



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0079777  
(43) 공개일자 2017년07월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01D 69/12 (2006.01) B01D 61/02 (2006.01)  
B01D 67/00 (2006.01) B01D 69/10 (2006.01)  
B01D 71/06 (2006.01) C02F 1/44 (2006.01)  
C02F 103/08 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01D 69/12 (2013.01)  
B01D 61/025 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-0190720

(22) 출원일자 2015년12월31일

심사청구일자 2015년12월31일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

이정현

서울특별시 성북구 종암로25길 30, 115동 1101호  
(종암동, 종암삼성래미안아파트)

정현욱

서울특별시 서대문구 수색로 100, 303동 702호(북가좌동, DMC래미안e편한세상)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인다나

전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 듀얼(이중층)-슬롯코팅 기술을 이용한 박막 복합 분리막의 단일 제조공정

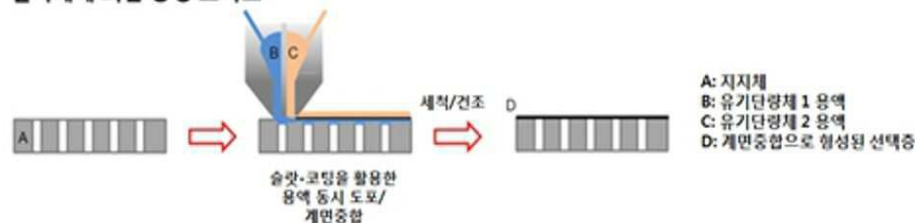
(57) 요약

본 발명은 박막 복합 분리막(thin file composite membrane, 이하 TFC) 제조 공정에 관한 것으로, 듀얼(이중층)-슬롯코팅 기술을 이용하여 단일(1-step)공정으로 분리막을 제조하는 방법을 제공한다.

본 발명에 따른 듀얼(이중층)-슬롯코팅 공정에서는, 반응성의 두 종류의 유기 단량체가 용해되어있는 비혼성(immiscible)의 두 용액을 다공성 지지체 위에 동시 도포/접촉시키는 단일공정을 통해 이중 용액층을 형성시키고, 이중층 계면에서 유기 단량체간의 가교반응을 통해 선택층을 합성시킴으로써, TFC 분리막을 제조할 수 있다.

대표도 - 도2

실시예에 의한 공정 모식도



(52) CPC특허분류

**B01D 67/0006** (2013.01)  
**B01D 69/10** (2013.01)  
**B01D 71/06** (2013.01)  
**C02F 1/441** (2013.01)  
**B01D 2323/02** (2013.01)  
**B01D 2323/345** (2013.01)  
**B01D 2323/35** (2013.01)  
**B01D 2323/38** (2013.01)  
**C02F 2103/08** (2013.01)

(72) 발명자

**박성준**

서울특별시 서초구 사임당로 157, 9동 1205호(서초  
 동, 우성아파트)

**안원기**

경상북도 경산시 진량읍 초원길 53-4, 104동 507  
 호(초원장미아파트)

**최완석**

경기도 용인시 처인구 포곡읍 포곡로118번길  
 24-13, 502호(바우빌라)

**이용우**

서울특별시 동작구 동작대로29길 119, 110동 805  
 호(사당동, 극동아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

|          |                            |
|----------|----------------------------|
| 과제고유번호   | 2015010143                 |
| 부처명      | 미래창조과학부                    |
| 연구관리전문기관 | 한국연구재단                     |
| 연구사업명    | 일반연구자지원사업                  |
| 연구과제명    | 지지체-프리 계면중합법을 이용한 복합분리막 개발 |
| 기 여 율    | 1/1                        |
| 주관기관     | 고려대학교 산학협력단                |
| 연구기간     | 2015.05.01 ~ 2016.04.30    |

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

다공성 지지체 상에 제 1 유기 단량체를 포함하는 제 1 용액 및 제 2 유기 단량체를 포함하는 제 2 용액을 동시에 도포하여 이중 용액층을 형성하고, 상기 제 1 용액 및 제 2 용액간의 계면중합을 통해 선택층을 형성하는 단계를 포함하는 박막 복합 분리막의 제조 방법.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

다공성 지지체는 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile, PAN), 폴리비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride, PVDF), 셀룰로즈 아세테이트(cellulose acetate), 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone, PVP), 폴리술폰(polysulfone, PSF), 폴리에테르술폰(polyethersulfone, PES), 폴리이미드(polyimide, PI), 폴리에테리미드(polyetherimide, PEI), 폴리벤조이미다졸(polybenzimidazole, PBI), 폴리프로필렌(polypropylene, PP), 폴리에틸렌(polyethylene, PE) 또는 폴리테트라플루오로에틸렌(polytetrafluoroethylene, PTFE)인 박막 복합 분리막의 제조 방법.

#### 청구항 3

제 1 항에 있어서,

다공성 지지체의 기공 크기는 1 내지 1000 nm인 박막 복합 분리막의 제조 방법.

#### 청구항 4

제 1 항에 있어서,

다공성 지지체의 표면은 개질되지 않거나, 가수분해, UV/오존, 플라즈마 처리 또는 친수성 코분자 코팅에 의해 개질된 것인 박막 복합 분리막의 제조 방법.

#### 청구항 5

제 4 항에 있어서,

친수성 고분자 코팅에서 친수성 고분자는 폴리도파민 또는 폴리비닐알코올인 박막 복합 분리막의 제조 방법.

#### 청구항 6

제 1 항에 있어서,

제 1 용액 및 제 2 용액은 비혼성(immiscible) 또는 혼성(miscible)인 박막 복합 분리막의 제조 방법.

#### 청구항 7

제 1 항에 있어서,

제 1 유기 단량체는 아민 또는 하이드록실 말단기를 가지는 분자, 디에틸렌 트리아민(diethylene triamine: DETA), 트리에틸렌 테트라민(triethylene tetramine: TETA), 디에틸아미노 프로필 아민(diethyl propyl amine: DEPA), 메탄 디아민(methane diamine: MDA), N-아미노 에틸 피페라진(N-aminoethyl piperazine: N-AEP), M-자 일렌 디아민(M-xylenediamine: MXDA), 이소포론다이아민(isophoroediamine: IPDA), m-페닐렌 디아민(m-phenylenediamine: MPD), o-페닐렌 디아민(o-phenylenediamine: OPD), p-페닐렌 디아민(p-phenylenediamine: PPD), 4-4'-디아미노디페닐메탄(4,4'-diaminodiphenyl methane: DDM), 4-4'-디아미노디페닐술폰(4,4'-diaminodiphenyl sulphone: DDS), 하이드로퀴논(hydroquinone), 레소시놀(resorcinol), 카테콜(catechol) 및 하이드록시알킬아민(hydroxyalkylamine)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상인 박막 복합 분리막의 제조 방법.

## 청구항 8

제 1 항에 있어서,

제 1 용액의 용매는 물, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 이소프로판올, 에틸아세테이트, 아세톤, 헥산, 펜탄, 사이클로헥산, 헵탄, 옥탄, 사염화탄소, 벤젠, 톨루엔, 테트라하이드로퓨란 및 클로로포름으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상인 박막 복합 분리막의 제조 방법.

## 청구항 9

제 1 항에 있어서,

제 2 유기 단량체는 아실클로라이드 말단기를 가지는 분자, 트리메소일 클로라이드(trimesoyl chloride: TMC), 테레프탈로일 클로라이드(terephthaloyl chloride), 시클로헥산-1,3,5-트리카보닐 클로라이드(cyclohexane-1,3,5-tricarbonyl chloride), 1-이소시아네이트-3,5-벤젠디카보닐클로라이드(1-isocyanato-3,5-benzenedicarbonyl chloride) 및 이소프탈로일 클로라이드(isophthaloyl chloride)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상인 박막 복합 분리막의 제조 방법.

## 청구항 10

제 1 항에 있어서,

제 2 용액의 용매는 헥산, 펜탄, 사이클로헥산, 헵탄, 옥탄, 사염화탄소, 테트라하이드로퓨란, 벤젠 및 톨루엔으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상인 박막 복합 분리막의 제조 방법.

## 청구항 11

제 1 항에 있어서,

제 1 용액 및 제 2 용액의 동시 도포는 듀얼(이중층)-슬롯코팅(dual layer-slot coating)을 통해 수행되는 박막 복합 분리막의 제조 방법.

## 청구항 12

제 1 항에 있어서,

제 1 용액 및 제 2 용액의 도포 두께는 각각 1 내지 500  $\mu\text{m}$ 인 박막 복합 분리막의 제조 방법.

## 청구항 13

제 1 항에 있어서,

제 1 용액 및 제 2 용액의 동시 도포는 듀얼-슬롯 다이를 사용하여 수행되고,

상기 듀얼-슬롯 다이는 미드블럭을 통해 제 1 용액 구획 및 제 2 용액 구획으로 분리되며, 각각의 구획에는 용액의 토출을 위한 슬릿이 형성되어 있는 박막 복합 분리막의 제조 방법.

#### 청구항 14

제 13 항에 있어서,

제 1 용액 및 제 2 용액의 폭당유량은 각각  $0.016 \times 10^{-6}$  내지  $416.6 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ 인 박막 복합 분리막의 제조 방법.

#### 청구항 15

제 13 항에 있어서,

듀얼-슬롯 다이의 라인 이동 속도는 1 내지 50 m/min인 박막 복합 분리막의 제조 방법.

#### 청구항 16

제 13 항에 있어서,

듀얼-슬롯 다이의 미드블럭의 길이는 50 내지 2000  $\mu\text{m}$ 이고,

제 1 용액 구획의 슬릿 두께는 50 내지 1500  $\mu\text{m}$ 이고, 제 2 용액 구획의 슬릿 두께는 50 내지 1500  $\mu\text{m}$ 이며,

다이 립 길이는 50 내지 2000  $\mu\text{m}$ 이고,

듀얼-슬롯 다이 및 다공성 지지체 사이의 공간(코팅 갭)의 길이는 20 내지 1000  $\mu\text{m}$ 인 박막 복합 분리막의 제조 방법.

#### 청구항 17

제 1 항에 있어서,

선택층이 형성된 다공성 지지체를 세척 및 건조하는 단계를 포함하는 박막 복합 분리막의 제조 방법.

### 발명의 설명

#### 기술 분야

[0001] 본 발명은 수처리(하폐수 처리), 해수담수화 또는 염분차 발전 공정 등의 핵심소재로 사용되는 박막 복합 분리막(thin film composite membrane, 이하 TFC)의 제조 공정에 관한 것이다.

#### 배경 기술

[0003] 수처리 및 해수담수화 공정 등에 사용되는 박막 복합 분리막은, 다공성 지지체 상에 박막 선택층이 부착되어 있는 박막 복합 (TFC, Thin Film Composite) 분리막 형태로 제조되어 왔다.

[0004] TFC 분리막의 선택층은 다공성 지지체 위에서 서로 섞이지 않는 용매 내에 용해되어있는 두 종류의 유기 단량체 간의 계면중합을 통해 제조되어왔다. 예를 들어, 상용화 역삼투 분리막의 경우, 폴리술폰(polysulfone) 지지체 위에 아민단량체 수용액과 유기용매(주로 n-hexane)에 용해되어있는 아실클로라이드 단량체 용액을 접촉시켜 계

면을 형성시키고, 형성된 계면에서 유기 단량체간의 축합반응을 통해 가교된 폴리아마이드 선택층을 제조해왔다.

[0005] 이러한 계면 중합 기반의 TFC 분리막 상용화 제조공정은 2단계(2-step)로 이루어져있다. 즉, 제 1 유기 단량체 용액(주로 아민수용액)을 다공성 지지체 위에 도포/함침시키는 제 1 공정과, 제 2 유기 단량체 용액(주로 아실 클로라이드 유기용액)을 도포시켜, 계면중합을 유도하는 제 2 공정으로 구성된 2 단계 공정을 통해 TFC 분리막을 제조해왔다.

[0006] 예를 들어, 특허문헌 1은 일반적인 2단계 공정으로 구성되며, 계면중합을 통해 지지체 위에 폴리아마이드 선택층을 합성하여 TFC 분리막을 제조하는 원천특허이다. 즉, 다공성 지지체 위에 아민 단량체 수용액을 도포/함침(제 1 공정)시키고, 이후, 아실클로라이드 유기용매를 도포(제 2 공정)하여 가교된 폴리아마이드 선택층을 합성한다.

[0007] 그러나, 2 단계 제조 공정은 제조시간 증가, 공정 복잡화 및 다량의 용매 사용으로 인해 분리막 제조비용이 증가하게 된다. 또한, 상대적으로 많은 양의 폐용매 및 폐화학물질이 방출되어 환경오염 위험성을 증가시킨다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 1. 미국특허 제4,277,344호

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0010] 본 발명은 듀얼(이중층)-슬롯코팅 기술을 활용하여, 다공성 지지체 상에 두 종류의 유기 단량체 용액을 동시에 도포/접촉시켜, 단일 공정(1-step)으로 분리막을 연속적으로 대량 생산하는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

### 과제의 해결 수단

[0012] 본 발명에서는 다공성 지지체 상에 제 1 유기 단량체를 포함하는 제 1 용액 및 제 2 유기 단량체를 포함하는 제 2 용액을 동시에 도포하여 이중 용액층을 형성하고, 상기 제 1 용액 및 제 2 용액간의 계면중합을 통해 선택층을 형성하는 단계를 포함하는 박막 복합 분리막의 제조 방법을 제공한다.

### 발명의 효과

[0014] 본 발명에서는 지지체 상에 두 종류의 유기 단량체 용액들을 차례로 도포/접촉시켜 박막 복합 분리막을 제조하던 기존의 2단계 공정을 단일 공정화함으로써, 공정비용을 절감하고, 공정시간을 단축하여, 박막 복합 분리막 제조단가를 낮출 수 있다.

[0015] 또한, 용매 및 유기 단량체의 사용을 최소화하여, 화학폐기물 방출량을 줄여줌으로써, 박막 복합 분리막 제조 공정을 환경친화적인 공정으로 전환할 수 있다.

[0016] 또한, 기존 제조기술로 고성능의 박막 복합 분리막 제조가 어려웠던 지지체 상에도, 높은 성능의 박막 복합 분리막을 제조할 수 있을 뿐만 아니라, 부가적으로, 제조된 박막 복합 분리막의 특이구조로 인해 내오염성이 향상된 효과를 기대할 수 있다. 즉, 종래 기술로 제조된 분리막 표면은 요철구조가 심한 반면, 본 발명에 따라 제조된 분리막 표면은 매끈하여, 오염에 대한 저항성이 우수할 수 있다.

## 도면의 간단한 설명

- [0018] 도 1은 종래 박막 복합 분리막의 제조 공정을 나타내는 모식도이다.
- 도 2는 본 발명에 따른 박막 복합 분리막의 제조 공정을 나타내는 모식도이다.
- 도 3 및 4는 본 발명에 따른 듀얼-슬롯 다이의 모사도이다.

## 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0019] 본 발명은 다공성 지지체 상에 제 1 유기 단량체를 포함하는 제 1 용액 및 제 2 유기 단량체를 포함하는 제 2 용액을 동시에 도포하여 이중 용액층을 형성하고, 상기 제 1 용액 및 제 2 용액의 계면중합을 통해 선택층을 형성하는 단계를 포함하는 박막 복합 분리막의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0021] 이하, 본 발명의 박막 복합 분리막의 제조 방법을 구체적으로 설명한다.
- [0022] 본 발명에서 다공성 지지체는 선택층을 지지하고 박막 복합 분리막의 기계적 강도를 보강하는 역할을 수행한다. 상기 다공성 지지체의 종류는 특별히 제한되지 않으며, 당업계에서 박막 복합 분리막으로 사용되는 다공성 지지체 소재를 제한없이 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 다공성 지지체로 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile, PAN), 폴리비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride, PVDF), 셀룰로즈 아세테이트(cellulose acetate), 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone, PVP), polyvinyl polysulfone(PVSF), 폴리에테르설폰(polyethersulfone, PES), 폴리이미드(polyimide, PI), 폴리에테리미드(polyetherimide, PEI), 폴리벤조이미다졸(polybenzimidazole, PBI), 폴리프로필렌(polypropylene, PP), 폴리에틸렌(polyethylene, PE) 또는 폴리테트라플루오로에틸렌(polytetrafluoroethylene, PTFE)을 사용할 수 있다.
- [0023] 상기 다공성 지지체의 기공 크기는 1 내지 1000 nm, 10 내지 100 nm, 또는 20 내지 50 nm일 수 있다. 상기 범위에서 분리막으로서의 성능이 우수하다.
- [0024] 일 구체예에서, 다공성 지지체는 상기 다공성 지지체의 종류에 따라 표면이 개질되지 않거나, 또는 전처리에 의해 표면이 개질된 것을 사용할 수 있다. 상기 전처리로 가수분해, UV/오존, 플라즈마 처리 또는 친수성 고분자 코팅을 수행할 수 있다. 상기 친수성 고분자 코팅에서 친수성 고분자로는 폴리도파민 또는 폴리비닐 알코올(PVA, polyvinyl alcohol)을 사용할 수 있다.
- [0025] 상기 가수분해, UV/오존, 플라즈마 처리 또는 친수성 고분자 코팅은 당업계의 일반적인 공정을 통해 수행할 수 있다.
- [0026] 본 발명에서 제 1 용액 및 제 2 용액은 비혼성(immiscible) 또는 혼성인 용매일 수 있으며, 본 발명에서는 제 1 용액 및 제 2 용액이 비혼성인 용매를 사용하였다.
- [0027] 본 발명에서 제 1 용액은 제 1 유기 단량체 및 제 1 용매를 포함하며, 제 2 용액은 제 2 유기 단량체 및 제 2 용매를 포함한다. 상기 제 1 용매 및 제 2 용매는 비혼성으로 서로 섞이지 않아, 용액층의 형성 시 상기 용액들이 서로 섞이지 않고 이중층을 형성할 수 있다. 또한, 제 1 유기 단량체 및 제 2 유기 단량체는 접촉시 축합반응을 통한 가교 반응을 일으킬 수 있다.
- [0028] 일 구체예에서, 상기 제 1 유기 단량체의 종류는 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어, 아민 또는 하이드록실 말단기를 가지는 분자, 디에틸렌 트리아민(diethylene triamine: DETA), 트리에틸렌 테트라민(triethylene tetramine: TETA), 디에틸아미노 프로필 아민(diethyl propyl amine: DEPA), 메탄 디아민(methane diamine: MDA), N-아미노 에틸 피페라진(N-aminoethyl piperazine: N-AEP), M-자일렌 디아민(M-xylenediamine: MXDA), 이소포로다이만(isophoroediamine: IPDA), m-페닐렌 디아민(m-phenylenediamine: MPD), o-페닐렌 디아민(o-phenylenediamine: OPD), p-페닐렌 디아민(p-phenylenediamine: PPD), 4-4'-디아미노디페닐메탄(4,4'-diaminodiphenyl methane: DDM), 4-4'-디아미노디페닐설폰(4,4'-diaminodiphenyl sulphone: DDS), 하이드로퀴논(hydroquinone), 레소시놀(resorcinol), 카테콜(catechol) 및 하이드록시알킬아민(hydroxyalkylamine)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 사용할 수 있다.
- [0029] 일 구체예에서, 제 1 용매의 종류는 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어, 물, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 이소프로판올, 에틸아세테이트, 아세톤, 헥산, 펜탄, 사이클로헥산, 헵탄, 옥탄, 사염화탄소, 벤젠,

톨루엔, 테트라하이드로푸란 및 클로로포름으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 사용할 수 있다.

- [0030] 일 구체예에서, 제 2 유기 단량체의 종류는 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어, 아실클로라이드 말단기를 가지는 분자, 트리메소일 클로라이드(trimesoyl chloride: TMC), 테레프탈로일 클로라이드(terephthaloyl chloride), 시클로헥산-1,3,5-트리카보닐 클로라이드(cyclohexane-1,3,5-tricarbonyl chloride), 1-이소시아네이토-3,5-벤젠디카보닐클로라이드(1-isocyanato-3,5-benzenedicarbonyl chloride) 및 이소프탈로일 클로라이드(isophthaloyl chloride)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 사용할 수 있다.
- [0031] 또한, 일 구체예에서, 제 2 용매의 종류는 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어, 헥산, 펜탄, 사이클로헥산, 헵탄, 옥탄, 사염화탄소, 테트라하이드로푸란, 벤젠 및 톨루엔으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 사용할 수 있다.
- [0033] 본 발명에 따른 박막 복합 분리막의 제조 방법은, 전술한 바와 같이, 다공성 지지체 상에 제 1 유기 단량체를 포함하는 제 1 용액 및 제 2 유기 단량체를 포함하는 제 2 용액을 동시에 도포하여 이중 용액층을 형성하는 단계; 및
- [0034] 상기 제 1 용액 및 제 2 용액의 계면중합을 통해 선택층을 형성하는 단계를 포함한다.
- [0035] 종래 박막 복합 분리막 제조 공정(이하, 2 단계 제조 공정이라 할 수 있다)은 다공성 지지체 상에 두 종류의 용액을 차례로 도포시켜, 선택층을 형성하였다. 그러나, 이와 같이 제조할 경우, 2 단계 공정을 이용하므로 제조 단가가 높으며, 다량의 유기 단량체 및 용매를 사용하여 환경 오염의 문제가 있다.
- [0036] 또한, 2 단계 제조 공정에서는 제 1 용액을 다공성 지지체에 도포시킨 후, 지지체 표면에 존재하는 과량의 제 1 용액을 제거하기 때문에, 제 2 용액 도포시 형성되는 선택층은 지지체 표면 또는 표면 아래에서 형성될 우려가 있다.
- [0037] 본 발명에서는 비혼성(immiscible)의 두 용액을 다공성 지지체 상에 동시에 도포 및 접촉시키는 단일 공정(이하, 1 단계 제조 공정이라 할 수 있다)을 통해 이중 용액층을 형성시키고, 이중층 계면에서 유기 단량체 간의 가교반응을 통해 선택층을 합성시킴으로써, 상기 선택층이 다공성 지지체에 부착된 박막 복합 분리막을 제조할 수 있다.
- [0038] 이를 통해 종래 2 단계의 용액 도포 공정을 통해 제조했을 경우 대비 공정을 간소화함으로써, 공정비용을 절감하고, 공정시간을 단축하여 박막 복합 분리막의 제조 단가를 낮출 수 있으며, 또한, 용매 및 유기 단량체의 사용을 최소화하여 화학폐기물의 방출량을 줄여줌으로써 환경 친화적이다.
- [0039] 또한, 선택층은 다공성 지지체 표면 상에서 형성된 후, 상기 지지체에 부착될 수 있다.
- [0040] 일 구체예에서, 제 1 용액 및 제 2 용액의 동시 도포는 듀얼(이중층)-슬롯코팅을 통해 수행될 수 있다. 상기 듀얼(이중층)-슬롯코팅을 통해 균일한 두께의 이중 용액층을 용이하게 형성할 수 있다.
- [0041] 일 구체예에서, 상기 제 1 용액의 도포 두께는 1 내지 500  $\mu\text{m}$  또는 50 내지 300  $\mu\text{m}$ 일 수 있으며, 제 2 용액의 도포 두께는 1 내지 500  $\mu\text{m}$  또는 50 내지 300  $\mu\text{m}$ 일 수 있다.
- [0042] 일 구체예에서, 상기 제 1 용액 및 제 2 용액의 동시 도포는 듀얼-슬롯 다이를 사용하여 수행될 수 있다. 상기 듀얼-슬롯 다이는 일정 라인을 따라 다공성 지지체를 이동하면서, 상기 다공성 지지체 상에 제 1 용액 및 제 2 용액을 동시에 도포할 수 있다.
- [0043] 상기 듀얼-슬롯 다이는 제 1 용액 및 제 2 용액을 동시에 도포할 수 있다면 그 구조는 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 상기 듀얼-슬롯 다이는 미드블럭을 통해 제 1 용액 구획 및 제 2 용액 구획으로 분리되며, 각각의 구획에는 용액의 토출을 위한 슬롯이 형성되어 있는 구조를 지닐 수 있다.
- [0044] 일 구체예에서, 듀얼-슬롯 다이를 사용하여 용액을 도포(이하, 코팅이라 할 수 있다)할 경우, 코팅이 와류가 생기지 않고 안정한 흐름을 지니도록 하는 것이 중요하다. 이를 위해 코팅 공정 조건에서 제 1, 2 용액의 유량 및 듀얼-슬롯 다이의 라인 이동 속도를 적절히 조절할 수 있다.
- [0045] 예를 들어, 제 1 용액의 코팅 폭당유량은  $0.016 \times 10^{-6}$  내지  $416.6 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $1 \times 10^{-6}$  내지  $100 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $10 \times 10^{-6}$  내지  $50 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ , 또는  $15 \times 10^{-6}$  내지  $20 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ 로 제어할 수 있으며, 제 2 용액의 코팅 폭당

유량은  $0.016 \times 10^{-6}$  내지  $416.6 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $1 \times 10^{-6}$  내지  $100 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $10 \times 10^{-6}$  내지  $50 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ , 또는  $15 \times 10^{-6}$  내지  $20 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$  로 제어할 수 있다. 또한, 듀얼-슬롯 다이의 라인 이동 속도(라인 속도)는 1 내지 50 m/min, 3 내지 10 m/min, 또는 5 내지 7 m/min으로 제어할 수 있다.

[0046] 또한, 일 구체예에서, 코팅이 와류가 생기지 않고 안정한 흐름을 지니도록, 듀얼-슬롯 다이의 형상을 조절할 수 있다.

[0047] 예를 들어, 미드 블럭의 길이는 50 내지 2000  $\mu\text{m}$ , 200 내지 800  $\mu\text{m}$ , 또는 400 내지 600  $\mu\text{m}$ 일 수 있고, 제 1 용액 구획의 슬릿 두께는 50 내지 1500  $\mu\text{m}$ , 100 내지 500  $\mu\text{m}$ , 또는 150 내지 300  $\mu\text{m}$ 일 수 있으며, 제 2 용액 구획의 슬릿 두께는 50 내지 1500  $\mu\text{m}$ , 100 내지 500  $\mu\text{m}$ , 또는 또는 150 내지 300  $\mu\text{m}$ 일 수 있고, 슬롯 다이의 출구 부분인 다이 립 길이는 50 내지 2000  $\mu\text{m}$ , 500 내지 1000  $\mu\text{m}$ , 또는 800 내지 1300  $\mu\text{m}$ 일 수 있다.

[0048] 또한, 듀얼-슬롯 다이 및 다공성 지지체 사이 공간(코팅 갭)의 길이는 20 내지 1000  $\mu\text{m}$ , 200 내지 700  $\mu\text{m}$ , 또는 350 내지 600  $\mu\text{m}$ 일 수 있다.

[0049] 본 발명에서는 상기 제 1 용액 및 제 2 용액의 동시 도포를 통해 이중 용액층이 형성되며, 상기 제 1 용액 및 제 2 용액의 용매들은 비혼성일 경우 서로 섞이지 않고 이중층으로 존재한다. 그 뒤, 상기 제 1 용액 및 제 2 용액의 계면에서는 계면중합 반응이 일어나는데, 구체적으로 제 1 유기 단량체 및 제 2 유기 단량체가 가교반응하여 선택층이 합성될 수 있다. 일반적으로 제 1, 2 용액은 비혼성인 것이 하나, 혼성인 경우에도 이중층 및 선택층 형성이 가능하기 때문에, 특별히 비혼성의 경우에만 한정하지는 않는다.

[0051] 본 발명에 따른 제조 방법에서는 선택층이 형성된 다공성 지지체, 즉, 선택층이 부착된 분리막을 세척 및 건조하는 단계를 거쳐 분리막 제조를 완성할 수 있다.

[0052] 일 구체예에서 세척은 제 2 용액의 용매와 동일한 용매, 또는, 제 2 용매로 사용할 수 있는 용매를 사용하여 수행할 수 있으며, 건조는 30 내지 80℃, 또는 40 내지 60℃에서 1 내지 60분, 또는 1 내지 40분 동안 수행할 수 있다.

[0053] 상기 건조를 통해 분리막 및 선택층이 결합되어 있는 박막 복합 분리막을 최종 제조할 수 있다.

[0055] 또한, 본 발명은 진술한 제조 방법에 의해 제조된 박막 복합 분리막에 관한 것이다.

[0056] 본 발명에 따른 박막 복합 분리막은 염화나트륨(NaCl) 제거율이 70% 이상, 80% 이상, 90% 이상, 또는 95% 이상일 수 있다.

[0057] 상기 박막 복합 분리막은 해수 담수화, 상하수 처리, 폐수 처리 또는 연수화 등을 위한 수처리 분리막으로 사용되거나, 이산화탄소 제거, 매연 제거 또는 기체 필터를 위한 기체 분리막으로 사용될 수 있다.

[0059] 실시예

[0060] 1. 재료

[0061] (a) PAN 다공성 지지체

[0062] 다공성 지지체는 공극 크기가 약 20 nm인 PAN 지지체를 2 M NaOH 수용액에서 40℃ 에서 90분 동안 가수 분해하여, 지지체 표면의 친수성 및 음전하 특성을 강화시켰다. 이는 형성되는 선택층과 다공성 지지체간의 접착력을 강화시키는 역할을 한다.

[0064] (b) 계면중합용 유기 단량체 및 용매

[0065] 제 1 유기 단량체와 이를 용해하는 제 1 용매로 각각 m-phenylenediamine (MPD)과 물을 사용하였으며, 2%의 MPD 수용액을 제조하였다.

[0066] 또한, 제 2 유기 단량체와 이를 용해하는 제 2 용매로 각각 trimesoyl chloride (TMC)와 헥산(n-hexane) 유기

용매를 사용하였으며, 0.1%의 TMC 용액을 제조하였다.

## 2. TFC 분리막 제조

### (1) 비교예 1. 2 단계 제조 공정을 통한 박막 복합 분리막 제조

PAN 다공성 지지체를 틀에 고정시킨 후, 그 위에 MPD 수용액을 부어 약 3분 동안 지지체내에 MPD 수용액을 함침시켰다. MPD 수용액을 제거하고 지지체 표면에 남은 과량의 MPD 수용액을 제거하였다. 그 위에 TMC 헥산 용액을 부어 계면중합을 유도하여 선택층을 형성시켰다. 이 후, 헥산을 이용하여 분리막 표면을 세척한 후, 70℃에서 약 5분 동안 건조하여 박막 복합 분리막을 제조하였다(도 1 참조).

### (2) 실시예 1. 1단계 제조 공정(듀얼(이중층)-슬롯코팅 기술)을 통한 박막 복합 분리막 제조

PAN 다공성 지지체를 라인에 고정시키고, 듀얼-슬롯 다이를 이용하여 박막 복합 분리막을 제조하였다. 본 발명에서 도 3 및 도 4는 듀얼-슬롯 다이의 형상을 나타낸다.

듀얼-슬롯 다이에 MPD 수용액과 TMC 용액을 넣은 후, 상기 MPD 수용액과 TMC 용액의 유량을 안정화 시켰다. 유량 안정화 후, 듀얼-슬롯 다이를 라인을 따라 일정한 속도로 이동시키면서, PAN 지지체 위에 두 용액을 동시 도포하여 이중 용액층을 형성시켰다. 이때, 이중 용액층 내 계면중합을 통해 선택층이 합성되었다. 선택층 제조 후, 헥산을 이용하여 세척한 후, 50℃에서 약 30분 동안 건조하여 박막 복합 분리막을 제조하였다(도 2 참조).

슬롯코팅 시, 유량 및 라인 속도의 경우 코팅이 와류가 생기지 않도록, 하기 표 1의 조건을 통해 안정한 흐름조건에서 진행하였다.

표 1

| 공정 변수                  |                   |         |       |
|------------------------|-------------------|---------|-------|
| 이름                     | 단위                |         |       |
| 유량(*10 <sup>-6</sup> ) | m <sup>2</sup> /s | MPD수용액  | 17.54 |
|                        |                   | TMC헥산용액 | 18.32 |
| 라인속도                   | m/min             |         | 6     |

또한, 듀얼-슬롯 다이 형상은 유량과 라인 속도를 와류가 생기지 않도록, 하기 표 2의 조건을 통해 안정한 흐름조건을 바탕으로 조절하였다.

표 2

| 형상 변수            |               |      |
|------------------|---------------|------|
| 이름               | 단위            |      |
| 코팅 갭( $H_g$ )    | $\mu\text{m}$ | 450  |
| 다이 립 길이( $L_s$ ) | $\mu\text{m}$ | 1000 |
| 미드블럭 길이( $L_d$ ) | $\mu\text{m}$ | 500  |
| 슬릿 두께( $L_s$ )   | $\mu\text{m}$ | 200  |

[0081]

[0083] 3 실험에 1. 성능 실험

[0084] (1) 조건

[0085] 가수분해시킨 동일한 PAN 분리막 지지체를 사용한 비교예 1(2단계 제조 공정)과 실시예 1(1단계 제조 공정)로 제조한 TFC 분리막의 성능을 비교하였다.

[0086] 구체적으로, Cross-flow filtration 장치를 이용하여, 상온 (25℃) 및 고압 (15.5 bar) 조건에서, 2000 ppm의 NaCl 수용액을 제조한 분리막에 투과시켜, 유수투과도량 및 염분 제거율을 측정하였다.

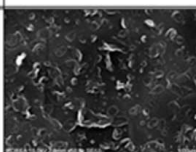
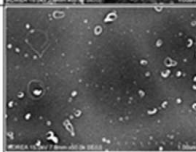
[0087] 수투과도(유수투과도량)는 분리막 단위면적당, 단위시간당 투과된 물의 양으로부터 계산하였으며, 염분 제거율은 공급용액과 투과용액의 염분함유량을 측정하여 계산하였다.

[0088] 또한, 비교예 1 및 실시예 1에서 제조된 분리막의 표면구조를 SEM 이미지를 통해 분석하였다.

[0090] (2) 결과

[0091] 비교예 1 및 실시예 1에서 제조된 분리막의 성능 평가 결과를 하기 표 3에 기재하였다.

표 3

| 제조방법            | NaCl 제거율 (%) | 수투과도 ( $\text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ ) | SEM 이미지                                                                              |
|-----------------|--------------|----------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| 기존 계면중합(2단계 공정) | 55.8         | 26.9                                   |  |
| 슬릿-코팅기술(단일 공정)  | 99.4         | 8.5                                    |  |

[0093]

[0095] 비교예 1의 제조 방법으로 제조한 분리막의 경우, NaCl 제거율이 55.8%로 매우 낮아 역삼투 분리막으로의 사용

이 불가능하였다. 이는 결합이 있는 선택층이 만들어 졌음을 의미한다.

[0096] 반면, 실시예 1의 제조 방법으로 제조한 분리막의 경우, 99.4%의 높은 NaCl 제거율을 보여, 고성능 역삼투 분리막으로 활용할 수 있을 것으로 예측되었다.

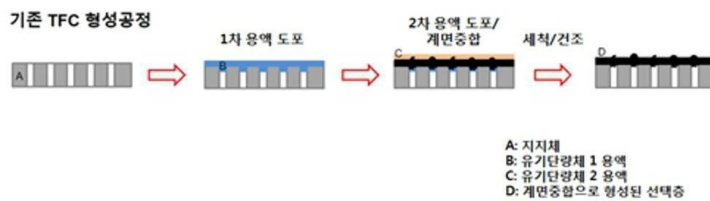
[0097] 기존 분리막 제조 공정의 경우, 선택층의 구조 및 성능이 지지체의 물리·화학적 구조에 크게 의존하므로, 친수성의 PAN 지지체를 사용했을 때 분리성능이 높은 고밀도의 선택층을 제조하기 어려운 한계를 보인다.

[0098] 반면, 본 발명에 따른 제조 공정의 경우, 선택층과 지지체 간의 접착력만 충분하다면, 지지체 종류 및 구조에 상관없이, 분리성능이 높은 고밀도의 선택층 제조가 가능하다는 장점을 가진다.

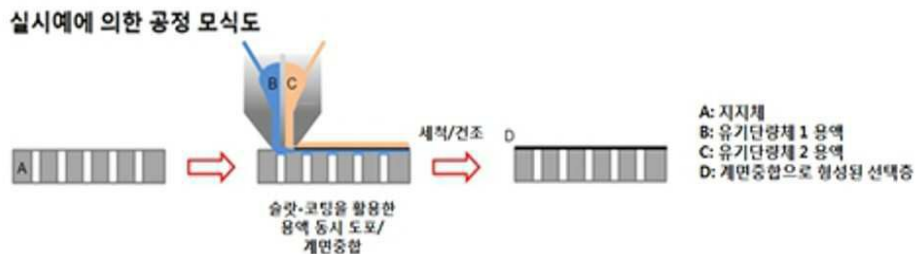
[0099] 또한, 부가적으로 본 발명의 제조 방법을 이용하여 제조한 박막 복합 분리막 표면은, 비교예 1의 제조 방법을 통한 박막 복합 분리막에 비해 표면 거칠기가 매우 낮아, 분리공정 중 발생할 수 있는 막 오염성을 줄여줄 수 있는 효과를 기대할 수 있다.

## 도면

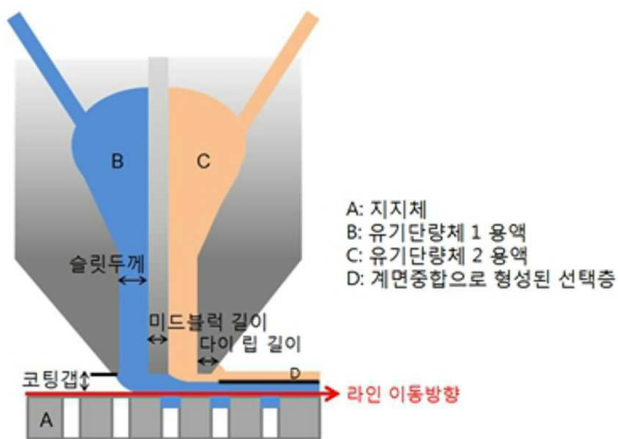
### 도면1



### 도면2



도면3



도면4

