막의 제조 방법이 기술된다. 하전된 기를 포함하는 과거의 다층 막은 물로부터의 흡착에 의해 증착된 수용성 고분자전해질 다층에 독점적으로 초점을 맞추었고; 본 발명은 유기 용액으로부터의 로드-코팅 수-불용성 코폴리머를 기술한다. 막의 성능은 고도로 조정 가능하고 적응 가능하다.

[0054] 본원에 개시된 막은 고분자전해질 다층 막과 상이하게 작용한다. 2개의 별도로 증착된 층의 계면에서 조밀하게 얽힌/복합된 층의 형성은 임의의 다른 시스템에서 보고된 바 없다.

[0055] 개시된 발명은 물 및 폐수 처리, 및 영양소 분리 및 회수를 포함하는 크기-선택적 및 전하-선택적 분리가 필요한 많은 여과 공정에 사용될 수 있다.

[0056] 일 양태에서, 본 개시는 다공성 지지체; 및 제1 코폴리머 및 제2 코폴리머를 포함하는 선택적 층을 포함하는, 복합 막을 제공하고; 여기서,

[0057] 제1 코폴리머는 제1 복수의 소수성 반복 단위 및 복수의 양이온성 반복 단위를 포함하고;

[0058] 제2 코폴리머는 제2 복수의 소수성 반복 단위 및 복수의 음이온성 반복 단위를 포함하고;

[0059] 제1 코폴리머 및 제2 코폴리머는 물(예를 들어, 작동 조건 하의)에 본질적으로 불용성이다.

[0060] 특정 바람직한 구현예에서, 제1 코폴리머 및 제2 코폴리머는 물(예를 들어, 작동 조건 하의)에 불용성이다.

[0061] 특정 구현예에서, 복합 막은 박막 복합 막이다.

[0062] 특정 구현예에서, 복합 막은 약 20 μm 내지 약 1,000 μm의 두께를 갖는다. 특정 구현예에서, 복합 막은 약 50 μm 내지 약 200 μm의 두께를 갖는다.

[0063] 특정 구현예에서, 선택적 층은 약 30 nm 내지 약 5 μm의 두께를 갖는다. 특정 구현예에서, 선택적 층은 약 30 nm 내지 약 1,000 nm의 두께를 갖는다. 특정 구현예에서, 선택적 층은 약 10 nm, 약 25 nm, 약 50 nm, 약 75 nm, 약 100 nm, 약 125 nm, 약 150 nm, 약 175 nm, 약 200 nm, 약 225 nm, 약 250 nm, 약 275 nm, 약 300 nm, 약 325 nm, 약 350 nm, 약 375 nm, 약 400 nm, 약 425 nm, 약 450 nm, 약 475 nm, 약 500 nm, 약 525 nm, 약 550 nm, 약 575 nm, 또는 약 600 nm의 두께를 갖는다. 특정 구현예에서, 선택적 층은 약 400 nm, 약 425 nm, 약 450 nm, 약 475 nm, 약 500 nm, 약 525 nm, 약 550 nm, 약 575 nm, 또는 약 600 nm의 두께를 갖는다.

[0064] 특정 구현예에서, 복수의 양이온성 반복 단위는 물(예를 들어, 중성 pH의 물 또는 작동 조건 하의 물)에서 부분적으로 양으로 하전된다. 특정 구현예에서, 복수의 양이온성 반복 단위는 물(예를 들어, 중성 pH의 물 또는 작동 조건 하의 물)에서 양으로 하전된다.

[0065] 특정 구현예에서, 복수의 음이온성 반복 단위는 물(예를 들어, 중성 pH의 물 또는 작동 조건 하의 물)에서 부분적으로 음으로 하전된다. 특정 구현예에서, 복수의 음이온성 반복 단위는 물(예를 들어, 중성 pH의 물 또는 작동 조건 하의 물)에서 음으로 하전된다.

[0066] 특정 구현예에서, 선택적 층은 제1 코폴리머 및 제2 코폴리머를 필수적 요소로 하여 구성된다.

[0067] 특정 구현예에서, 제1 코폴리머는 약 5 내지 80 wt%의 복수의 양이온성 반복 단위를 포함한다. 특정 구현예에서, 제1 코폴리머는 약 15 내지 75 wt%의 복수의 양이온성 반복 단위를 포함한다. 특정 구현예에서, 제1 코폴리머는 약 30 내지 60 wt%의 복수의 양이온성 반복 단위를 포함한다. 특정 구현예에서, 제1 코폴리머는 약 10 wt%, 약 20 wt%, 약 30 wt%, 약 40 wt%, 약 50 wt%, 약 60 wt%, 약 70 wt%, 또는 약 80 wt%의 복수의 양이온성 반복 단위를 포함한다. 특정 구현예에서, 제1 코폴리머는 약 5 내지 80 mol%의 복수의 양이온성 반복 단위를 포함한다. 특정 구현예에서, 제1 코폴리머는 약 15 내지 75 mol%의 복수의 양이온성 반복 단위를 포함한다.

[0068] 특정 구현예에서, 제1 코폴리머는 약 5 내지 80 mol%의 복수의 양이온성 반복 단위를 포함한다. 특정 구현예에서, 제1 코폴리머는 약 15 내지 75 mol%의 복수의 양이온성 반복 단위를 포함한다. 특정 구현예에서, 제1 코폴리머는 약 30 내지 60 mol%의 복수의 양이온성 반복 단위를 포함한다. 특정 구현예에서, 제1 코폴리머는 약 10 mol%, 약 20 mol%, 약 30 mol%, 약 40 mol%, 약 50 mol%, 약 60 mol%, 약 70 mol%, 또는 약 80 mol%의 복수의 양이온성 반복 단위를 포함한다. 특정 구현예에서, 제1 코폴리머는 약 5 내지 80 mol%의 복수의 양이온성 반복 단위를 포함한다. 특정 구현예에서, 제1 코폴리머는 약 15 내지 75 mol%의 복수의 양이온성 반복 단위를 포함한다.

[0069] 특정 구현예에서, 제1 코폴리머는 약 5 내지 80 wt%의 복수의 제1 복수의 소수성 반복 단위를 포함한다. 특정 구현예에서, 제1 코폴리머는 약 15 내지 75 wt%의 복수의 제1 복수의 소수성 반복 단위를 포함한다. 특정 구현예에서, 제1 코폴리머는 약 30 내지 60 wt%의 복수의 제1 복수의 소수성 반복 단위를 포함한다. 특정 구현예에서, 제1 코폴리머는 약 10 wt%, 약 20 wt%, 약 30 wt%, 약 40 wt%, 약 50 wt%, 약 60 wt%, 약 70 wt%, 또는 약

80 wt%의 복수의 제1 복수의 소수성 반복 단위를 포함한다. 특정 구현예에서, 제1 코폴리머는 약 5 내지 80 wt%의 복수의 제1 복수의 소수성 반복 단위를 포함한다. 특정 구현예에서, 제1 코폴리머는 약 15 내지 75 wt%의 복수의 제1 복수의 소수성 반복 단위를 포함한다.

[0070] 특정 구현예에서, 제1 코폴리머는 약 5 내지 80 mol%의 복수의 제1 복수의 소수성 반복 단위를 포함한다. 특정 구현예에서, 제1 코폴리머는 약 15 내지 75 mol%의 복수의 제1 복수의 소수성 반복 단위를 포함한다. 특정 구현예에서, 제1 코폴리머는 약 30 내지 60 mol%의 복수의 제1 복수의 소수성 반복 단위를 포함한다. 특정 구현예에서, 제1 코폴리머는 약 10 mol%, 약 20 mol%, 약 30 mol%, 약 40 mol%, 약 50 mol%, 약 60 mol%, 약 70 mol%, 또는 약 80 mol%의 복수의 제1 복수의 소수성 반복 단위를 포함한다. 특정 구현예에서, 제1 코폴리머는 약 5 내지 80 mol%의 복수의 제1 복수의 소수성 반복 단위를 포함한다. 특정 구현예에서, 제1 코폴리머는 약 15 내지 75 mol%의 복수의 제1 복수의 소수성 반복 단위를 포함한다.

[0071] 특정 구현예에서, 제2 코폴리머는 약 5 내지 80 wt%의 복수의 음이온성 반복 단위를 포함한다. 특정 구현예에서, 제2 코폴리머는 약 15 내지 75 wt%의 복수의 음이온성 반복 단위를 포함한다. 특정 구현예에서, 제2 코폴리머는 약 30 내지 60 wt%의 복수의 음이온성 반복 단위를 포함한다. 특정 구현예에서, 제2 코폴리머는 약 10 wt%, 약 20 wt%, 약 30 wt%, 약 40 wt%, 약 50 wt%, 약 60 wt%, 약 70 wt%, 또는 약 80 wt%의 복수의 음이온성 반복 단위를 포함한다. 특정 구현예에서, 제2 코폴리머는 약 5 내지 80 mol%의 복수의 음이온성 반복 단위를 포함한다. 특정 구현예에서, 제2 코폴리머는 약 15 내지 75 mol%의 복수의 음이온성 반복 단위를 포함한다.

[0072] 특정 구현예에서, 제2 코폴리머는 약 5 내지 80 mol%의 복수의 음이온성 반복 단위를 포함한다. 특정 구현예에서, 제2 코폴리머는 약 15 내지 75 mol%의 복수의 음이온성 반복 단위를 포함한다. 특정 구현예에서, 제2 코폴리머는 약 30 내지 60 mol%의 복수의 음이온성 반복 단위를 포함한다. 특정 구현예에서, 제2 코폴리머는 약 10 mol%, 약 20 mol%, 약 30 mol%, 약 40 mol%, 약 50 mol%, 약 60 mol%, 약 70 mol%, 또는 약 80 mol%의 복수의 음이온성 반복 단위를 포함한다. 특정 구현예에서, 제2 코폴리머는 약 5 내지 80 mol%의 복수의 음이온성 반복 단위를 포함한다. 특정 구현예에서, 제2 코폴리머는 약 15 내지 75 mol%의 복수의 음이온성 반복 단위를 포함한다.

[0073] 특정 구현예에서, 제2 코폴리머는 약 5 내지 80 wt%의 복수의 제2 복수의 소수성 반복 단위를 포함한다. 특정 구현예에서, 제2 코폴리머는 약 15 내지 75 wt%의 복수의 제2 복수의 소수성 반복 단위를 포함한다. 특정 구현예에서, 제2 코폴리머는 약 30 내지 60 wt%의 복수의 제2 복수의 소수성 반복 단위를 포함한다. 특정 구현예에서, 제2 코폴리머는 약 10 wt%, 약 20 wt%, 약 30 wt%, 약 40 wt%, 약 50 wt%, 약 60 wt%, 약 70 wt%, 또는 약 80 wt%의 복수의 제2 복수의 소수성 반복 단위를 포함한다. 특정 구현예에서, 제2 코폴리머는 약 5 내지 80 wt%의 복수의 제2 복수의 소수성 반복 단위를 포함한다. 특정 구현예에서, 제2 코폴리머는 약 15 내지 75 wt%의 복수의 제2 복수의 소수성 반복 단위를 포함한다.

[0074] 특정 구현예에서, 제2 코폴리머는 약 5 내지 80 mol%의 복수의 제2 복수의 소수성 반복 단위를 포함한다. 특정 구현예에서, 제2 코폴리머는 약 15 내지 75 mol%의 복수의 제2 복수의 소수성 반복 단위를 포함한다. 특정 구현예에서, 제2 코폴리머는 약 30 내지 60 mol%의 복수의 제2 복수의 소수성 반복 단위를 포함한다. 특정 구현예에서, 제2 코폴리머는 약 10 mol%, 약 20 mol%, 약 30 mol%, 약 40 mol%, 약 50 mol%, 약 60 mol%, 약 70 mol%, 또는 약 80 mol%의 복수의 제2 복수의 소수성 반복 단위를 포함한다. 특정 구현예에서, 제2 코폴리머는 약 5 내지 80 mol%의 복수의 제2 복수의 소수성 반복 단위를 포함한다. 특정 구현예에서, 제2 코폴리머는 약 15 내지 75 mol%의 복수의 제2 복수의 소수성 반복 단위를 포함한다.

[0075] 특정 구현예에서, 제1 코폴리머는 적어도 50,000 g/mol의 평균 몰 질량을 갖는다. 특정 구현예에서, 제1 코폴리머는 적어도 100,000 g/mol의 평균 몰 질량을 갖는다. 특정 구현예에서, 제1 코폴리머는 20,000 g/mol 내지 약 500,000 g/mol의 평균 몰 질량을 갖는다. 특정 구현예에서, 제1 코폴리머는 30,000 g/mol 내지 약 500,000 g/mol의 평균 몰 질량을 갖는다. 특정 구현예에서, 제1 코폴리머는 50,000 g/mol 내지 약 500,000 g/mol의 평균 몰 질량을 갖는다. 특정 구현예에서, 제1 코폴리머는 100,000 g/mol 내지 약 500,000 g/mol의 평균 몰 질량을 갖는다.

[0076] 특정 구현예에서, 제2 코폴리머는 적어도 50,000 g/mol의 평균 몰 질량을 갖는다. 특정 구현예에서, 제2 코폴리머는 적어도 100,000 g/mol의 평균 몰 질량을 갖는다. 특정 구현예에서, 제2 코폴리머는 20,000 g/mol 내지 약 500,000 g/mol의 평균 몰 질량을 갖는다. 특정 구현예에서, 제2 코폴리머는 30,000 g/mol 내지 약 500,000 g/mol의 평균 몰 질량을 갖는다. 특정 구현예에서, 제2 코폴리머는 50,000 g/mol 내지 약 500,000 g/mol의 평

균 몰 질량을 갖는다. 특정 구현예에서, 제2 코폴리머는 100,000 g/mol 내지 약 500,000 g/mol의 평균 몰 질량을 갖는다.

[0077] 특정 구현예에서, 제1 코폴리머 및 제2 코폴리머는 다공성 지지체 상에 순차적으로 적층된다(예를 들어, 제1 코폴리머 및 제2 코폴리머는 다공성 지지체 층에 순차적으로 적용되었다). 특정 구현예에서, 제1 코폴리머는 제1 층(예를 들어, 최외각 층)이고, 제2 코폴리머는 제2 층이다(예를 들어, 제1 코폴리머 층은 제2 코폴리머 층 상에 있고, 제2 코폴리머 층은 다공성 지지체와 접촉된다). 다른 구현예에서, 제2 코폴리머는 제1 층(예를 들어, 최외각 층)이고, 제1 코폴리머는 제2 층이다(예를 들어, 제2 코폴리머 층은 제1 코폴리머 층 상에 있고, 제1 코폴리머 층은 다공성 지지체와 접촉된다). 다른 구현예에서, 제1 코폴리머 및 제2 코폴리머는 다공성 지지체 상에 섞여 있다(예를 들어, 제1 코폴리머 및 제2 코폴리머는 다공성 지지체 상에 균질한 층을 형성한다).

[0078] 특정 구현예에서, 제1 복수의 소수성 반복 단위는 아크릴레이트(예를 들어, 알킬 아크릴레이트, 불소화 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트), 아크릴아미드(예를 들어, 불소화 아크릴아미드), 스티렌, 또는 소수성 아미노산으로부터 유래된 반복 단위를 포함한다. 특정 구현예에서, 제1 복수의 소수성 반복 단위는 메타크릴레이트로부터 유래된 반복 단위를 포함한다. 특정 구현예에서, 제1 복수의 소수성 반복 단위는 2,2-트리플루오로에틸 메타크릴레이트(TFEMA), 펜타플루오로프로필 메타크릴레이트, 헵타플루오로부틸, 펜타플루오로페닐 메타크릴레이트, 스티렌, 메틸 메타크릴레이트, 아크릴로니트릴, 2-클로로에틸 메타크릴레이트, 2-브로모에틸 메타크릴레이트, 및 알릴 메타크릴레이트로부터 유래된 반복 단위를 포함한다. 특정 바람직한 구현예에서, 제1 복수의 소수성 반복 단위는 2,2-트리플루오로에틸 메타크릴레이트(TFEMA)로부터 유래된 반복 단위를 포함한다.

[0079] 특정 구현예에서, 제2 복수의 소수성 반복 단위는 아크릴레이트(예를 들어, 알킬 아크릴레이트, 불소화 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트), 아크릴아미드(예를 들어, 불소화 아크릴아미드), 스티렌, 또는 소수성 아미노산으로부터 유래된 반복 단위를 포함한다. 특정 구현예에서, 제2 복수의 소수성 반복 단위는 메타크릴레이트로부터 유래된 반복 단위를 포함한다. 특정 구현예에서, 제2 복수의 소수성 반복 단위는 2,2-트리플루오로에틸 메타크릴레이트(TFEMA), 펜타플루오로프로필 메타크릴레이트, 헵타플루오로부틸, 펜타플루오로페닐 메타크릴레이트, 스티렌, 메틸 메타크릴레이트, 아크릴로니트릴, 2-클로로에틸 메타크릴레이트, 2-브로모에틸 메타크릴레이트, 및 알릴 메타크릴레이트로부터 유래된 반복 단위를 포함한다. 특정 바람직한 구현예에서, 제2 복수의 소수성 반복 단위는 2,2-트리플루오로에틸 메타크릴레이트(TFEMA)로부터 유래된 반복 단위를 포함한다.

[0080] 특정 구현예에서, 복수의 양이온성 반복 단위는 아크릴레이트, 아크릴아미드, 스티렌, 또는 아민, 피리디늄, 이미다졸륨, 포스포늄, 또는 피롤리디늄으로 치환된 비닐 모노머로부터 유래된 반복 단위를 포함한다. 특정 구현예에서, 복수의 양이온성 반복 단위는 [2-(메타크릴로일옥시)에틸]트리메틸암모늄 클로라이드(MAETA), [3(메타크릴로일아미노)프로필]트리메틸암모늄 클로라이드, [2-(아크릴로일옥시)에틸]트리메틸암모늄 클로라이드, (3-아크릴아미도프로필)트리메틸암모늄 클로라이드; 4-비닐벤질(트리페닐)포스포늄 클로라이드, (비닐벤질)트리메틸암모늄 클로라이드메타크릴레이트, 3-비닐아닐린, 4-비닐아닐린, 2-이소프로페닐아닐린, N-(3-아미노프로필)메타크릴아미드 하이드로클로라이드, N-비닐이미다졸륨, 1-알릴-3-비닐이미다졸륨, 1-알릴-2메틸-5-비닐-피리디늄, 1-알릴-5-비닐-피리디늄, 또는 1-메틸-1-(1-비닐사이클로헥실)피롤리디늄 아이오다이드로부터 유래된 반복 단위를 포함한다. 특정 바람직한 구현예에서, 복수의 양이온성 반복 단위는 2-(메타크릴로일옥시)에틸]트리메틸암모늄 클로라이드로부터 유래된 반복 단위를 포함한다.

[0081] 특정 구현예에서, 복수의 음이온성 반복 단위는 아크릴레이트, 아크릴아미드, 스티렌, 또는 카르복실산, 설포네이트, 또는 포스페이트로 치환된 비닐 모노머로부터 유래된 반복 단위를 포함한다. 특정 구현예에서, 복수의 음이온성 반복 단위는 메타크릴레이트로부터 유래된 반복 단위를 포함한다. 특정 구현예에서, 복수의 음이온성 반복 단위는 메타크릴산(MAA), 2-설포에틸 메타크릴레이트(SEMA), L-트립토판-메타크릴아미드, D-트립토판-메타크릴아미드, L 또는 D-트립토판-아크릴아미드, L 또는 D-알라닌-메타크릴아미드, L 또는 D-알라닌-아크릴아미드, L 또는 D-발린-메타크릴아미드, L 또는 D-발린-아크릴아미드, L 또는 D-이소류신-메타크릴아미드, L 또는 D-이소류신-아크릴아미드, L 또는 D-알로-이소류신-메타크릴아미드, L 또는 D-알로-이소류신-아크릴아미드, L 또는 D-메티오닌-메타크릴아미드, L 또는 D-메티오닌-아크릴아미드, L 또는 D-페닐알라닌-메타크릴아미드, L 또는 D-페닐알라닌-아크릴아미드, L 또는 D-티로신-메타크릴아미드, L 또는 D-티로신-아크릴아미드, L 또는 D-히스타딘-메타크릴아미드, L 또는 D-히스타딘-아크릴아미드, L 또는 D-글루탐산-메타크릴아미드, L 또는 D-글루탐산-메타크릴아미드, L 또는 D-아스파르트산-아크릴아미드, L 또는 D-아스파르트산-메타크릴아미드, 아크릴산, 2-카르복시에틸 아크릴레이트, 모노-2-(메타크릴로일옥시)에틸 석시네이트, 모노-2-(메타크릴로일옥시)에틸 말레에이트, 소듐 4-비닐벤젠설포네이트, 2-아크릴아미도-2-메틸프로판 설폰산, 2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판설폰산 소듐 염, 2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판설폰산, 3-설포프로필 아크릴레이트 포타슘 염, 3-설포프로필 메타크

릴레이트 포타슘 염, 3-비닐벤조산, 4-비닐벤조산, 2-비닐벤조산, 4-(2-프로페닐)벤조산, 2-메틸-2-프로펜-1-설폰산 소듐 염, 비닐설폰산 소듐 염, 비닐포스폰산, 또는 (4-에테닐페닐)메틸포스폰산으로부터 유래된 반복 단위를 포함한다. 특정 바람직한 구현예에서, 복수의 음이온성 반복 단위는 2-설포에틸 메타크릴레이트로부터 유래된 반복 단위를 포함한다. 다른 바람직한 구현예에서, 복수의 음이온성 반복 단위는 메타크릴산으로부터 유래된 반복 단위를 포함한다.

[0082] 특정 구현예에서, 제1 코폴리머는 블록 코폴리머이다. 특정 구현예에서, 제1 코폴리머는 통계적(예를 들어, 대략 랜덤) 코폴리머이다. 특정 바람직한 구현예에서, 제1 코폴리머는 랜덤 코폴리머이다. 특정 구현예에서, 제2 코폴리머는 그래프트 코폴리머 또는 콤(comb)-형상 코폴리머이다.

[0083] 특정 구현예에서, 제2 코폴리머는 블록 코폴리머이다. 특정 구현예에서, 제1 코폴리머는 통계적(예를 들어, 대략 랜덤) 코폴리머이다. 특정 바람직한 구현예에서, 제2 코폴리머는 랜덤 코폴리머이다. 특정 바람직한 구현예에서, 제2 코폴리머는 그래프트 코폴리머 또는 콤-형상 코폴리머이다.

[0084] 특정 구현예에서, 복합 막의 유효 공극 크기는 동일한 다공성 지지체 상에 제1 코폴리머만을 또는 제2 코폴리머만을 코팅함으로써 제조된 막의 유효 공극 크기보다 작다. 특정 구현예에서, 유효 공극 크기는 중성(예를 들어, 하전되지 않은) 용질의 거부를 측정함으로써 정량화된다.

[0085] 특정 구현예에서, 제1 코폴리머는 가교된다.

[0086] 특정 구현예에서, 제2 코폴리머는 가교된다.

[0087] 또 다른 양태에서, 본 개시는 용액을 복합 막과 접촉시키는 것을 포함하는, 용액으로부터 용질을 분리하는 방법을 제공한다. 특정 구현예에서, 용액은 복합 막을 통해 통과(예를 들어, 여과)된다. 특정 구현예에서, 용질은 염(예를 들어, 염화나트륨)이다. 특정 구현예에서, 용액은 해수이다.

[0088] 또 다른 양태에서, 본 개시는 본원에 개시된 바와 같은 제1 코폴리머, 및 본원에 개시된 바와 같은 제2 코폴리머를 다공성 지지체에 적용하여 본원에 개시된 복합 막을 제조하는 것을 포함하는, 본원에 개시된 복합 막을 제조하는 방법을 제공한다.

[0089] 특정 구현예에서, 제1 코폴리머 및 제2 코폴리머는 다공성 지지체 층에 순차적으로 적용되어, 이중층 막을 형성한다. 특정 구현예에서, 제1 코폴리머가 첫 번째로 적용되고, 제2 코폴리머가 두 번째로 적용된다. 특정 구현예에서, 제1 코폴리머가 두 번째로 적용되고, 제2 코폴리머가 첫 번째로 적용된다. 다른 구현예에서, 제1 코폴리머 및 제2 코폴리머는 다공성 지지체 층에 블렌드로서 적용되어(예를 들어, 제1 코폴리머 및 제2 코폴리머는 적용 전에 혼합됨), 블렌드 막을 형성한다.

[0090] 특정 구현예에서, 제1 코폴리머는 적용 전에 양성자성 용매(예를 들어, 메탄올)에 용해된다. 특정 구현예에서, 제2 코폴리머는 적용 전에 양성자성 용매(예를 들어, 메탄올)에 용해된다. 특정 구현예에서, 제1 코폴리머 및 제2 코폴리머는 각각 적용 전에 양성자성 용매(예를 들어, 메탄올)에 용해된다.

[0091] 정의

[0092] 본원에 달리 정의되지 않는 한, 본 출원에 사용되는 과학 및 기술 용어는 당업자에게 일반적으로 이해되는 의미를 가질 것이다.

[0093] 본 개시의 방법 및 기술은 달리 지시되지 않는 한, 당 분야에 널리 공지된 통상적인 방법에 따라 및 본 명세서 전체에 걸쳐 인용되고 논의되는 다양한 일반적이고 보다 구체적인 참고문헌에 기재된 바와 같이 일반적으로 수행된다.

[0094] 본원에 달리 정의되지 않는 한 본원에 사용된 바와 같은 화학 용어는 문헌["The McGraw-Hill Dictionary of Chemical Terms", Parker S., Ed., McGraw-Hill, San Francisco, C.A. (1985)]에 예시된 바와 같이 당업계에 통상적인 용도에 따라 사용된다.

[0095] 상기 모든 것, 및 본 출원에서 언급된 임의의 다른 간행물, 특허 및 공개된 특허 출원은 본원에 인용에 의해 구체적으로 포함된다. 상충하는 경우, 이의 특정 정의를 포함하는 본 명세서가 우선할 것이다.

[0096] 본원에서 사용되는 용어 "선택적" 또는 "선택적으로"는 뒤에 기술되는 이벤트 또는 상황이 발생하거나 발생하지 않을 수 있고, 상기 기술이 이벤트 또는 상황이 발생하는 경우뿐만 아니라 발생하지 않는 경우를 포함함을 의미한다. 예를 들어, "선택적으로 치환된 알킬"은 알킬이 치환될 수 있을 뿐만 아니라 알킬이 치환되지 않은 경우

를 지칭한다.

[0097] 본 발명의 화합물 상의 치환기 및 치환 패턴은 쉽게 구할 수 있는 출발 물질로부터 당업계에 공지된 기술뿐만 아니라 아래에 제시된 방법에 의해 용이하게 합성될 수 있는 화학적으로 안정한 화합물을 생성하기 위해 당업자에 의해 선택될 수 있음이 이해된다. 치환기 자체가 하나 초과의 기로 치환되는 경우, 이러한 다중 기들은 안정한 구조가 생성되는 한 동일한 탄소 또는 상이한 탄소에 있을 수 있음이 이해된다.

[0098] 본원에서 사용되는 용어 "선택적으로 치환된"은 주어진 구조에서 1 내지 6개의 수소 라디칼이 하이드록실, 하이드록시알킬, 알콕시, 할로겐, 알킬, 니트로, 실릴, 아실, 아실옥시, 아릴, 사이클로알킬, 헤테로사이클릴, 아미노, 아미노알킬, 시아노, 할로알킬, 할로알콕시, $-OCO-CH_2-O-$알킬, $-OP(O)(O-$알킬$)_2$ 또는 $-CH_2-OP(O)(O-$알킬$)_2$를 포함하지만 이에 제한되지 않는 특정 치환기의 라디칼로 대체된 것을 지칭한다. 바람직하게는, "선택적으로 치환된"은 주어진 구조에서 1 내지 4개의 수소 라디칼이 상기 언급된 치환기로 대체된 것을 지칭한다. 더욱 바람직하게는, 1 내지 3개의 수소 라디칼이 상기 언급된 치환기로 대체된다. 치환기는 추가로 치환될 수 있는 것으로 이해된다.

[0099] 본원에서 사용되는 용어 "알킬"은 C_1-C_{10} 직쇄 알킬 기 또는 C_1-C_{10} 분지쇄 알킬 기를 포함하지만 이에 제한되지 않는 포화 지방족 기를 지칭한다. 바람직하게는, "알킬" 기는 C_1-C_6 직쇄 알킬 기 또는 C_1-C_6 분지쇄 알킬 기를 지칭한다. 가장 바람직하게는, "알킬" 기는 C_1-C_4 직쇄 알킬 기 또는 C_1-C_4 분지쇄 알킬 기를 지칭한다. "알킬"의 예는 메틸, 에틸, 1-프로필, 2-프로필, n-부틸, 2차-부틸, 3차-부틸, 1-펜틸, 2-펜틸, 3-펜틸, 네오-펜틸, 1-헥실, 2-헥실, 3-헥실, 1-헵틸, 2-헵틸, 3-헵틸, 4-헵틸, 1-옥틸, 2-옥틸, 3-옥틸 또는 4-옥틸 등을 포함하지만 이에 제한되지 않는다. "알킬" 기는 선택적으로 치환될 수 있다.

[0100] 용어 "아실"은 당해 분야에서 인지되어 있고 일반식 하이드로카빌C(O)-, 바람직하게는 알킬C(O)-로 표현되는 기를 지칭한다.

[0101] 용어 "아실아미노"는 당해 분야에서 인지되어 있고 아실 기로 치환된 아미노 기를 지칭하며, 예를 들어, 화학식 하이드로카빌C(O)NH-로 표현될 수 있다.

[0102] 용어 "아실옥시"는 당해 분야에서 인지되어 있고 일반식 하이드로카빌C(O)O-, 바람직하게는 알킬C(O)O-로 표현되는 기를 지칭한다.

[0103] 용어 "알콕시"는 부착된 산소를 갖는 알킬 기를 지칭한다. 대표적인 알콕시 기는 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 3차-부톡시 등을 포함한다.

[0104] 용어 "알콕시알킬"은 알콕시 기로 치환된 알킬 기를 지칭하고, 일반식 알킬-O-알킬로 표현될 수 있다.

[0105] 용어 "알킬"은 직쇄 알킬 기, 분지쇄 알킬 기, 사이클로알킬(지환족) 기, 알킬-치환된 사이클로알킬 기, 및 사이클로알킬-치환된 알킬 기를 포함하는 포화 지방족 기를 지칭한다. 바람직한 구현예에서, 직쇄 또는 분지쇄 알킬은 이의 골격에 30개 이하의 탄소 원자(예를 들어, 직쇄의 경우 C_{1-30}, 분지쇄의 경우 C_{3-30}), 및 더욱 바람직하게는 20개 이하의 탄소 원자를 갖는다.

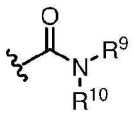
[0106] 또한, 명세서, 실시예 및 청구범위 전반에 걸쳐 사용되는 용어 "알킬"은 비치환 및 치환된 알킬 기 모두를 포함하는 것으로 의도되며, 후자는 트리플루오로메틸 및 2,2,2-트리플루오로에틸 등과 같은 할로알킬 기를 포함하는, 탄화수소 골격의 하나 이상의 탄소에 수소를 대체하는 치환기를 갖는 알킬 모이어티를 지칭한다.

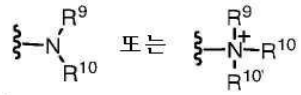
[0107] 아실, 아실옥시, 알킬, 알케닐, 알키닐, 또는 알콕시와 같은 화학적 모이어티와 함께 사용될 때 용어 "C_{x-y}" 또는 "C_x-C_y"는 사슬에 x 내지 y개의 탄소를 함유하는 기를 포함하는 것을 의미한다. C_0알킬은 기가 내부인 경우 결합인 말단 위치에 있는 수소를 나타낸다. 예를 들어, C_{1-6}알킬 기는 사슬에 1 내지 6개의 탄소 원자를 함유한다.

[0108] 본원에서 사용되는 용어 "알킬아미노"는 적어도 하나의 알킬 기로 치환된 아미노 기를 지칭한다.

[0109] 본원에서 사용되는 용어 "알킬티오"는 알킬 기로 치환된 티올 기를 지칭하고, 일반식 알킬S-로 표현될 수 있다.

[0110] 본원에서 사용되는 용어 "아미도"는 기

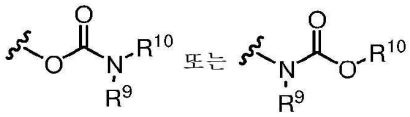
[0111]  를 지칭하고, 여기서 R^9 및 R^{10}은 각각 독립적으로 수소 또는 하이드로카빌 기를 나타내거나, R^9 및 R^{10}은 이들이 부착된 N 원자와 함께 고리 구조에 4 내지 8개의 원자를 갖는 헤테로사이클을 완성한다.

[0112] 용어 "아민" 및 "아미노"는 당해 분야에서 인지되어 있고 비치환 및 치환된 아민 및 이의 염, 예를 들어,  로 표현될 수 있는 모이어티를 지칭하며, 여기서 R^9, R^{10} 및 $R^{10'}$은 각각 독립적으로 수소 또는 하이드로카빌 기를 나타내거나, R^9 및 R^{10}은 이들이 부착된 N 원자와 함께 고리 구조에 4 내지 8개의 원자를 갖는 헤테로사이클을 완성한다.

[0113] 본원에서 사용되는 용어 "아미노알킬"은 아미노 기로 치환된 알킬 기를 지칭한다.

[0114] 본원에서 사용되는 용어 "아르알킬"은 아릴 기로 치환된 알킬 기를 지칭한다.

[0115] 본원에서 사용되는 용어 "아릴"은 고리의 각 원자가 탄소인 치환되거나 비치환된 단일-고리 방향족 기를 포함한다. 바람직하게는 고리는 5- 내지 7-원 고리, 더욱 바람직하게는 6-원 고리이다. 또한, 용어 "아릴"은 2개 이상의 탄소가 2개의 인접 고리에 공통인 2개 이상의 사이클릭 고리를 갖는 폴리사이클릭 고리 시스템을 포함하며, 여기서 고리 중 적어도 하나는 방향족이고, 예를 들어, 다른 사이클릭 고리는 사이클로알킬, 사이클로알케닐, 사이클로알키닐, 아릴, 헤테로아릴 및/또는 헤테로사이클릴일 수 있다. 아릴 기는 벤젠, 나프탈렌, 페난트렌, 페놀, 아닐린 등을 포함한다.

[0116] 용어 "카바메이트"는 당해 분야에 인지되어 있고 기  를 지칭하며, 여기서 R^9 및 R^{10}은 독립적으로 수소 또는 하이드로카빌 기를 나타낸다.

[0117] 본원에서 사용되는 용어 "카보사이클릴알킬"은 카보사이클 기로 치환된 알킬 기를 지칭한다.

[0118] 용어 "카보사이클"은 5 내지 7원 모노사이클릭 및 8 내지 12원 바이사이클릭 고리를 포함한다. 바이사이클릭 카보사이클의 각 고리는 포화, 불포화 및 방향족 고리로부터 선택될 수 있다. 카보사이클은 2개의 고리 사이에 1개, 2개 또는 3개 이상의 원자가 공유되는 바이사이클릭 분자를 포함한다. 용어 "융합 카보사이클"은 각 고리가 다른 고리와 2개의 인접한 원자를 공유하는 바이사이클릭 카보사이클을 지칭한다. 융합된 카보사이클의 각 고리는 포화, 불포화 및 방향족 고리로부터 선택될 수 있다. 예시적인 구현예에서, 방향족 고리, 예를 들어, 페닐은 포화 또는 불포화 고리, 예를 들어, 사이클로헥산, 사이클로펜탄, 또는 사이클로헥센에 융합될 수 있다. 원자가가 허용하는 한, 포화, 불포화 및 방향족 바이사이클릭 고리의 임의의 조합은 카보사이클릭의 정의에 포함된다. 예시적인 "카보사이클"은 사이클로펜탄, 사이클로헥산, 바이사이클로[2.2.1]헵탄, 1,5-사이클로옥타디엔, 1,2,3,4-테트라하이드로나프탈렌, 바이사이클로[4.2.0]옥트-3-엔, 나프탈렌 및 아다만탄을 포함한다. 예시적인 융합된 카보사이클은 데칼린, 나프탈렌, 1,2,3,4-테트라하이드로나프탈렌, 바이사이클로[4.2.0]옥탄, 4,5,6,7-테트라하이드로-1H-인덴 및 바이사이클로[4.1.0]헵트-3-엔을 포함한다. "카보사이클"은 수소 원자를 보유할 수 있는 임의의 하나 이상의 위치에서 치환될 수 있다.

[0119] 본원에서 사용되는 용어 "카보사이클릴알킬"은 카보사이클 기로 치환된 알킬 기를 지칭한다.

[0120] 용어 "카보네이트"는 당해 분야에서 인지되어 있고 $-OCO_2-$ 기를 지칭한다.

[0121] 본원에서 사용되는 용어 "카복시"는 화학식 $-CO_2H$로 표현되는 기를 지칭한다.

[0122] 용어 "사이클로알킬"은 치환되거나 비치환된 비방향족 단일 고리 구조, 바람직하게는 4- 내지 8-원 고리, 더욱 바람직하게는 4- 내지 6-원 고리를 포함한다. 또한, 용어 "사이클로알킬"은 2개 이상의 탄소가 2개의 인접 고리에 공통인 2개 이상의 사이클릭 고리를 갖는 폴리사이클릭 고리 시스템을 포함하며, 여기서 고리 중 적어도 하나는 사이클로알킬이고, 치환기(예를 들어, R^{100})는 사이클로알킬 고리에 부착되고, 예를 들어, 다른 사이클릭

고리는 사이클로알킬, 사이클로알케닐, 사이클로알키닐, 아릴, 헤테로아릴 및/또는 헤테로사이클릴이다. 헤테로아릴 기는, 예를 들어, 피롤, 푸란, 티오펜, 이미다졸, 옥사졸, 티아졸, 피라졸, 피리딘, 피라진, 피리다진, 피리미딘, 덴조디옥산, 테트라하이드로퀴놀린 등을 포함한다.

[0123] 본원에서 사용되는 용어 "에스테르"는 R^9가 하이드로카빌 기를 나타내는 $-C(O)OR^9$ 기를 지칭한다.

[0124] 본원에서 사용되는 용어 "에테르"는 산소를 통해 또 다른 하이드로카빌 기에 연결된 하이드로카빌 기를 지칭한다. 따라서, 하이드로카빌 기의 에테르 치환기는 하이드로카빌-O-일 수 있다. 에테르는 대칭 또는 비대칭일 수 있다. 에테르의 예는 헤테로사이클-O-헤테로사이클 및 아릴-O-헤테로사이클을 포함하지만 이에 제한되지 않는다. 에테르는 일반식 알킬-O-알킬로 표현될 수 있는 "알콕시알킬" 기를 포함한다.

[0125] 본원에서 사용되는 용어 "할로" 및 "할로겐"은 할로겐을 의미하고, 클로로, 플루오로, 브로모, 및 요오도를 포함한다.

[0126] 본원에서 사용되는 용어 "헤타르알킬" 및 "헤테로아르알킬"은 헤타릴 기로 치환된 알킬 기를 지칭한다.

[0127] 용어 "헤테로아릴" 및 "헤타릴"은 치환되거나 비치환된 방향족 단일 고리 구조, 바람직하게는 5- 내지 7-원 고리, 더욱 바람직하게는 5- 내지 6-원 고리를 포함하며, 이의 고리 구조는 적어도 하나의 헤테로원자, 바람직하게는 1 내지 4개의 헤테로원자, 더욱 바람직하게는 1개 또는 2개의 헤테로원자를 포함한다. 용어 "헤테로아릴" 및 "헤타릴"은 2개 이상의 탄소가 2개의 인접 고리에 공통인 2개 이상의 사이클릭 고리를 갖는 폴리사이클릭 고리 시스템을 포함하며, 여기서 고리 중 적어도 하나는 헤테로방향족이고, 예를 들어, 다른 사이클릭 고리는 사이클로알킬, 사이클로알케닐, 사이클로알키닐, 아릴, 헤테로아릴 및/또는 헤테로사이클릴이다. 헤테로아릴 기는, 예를 들어, 피롤, 푸란, 티오펜, 이미다졸, 옥사졸, 티아졸, 피라졸, 피리딘, 피라진, 피리다진, 및 피리미딘 등을 포함한다.

[0128] 본원에서 사용되는 용어 "헤테로원자"는 탄소 또는 수소 이외의 임의의 원소의 원자를 의미한다. 바람직한 헤테로원자는 질소, 산소, 및 황이다.

[0129] 본원에서 사용되는 용어 "헤테로사이클릴알킬"은 헤테로사이클 기로 치환된 알킬 기를 지칭한다.

[0130] 용어 "헤테로사이클릴", "헤테로사이클", 및 "헤테로사이클릭"은 치환되거나 비치환된 비-방향족 고리 구조, 바람직하게는 3- 내지 10-원 고리, 더욱 바람직하게는 3- 내지 7-원 고리를 포함하며, 이의 고리 구조는 적어도 하나의 헤테로원자, 바람직하게는 1 내지 4개의 헤테로원자, 더욱 바람직하게는 1개 또는 2개의 헤테로원자를 포함한다. 용어 "헤테로사이클릴" 및 "헤테로사이클릭"은 또한 2개 이상의 탄소가 2개의 인접 고리에 공통인 2개 이상의 사이클릭 고리를 갖는 폴리사이클릭 고리 시스템을 포함하며, 여기서 고리 중 적어도 하나는 헤테로사이클릭이고, 예를 들어, 다른 사이클릭 고리는 사이클로알킬, 사이클로알케닐, 사이클로알키닐, 아릴, 헤테로아릴 및/또는 헤테로사이클릴이다. 헤테로사이클릴 기는, 예를 들어, 피페리딘, 피페라진, 피롤리딘, 모르폴린, 락톤, 락탐 등을 포함한다.

[0131] 본원에서 사용되는 용어 "하이드로카빌"은 =O 또는 =S 치환기를 갖지 않는 탄소 원자를 통해 결합되고, 전형적으로 적어도 하나의 탄소-수소 결합 및 주로 탄소 골격을 갖지만, 선택적으로 헤테로원자를 포함할 수 있다. 따라서, 메틸, 에톡시에틸, 2-피리딜, 및 심지어 트리플루오로메틸과 같은 기는 본 출원의 목적을 위해 하이드로카빌이지만, 아세틸(연결 탄소 상에 =O 치환기를 가짐) 및 에톡시(탄소가 아니라 산소를 통해 연결됨)과 같은 치환기는 아닌 것으로 여겨진다. 하이드로카빌 기는 아릴, 헤테로아릴, 카보사이클, 헤테로사이클, 알킬, 알케닐, 알키닐, 및 이들의 조합을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다.

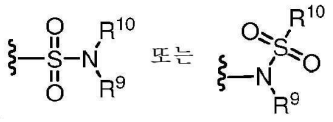
[0132] 본원에서 사용되는 용어 "하이드록시알킬"은 하이드록시 기로 치환된 알킬 기를 지칭한다.

[0133] 아실, 아실옥시, 알킬, 알케닐, 알키닐, 또는 알콕시와 같은 화학적 모이어티와 함께 사용될 때 용어 "저급"은 치환기에 10개 이하, 바람직하게는 6개 이하의 원자가 있는 기를 포함하는 것을 의미한다. 예를 들어, "저급 알킬"은 10개 이하, 바람직하게는 6개 이하의 탄소 원자를 함유하는 알킬 기를 지칭한다. 특정 구현예에서, 본원에서 정의되는 아실, 아실옥시, 알킬, 알케닐, 알키닐 또는 알콕시 치환기는 단독으로 나타나든 하이드록시알킬 및 아르알킬의 인용에서와 같이(이 경우, 예를 들어, 알킬 치환기의 탄소 원자를 계수할 때 아릴 기 내의 원자는 계수되지 않음) 다른 치환기와 조합되어 나타나든 각각 저급 아실, 저급 아실옥시, 저급 알킬, 저급 알케닐, 저급 알키닐 또는 저급 알콕시이다.

[0134] 용어 "폴리사이클릴", "폴리사이클" 및 "폴리사이클릭"은 2개 이상의 원자가 2개의 인접한 고리에 공통인 2개

이상의 고리(예를 들어, 사이클로알킬, 사이클로알케닐, 사이클로알키닐, 아릴, 헤테로아릴 및/또는 헤테로사이클릴)를 지칭하며, 예를 들어, 고리는 "융합 고리"이다. 폴리사이클의 각 고리는 치환되거나 치환되지 않을 수 있다. 특정 구현예에서, 폴리사이클의 각 고리는 고리에 3 내지 10개의 원자, 바람직하게는 5 내지 7개의 원자를 함유한다.

[0135] 용어 "설페이트"는 당해 분야에 인지되어 있고 $-OSO_3H$ 기 또는 이의 약학적으로 허용되는 염을 지칭한다.

[0136] 용어 "설폰아미드"는 당해 분야에 인지되어 있고 일반식  로 표현되는 기를 지칭하며, 여기서 R^9 및 R^{10}은 독립적으로 수소 또는 하이드로카빌을 나타낸다.

[0137] 용어 "설폭사이드"는 당해 분야에 인지되어 있고 -S(O)- 기를 지칭한다.

[0138] 용어 "설포네이트"는 당해 분야에 인지되어 있고 SO_3H 기 또는 이의 약제학적으로 허용되는 염을 지칭한다.

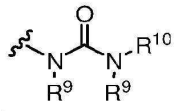
[0139] 용어 "설폰"은 당해 분야에 인지되어 있고 $-S(O)_2-$ 기를 지칭한다.

[0140] 용어 "치환된"은 골격의 하나 이상의 탄소에 수소를 대체하는 치환기를 갖는 모이어티를 지칭한다. "치환" 또는 "~ 로 치환된"은 그러한 치환이 치환된 원자 및 치환기의 허용된 원자가에 따르며 치환이, 예를 들어, 재배열, 고리화, 제거 등과 같은 변환을 자발적으로 겪지 않는 안정한 화합물을 생성한다는 암시적 단서를 포함하는 것으로 이해될 것이다. 본원에서 사용되는 용어 "치환된"은 유기 화합물의 모든 허용 가능한 치환기를 포함하는 것으로 간주된다. 광범위한 양태에서, 허용 가능한 치환기는 유기 화합물의 비사이클릭 및 사이클릭, 분지형 및 비분지형, 카보사이클릭 및 헤테로사이클릭, 방향족 및 비방향족 치환기를 포함한다. 허용되는 치환기는 적절한 유기 화합물에 대해 하나 이상이고 동일하거나 상이할 수 있다. 본 발명의 목적 상, 질소와 같은 헤테로원자는 수소 치환기 및/또는 헤테로원자의 원자가를 만족시키는 본원에 기술된 유기 화합물의 임의의 허용되는 치환기를 가질 수 있다. 치환기는 본원에 기술된 임의의 치환기, 예를 들어, 할로겐, 하이드록실, 카보닐(예컨대, 카복실, 알콕시카보닐, 포르밀 또는 아실), 티오카보닐(예컨대, 티오에스테르, 티오아세테이트 또는 티오포르메이트), 알콕실, 포스포릴, 포스페이트, 포스포네이트, 포스피네이트, 아미노, 아미도, 아미딘, 이민, 시아노, 니트로, 아지도, 설프하이드릴, 알킬티오, 설페이트, 설포네이트, 설파모일, 설폰아미도, 설포닐, 헤테로사이클릴, 아르알킬, 또는 방향족 또는 헤테로방향족 모이어티를 포함할 수 있다. 탄화수소 사슬의 치환된 모이어티는 적절한 경우 그 자체로 치환될 수 있음이 당업자에 의해 이해될 것이다.

[0141] 본원에서 사용되는 용어 "티오알킬"은 티올 기로 치환된 알킬 기를 지칭한다.

[0142] 본원에서 사용되는 용어 "티오에스테르"는 $-C(O)SR^9$ 또는 $-SC(O)R^9$ 기를 지칭하고, 여기서 R^9는 하이드로카빌을 나타낸다.

[0143] 본원에서 사용되는 용어 "티오에테르"는 산소가 황으로 대체된 에테르와 동등하다.

[0144] 용어 "우레아"는 당해 분야에 인지되어 있으며, 일반식  으로 표현될 수 있고, 여기서 R^9 및 R^{10}은 독립적으로 수소 또는 하이드로카빌을 나타낸다.

[0145] 본 개시의 방법 및 조성물에 유용한 많은 화합물은 이들의 구조에 적어도 하나의 입체 중심을 갖는다. 이러한 입체 중심은 R 또는 S 배열로 존재할 수 있으며, 상기 R 및 S 표기법은 문헌[Pure Appl. Chem. (1976), 45, 11-30]에 기재된 규칙에 따라 사용된다. 본 개시는 화합물, 염, 전구약물 또는 이들의 혼합물(입체이성질체의 모든 가능한 혼합물 포함)의 거울상이성질체 및 부분입체이성질체 형태와 같은 모든 입체이성질체 형태를 고려한다. 예를 들어, WO 01/062726을 참조한다.

[0146] 또한, 알케닐 기를 함유하는 특정 화합물은 Z(주삼멘) 또는 E(엔트게겐) 이성질체로서 존재할 수 있다. 각각의 경우에, 본 개시는 혼합 이성질체와 별도의 개별 이성질체 둘 모두를 포함한다.

[0147] 본원에서 사용되는 용어 "작동 조건"은 여과 막이 전형적으로 사용되거나 작동되는 조건을 지칭한다. 예를

들어, 특정 구현예에서, 여과 막은 생성된 물(예를 들어, 오일 및 천연 가스의 추출 동안 부산물로서 생성된 물), 중수(예를 들어, 가정적으로, 상업적으로 및 산업적으로 이미 사용된 물), 핫 스트림(예를 들어, 분획물), 염수 스트림, 광산 배수로부터의 물, 또는 산업 세정물을 처리하도록 설계될 수 있다. 특정 구현예에서, 용어 "작동 조건"은 선택적으로 현탁된 고형물(예를 들어, 무기 염)을 함유하는 산성수의 처리와 관련된 조건을 지칭할 수 있다. 다른 구현예에서, 작동 조건은 선택적으로 현탁된 고형물(예를 들어, 무기 염)을 함유하는 염기성 물의 처리와 관련된 조건을 지칭할 수 있다.

[0148] **실시예**

[0149] 이제 일반적으로 기술되는 본 발명은 하기 실시예를 참조하여 보다 용이하게 이해될 것이며, 이러한 실시예는 단지 본 발명의 특정 양태 및 구현예의 예시의 목적으로 포함되며, 본 발명을 제한하려는 것이 아니다.

[0150] **실시예 1**

[0151] **양친매성 고분자전해질 복합체(APEC) 다층으로서 사용되는 폴리(2,2,2-트리플루오로에틸 메타크릴레이트)-랜덤-폴리(2-(메타크릴로일옥시)에틸]트리메틸암모늄 클로라이드)(A+) 및 폴리(2,2,2-트리플루오로에틸 메타크릴레이트)-랜덤-폴리(2-설포에틸 메타크릴레이트)(S-)의 합성 및 막 제조**

[0152] A+ (P(TFEMA-r-MAETA))의 합성. META(4.00g, 19.3 mmol), 및 TFEMA(4.00g, 23.8 mmol)를 DMSO(32 mL)에 이 순서로 용해시켰다. AIBN(0.008g)을 플라스크에 첨가하였다. 플라스크를 밀봉하고, 질소를 반응 혼합물을 통해 30분 동안 버블링하여 임의의 용존 산소를 퍼징시켰다. 이어서, 플라스크를 60℃로 설정된 오일 배쓰에 넣고, 300 rpm으로 17시간 동안 교반하였다. 오일 배쓰로부터 플라스크를 꺼내고 밀봉해제하고, 0.8 g의 MEHQ를 첨가하여 반응을 종결시켰다. 이어서, 반응 혼합물을 아세톤에서 침전시키고, 적어도 3시간 동안 1:3의 에탄올 대 헥산 부피비의 2개의 새로운 분획을 교반함으로써 정제하였다. 마지막으로, 코폴리머를 60℃에서 72시간 동안 진공 오븐에서 건조시켰다. 코폴리머의 조성을 2개의 상이한 모노머 단위로부터의 양성자의 비율을 이용하여 ^{1}H-NMR 스펙트럼(도 1)으로부터 계산하였다. 계산된 조성은 41 mol% MAETA, 및 59 mol% TFEMA였다. 이 반응의 최종 전환율은 45%였다.

[0153] S- (P(TFEMA-r-SEMA))의 합성. SEMA(4.00g, 20.6 mmol), 및 TFEMA(4.00g, 23.8 mmol)를 DMSO(32 mL)에 이 순서로 용해시켰다. AIBN(0.008g)을 플라스크에 첨가하였다. 플라스크를 밀봉하고, 질소를 반응 혼합물을 통해 30분 동안 버블링하여 임의의 용존 산소를 퍼징시켰다. 이어서, 플라스크를 60℃로 설정된 오일 배쓰에 넣고, 300 rpm으로 17시간 동안 교반하였다. 오일 배쓰로부터 플라스크를 꺼내고 밀봉해제하고, 0.8 g의 MEHQ를 첨가하여 반응을 종결시켰다. 이어서, 반응 혼합물을 1:3 에탄올 대 헥산 부피비로 침전시키고, 적어도 3시간 동안 2:3의 에탄올 대 헥산 부피비의 2개의 새로운 분획을 교반함으로써 정제하였다. 마지막으로, 코폴리머를 60℃에서 72시간 동안 진공 오븐에서 건조시켰다. 코폴리머의 조성을 2개의 상이한 모노머 단위로부터의 양성자의 비율을 이용하여 ^{1}H-NMR 스펙트럼(도 2)으로부터 계산하였다. 계산된 조성은 37 mol% SEMA, 및 63 mol% TFEMA였다. 이 반응의 최종 전환율은 55%였다.

[0154] 둘 모두의 합성 후, 코폴리머 A+ 및 S- 둘 모두를 사용하여 박막 복합 막을 제조하였다. 각각의 코폴리머(0.5 g)를 대략 25℃에서 메탄올(9.5 g)에 별도로 용해시켰다. 둘 모두의 코폴리머 용액을 0.45 마이크로미터 주사기 필터(Whatman)에 통과시키고 적어도 1시간 동안 진공 오븐에서 탈기시켰다. 필름 어플리케이터 로드를 사용하여 상업적 한외여과(UF) 막의 맨 위에 각각의 코폴리머 용액의 박층을 한 번에 코팅함으로써 막을 제조하고, 추가로, 코팅 사이에, 10분 용매 증발 기간을 채택하였다. S-가 먼저 코팅될 때 막을 SA로 명명하고, A+가 먼저 코팅될 때 막을 AS로 명명하였다. Solecta(Oceanside, Calif.)로부터 구입한 PS35(PSf) 한외여과 막을 베이스 막으로 사용하였다. 코팅 후, 막을 워터 배쓰에 침지시켰다.

[0155] 또한, 덜 농축된 최상부 층 용액을 포함하는 코팅을 시험하였다. SA 및 AS는 상기 기재된 바와 같이 5 wt%의 둘 모두의 용액을 나타낸다. SA1 및 AS1은 5 wt%의 제1 캐스팅 용액 및 1 wt%의 제2 캐스팅 용액을 나타낸다. SA0.2 및 AS0.2는 5 wt%의 제1 캐스팅 용액 및 0.2 wt%의 제2 캐스팅 용액을 나타낸다. 대조군으로서 단 하나의 층을 갖는 막, S- 및 A+를 또한 제조하였다.

[0156] 주사 전자 현미경을 사용하여 막의 동결-파단 단면의 조사에 의해 필름 두께 및 형태를 결정하였다. 코팅 층은 약 0.6 마이크로미터의 두께로 관찰될 수 있다. 도 3.

[0157] **실시예 2**

[0158] **양친매성 고분자전해질 복합체(APEC) 다층으로서 사용되는 폴리(2,2,2-트리플루오로에틸 메타크릴레이트)-랜덤-폴리(2-(메타크릴로일옥시)에틸]트리메틸암모늄 클로라이드)(A+) 및 폴리(2,2,2-트리플루오로에틸 메타크릴레이트)-랜덤-폴리(2-설포에틸 메타크릴레이트)(S-)의 물 투과율 및 흡수**

[0159] 이 실시예에서, 실시예 1에 기재된 막을 통한 순수한 물 플럭스를 10 mL의 셀 부피 및 4.1 cm^2의 유효 여과 면적을 갖는 Amicon 8010 교반식 데드-엔드 여과 셀(Millipore)을 사용하여 측정하였다. 셀을 500 rpm에서 교반하고, 시험을 40 psi에서 수행하였다. 적어도 1시간의 안정화 기간 후, 투과물의 샘플을 120분에 걸쳐 수집하고 칭량하였다. 얻어진 값을 여과 면적 및 실험 시간으로 나누어 플럭스를 얻었다. 플럭스 값을 압력에 의해 표준화하여 순수한 물 투과율을 얻었다(표 1, 2, 및 3). 이들 막은 나노여과 및 한외여과 상업용 막에 필적하는 투과율을 가졌다.

[0160] **표 1.** 대조군 및 APEC 다층 SA와 SA 둘 모두의 물 투과율.

[0161]

	S-	SA	AS	A+
투과율 (L/(m^2.h.bar))	4 ± 1	3 ± 1	20 ± 5	82 ± 16

[0162] **표 2.** 제1 층으로서 대조군 및 S-가 있는 모든 층의 물 투과율

[0163]

	S-	SA0.2	SA1	SA
투과율 (L/(m^2.h.bar))	4.0 ± 1.3	3.8 ± 1.3	3.2 ± 1.0	3.1 ± 1.1

[0164] **표 3.** 제1 층으로서 대조군 및 A+가 있는 모든 층의 물 투과율

[0165]

	A+	AS0.2	AS1	AS
투과율 (L/(m^2.h.bar))	82 ± 16	28 ± 7	21 ± 6	20 ± 5

[0166] 대략 40 마이크로미터 두께의 폴리머 필름을 이용하여 물 흡수 측정(표 4)을 수행하였다. 테프론 디쉬에서 동량(중량 기준)의 S- 및 A+ 코폴리머 용액(둘 모두 5 wt%)을 혼합하여 필름을 제조하고, 혼합물을 밤새 방치하여 넛테이팅 믹서(nutating mixer)에서 건조시켰다. 필름을 탈이온수에서 밤새 실온에서 평형화시키고, 5초 동안 Kimwipe 상에 필름을 놓아 과잉의 물을 제거한 후, 샘플을 칭량하였다. 60℃로 설정된 진공 오븐에서 동일한 샘플을 밤새 건조시켜 건조 중량을 수득하였다.

[0167] **표 4.** 대조군 및 APEC의 물 흡수.

[0168]

	S-	SA	A+
물 흡수 (%)	285 ± 15	69 ± 8	1450 ± 310

[0169] **실시예 3**

[0170] **양친매성 고분자전해질 복합체(APEC) 다층으로서 사용되는 폴리(2,2,2-트리플루오로에틸 메타크릴레이트)-랜덤-폴리(2-(메타크릴로일옥시)에틸]트리메틸암모늄 클로라이드)(A+) 및 폴리(2,2,2-트리플루오로에틸 메타크릴레이트)-랜덤-폴리(2-설포에틸 메타크릴레이트)(S-)의 중성 용질 거부**

[0171] 이 실시예에서, 실시예 1에 기재된 바와 같이 제조된 막을 이의 유효 공극 크기, 또는 크기 컷오프를 확인하려는 목적의 실험에 사용하였다. 염료 분자 및 당을 사용하여 이러한 성질을 조사하였다. 10 mL의 셀 부피 및 4.1 cm^2의 유효 여과 면적을 갖는 Amicon 8010 교반식 데드-엔드 여과 셀(Millipore)에서 보유 실험을 수행하였다. 셀을 500 rpm에서 교반하고, 시험을 40 psi에서 수행하였다. 셀을 500 rpm에서 교반하여 농도 분극 효과를 최소화하였다. 적어도 1시간 동안 막을 통해 순수한 물을 흐르게 한 후, 셀을 비우고, 프로브 염료(비타민

B12(B12), 또는 리보플라빈(Rib))의 0.1 mM 용액; 또는 수중 당 분자(수크로스, 또는 글루코스) 또는 글리세롤의 4000 ppm 용액을 셀에 넣었다. 처음 1 mL를 거부한 후, 순수한 물 오염을 피하도록 COD 키트(K-7365, CHEMetrics) 또는 UV-vis 분광계(Genesys10, ThermoScientific)에 의한 분석을 위해 충분한 부피를 수집하고 용질 거부(%)를 계산하였다(도 4, 및 5). 셀을 물로 여러 번 헹구었다. 새로운 용질로 전환되기 전에 투과물이 완전히 투명해질 때까지 순수한 물을 막을 통해 여과하였다.

[0172] **실시예 4**

[0173] **양친매성 고분자전해질 복합체(APEC) 다층으로서 사용되는 폴리(2,2,2-트리플루오로에틸 메타크릴레이트)-랜덤-폴리(2-(메타크릴로일옥시)에틸]트리메틸암모늄 클로라이드)(A+) 및 폴리(2,2,2-트리플루오로에틸 메타크릴레이트)-랜덤-폴리(2-설포에틸 메타크릴레이트)(S-)의 염 거부**

[0174] 이 실시예에서, 실시예 1에 기재된 바와 같이 제조된 막을 이의 염 보유 성질을 결정하기 위한 실험에 사용하였다. 상이한 농도의 상이한 염을 사용하여 이러한 성질을 조사하였고, 이들의 농도를 표준 전도도 프로브에 의해 용이하게 측정하였다. 10 mL의 셀 부피 및 4.1 cm^2의 유효 여과 면적을 갖는 Amicon 8010 교반식 데드-엔드 여과 셀(Millipore)에서 보유 실험을 수행하였다. 셀을 500 rpm에서 교반하고, 시험을 40 psi에서 수행하였다. 셀을 500 rpm에서 교반하여 농도 분극 효과를 최소화하였다. 적어도 1시간 동안 막을 통해 순수한 물을 흐르게 한 후, 셀을 비우고, 물 중 프로브 염 용액을 셀에 넣었다. 처음 1 mL를 거부한 후, 순수한 물 오염을 피하도록 전도도 프로브에 의한 분석을 위해 충분한 부피를 수집하고, 염 거부(%)를 계산하였다(도 6 내지 14). 셀을 물로 여러 번 헹구었다. 새로운 염 용액으로 전환하기 전에 투과물 부피가 1 mL에 도달할 때까지 순수한 물을 막을 통해 여과하였다.

[0175] **실시예 5**

[0176] **양친매성 고분자전해질 복합체(APEC) 다층으로서 사용되는 폴리(2,2,2-트리플루오로에틸 메타크릴레이트)-랜덤-폴리(2-(메타크릴로일옥시)에틸]트리메틸암모늄 클로라이드)(A+) 및 폴리(2,2,2-트리플루오로에틸 메타크릴레이트)-랜덤-폴리(2-설포에틸 메타크릴레이트)(S-)의 파울링 저항성**

[0177] 이 실시예에서, 실시예 1에 기재된 바와 같이 제조된 2개의 막, S- 및 SA를 이들의 파울링 저항성 성질을 결정하기 위한 실험에 사용하였다. 10 mL의 셀 부피 및 4.1 cm^2의 유효 여과 면적을 갖는 Amicon 8010 교반식 데드-엔드 여과 셀(Millipore)에서 실험을 수행하였다. 셀을 500 rpm에서 교반하였다. 공급 용액은 오일, 물, 및 계면활성제를 고속 rpm에서 3분 동안 블렌더를 사용하여 블렌딩함으로써 제조된 1500 ppm 수중유 에멀젼(Dow-Corning으로부터 수득된 9:1 비율의 대두유:DC 193 계면활성제)으로 구성되었다.

[0178] **실시예 6**

[0179] **양친매성 고분자전해질 복합체(APEC) 다층으로서 사용되는 폴리(2,2,2-트리플루오로에틸 메타크릴레이트)-랜덤-폴리(2-(메타크릴로일옥시)에틸]트리메틸암모늄 클로라이드)(A+) 및 폴리(2,2,2-트리플루오로에틸 메타크릴레이트)-랜덤-폴리(메타크릴산)(M-)의 합성 및 막 제조**

[0180] 실시예 1의 동일한 프로토콜을 사용하여 A+를 합성하고 동일한 코폴리머(도 1)를 사용하였다.

[0181] M- (P(TFEMA-r-MAA))의 합성. MAA(10.00g), 및 TFEMA(10.00g)를 DMSO(100 mL)에 이 순서로 용해시켰다. AIBN(0.02g)을 플라스크에 첨가하였다. 플라스크를 밀봉하고, 질소를 반응 혼합물을 통해 30분 동안 버블링하여 임의의 용존 산소를 퍼징시켰다. 이어서, 플라스크를 55℃로 설정된 오일 배쓰에 넣고, 300 rpm으로 4시간 동안 교반하였다. 오일 배쓰로부터 플라스크를 꺼내고 밀봉해제하고, 10 mL의 DMSO 중 2 g의 MEHQ를 첨가하여 반응을 종결시켰다. 이어서, 반응 혼합물을 1:3 에탄올 대 헥산 부피비로 침전시키고, 적어도 8시간 동안 1:3의 에탄올 대 헥산 부피비의 2개의 새로운 분획을 교반함으로써 정제하였다. 마지막으로, 코폴리머를 50℃에서 120시간 동안 진공 오븐에서 건조시켰다. 코폴리머의 조성을 2개의 상이한 모노머 단위로부터의 양성자의 비율을 이용하여 ^{1}H-NMR 스펙트럼(도 16)으로부터 계산하였다. 계산된 조성은 59 mol% MAA, 및 41 mol% TFEMA였다. 이 반응의 최종 전환율은 35%였다.

[0182] 둘 모두의 합성 후, 코폴리머 A+ 및 M- 둘 모두를 사용하여 박막 복합 막을 제조하였다. 각각의 코폴리머(0.5 g)를 대략 25℃에서 메탄올(9.5 g)에 별도로 용해시켰다. 둘 모두의 코폴리머 용액을 0.45 마이크로미터 주사기 필터(Whatman)에 통과시키고 적어도 1시간 동안 진공 오븐에서 탈기시켰다. 필름 어플리케이터 로드를 사용하여 상업적 한외여과(UF) 막의 맨 위에 각각의 코폴리머 용액의 박층을 한 번에 코팅함으로써 막을 제조하고, 추가

로, 코팅 사이에, 10분 용매 증발 기간을 채택하였다. M-이 먼저 코팅될 때 막을 MA로 명명하고, A+가 먼저 코팅될 때 막을 AM으로 명명하였다. Solecta(Oceanside, Calif.)로부터 구입한 PS35(PSf) 한외여과 막을 베이스 막으로 사용하였다. 코팅 후, 막을 워터 배쓰에 침지시켰다.

[0183] 주사 전자 현미경을 사용하여 막의 동결-파단 단면의 조사에 의해 필름 두께 및 형태를 결정하였다. 코팅 층은 약 0.4 마이크로미터의 두께로 관찰될 수 있다. 도 17.

[0184] **실시예 7**

[0185] **양친매성 고분자전해질 복합체(APEC) 다층으로서 사용되는 폴리(2,2,2-트리플루오로에틸 메타크릴레이트)-랜덤-폴리(2-(메타크릴로일옥시)에틸]트리메틸암모늄 클로라이드)(A+) 및 폴리(2,2,2-트리플루오로에틸 메타크릴레이트)-랜덤-폴리(메타크릴산)(M-)의 물 투과율**

[0186] 이 실시예에서, 실시예 6에 기재된 막, AM을 통한 순수한 물 플럭스를 10 mL의 셀 부피 및 4.1 cm^2의 유효 여과 면적을 갖는 Amicon 8010 교반식 데드-엔드 여과 셀(Millipore)을 사용하여 측정하였다. 셀을 500 rpm에서 교반하고, 시험을 40 psi에서 수행하였다. 적어도 1시간의 안정화 기간 후, 투과물의 샘플을 120분에 걸쳐 수집하고 칭량하였다. 얻어진 값을 여과 면적 및 실험 시간으로 나누어 플럭스를 얻었다. 플럭스 값을 압력에 의해 표준화하여 1.5 L/m^2.h.bar의 순수한 물 투과율을 수득하였다.

[0187] **실시예 8**

[0188] **양친매성 고분자전해질 복합체(APEC) 다층으로서 사용되는 폴리(2,2,2-트리플루오로에틸 메타크릴레이트)-랜덤-폴리(2-(메타크릴로일옥시)에틸]트리메틸암모늄 클로라이드)(A+) 및 폴리(2,2,2-트리플루오로에틸 메타크릴레이트)-랜덤-폴리(메타크릴산)(M-)의 중성 용질 거부**

[0189] 이 실시예에서, 실시예 6에 기재된 바와 같이 제조된 막을 이의 유효 공극 크기, 또는 크기 컷오프를 확인하려는 목적을 위한 실험에 사용하였다. 비타민 B12를 사용하여 이 성질을 조사하였다. 10 mL의 셀 부피 및 4.1 cm^2의 유효 여과 면적을 갖는 Amicon 8010 교반식 데드-엔드 여과 셀(Millipore)에서 보유 실험을 수행하였다. 셀을 500 rpm에서 교반하고, 시험을 40 psi에서 수행하였다. 셀을 500 rpm에서 교반하여 농도 분극 효과를 최소화하였다. 적어도 1시간 동안 막을 통해 순수한 물을 흐르게 한 후, 셀을 비우고, 물 중 프로브 염료(비타민 B12(B12))의 0.1 mM 용액을 셀에 넣었다. 처음 1 mL를 거부한 후, 순수한 물 오염을 피하도록 UV-vis 분광계(Genesys10, ThermoScientific)에 의한 분석을 위해 충분한 부피를 수집하였고, 용질 거부는 95.3%인 것으로 계산되었다.

[0190] **실시예 9**

[0191] **양친매성 고분자전해질 복합체(APEC) 블렌드로서 사용되는 폴리(2,2,2-트리플루오로에틸 메타크릴레이트)-랜덤-폴리(2-(메타크릴로일옥시)에틸]트리메틸암모늄 클로라이드)(A+) 및 폴리(2,2,2-트리플루오로에틸 메타크릴레이트)-랜덤-폴리(메타크릴산)(M-)의 합성 및 막 제조**

[0192] A+ 및 M-을 실시예 1 및 6의 동일한 프로토콜을 사용하여 합성하였고, 동일한 코폴리머(각각 도 1 및 16)를 사용하였다.

[0193] 둘 모두의 합성 후, 코폴리머 A+ 및 M- 둘 모두를 사용하여 박막 복합 막을 제조하였다. 각각의 코폴리머(0.5 g)를 대략 25℃에서 메탄올(9.5 g)에 별도로 용해시켰다. 둘 모두의 용액을 상이한 몰비의 이온화 가능한/하전된 모노머 단위를 갖는 용액으로 합하고, 모든 용액을 0.45 마이크로미터 주사기 필터(Whatman)에 통과시키고, 이들을 진공 오븐에서 적어도 1시간 동안 탈기시켰다. 필름 어플리케이터 로드를 사용하여 상업적 한외여과(UF) 막의 최상부에 조합된 용액의 얇은 층을 코팅함으로써 막을 제조하였다. Solecta(Oceanside, Calif.)로부터 구입한 PS35(PSf) 한외여과 막을 베이스 막으로 사용하였다. 코팅 후, 막을 워터 배쓰에 침지시켰다.

[0194] 주사 전자 현미경을 사용하여 막의 동결-파단 단면의 조사에 의해 필름 두께 및 형태를 결정하였다. 코팅 층은 약 3 마이크로미터의 두께로 관찰될 수 있다. 도 18.

[0195] **실시예 10**

[0196] **양친매성 고분자전해질 복합체(APEC) 블렌드로서 사용되는 폴리(2,2,2-트리플루오로에틸 메타크릴레이트)-랜덤-폴리(2-(메타크릴로일옥시)에틸]트리메틸암모늄 클로라이드)(A+) 및 폴리(2,2,2-트리플루오로에틸 메타크릴레이트)-랜덤-폴리(메타크릴산)(M-)의 물 투과율**

[0197] 이 실시예에서, 실시예 9에 기재된 막을 통한 순수한 물 플럭스를 10 mL의 셀 부피 및 4.1 cm^2의 유효 여과 면적을 갖는 Amicon 8010 교반식 데드-엔드 여과 셀(Millipore)을 사용하여 측정하였다. 셀을 500 rpm에서 교반하고, 시험을 40 psi에서 수행하였다. 적어도 1시간의 안정화 기간 후, 투과물의 샘플을 120분에 걸쳐 수집하고 칭량하였다. 얻어진 값을 여과 면적 및 실험 시간으로 나누어 플럭스를 얻었다. 플럭스 값을 압력에 의해 표준화하여 순수한 물 투과율을 얻었다(도 19). 이들 막은 나노여과 및 한외여과 상업용 막에 필적하는 투과율을 가졌다.

[0198] **실시예 11**

[0199] **양친매성 고분자전해질 복합체(APEC) 블렌드로서 사용되는 폴리(2,2,2-트리플루오로에틸 메타크릴레이트)-랜덤-폴리(2-(메타크릴로일옥시)에틸]트리메틸암모늄 클로라이드)(A+) 및 폴리(2,2,2-트리플루오로에틸 메타크릴레이트)-랜덤-폴리(메타크릴산)(M-)의 중성 용질 거부**

[0200] 이 실시예에서, 실시예 9에 기재된 바와 같이 제조된 막을 이의 유효 공극 크기, 또는 크기 컷오프를 확인하려는 목적을 위한 실험에 사용하였다. 비타민 B12를 사용하여 이 성질을 조사하였다. 10 mL의 셀 부피 및 4.1 cm^2의 유효 여과 면적을 갖는 Amicon 8010 교반식 데드-엔드 여과 셀(Millipore)에서 보유 실험을 수행하였다. 셀을 500 rpm에서 교반하고, 시험을 40 psi에서 수행하였다. 셀을 500 rpm에서 교반하여 농도 분극 효과를 최소화하였다. 적어도 1시간 동안 막을 통해 순수한 물을 흐르게 한 후, 셀을 비우고, 물 중 프로브 염료(비타민 B12(B12))의 0.1 mM 용액을 셀에 넣었다. 처음 1 mL를 거부한 후, 순수한 물 오염을 피하도록 UV-vis 분광계(Genesys10, ThermoScientific)에 의한 분석을 위해 충분한 부피를 수집하였고, 용질 거부를 계산하였다(도 20).

[0201] **실시예 12**

[0202] **양친매성 고분자전해질 복합체(APEC) 블렌드로서 사용되는 폴리(2,2,2-트리플루오로에틸 메타크릴레이트)-랜덤-폴리(2-(메타크릴로일옥시)에틸]트리메틸암모늄 클로라이드)(A+) 및 폴리(2,2,2-트리플루오로에틸 메타크릴레이트)-랜덤-폴리(메타크릴산)(M-)의 염 거부**

[0203] 이 실시예에서, 실시예 9에 기재된 바와 같이 제조된 막을 이의 염 보유 성질을 결정하기 위한 실험에 사용하였다. 상이한 농도의 상이한 염을 사용하여 이러한 성질을 조사하였고, 이들의 농도를 표준 전도도 프로브에 의해 용이하게 측정하였다. 10 mL의 셀 부피 및 4.1 cm^2의 유효 여과 면적을 갖는 Amicon 8010 교반식 데드-엔드 여과 셀(Millipore)에서 보유 실험을 수행하였다. 셀을 500 rpm에서 교반하고, 시험을 40 psi에서 수행하였다. 셀을 500 rpm에서 교반하여 농도 분극 효과를 최소화하였다. 적어도 1시간 동안 막을 통해 순수한 물을 흐르게 한 후, 셀을 비우고, 물 중 프로브 염 용액을 셀에 넣었다. 처음 1 mL를 거부한 후, 순수한 물 오염을 피하도록 전도도 프로브에 의한 분석을 위해 충분한 부피를 수집하고, 염 거부(%)를 계산하였다(도 21 내지 23). 셀을 물로 여러 번 헹구었다. 새로운 염 용액으로 전환하기 전에 투과물 부피가 1 mL에 도달할 때까지 순수한 물을 막을 통해 여과하였다.

[0204] **실시예 13**

[0205] **양친매성 고분자전해질 복합체(APEC) 다층으로서 사용되는 폴리(2,2,2-트리플루오로에틸 메타크릴레이트)-랜덤-폴리(2-(메타크릴로일옥시)에틸]트리메틸암모늄 클로라이드)(A2+) 및 폴리(2,2,2-트리플루오로에틸 메타크릴레이트)-랜덤-폴리(2-설포에틸 메타크릴레이트)(S-)의 합성 및 막 제조**

[0206] 이 실시예에서, 폴리(2,2,2-트리플루오로에틸 메타크릴레이트)-랜덤-폴리(2-(메타크릴로일옥시)에틸]트리메틸암모늄 클로라이드)를 더 높은 함량의 TFEMA(A2+)를 사용하여 합성하였다. 그러나, 음이온성 코폴리머는 실시예 1에 기재된 것과 동일한 S-코폴리머였다.

[0207] A2+ (P(TFEMA-r-MAETA))의 합성. MAETA(3.50g), 및 TFEMA(6.50g)를 DMSO(40 mL)에 이 순서로 용해시켰다. AIBN(0.01 g)을 플라스크에 첨가하였다. 플라스크를 밀봉하고, 질소를 반응 혼합물을 통해 30분 동안 버블링하여 임의의 용존 산소를 퍼징시켰다. 이어서, 플라스크를 300 rpm으로 17시간 동안 교반하면서 60℃로 설정된 오일 배쓰에 넣었다. 오일 배쓰로부터 플라스크를 꺼내고 밀봉해제하고, 1.0 g의 MEHQ를 첨가하여 반응을 종결시켰다. 이어서, 반응 혼합물을 아세톤에서 침전시키고, 적어도 3시간 동안 아세톤의 2개의 새로운 분획을, 이후 적어도 3시간 동안 DI 수의 2개의 새로운 분획을 교반함으로써 정제하였다. 마지막으로, 코폴리머를 60℃에서 72시간 동안 진공 오븐에서 건조시켰다. 코폴리머의 조성을 2개의 상이한 모노머 단위로부터의 양성자의 비율을

이용하여 ^{1}H-NMR 스펙트럼(도 24)으로부터 계산하였다. 계산된 조성은 34 wt% META, 및 66 wt% TFEMA였다. 이 반응의 최종 전환율은 35%였다.

[0208] S- (P(TFEMA-r-SEMA))의 합성. SEMA(4.00g, 20.6 mmol), 및 TFEMA(4.00g, 23.8 mmol)를 DMSO(32 mL)에 이 순서로 용해시켰다. AIBN(0.008g)을 플라스크에 첨가하였다. 플라스크를 밀봉하고, 질소를 반응 혼합물을 통해 30분 동안 버블링하여 임의의 용존 산소를 퍼징시켰다. 이어서, 플라스크를 60℃로 설정된 오일 배쓰에 넣고, 300 rpm으로 17시간 동안 교반하였다. 오일 배쓰로부터 플라스크를 꺼내고 밀봉해제하고, 0.8 g의 MEHQ를 첨가하여 반응을 종결시켰다. 이어서, 반응 혼합물을 1:3 에탄올 대 헥산 부피비로 침전시키고, 적어도 3시간 동안 2:3의 에탄올 대 헥산 부피비의 2개의 새로운 분획을 교반함으로써 정제하였다. 마지막으로, 코폴리머를 60℃에서 72시간 동안 진공 오븐에서 건조시켰다. 코폴리머의 조성을 2개의 상이한 모노머 단위로부터의 양성자의 비율을 이용하여 ^{1}H-NMR 스펙트럼(도 25)으로부터 계산하였다. 계산된 조성은 37 mol% SEMA, 및 63 mol% TFEMA였다. 이 반응의 최종 전환율은 55%였다.

[0209] 둘 모두의 합성 후, 코폴리머 A2+ 및 S- 둘 모두를 사용하여 박막 복합 막을 제조하였다. 각각의 코폴리머(0.5 g)를 대략 25℃에서 메탄올(9.5 g)에 별도로 용해시켰다. 둘 모두의 코폴리머 용액을 0.45 마이크로미터 주사기 필터(Whatman)에 통과시키고 적어도 1시간 동안 진공 오븐에서 탈기시켰다. 필름 어플리케이터 로드를 사용하여 상업적 한외여과(UF) 막의 맨 위에 각각의 코폴리머 용액의 박층을 한 번에 코팅함으로써 막을 제조하고, 추가로, 코팅 사이에, 10분 용매 증발 기간을 채택하였다. S-이 먼저 코팅될 때 막을 SA2로 명명하고, As+가 먼저 코팅될 때 막을 A2S로 명명하였다. Solecta(Oceanside, Calif.)로부터 구입한 PS35(PSf) 한외여과 막을 베이스 막으로 사용하였다. 코팅 후, 막을 워터 배쓰에 침지시켰다.

[0210] 주사 전자 현미경을 사용하여 막의 동결-파단 단면의 조사에 의해 필름 두께 및 형태를 결정하였다. 코팅 층은 약 0.5 마이크로미터의 두께로 관찰될 수 있다. 도 26.

[0211] **실시예 14**

[0212] **양친매성 고분자전해질 복합체(APEC) 다층으로서 사용되는 폴리(2,2,2-트리플루오로에틸 메타크릴레이트)-랜덤-폴리(2-(메타크릴로일옥시)에틸]트리메틸암모늄 클로라이드)(A2+) 및 폴리(2,2,2-트리플루오로에틸 메타크릴레이트)-랜덤-폴리(2-설포에틸 메타크릴레이트)(S-)의 물 투과율**

[0213] 이 실시예에서, 실시예 13에 기재된 막을 통한 순수한 물 플럭스를 10 mL의 셀 부피 및 4.1 cm^2의 유효 여과 면적을 갖는 Amicon 8010 교반식 데드-엔드 여과 셀(Millipore)을 사용하여 측정하였다. 셀을 500 rpm에서 교반하고, 시험을 40 psi에서 수행하였다. 적어도 1시간의 안정화 기간 후, 투과물의 샘플을 120분에 걸쳐 수집하고 칭량하였다. 얻어진 값을 여과 면적 및 실험 시간으로 나누어 플럭스를 얻었다. 플럭스 값을 압력에 의해 표준화하여 순수한 물 투과율을 얻었다. A2S의 투과율은 8.5 ± 0.9 L/m^2.h.bar였다. 반면에, A2+의 투과율(A2+만이 코팅됨)은 59 ± 11 L/m^2.h.bar였다. 이들 막은 나노여과 및 한외여과 상업용 막에 필적하는 투과율을 가졌다.

[0214] **실시예 15**

[0215] **양친매성 고분자전해질 복합체(APEC) 다층으로서 사용되는 폴리(2,2,2-트리플루오로에틸 메타크릴레이트)-랜덤-폴리(2-(메타크릴로일옥시)에틸]트리메틸암모늄 클로라이드)(A2+) 및 폴리(2,2,2-트리플루오로에틸 메타크릴레이트)-랜덤-폴리(2-설포에틸 메타크릴레이트)(S-)의 중성 용질 거부**

[0216] 이 실시예에서, 실시예 13에 기재된 바와 같이 제조된 막을 이의 유효 공극 크기, 또는 크기 컷오프를 확인하려는 목적을 위한 실험에 사용하였다. 염료 분자 및 당을 사용하여 이러한 성질을 조사하였다. 10 mL의 셀 부피 및 4.1 cm^2의 유효 여과 면적을 갖는 Amicon 8010 교반식 데드-엔드 여과 셀(Millipore)에서 보유 실험을 수행하였다. 셀을 500 rpm에서 교반하고, 시험을 40 psi에서 수행하였다. 셀을 500 rpm에서 교반하여 농도 분극 효과를 최소화하였다. 적어도 1시간 동안 막을 통해 순수한 물을 흐르게 한 후, 셀을 비우고, 프로브 염료(비타민 B12(B12), 또는 리보플라빈(Rib))의 0.1 mM 용액; 또는 수중 당 분자(수크로스, 또는 글루코스) 또는 글리세롤의 4000 ppm 용액을 셀에 넣었다. 처음 1 mL를 거부한 후, 순수한 물 오염을 피하도록 COD 키트(K-7365, CHEMetrics) 또는 UV-vis 분광계(Genesys10, ThermoScientific)에 의한 분석을 위해 충분한 부피를 수집하고 용질 거부(%)를 계산하였다(도 27 내지 28). 셀을 물로 여러 번 헹구었다. 새로운 용질로 전환되기 전에 투과물이 완전히 투명해질 때까지 순수한 물을 막을 통해 여과하였다.

[0217] **실시예 16**

[0218] **양친매성 고분자전해질 복합체(APEC) 다층으로서 사용되는 폴리(2,2,2-트리플루오로에틸 메타크릴레이트)-랜덤-폴리(2-(메타크릴로일옥시)에틸]트리메틸암모늄 클로라이드)(A2+) 및 폴리(2,2,2-트리플루오로에틸 메타크릴레이트)-랜덤-폴리(2-설포에틸 메타크릴레이트)(S-)의 염 거부**

[0219] 이 실시예에서, 실시예 13에 기재된 바와 같이 제조된 막을 이의 염 보유 성질을 결정하기 위한 실험에 사용하였다. 상이한 농도의 상이한 염을 사용하여 이러한 성질을 조사하였고, 이들의 농도를 표준 전도도 프로브에 의해 용이하게 측정하였다. 10 mL의 셀 부피 및 4.1 cm^2의 유효 여과 면적을 갖는 Amicon 8010 교반식 데드-엔드 여과 셀(Millipore)에서 보유 실험을 수행하였다. 셀을 500 rpm에서 교반하고, 시험을 40 psi에서 수행하였다. 셀을 500 rpm에서 교반하여 농도 분극 효과를 최소화하였다. 적어도 1시간 동안 막을 통해 순수한 물을 흐르게 한 후, 셀을 비우고, 물 중 프로브 염 용액을 셀에 넣었다. 처음 1 mL를 거부한 후, 순수한 물 오염을 피하도록 전도도 프로브에 의한 분석을 위해 충분한 부피를 수집하고, 염 거부(%)를 계산하였다(도 29 내지 31). 셀을 물로 여러 번 헹구었다. 새로운 염 용액으로 전환하기 전에 투과물 부피가 1 mL에 도달할 때까지 순수한 물을 막을 통해 여과하였다.

[0220] **실시예 17**

[0221] **양친매성 고분자전해질 복합체(APEC) 다층으로서 사용되는 폴리(2,2,2-트리플루오로에틸 메타크릴레이트)-랜덤-폴리(2-(메타크릴로일옥시)에틸]트리메틸암모늄 클로라이드)(A+) 및 폴리(2,2,2-트리플루오로에틸 메타크릴레이트)-랜덤-폴리(2-설포에틸 메타크릴레이트)(S2-)의 합성 및 막 제조**

[0222] 이 실시예에서, 폴리(2,2,2-트리플루오로에틸 메타크릴레이트)-랜덤-폴리(2-설포에틸 메타크릴레이트)를 더 높은 함량의 TFEMA(S2-)를 사용하여 합성하였다. 그러나, 양이온성 코폴리머는 실시예 1에 기재된 것과 동일한 A+ 코폴리머였다.

[0223] A+ (P(TFEMA-r-MAETA))의 합성. META(4.00g, 19.3 mmol), 및 TFEMA(4.00g, 23.8 mmol)를 DMSO(32 mL)에 이 순서로 용해시켰다. AIBN(0.008g)을 플라스크에 첨가하였다. 플라스크를 밀봉하고, 질소를 반응 혼합물을 통해 30분 동안 버블링하여 임의의 용존 산소를 퍼징시켰다. 이어서, 플라스크를 60℃로 설정된 오일 배쓰에 넣고, 300 rpm으로 17시간 동안 교반하였다. 오일 배쓰로부터 플라스크를 꺼내고 밀봉해제하고, 0.8 g의 MEHQ를 첨가하여 반응을 종결시켰다. 이어서, 반응 혼합물을 아세톤에서 침전시키고, 적어도 3시간 동안 1:3의 에탄올 대 헥산 부피비의 2개의 새로운 분획을 교반함으로써 정제하였다. 마지막으로, 코폴리머를 60℃에서 72시간 동안 진공 오븐에서 건조시켰다. 코폴리머의 조성을 2개의 상이한 모노머 단위로부터의 양성자의 비율을 이용하여 ^{1}H-NMR 스펙트럼(도 32)으로부터 계산하였다. 계산된 조성은 41 mol% MAETA, 및 59 mol% TFEMA였다. 이 반응의 최종 전환율은 45%였다.

[0224] S2- (P(TFEMA-r-SEMA))의 합성. SEMA(1.75 g), 및 TFEMA(3.25 g)를 DMSO(20 mL)에 이 순서로 용해시켰다. AIBN(0.005 g)을 플라스크에 첨가하였다. 플라스크를 밀봉하고, 질소를 반응 혼합물을 통해 30분 동안 버블링하여 임의의 용존 산소를 퍼징시켰다. 이어서, 플라스크를 60℃로 설정된 오일 배쓰에 넣고, 300 rpm으로 17시간 동안 교반하였다. 오일 배쓰로부터 플라스크를 꺼내고 밀봉해제하고, 0.5 g의 MEHQ를 첨가하여 반응을 종결시켰다. 이어서, 반응 혼합물을 DI 수에서 침전시키고, 적어도 3시간 동안 DI 수의 2개의 새로운 분획을 교반함으로써 정제하였다. 코폴리머를 60℃에서 48시간 동안 진공 오븐에서 건조시켰다. 그 후, 적어도 3시간 동안 2개의 헥산의 새로운 분획을 교반함으로써 코폴리머를 정제하였다. 마지막으로, 코폴리머를 60℃에서 72시간 동안 진공 오븐에서 건조시켰다. 코폴리머의 조성을 2개의 상이한 모노머 단위로부터의 양성자의 비율을 이용하여 ^{1}H-NMR 스펙트럼(도 33)으로부터 계산하였다. 계산된 조성은 30 mol% SEMA, 및 70 mol% TFEMA였다. 이 반응의 최종 전환율은 21%였다.

[0225] 둘 모두의 합성 후, 코폴리머 A+ 및 S2- 둘 모두를 사용하여 박막 복합 막을 제조하였다. 각각의 코폴리머(0.5 g)를 대략 25℃에서 메탄올(9.5 g)에 별도로 용해시켰다. 둘 모두의 코폴리머 용액을 적어도 1시간 동안 진공 오븐에서 탈기시켰다. 필름 어플리케이터 로드를 사용하여 상업적 한외여과(UF) 막의 맨 위에 각각의 코폴리머 용액의 박층을 한 번에 코팅함으로써 막을 제조하고, 추가로, 코팅 사이에, 10분 용매 증발 기간을 채택하였다. S2-이 먼저 코팅될 때 막을 S2A로 명명하고, A+가 먼저 코팅될 때 막을 AS2로 명명하였다. Solecta(Oceanside, Calif.)로부터 구입한 PS35(PSf) 한외여과 막을 베이스 막으로 사용하였다. 코팅 후, 막을 워터 배쓰에 침지시켰다.

[0226] 주사 전자 현미경을 사용하여 막의 동결-파단 단면의 조사에 의해 필름 두께 및 형태를 결정하였다. 코팅 층은 약 0.4 마이크로미터의 두께로 관찰될 수 있다. 도 34.

[0227] **실시예 18**

[0228] **양친매성 고분자전해질 복합체(APEC) 다층으로서 사용되는 폴리(2,2,2-트리플루오로에틸 메타크릴레이트)-랜덤-폴리(2-(메타크릴로일옥시)에틸]트리메틸암모늄 클로라이드)(A+) 및 폴리(2,2,2-트리플루오로에틸 메타크릴레이트)-랜덤-폴리(2-설포에틸 메타크릴레이트)(S2-)의 물 투과율**

[0229] 이 실시예에서, 실시예 17에 기재된 막을 통한 순수한 물 플럭스를 10 mL의 셀 부피 및 4.1 cm^2의 유효 여과 면적을 갖는 Amicon 8010 교반식 데드-엔드 여과 셀(Millipore)을 사용하여 측정하였다. 셀을 500 rpm에서 교반하고, 시험을 40 psi에서 수행하였다. 적어도 1시간의 안정화 기간 후, 투과물의 샘플을 120분에 걸쳐 수집하고 칭량하였다. 얻어진 값을 여과 면적 및 실험 시간으로 나누어 플럭스를 얻었다. 플럭스 값을 압력에 의해 표준화하여 순수한 물 투과율을 얻었다. AS2의 투과율은 4.7 ± 0.8 L/m^2.h.bar였다. S2-의 투과율(S2-만이 코팅됨)은 98 ± 17 L/m^2.h.bar였다. 이들 막은 나노여과 및 한외여과 상업용 막에 필적하는 투과율을 가졌다.

[0230] **실시예 19**

[0231] **양친매성 고분자전해질 복합체(APEC) 다층으로서 사용되는 폴리(2,2,2-트리플루오로에틸 메타크릴레이트)-랜덤-폴리(2-(메타크릴로일옥시)에틸]트리메틸암모늄 클로라이드)(A+) 및 폴리(2,2,2-트리플루오로에틸 메타크릴레이트)-랜덤-폴리(2-설포에틸 메타크릴레이트)(S2-)의 중성 용질 거부**

[0232] 이 실시예에서, 실시예 17에 기재된 바와 같이 제조된 막을 이의 유효 공극 크기, 또는 크기 컷오프를 확인하려는 목적을 위한 실험에 사용하였다. 염료 분자를 사용하여 이러한 성질을 조사하였다. 10 mL의 셀 부피 및 4.1 cm^2의 유효 여과 면적을 갖는 Amicon 8010 교반식 데드-엔드 여과 셀(Millipore)에서 보유 실험을 수행하였다. 셀을 500 rpm에서 교반하고, 시험을 40 psi에서 수행하였다. 셀을 500 rpm에서 교반하여 농도 분극 효과를 최소화하였다. 적어도 1시간 동안 막을 통해 순수한 물을 흐르게 한 후, 셀을 비우고, 프로브 염료(비타민 B12(B12), 또는 리보플라빈(Rib))의 0.1 mM 수용액을 셀에 넣었다. 처음 1 mL를 거부한 후, 순수한 물 오염을 피하도록 UV-vis 분광계(Genesys10, ThermoScientific)에 의한 분석을 위해 충분한 부피를 수집하였고, 용질 거부(%)를 계산하였다(도 35). 셀을 물로 여러 번 헹구었다. 새로운 용질로 전환되기 전에 투과물이 완전히 투명해질 때까지 순수한 물을 막을 통해 여과하였다.

[0233] **실시예 20**

[0234] **양친매성 고분자전해질 복합체(APEC) 다층으로서 사용되는 폴리(2,2,2-트리플루오로에틸 메타크릴레이트)-랜덤-폴리(2-(메타크릴로일옥시)에틸]트리메틸암모늄 클로라이드)(A+) 및 폴리(2,2,2-트리플루오로에틸 메타크릴레이트)-랜덤-폴리(2-설포에틸 메타크릴레이트)(S2-)의 염 거부**

[0235] 이 실시예에서, 실시예 17에 기재된 바와 같이 제조된 막을 이의 염 보유 성질을 결정하기 위한 실험에 사용하였다. 상이한 농도의 상이한 염을 사용하여 이러한 성질을 조사하였고, 이들의 농도를 표준 전도도 프로브에 의해 용이하게 측정하였다. 10 mL의 셀 부피 및 4.1 cm^2의 유효 여과 면적을 갖는 Amicon 8010 교반식 데드-엔드 여과 셀(Millipore)에서 보유 실험을 수행하였다. 셀을 500 rpm에서 교반하고, 시험을 40 psi에서 수행하였다. 셀을 500 rpm에서 교반하여 농도 분극 효과를 최소화하였다. 적어도 1시간 동안 막을 통해 순수한 물을 흐르게 한 후, 셀을 비우고, 물 중 프로브 염 용액을 셀에 넣었다. 처음 1 mL를 거부한 후, 순수한 물 오염을 피하도록 전도도 프로브에 의한 분석을 위해 충분한 부피를 수집하고, 염 거부(%)를 계산하였다(도 36 내지 38). 셀을 물로 여러 번 헹구었다. 새로운 염 용액으로 전환하기 전에 투과물 부피가 1 mL에 도달할 때까지 순수한 물을 막을 통해 여과하였다.

[0236] **<u>인용에 의한 포함</u>**

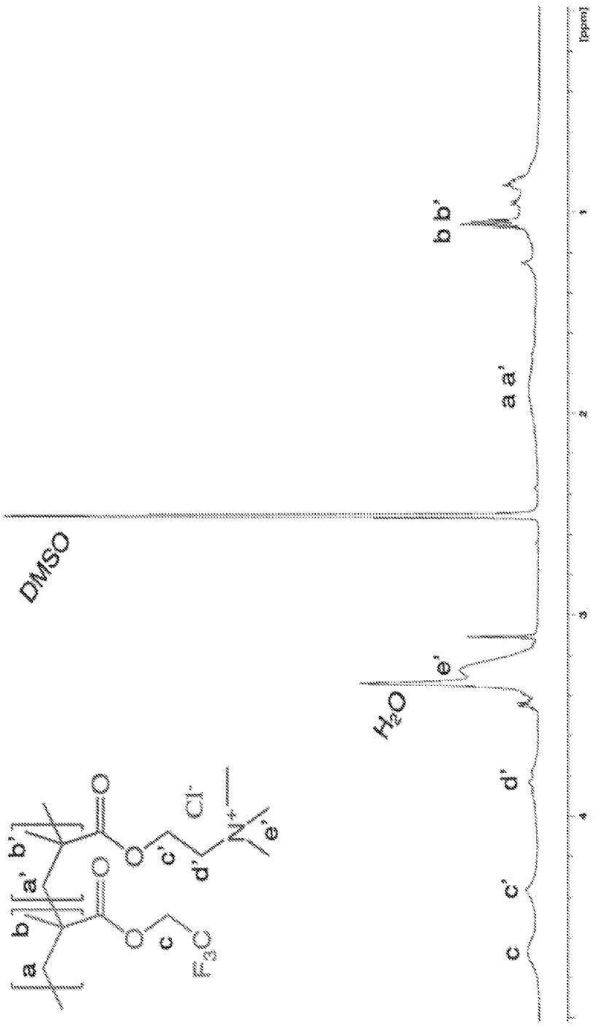
[0237] 본원에 언급된 모든 간행물 및 특허는 각각의 개별 간행물 또는 특허가 인용에 의해 포함되는 것으로 구체적이고 개별적으로 지시된 것과 같이 그 전체가 인용에 의해 포함된다. 상충하는 경우, 본원의 임의의 정의를 포함하는 본 출원이 우선할 것이다.

[0238] **<u>등가물</u>**

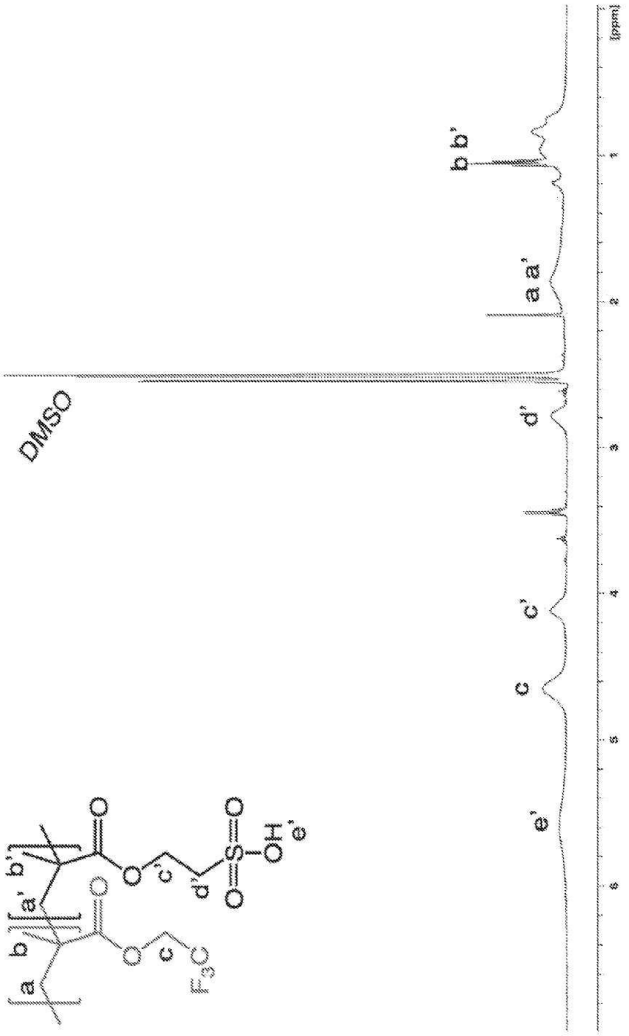
[0239] 본 발명의 특정 구현예가 논의되었지만, 상기 명세서는 예시적인 것이며 제한적인 것이 아니다. 본 명세서 및 하기 청구범위를 검토하면 본 발명의 많은 변형이 당업자에게 명백해질 것이다. 본 발명의 전체 범위는 청구범위를 이들의 전체 범위와 함께, 그리고 명세서를 이러한 변형예와 함께 참조하여 결정되어야 한다.

도면

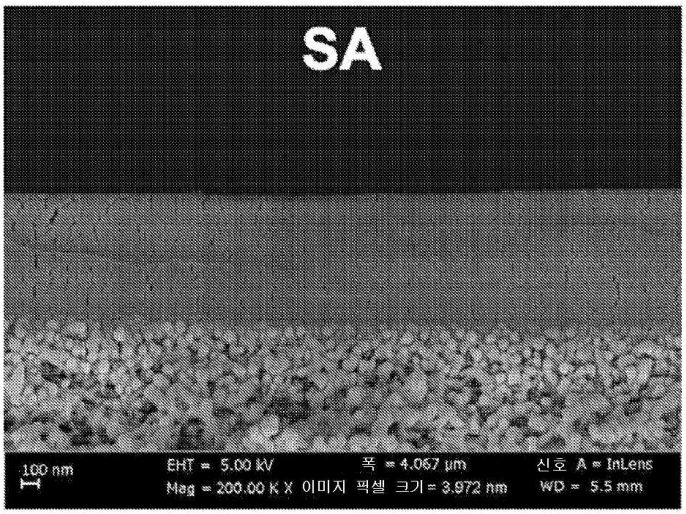
도면1



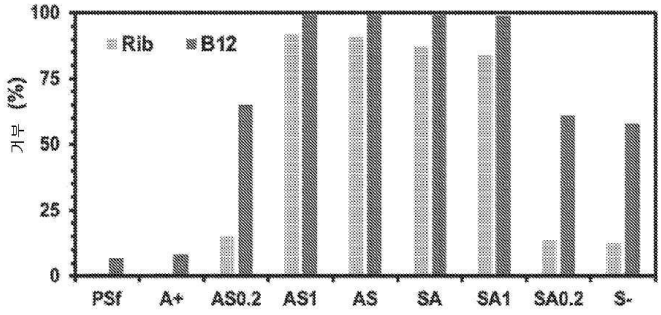
도면2


DMSO
a a'
b b'
c
c'
d'
e'
[ppm]
1
2
3
4
5
6
a
b
a'
b'
c
c'
d'
e'
F3C

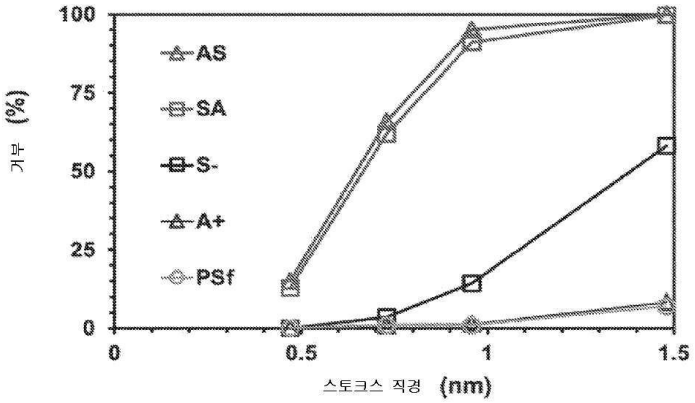
도면3


SA
100 nm
EHT = 5.00 kV
Mag = 200.00 K X
폭 = 4.067 μm
이미지 픽셀 크기 = 3.972 nm
신호 A = InLens
WD = 5.5 mm

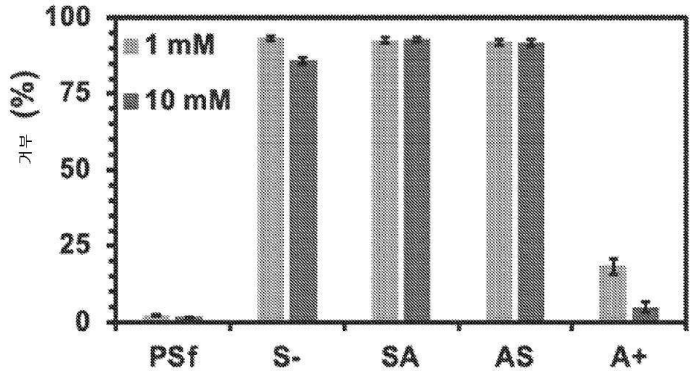
도면4



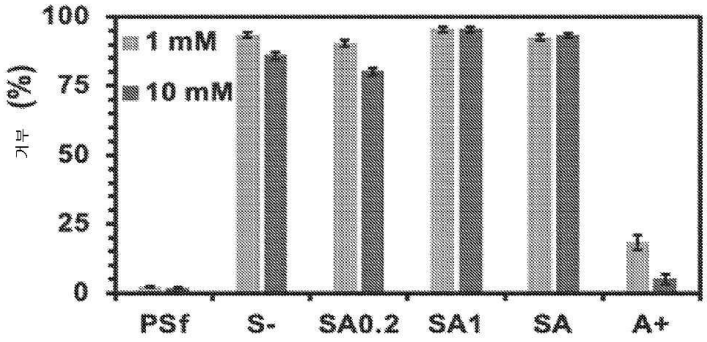
도면5



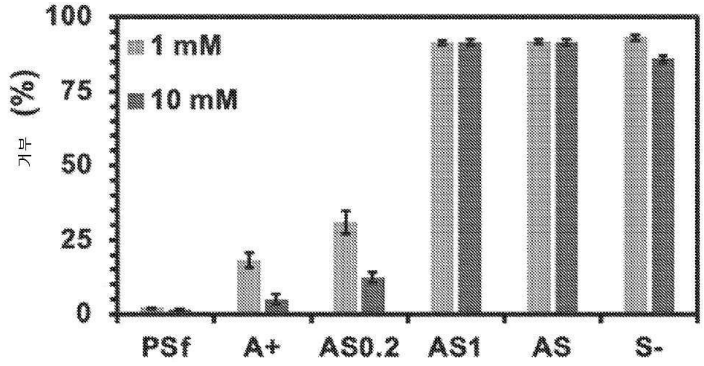
도면6



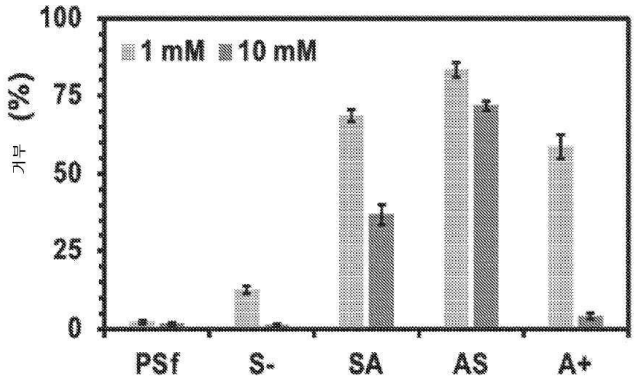
도면7



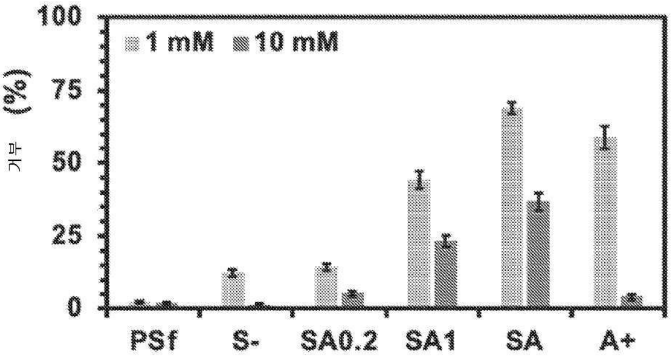
도면8



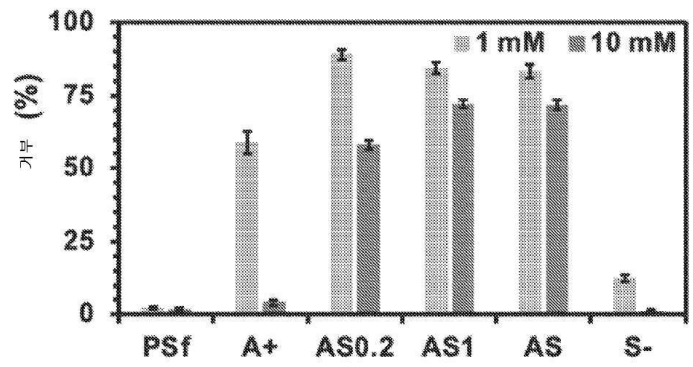
도면9



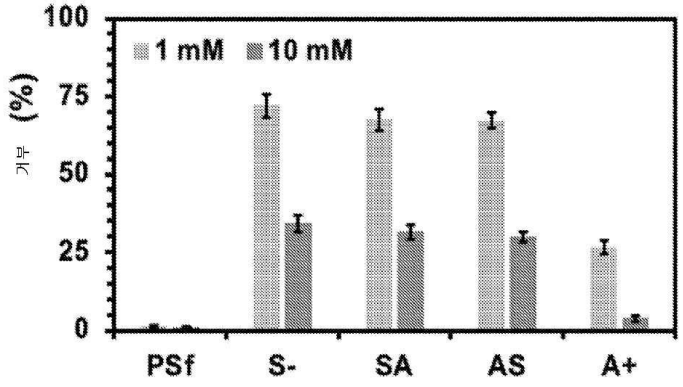
도면10



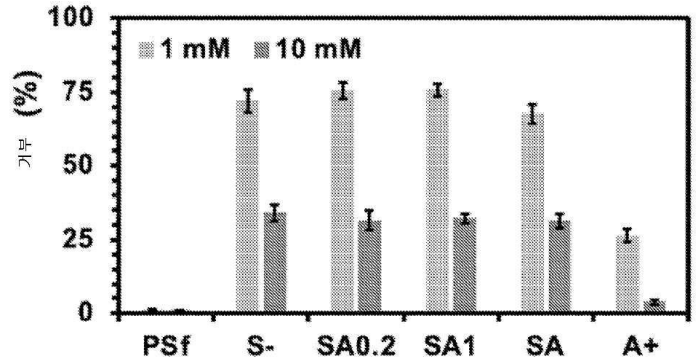
도면11



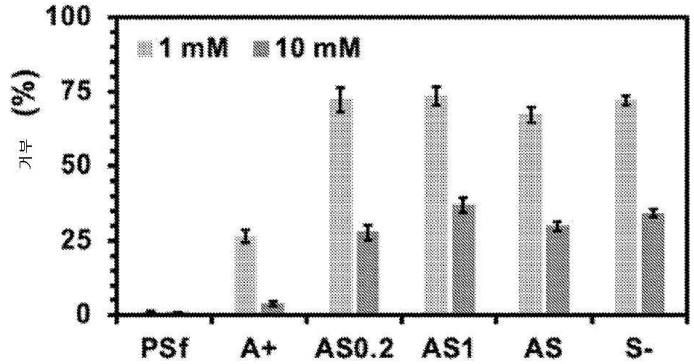
도면12



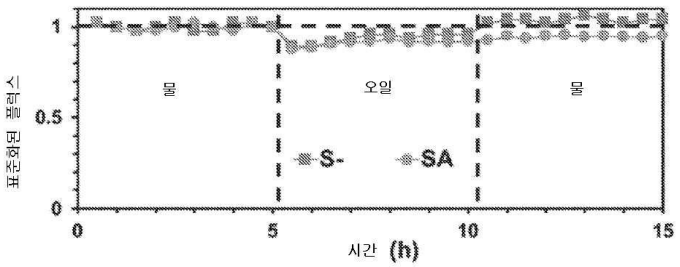
도면13



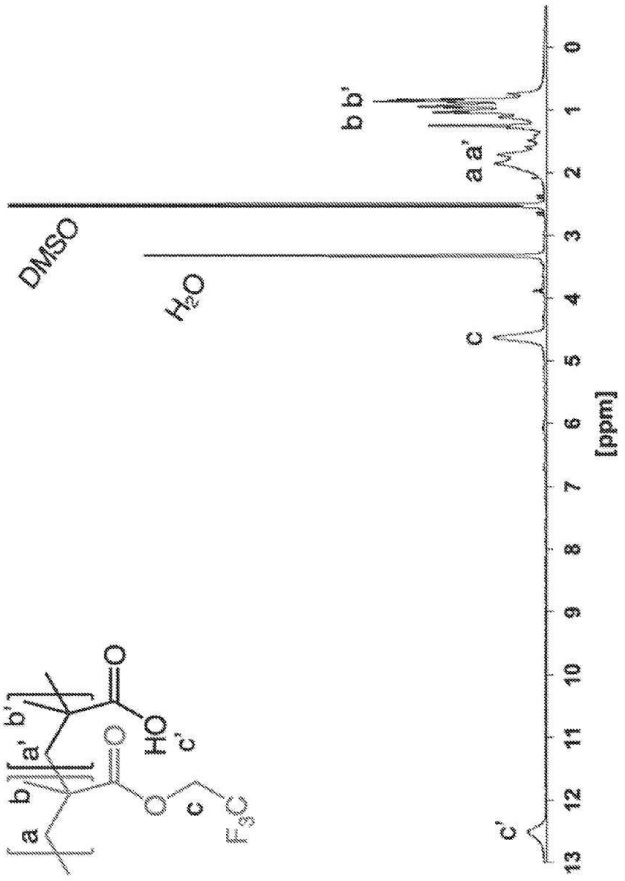
도면14



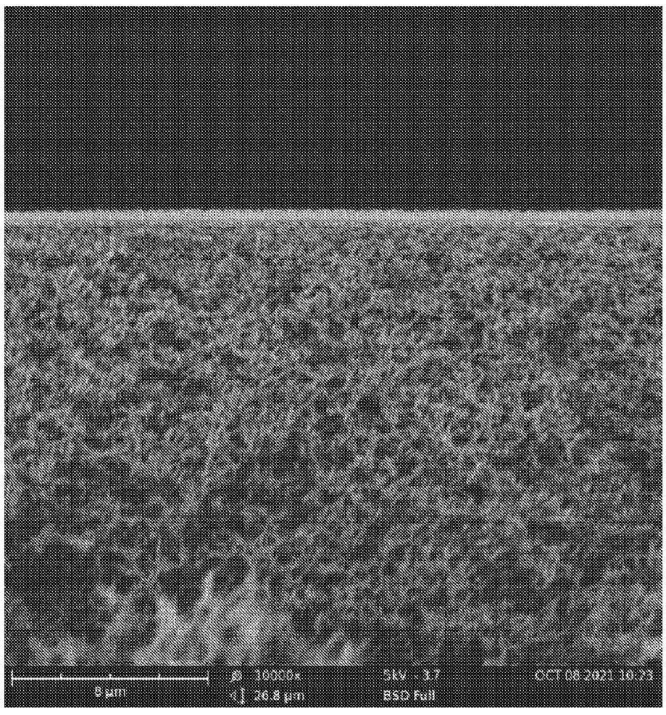
도면15



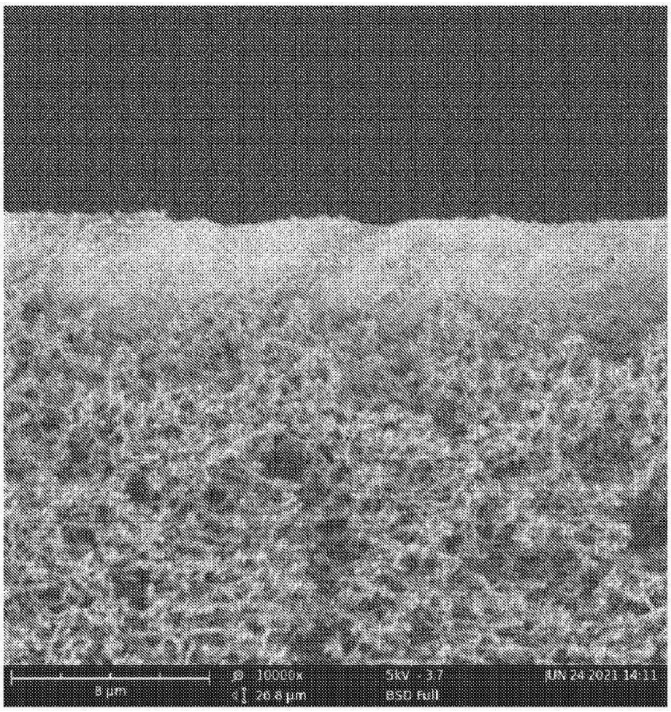
도면16


DMSO
H2O
b b'
a a'
c
c'
[ppm]
0
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
HO
F3C

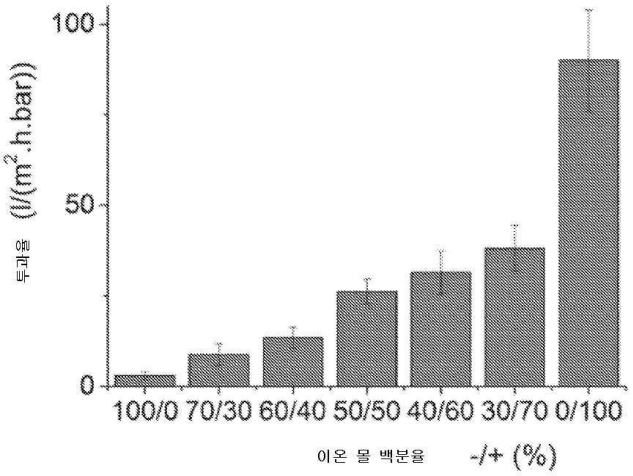
도면17


5 µm
10000x
26.8 µm
5kV 3.7
BSD Full
OCT 08 2021 10:23

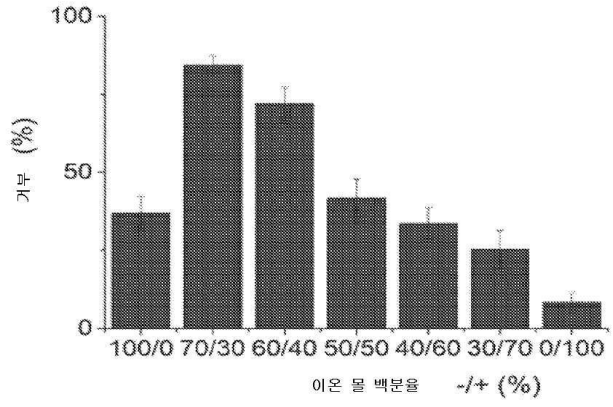
도면18



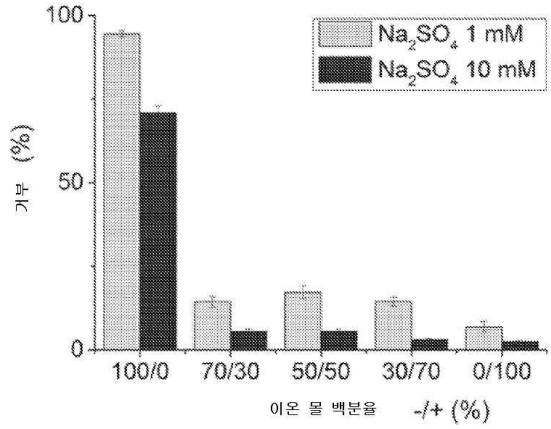
도면19



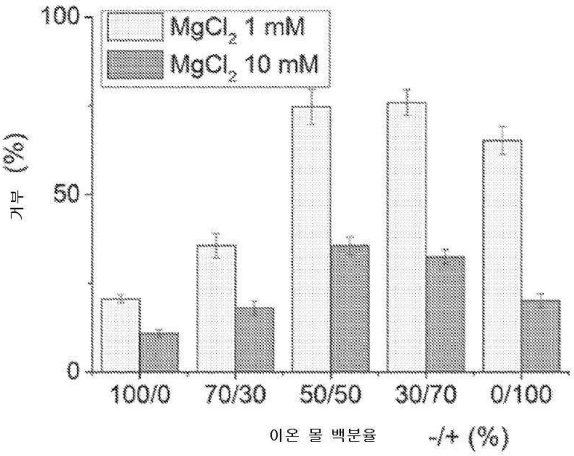
도면20



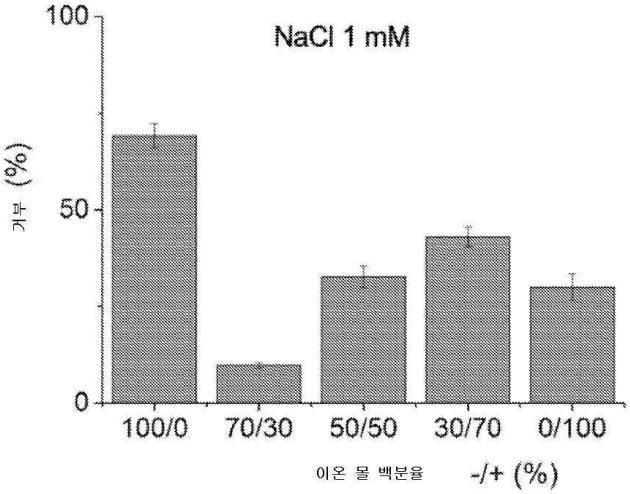
도면21



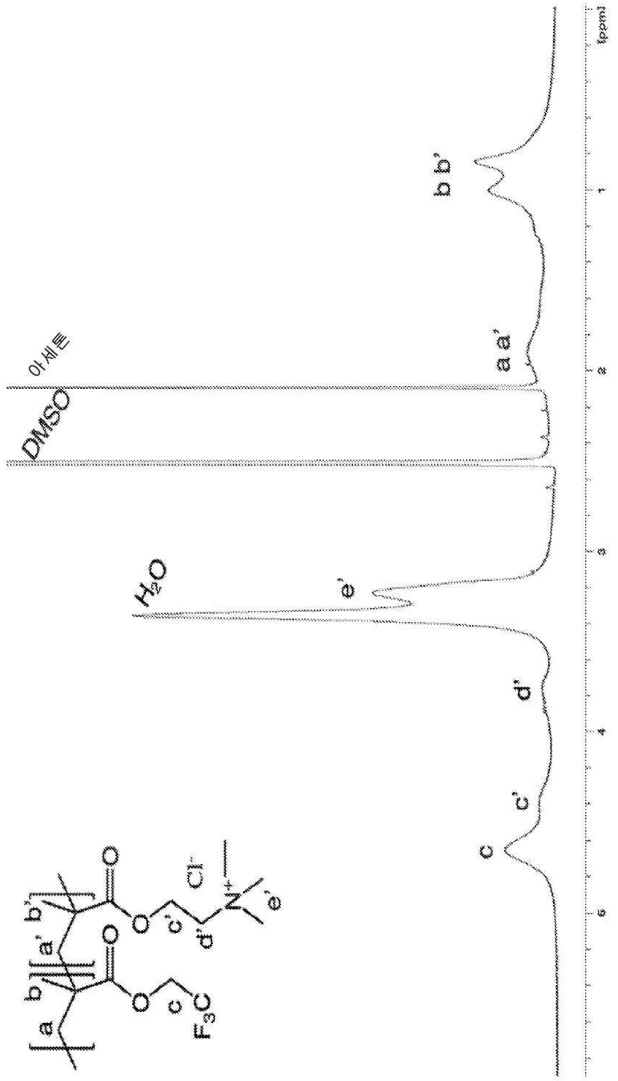
도면22



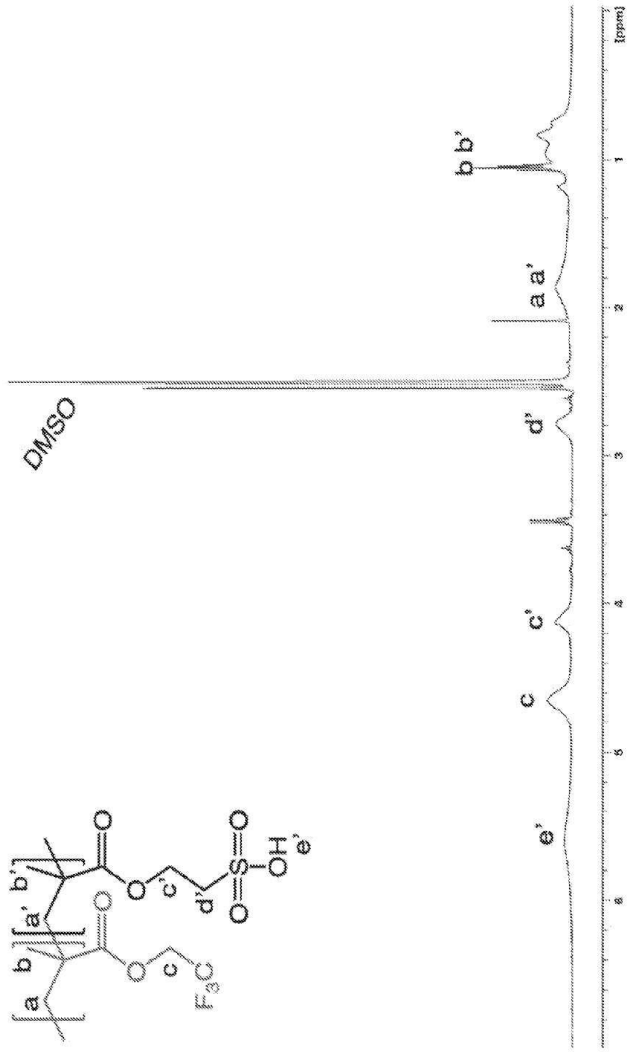
도면23



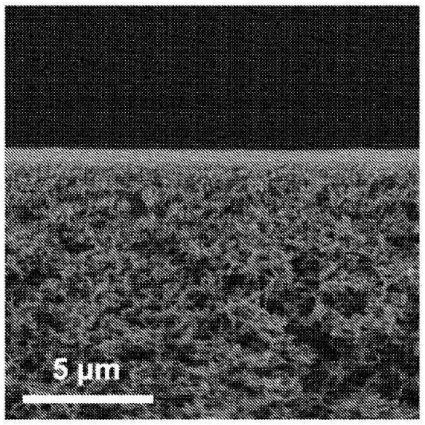
도면24



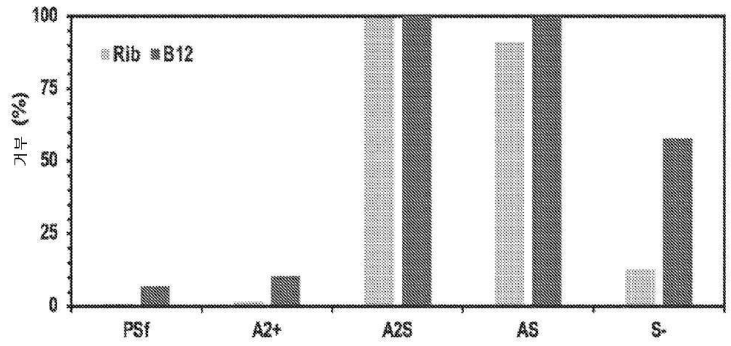
도면25



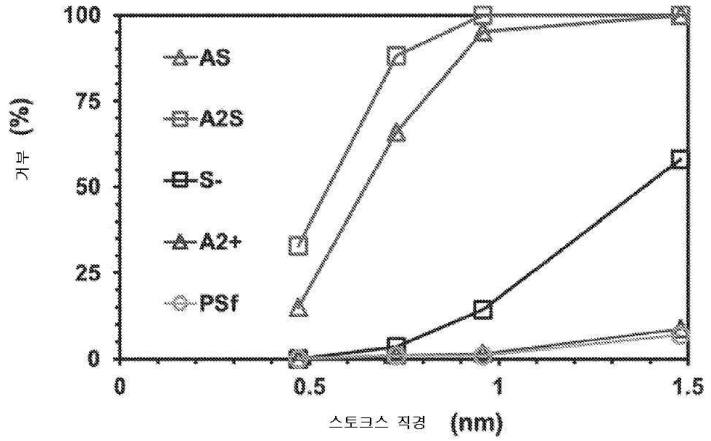
도면26



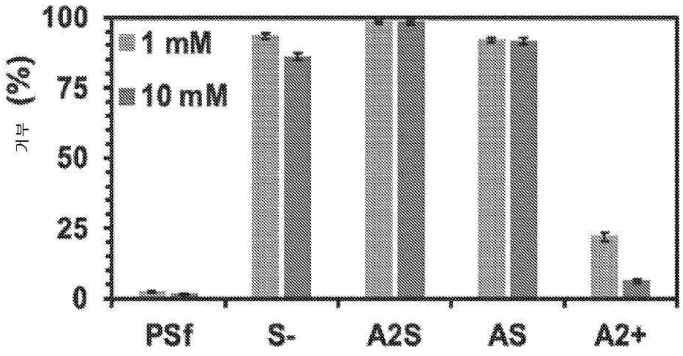
도면27



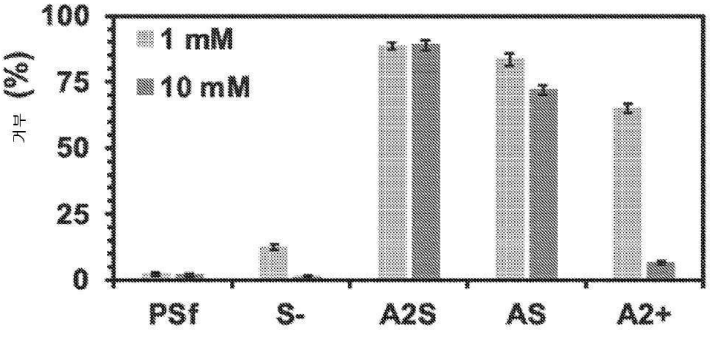
도면28



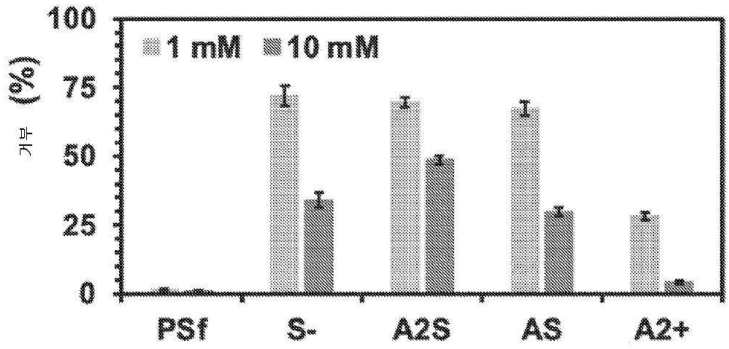
도면29



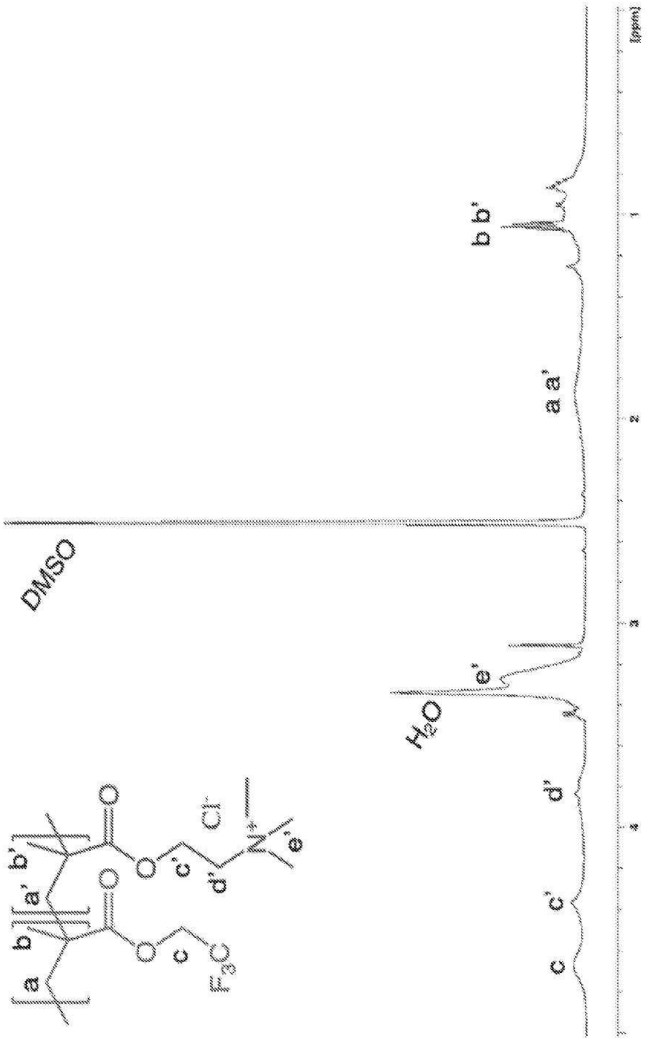
도면30



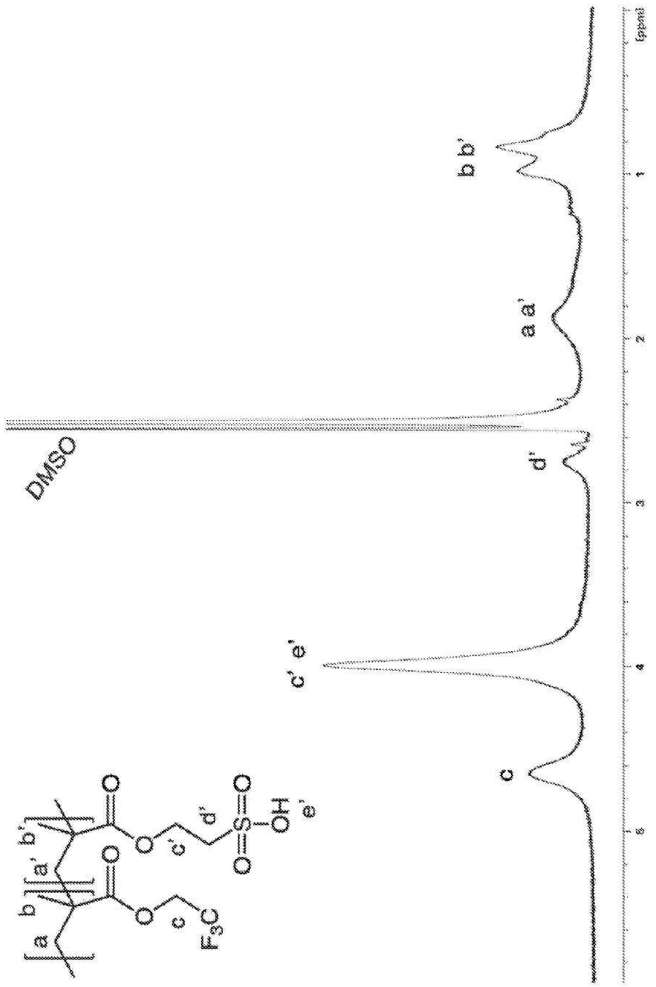
도면31


100
75
50
25
0
(%)
1 mM
10 mM
PSf
S-
A2S
AS
A2+

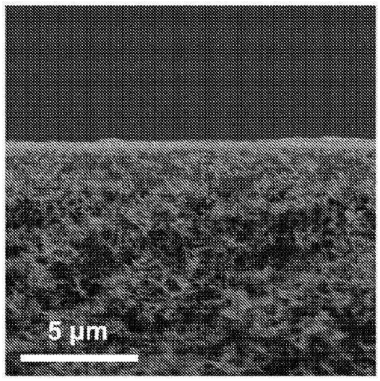
도면32


DMSO
H2O
b b'
a a'
e'
d'
c c'
[a b]
[a' b']
c
c'
d'
e'
Cl-
F3C

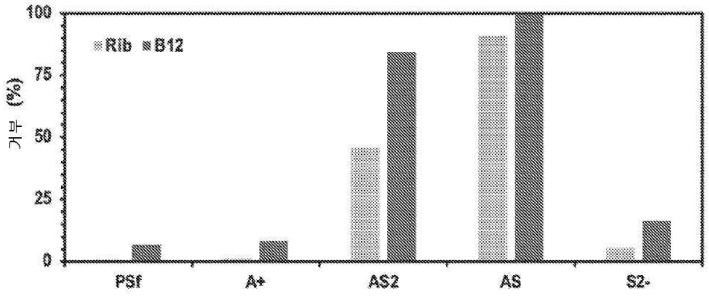
도면33



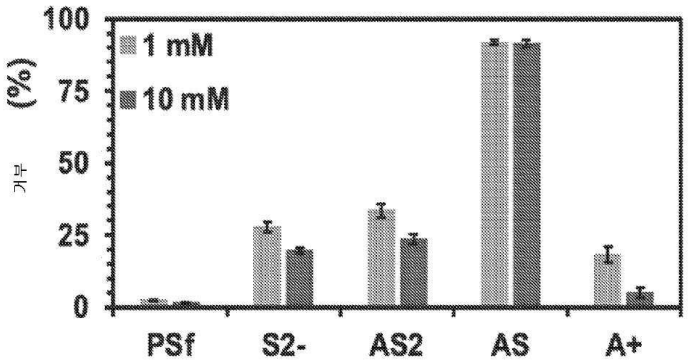
도면34



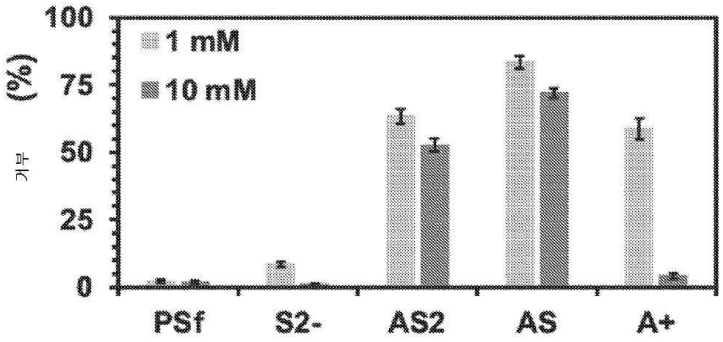
도면35



도면36



도면37



도면38

