



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0156751
(43) 공개일자 2021년12월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01D 65/00 (2006.01) B01D 61/02 (2006.01)
B01D 61/36 (2006.01) B01D 69/10 (2006.01)
B01D 69/12 (2006.01) B01D 71/56 (2006.01)
C02F 1/44 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01D 65/00 (2013.01)
B01D 61/025 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0066890

(22) 출원일자 2021년05월25일

심사청구일자 2021년05월25일

(30) 우선권주장

1020200074480 2020년06월18일 대한민국(KR)

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

이정현

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

신민규

경기도 파주시 책향기로 441 (동패동 책향기마을10단지동문굿모닝힐) 1015동 1403호 (뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인다나

전체 청구항 수 : 총 15 항

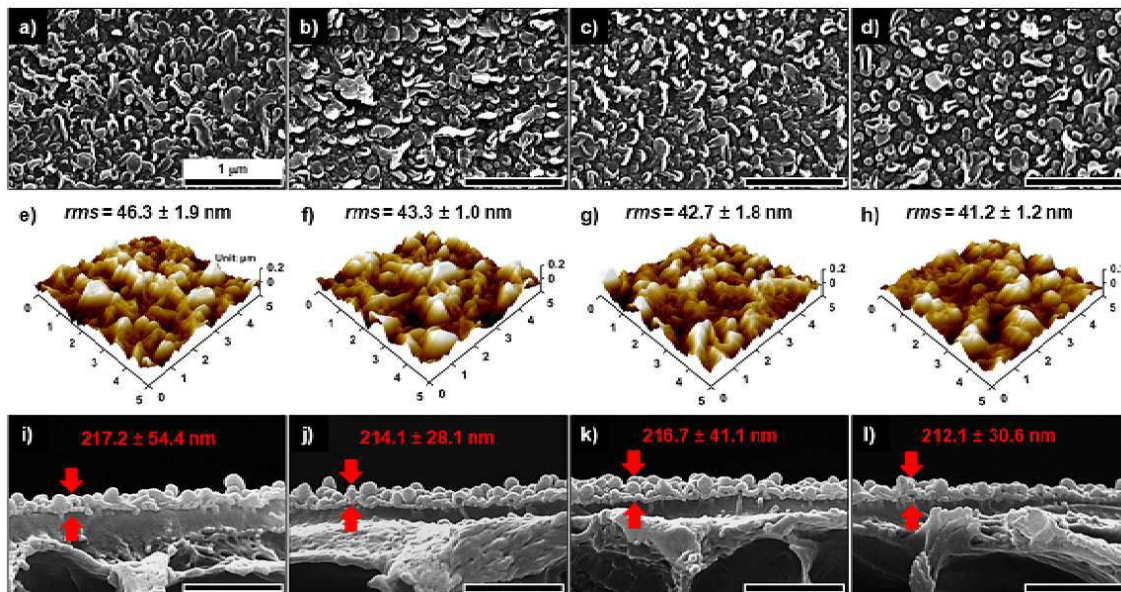
(54) 발명의 명칭 박막 복합체 분리막의 성능 향상을 위한 용매 후처리 공정

(57) 요약

본 발명은 용매 후처리 공정을 통한 고성능 박막 복합체 분리막의 제조 방법에 관한 것이다.

본 발명에서는 활성화 용매로 선택층에 대한 양용매 및 비용매의 혼합 용매를 사용하여, 높은 수투과도와 함께 우수한 염제거율을 가지는 분리막을 제조할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01D 61/364 (2013.01)
B01D 69/10 (2013.01)
B01D 69/12 (2013.01)
B01D 71/56 (2013.01)
C02F 1/441 (2013.01)
C02F 1/447 (2013.01)

(72) 발명자

박성준

서울특별시 서초구 사임당로 157 (서초동 우성아파트) 9동 1205호

서진영

부산광역시 해운대구 센텀중앙로 145 (재송동 더샵 센텀파크1차아파트) 112동 1902호

전성권

경기도 부천시 원미구 조마루로 47 (상동 행복한마을 한양하이타운로즈빌1차 2417동) 2417동 301호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415168936
과제번호	20010914
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	소재부품기술개발(R&D)
연구과제명	바이오여과막용 고성능 분리막 개발 및 특성평가 분석기술 개발
기 여 율	40/100
과제수행기관명	(주)에어레인
연구기간	2020.04.01 ~ 2020.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711114638
과제번호	2019M3E6A1064103
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	수소에너지혁신기술개발(R&D)
연구과제명	고선택성, 고내구성 알칼라인 수전해용 박막 복합 분리막 개발
기 여 율	50/100
과제수행기관명	고려대학교 산학협력단
연구기간	2020.03.01 ~ 2020.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711109533
과제번호	2019R1A2C1002333
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명	유해물질의 고속제거를 위한 다기능성 물질 기반 고성능·저오염 나노여과 분리막

개발

기 여 율	10/100
과제수행기관명	고려대학교 산학협력단
연구기간	2020.03.01 ~ 2021.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

폴리설향계 지지체; 및 상기 지지체 상에 형성된 선택층을 포함하는 분리막을 활성화 용매로 처리하는 단계를 포함하며,

상기 활성화 용매는 선택층에 대한 양용매(good solvent) 및 빈용매(poor solvent)를 포함하는 것인 박막 복합체 분리막의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

폴리설향계 지지체는 폴리설향(Polysulfone, PSF), 폴리에테르설향(Polyethersulfone, PES), 폴리아릴렌설향(Polyarylene sulfone), 폴리비스페놀-A 설향(Polybisphenol-A sulfone), 폴리페닐렌설향(Polyphenylenesulfone) 및 비트렉스 HTA(Victrex HTA)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 수지로부터 형성되는 것인 박막 복합체 분리막의 제조 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

선택층은 폴리아마이드(Polyamide), 방향족 폴리하이드라자이드(Aromatic polyhydrazide), 폴리벤지이미다졸론(Polybenzimidazolone), 폴리파이아민/아마이드(Polyepiamine/amide), 폴리파이아민/유레아(Polyepiamine/urea), 폴리에틸렌이민/유레아(Polyethyleneimine/urea), 술폰화폴리퓨란(Sulfonated polyfuran), 폴리벤지이미다졸(Polybenzimidazole), 폴리피페라진아이스프탈레이트(Polypiperazine isophthalamide), 폴리에테르(Polyether), 폴리에테르유레아(Polyetherurea), 폴리에스테르(Polyester) 및 폴리이미드(Polyimide)로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인 박막 복합체 분리막의 제조 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

선택층은 계면중합법, 딥코팅법, 스프레이 코팅법, 스핀코팅법 또는 증상 조립법 또는 듀얼슬랏코팅법을 통해 형성되는 것인 박막 복합체 분리막의 제조 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

선택층은 지지체 상에 제 1 유기단량체를 포함하는 제 1 용액을 함침 또는 도포하는 단계;

상기 지지체 상의 제 1 유기단량체의 함량을 조절하는 단계;

제 2 유기단량체를 포함하는 제 2 용액을 함침 또는 도포하는 단계;

상기 제 1 용액 및 제 2 용액에 각각 용해되어 있는 제 1 유기단량체와 제 2 유기단량체 간의 계면중합을 통해 선택층을 형성하는 단계; 및

관류 제 2 유기단량체를 제거하는 단계를 통해 제조되는 것인 박막 복합체 분리막의 제조 방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

제 1 유기단량체는 *m*-페닐렌 디아민(*m*-Phenylene diamine, MPD), *o*-페닐렌 디아민(*o*-Phenylene diamine, OPD), *p*-페닐렌 디아민(*p*-Phenylene diamine, PPD), 피페라진(Piperazine), *m*-자일렌 디아민(*m*-Xylenediamine, MXDA), 에틸렌 디아민(Ethylenediamine), 트리메틸렌디아민(Trimethylenediamine), 헥사메틸렌 디아민(Hexamethylenediamine), 디에틸렌 트리아민(Diethylene triamine, DETA), 트리에틸렌 테트라민(Triethylene tetramine, TETA), 메탄 디아민(Methane diamine, MDA), 이소포론디아민(Isophoroediamine, IPDA), 트리에탄올아민(Triethanolamine), 폴리에틸렌이민(Polyethyleneimine), 메틸 디에탄올아민(Methyl diethanolamine), 하이드록시알킬아민(Hydroxyalkylamine), 하이드로퀴논(Hydroquinone), 레소시놀(Resorcinol), 카테콜(Catechol), 에틸렌글리콜(Ethylene glycol), 글리세린(Glycerine), 폴리비닐알코올(Polyvinyl alcohol), 4,4'-비페놀(4,4'-Biphenol), 메틸렌 디페닐 디이소시아네이트(Methylene diphenyl diisocyanate), *m*-페닐렌 디이소시아네이트(*m*-Phenylene diisocyanate), *p*-페닐렌 디이소시아네이트(*p*-Phenylene diisocyanate) 및 톨루엔 디이소시아네이트(Toluene diisocyanate)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 박막 복합체 분리막의 제조 방법.

청구항 7

제 5 항에 있어서,

제 1 용액의 용매는 물, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 이소프로판올, 에틸아세테이트, 아세톤, 클로로포름, 테트라하이드로퓨란(Tetrahydrofuran, THF), 디메틸설폭사이드(Dimethyl sulfoxide, DMSO), 디메틸포름아마이드(N,N-Dimethylformamide, DMF) 및 *N*-메틸-2-피롤리돈(*N*-methyl-2-pyrrolidone, NMP)으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 박막 복합체 분리막의 제조 방법.

청구항 8

제 5 항에 있어서,

제 2 유기단량체는 트리메조일 클로라이드(Trimesoyl chloride, TMC), 테레프탈로일 클로라이드(Terephthaloyl chloride), 이소프탈로일 클로라이드(Isophthaloyl chloride), 시클로헥산-1,3,5-트리카보닐 클로라이드(Cyclohexane-1,3,5-tricarbonyl chloride), 5-이소시아네이트이소프탈로일 클로라이드(5-Isocyanatoisophthaloyl chloride), 시아누릭 클로라이드(Cyanuric chloride), 트리멜리토일 클로라이드(Trimellitoyl chloride), 포스포릴 클로라이드(Phosphoryl chloride) 및 글루타알데하이드(Glutaraldehyde)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 박막 복합체 분리막의 제조 방법.

청구항 9

제 5 항에 있어서,

제 2 용액의 용매는 *n*-헥산, 펜탄, 사이클로헥산, 헵탄, 옥탄, 사염화탄소, 벤젠, 자일렌, 톨루엔, 클로로폼, 테트라하이드로퓨란 및 아이소프로판올로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 박막 복합체 분리막의 제조 방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

선택층에 대한 양용매는 벤질알코올(Benzyl alcohol), 디메틸설폭사이드(Dimethylsulfoxide, DMSO), 디메틸포

름아마이드(N,N-dimethylformamide, DMF), 감마-발레로락톤(gamma-Valerolactone), 감마-부티로락톤(gamma-Butyrolactone), 디메틸아세트아마이드(Dimethylacetamide) 및 메틸피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidone, NMP)으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이고,

빈용매는 물(Water), 에탄올(Ethanol), 메탄올(Methanol), 프로판올(Propanol), 부탄올(Butanol), 테트라하이드로퓨란(Tetrahydrofuran), 아세톤(Acetone) 및 아세토나이트릴(Acetonitrile)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 박막 복합체 분리막의 제조 방법.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

활성화 용매의 처리 시간은 1초 내지 48 시간인 박막 복합체 분리막의 제조 방법.

청구항 12

제 1 항에 있어서,

활성화 용매의 처리 온도는 -60 내지 100℃인 박막 복합체 분리막의 제조 방법.

청구항 13

제 1 항에 있어서,

활성화 용매의 처리는 표면접촉, 담지, 에어 스프레이 또는 투과 방법을 사용하는 것인 박막 복합체 분리막의 제조 방법.

청구항 14

제 1 항에 따른 제조 방법에 의해 제조된 박막 복합체 분리막.

청구항 15

제 14 항에 있어서,

역삼투(Reverse osmosis, RO), 또는 나노여과(Nanofiltration, NF), 정삼투(Forward osmosis, FO), 압력지연삼투(Pressure retarded osmosis, PRO), 가압식 정삼투(Pressure assisted osmosis, PAO) 또는 가스분리(Gas separation) 공정에 적용되는 박막 복합체 분리막.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 기존 낮은 내용매성을 가지는 지지체 기반의 박막 복합체 분리막의 성능 향상을 위해, 용매 후처리 공정을 통해 고성능의 박막 복합체 분리막을 제조하는 방법을 제공한다.

배경 기술

[0003]

박막 복합체 분리막이란 반투과성 막으로, 분리 성능을 결정하는 선택층과 기계적 안정성을 제공하는 다공성 지지체로 구성된 분리막을 말한다. 이러한 박막 복합체 분리막은 현재 수처리 및 해수담수화 분리막 공정의 핵심

소재로 사용되고 있다.

[0004] 분리막의 지지체로는 주로 표면 기공 크기가 10 내지 100 nm인 다공성 폴리설폰계 지지체가 사용되고, 선택층으로는 폴리아마이드계 소재가 널리 사용되고 있다. 선택층은 주로 아민과 아실클로라이드계 단량체들의 계면중합에 의해 합성되는데, 서로 다른 종류의 단량체를 사용하여 다른 구조의 선택층을 제조함으로써, 역삼투 분리막 성능을 구현하는 것이 일반적이다.

[0005] 최근 선택층의 중합조건을 최적화하고, 다양한 첨가제를 사용하거나, 후처리를 진행하여 박막 복합체 분리막의 성능을 향상시키기 위한 노력이 지속되고 있다. 그 중 용매를 이용한 용매 후처리 공정은 매우 간단하면서도 효과적으로 분리막의 분리 성능을 향상시킬 수 있는 방법으로 알려져 있다. 그러나 박막 복합체 분리막의 지지체로 주로 사용되는 폴리설폰 혹은 폴리에테르설폰은 내용매성이 약하므로, 폴리설폰계 지지체 기반의 박막 복합체 분리막의 분리성능을 효율적으로 올릴 수 있는 용매 후처리 공정은 제안되지 못한 실정이다.

[0006] 따라서, 이러한 문제점을 해결할 수 있는 새로운 방법 개발이 요구된다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 한국공개특허공보 제10-2010-0140150호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 낮은 내용매성을 가지는 지지체 기반의 박막 복합체 분리막의 성능을 효율적으로 향상시킬 수 있는 용매 후처리 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0010] 더욱 상세하게는, 선택층에 대한 양용매(good solvent)와 빈용매(poor solvent)가 적절하게 혼합된 혼합 용매를 사용하여 활성화 용매의 용해도를 조절함으로써, 내용매성이 낮은 지지체 기반의 박막 복합체 분리막에 응용이 가능한 용매 후처리 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명은 폴리설폰계 지지체; 및 상기 지지체 상에 형성된 선택층을 포함하는 분리막을 활성화 용매로 처리하는 단계를 포함하며,

[0013] 상기 활성화 용매는 선택층에 대한 양용매(good solvent) 및 빈용매(poor solvent)를 포함하는 것인 박막 복합체 분리막의 제조 방법을 제공한다.

[0015] 또한, 본 발명은 전술한 박막 복합체 분리막의 제조 방법에 의해 제조된 박막 복합체 분리막을 제공한다.

발명의 효과

[0017] 본 발명에 따른 박막 복합체 분리막의 용매 후처리 기술은, 활성화 용매의 용해도를 조절하여, 기존 내용매성이 낮은 지지체를 포함하는 박막 복합체 분리막에도 손쉽게 적용할 수 있다. 본 발명에 따른 용매 후처리 공정이 적용된 박막 복합체 분리막은 최대 155% 수투과도 상승과 함께 염제거율이 유지 혹은 상승된 결과를 나타낼 수 있다.

[0018] 또한, 본 발명에 따른 박막 복합체 분리막은 높은 분리성능을 필요로 하는 역삼투(RO) 또는 나노여과(NF) 분야에 적용이 가능하며, 이 외에도 정삼투(FO), 압력지연삼투(PRO), 가압식 정삼투(PAO) 또는 가스분리 분야에 응

용이 가능하다.

도면의 간단한 설명

[0020] 도 1은 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 박막 복합체 분리막의 표면 및 단면 구조를 나타내는 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 이하, 본 발명의 박막 복합체 분리막의 제조 방법을 구체적으로 설명한다.

[0023] 본 발명의 제조 방법은 폴리설폰계 지지체; 및 상기 지지체 상에 형성된 선택층을 포함하는 분리막을 활성화 용매로 처리하는 단계를 포함한다. 본 발명에서는 상기 단계를 '용매 후처리 단계' 또는 '용매 후처리 공정'이라 표현할 수 있다.

[0024] 상기 폴리설폰계 지지체; 및 상기 지지체 상에 형성된 선택층을 포함하는 분리막은 그 자체로 박막 복합체 분리막으로 사용할 수 있으나, 본 발명에서는 용매 후처리 단계에 의해 최종 제조되는 박막 복합체 분리막과 구분하기 위하여 분리막으로 표현한다.

[0025] 본 발명에서 지지체는 선택층을 지지하고 박막 복합체 분리막의 기계적 강도를 보강하는 역할을 수행한다. 상기 지지체는 다공성 구조를 가질 수 있다.

[0026] 본 발명에서 지지체는 폴리설폰계 지지체일 수 있다. 상기 폴리설폰계 지지체는 시중에서 시판되는 제품을 이용하거나, 합성하여 사용할 수 있다. 일 구체예에서, 상기 폴리설폰계 지지체는 폴리설폰(Polysulfone, PSF), 폴리에테르설폰(Polyethersulfone, PES), 폴리아릴렌설폰(Polyarylene sulfone), 폴리비스페놀-A 설폰(Polybisphenol-A sulfone), 폴리페닐렌설폰(Polyphenylenesulfone) 및 비트렉스 HTA(Victrex HTA)로 이루어진 군으로부터 선택된 수지로부터 형성될 수 있다.

[0027] 일 구체예에서, 지지체의 두께는 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어, 5 내지 200 μm , 10 내지 200 μm , 20 내지 200 μm 또는 70 내지 100 μm 일 수 있다. 상기 두께 범위에서 박막 복합체 분리막으로서의 우수한 성능을 구현할 수 있다. 200 μm 를 초과하는 두께에서도 분리막으로 사용 가능한 물성 및 성능을 가지나, 수투과도의 저감과 함께 제조 비용의 상승을 가져올 수 있으므로 두께를 5 내지 200 μm 로 조절하는 것이 좋다.

[0028] 일 구체예에서, 지지체의 기공 크기는 200 nm 이하 또는 10 내지 200 nm일 수 있다. 상기 기공 크기 범위에서 선택층의 조밀도가 저하되지 않으므로 우수한 염제거율을 가지는 박막 복합체 분리막을 제조할 수 있다. 기공 크기가 200 nm를 초과하는 경우, 선택층에 핀홀성 결함이 발생하여 염제거율의 저하를 가져올 수 있다.

[0029] 일 구체예에서, 지지체의 기공도(공간율)는 20 내지 70%, 30 내지 70%, 40 내지 70% 또는 50 내지 70%일 수 있다. 상기 범위에서 투과유량이 우수하고, 지지체의 강도가 우수하다.

[0030] 본 발명에서 선택층은 폴리설폰계 지지체 상에 형성되며, 상기 선택층은 폴리아마이드(Polyamide), 방향족 폴리하이드라자이드(Aromatic polyhydrazide), 폴리벤즈이미다졸론(Polybenzimidazolone), 폴리피아민/아마이드(Polyepiamine/amide), 폴리피아민/우레아(Polyepiamine/urea), 폴리에틸렌이민/우레아(Polyethyleneimine/urea), 술폰화폴리퓨란(Sulfonated polyfurane), 폴리벤즈이미다졸(Polybenzimidazole), 폴리피페라진아이스프탈레이트(Polypiperazine isophthalamide), 폴리에테르(Polyether), 폴리에테르우레아(Polyetherurea), 폴리에스터(Polyester) 및 폴리이미드(Polyimide)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 화합물로 구성될 수 있다.

[0031] 일 구체예에서, 선택층의 두께는 1 내지 10000 nm일 수 있다.

[0032] 본 발명에서 상기 선택층은 계면중합(interfacial polymerization)법, 딥코팅법, 스프레이 코팅법, 스핀코팅법 또는 층상 조립(layer-by-layer)법 또는 듀얼슬랏코팅법을 통해 형성될 수 있으며, 본 발명에서는 계면중합법을 통해 형성될 수 있다.

[0033] 일 구체예에서, 계면중합법을 통한 선택층의 형성은 지지체 상에 제 1 유기단량체를 포함하는 제 1 용액을 함침 또는 도포하는 단계;

- [0034] 상기 지지체 상의 제 1 유기단량체의 함량을 조절하는 단계;
- [0035] 제 2 유기단량체를 포함하는 제 2 용액을 함침 또는 도포하는 단계;
- [0036] 상기 제 1 용액 및 제 2 용액에 각각 용해되어 있는 제 1 유기단량체와 제 2 유기단량체 간의 계면중합을 통해 선택층을 형성하는 단계; 및
- [0037] 잔류 제 2 유기단량체를 제거하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0038] 일 구체예에서, 상기 제 1 유기단량체의 종류는 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어, 아민 또는 하이드록실기를 가지는 분자로서, *m*-페닐렌 디아민(*m*-Phenylene diamine, MPD), *o*-페닐렌 디아민(*o*-Phenylene diamine, OPD), *p*-페닐렌 디아민(*p*-Phenylene diamine, PPD), 피페라진(Piperazine), *m*-자일렌 디아민(*m*-Xylenediamine, MXDA), 에틸렌 디아민(Ethylenediamine), 트리메틸렌디아민(Trimethylenediamine), 헥사메틸렌 디아민(Hexamethylenediamine), 디에틸렌 트리아민(Diethylene triamine, DETA), 트리에틸렌 테트라민(Triethylene tetramine, TETA), 메탄 디아민(Methane diamine, MDA), 이소포론디아민(Isophoroediamine, IPDA), 트리에탄올 아민(Triethanolamine), 폴리에틸렌이민(Polyethyleneimine), 메틸 디에탄올아민(Methyl diethanolamine), 하이드록시알킬아민(Hydroxyalkylamine), 하이드로퀴논(Hydroquinone), 레소시놀(Resorcinol), 카테콜(Catechol), 에틸렌글리콜(Ethylene glycol), 글리세린(Glycerine), 폴리바이닐알코올(Polyvinyl alcohol), 4,4'-비페놀(4,4'-Biphenol), 메틸렌 디페닐 디이소시아네이트(Methylene diphenyl diisocyanate), *m*-페닐렌 디이소시아네이트(*m*-Phenylene diisocyanate), *p*-페닐렌 디이소시아네이트(*p*-Phenylene diisocyanate) 및 톨루엔 디이소시아네이트(Toluene diisocyanate)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 사용할 수 있다.
- [0039] 일 구체예에서, 제 1 용매의 종류는 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어, 물, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 이소프로판올, 에틸아세테이트, 아세톤, 클로로포름, 테트라하이드로퓨란(Tetrahydrofuran, THF), 디메틸설폭사이드(Dimethyl sulfoxide, DMSO), 디메틸포름아마이드(N,N-Dimethylformamide, DMF) 및 *N*-메틸-2-피롤리돈(*N*-methyl-2-pyrrolidone, NMP)으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 사용할 수 있다.
- [0040] 일 구체예에서, 제 1 용액에서 제 1 유기단량체는 0.1 내지 10 중량% 또는 1 내지 5 중량%로 포함될 수 있다.
- [0041] 일 구체예에서, 제 2 유기단량체의 종류는 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어, 트리메조일 클로라이드(Trimesoyl chloride, TMC), 테레프탈로일 클로라이드(Terephthaloyl chloride), 이소프탈로일 클로라이드(Isophthaloyl chloride), 시클로헥산-1,3,5-트리카보닐 클로라이드(Cyclohexane-1,3,5-tricarbonyl chloride), 5-이소시아네이트이소프탈로일 클로라이드(5-Isocyanato-isophthaloyl chloride), 시아누릭 클로라이드(Cyanuric chloride), 트리멜리토일 클로라이드(Trimellitoyl chloride), 포스포릴 클로라이드(Phosphoryl chloride) 및 글루타알데하이드(Glutaraldehyde)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 사용할 수 있다.
- [0042] 또한, 일 구체예에서, 제 2 용매의 종류는 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어, *n*-헥산, 펜탄, 사이클로헥산, 헵탄, 옥탄, 사염화탄소, 벤젠, 자일렌, 톨루엔, 클로로포름, 테트라하이드로퓨란 및 아이소파라핀으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 사용할 수 있다.
- [0043] 일 구체예에서, 제 2 유기단량체는 0.01 내지 4 중량% 또는 0.1 내지 2 중량%로 포함될 수 있다.
- [0044] 본 발명에서 전술한 제 1 용액은 아민 단량체를 포함하고, 제 2 용액은 아실클로라이드 단량체를 포함하며, 상기 단량체들 간의 계면중합을 통해 폴리아마이드 선택층을 합성할 수 있다.
- [0045] 일 구체예에서, 지지체 상의 제 1 유기단량체의 함량을 조절하는 단계는 지지체 표면의 과잉의 제 1 용액을 제거하는 것으로, 에어건을 사용하거나 롤러를 사용하여 수행할 수 있다.
- [0046] 또한, 본 발명에 따른 제조 방법에서는 선택층을 형성한 후, 세척하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.
- [0047] 본 발명에서는 전술한 공정을 통해 선택층이 형성된 폴리설포네 지지체를 포함하는 분리막이 제조된다.
- [0049] 본 발명에서는 분리막을 제조한 후, 상기 분리막을 활성화 용매로 처리하며(용매 후처리 단계 또는 용매 후처리 공정), 구체적으로, 선택층이 형성된 지지체, 즉, 폴리설포네 지지체; 및 상기 지지체 상에 형성된 선택층을 포함하는 분리막을 활성화 용매로 처리할 수 있다.
- [0050] 본 발명에서 활성화 용매는 선택층에 대한 양용매(good solvent) 및 빈용매(poor solvent)를 포함한다.

- [0051] 상기 용매 후처리 공정을 통해 역삼투(RO) 수준의 성능부터 나노여과(NF) 수준의 성능까지 다양한 성능을 구현할 수 있으며, 높은 수투과도와 함께 우수한 염제거율을 가지는 박막 복합체 분리막을 제조할 수 있다.
- [0052] 일반적으로, 용매 후처리 공정을 통한 분리막의 성능 변화는 선택층 소재에 대한 용해도가 높은 용매를 사용할수록 용매 후처리 효과가 우수한 것으로 알려져 있다. 그러나, 상용적으로 사용되는 폴리설폰계 지지체의 경우, 선택층에 대한 용해도가 높은 용매에 대한 내성이 부족해, 적절한 용매 후처리 공정의 응용이 불가능한 실정이다. 본 발명에서는 활성화 용매로 선택층 소재에 대한 양용매 및 빈용매의 혼합 용매를 사용하여, 상기 활성화 용매의 용해도를 조절하여 분리막의 성능을 향상시킬 수 있다.
- [0053] 본 발명에서 양용매는 선택층 소재와 상용성(친화력)이 커서 상기 선택층 소재를 용해시키거나 구조를 크게 팽창(swelling)시킬 수 있는 용매를 의미하며, 빈용매는 선택층 소재와 상용성이 작아서 상기 선택층 소재의 구조를 변형시키기 어려운 용매를 의미한다.
- [0054] 본 발명에 따른 활성화 용매로 분리막을 처리하면, 계면중합에 의해 형성된 선택층 내부에 존재하는 잔사(debris), 조각(fragment) 및 비반응 물질이 제거되는데, 구체적으로, 상기 활성화 용매가 선택층과 접촉하면, 상기 활성화 용매와 선택층 간의 친화력에 의해 선택층이 팽창되고 내부의 잔사 및 조각이 용해될 수 있으며, 이에 의해 선택층 구조의 변형이 일어날 수 있다. 그리고, 이를 통해 박막 복합체 분리막의 막 유량 및 염제거율 등을 향상시킬 수 있다.
- [0055] 일 구체예에서, 활성화 용매로 폴리아마이드에 대한 양용매 및 빈용매의 혼합 용매를 사용할 수 있다. 즉, 양용매로 가교된 폴리아마이드와 상용성이 커서 상기 폴리아마이드 구조를 크게 팽창시킬 수 있는 용매를 사용할 수 있으며, 빈용매로 폴리아마이드 구조를 크게 팽창시킬 수 없는 용매를 사용할 수 있다.
- [0056] 일 구체예에서, 양용매는 벤질알코올(Benzyl alcohol), 디메틸설폭사이드(Dimethylsulfoxide, DMSO), 디메틸포름아마이드(N,N-dimethylformamide, DMF), 감마-발레로락톤(gamma-Valerolactone), 감마-부티로락톤(gamma-Butyrolactone), 디메틸아세트아마이드(Dimethylacetamide) 및 메틸피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidone, NMP)으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상일 수 있고, 빈용매는 물(Water), 에탄올(Ethanol), 메탄올(Methanol), 프로판올(Propanol), 부탄올(Butanol), 테트라하이드로퓨란(Tetrahydrofuran), 아세톤(Acetone) 및 아세토나이트릴(Acetonitrile)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상일 수 있다.
- [0057] 바람직하게 본 발명에서는 양용매로 디메틸설폭사이드(DMSO) 또는 메틸피롤리돈(NMP)을 사용할 수 있고, 빈용매로 물 또는 알코올을 사용할 수 있다. 특히, 디메틸설폭사이드(DMSO)와 물은 독성이 없고 휘발성이 낮아 각각 양용매 및 빈용매로 용이하게 사용할 수 있다.
- [0058] 일 구체예에서, 양용매 및 빈용매의 혼합 비율은 특별히 제한되지 않으며, 혼합 용매에서 양용매의 부피 비율이 5 내지 95%, 10 내지 90%, 10 내지 60% 또는 20 내지 40%일 수 있다. 특히, 제조되는 박막 복합체 분리막의 적용 분야에 따라 혼합 비율이 달라질 수 있는데, 역삼투(RO) 공정에 사용될 경우, 혼합 용매에서 양용매의 부피 비율은 5 내지 70%, 10 내지 70%, 10 내지 60% 또는 20 내지 40%일 수 있으며, 나노여과(NF) 공정에 사용될 경우, 혼합 용매에서 양용매의 부피 비율은 5 내지 70%, 10 내지 70%, 30 내지 70% 또는 50 내지 70%일 수 있다. 상기 양용매의 부피 비율을 조절함으로써 분리막의 성능을 향상시킬 수 있다.
- [0059] 본 발명에서 활성화 용매의 처리 시간, 즉 용매 후처리 공정의 시간은 1 초 내지 48 시간, 10 내지 40 시간, 15 내지 30 시간, 또는 20 내지 25 시간일 수 있다. 본 발명의 활성화 용매는 처리를 시작한 직후부터 효과를 발휘한다. 48 시간 이상 처리하면 더 이상의 처리 효과를 얻을 수 없어 공정효율이 저하되므로, 48 시간 이하로 처리하는 것이 공정 효율상 바람직하다.
- [0060] 또한, 활성화 용매의 처리 온도는 -60 내지 100℃, 10 내지 100℃ 또는 25 내지 90℃일 수 있다. 일반적으로 상기 처리 온도는 처리 시간과 반비례하며, 상기 처리 온도가 높을수록 처리 시간이 감소할 수 있다. 다만 활성화 용매의 종류에 따라 처리 효과가 서로 상이하고, 활성화 용매들의 어는점과 끓는점이 모두 다르며, 사용되는 지지체의 종류에 따라 유리전이온도가 상이하므로, 이들을 고려하여 25 내지 90℃에서 처리하는 것이 바람직하다.
- [0061] 또한, 활성화 용매의 처리는 표면접촉, 담지, 에어 스프레이 또는 투과 방법을 사용할 수 있다.
- [0063] 또한, 본 발명은 전술한 박막 복합체 분리막의 제조 방법에 의해 제조된 박막 복합체 분리막에 관한 것이다.
- [0064] 본 발명에 따른 박막 복합체 분리막은 높은 수투과도와 함께, 염제거율이 우수하다.

- [0065] 특히, 본 발명에 따른 지지체로 폴리실론계 지지체를 사용하고, 계면중합으로 제조된 분리막은 용매 후처리 공정을 통해 물성이 향상되므로, 우수한 성능의 박막 복합체 분리막을 제공할 수 있다.
- [0066] 이러한, 박막 복합체 분리막은 역삼투(Reverse osmosis, RO), 나노여과(Nanofiltration, NF), 정삼투(Forward osmosis, FO), 압력지연삼투(Pressure retarded osmosis, PRO), 가압식 정삼투(Pressure assisted osmosis, PAO) 또는 가스분리(Gas separation) 공정에 적용될 수 있다.
- [0067] 특히, 본 발명에서 개발되는 분리막은 해수담수화용 역삼투(RO) 또는 나노여과(NF) 공정에 적용될 수 있다. 본 발명에 따라 제조된 박막 복합체 분리막은 낮은 압력에서도 RO 또는 NF 공정에서 요구되는 염제거율을 가지면서 높은 투과유량 성능을 나타낼 수 있다.
- [0068] 일 구체예에서, 박막 복합체 분리막이 RO 공정에 적용될 경우, 공정 압력은 15 내지 50 bar일 수 있다. 또한, 유량 1 L min^{-1} , 압력 15.5 bar, 2,000 ppm의 NaCl 수용액의 조건에서 수투과계수는 1 내지 $5 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ 또는 2.5 내지 $7 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ 일 수 있으며, 염(NaCl)제거율은 90% 이상, 95% 이상 또는 98% 이상일 수 있다.
- [0069] 또한, 일 구체예에서, NF 공정에 적용될 경우, 공정 압력은 10 bar 이하, 또는 5 bar 이하일 수 있다. 또한, 유량 0.5 L min^{-1} , 압력 10 bar, 1,000 ppm의 MgSO_4 , Na_2SO_4 , MgCl_2 , NaCl 수용액의 조건에서 수투과계수는 9 내지 $20 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ 또는 10 내지 $18 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ 일 수 있고, 염제거율은 1가 염(MgCl_2 , NaCl)에 대하여 40% 이상, 50% 이상, 70% 이상일 수 있으며, 2가 염(MgSO_4 , Na_2SO_4)에 대하여 90% 이상, 95% 이상 또는 98% 이상일 수 있다.
- [0071] **실시예**
- [0072] **실시예 1 및 비교예 1. 활성화 용매로 DMSO/물을 사용한 박막 복합체 분리막 제조**
- [0073] **1) 다공성 지지체**
- [0074] 상용 박막 복합체 분리막에 사용되는 폴리실론 지지체(PS20, Nanostone Water Inc.)를 사용하였다.
- [0076] **2) 선택층 제조**
- [0077] 제 1 용액의 제 1 용매(친수성 용매)로 물을 사용하고, 이에 포함되는 제 1 유기단량체로 *m*-페닐렌 디아민(MPD)을 사용하였다.
- [0078] 제 2 용액의 제 2 용매(유기용매)로 *n*-헥산을 사용하고, 이에 포함되는 제 2 유기단량체로 트리메소일 클로라이드(TMC)를 사용하였다.
- [0080] 상기 선택층은 계면중합법을 이용하여 하기와 같이 제조하였다.
- [0081] ① 지지체를 아이소프로필 알코올(Isopropyl alcohol)과 물을 사용하여 세척하였다.
- [0082] ② 세척한 지지체를 반응틀로 고정하고, 3 중량% MPD를 포함하는 제 1 용액을 부어 3분 동안 지지체 내부에 제 1 용액을 침투시켰다.
- [0083] ③ 지지체 표면의 과잉의 제 1 용액을 제거하고, 0.1 중량% TMC를 포함하는 제 2 용액과 1분 동안 접촉시켜, 용액계면에서 단량체 간의 중합반응을 통해 폴리아마이드 선택층을 합성하였다.
- [0084] ④ 미 반응한 제 2 유기단량체를 제 2 용액에서 사용한 용매로 세척하여 제거하고, 건조하였다.
- [0085] 이를 통해, 분리막을 제조하였다.
- [0087] **3) 용매 후처리 공정**
- [0088] 활성화 용매로 양용매인 디메틸설폭사이드(DMSO)와 빈용매인 물의 혼합 용매를 사용하였다. 이때 혼합 용매에서

DMSO의 부피 비율을 0 내지 100%로 조절하였다. 구체적으로, 활성화 용매에서 DMSO의 부피 비율은 비교예 1-1의 경우 0%이고, 실시예 1-1, 1-2 및 1-3의 경우 각각 30%, 60% 및 90%이며, 비교예 1-2의 경우 100%이다.

용매 후처리 공정은 다음과 같이 진행하였다.

① 2) 선택층 제조에서 제조된 분리막을 활성화 용매와 접촉시켰다.

② 상기 활성화 용매와 일정 시간(1-24 시간) 접촉시킨 후, 박막 복합체 분리막을 증류수로 세척하였다.

③ 용매 후처리 공정이 완료된 박막 복합체 분리막을 성능 측정 전까지 증류수에 넣어 보관하였다.

실시예 2. 용매 후처리 공정(활성화 용매로 DMSO/물 사용)이 수행된 상용 분리막

하기 표 1의 상용 분리막에 대하여 후처리 공정을 진행하였다.

상기 용매 후처리 공정은 활성화 용매(DMSO/물, 실시예 2-1 내지 2-5에서 DMSO의 부피 비율 30%, 실시예 2-6에서 DMSO의 부피 비율 60%)를 사용하여 실시예 1. 3) 용매 후처리 공정의 방법으로 진행하였다.

표 1

실시예	적용 공정	상용 분리막 (제조사)
실시예 2-1	RO	SW30LE (Dow Filmtec.)
실시예 2-2	RO	SW30HR (Dow Filmtec.)
실시예 2-3	RO	BW30LE (Dow Filmtec.)
실시예 2-4	RO	BW30 (Dow Filmtec.)
실시예 2-5	RO	SWC4+ (Hydranautics)
실시예 2-6	NF	NF270 (Dow filmtec.)

실시예 3 및 비교예 3. 용매 후처리 공정(활성화 용매로 NMP/물 사용)이 수행된 상용 분리막

SWC4+ 상용 분리막에 대하여 용매 후처리 공정을 진행하였다. 상기 용매 후처리 공정은 활성화 용매(NMP/물)를 사용하여 실시예 1. 3) 용매 후처리 공정의 방법으로 진행하였다.

구체적으로, 활성화 용매에서 NMP의 부피 비율은 비교예 3-1의 경우 0%이고, 실시예 3-1 및 3-2의 경우 각각 30% 및 60%이며, 비교예 3-2의 경우 90%이다.

실험예 1. 용매 후처리 공정을 통한 박막 복합체 분리막의 표면 구조

다른 DMSO의 부피 비율을 가지는 활성화 용매를 사용하여 제조된 박막 복합체 분리막의 구조를 특성화하였다.

본 발명에서 도 1은 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 박막 복합체 분리막의 표면 및 단면 구조를 나타내는 이미지이다. 구체적으로, a) 내지 d)는 선택층 표면의 SEM 이미지이고, e) 내지 h)는 선택층 표면의 AFM 이미지이며, i) 내지 l)은 박막 복합체 분리막 단면(cross-section)의 SEM 이미지이다. 또한, a), e) 및 i)는 비교예 1-1, b), f) 및 j)는 실시예 1-1, c), g) 및 k)는 실시예 1-2, d), h) 및 l)는 실시예 1-3에서 제조된 박막 복합체 분리막의 이미지이다.

비교예 1-1에 따른 박막 복합체 분리막의 선택층은 거친 표면 구조(예시적으로, ridge-and-valley features)를 나타냈다. 그러나, DMSO를 30 내지 90% 포함하는 활성화 용매를 사용한 실시예에 따른 박막 복합체 분리막의 선택층은 능선 구조(nodular features)가 비교예 대비 상대적으로 억제되는 것을 확인할 수 있다. 즉, DMSO의 함량 증가에 따라 분리막의 표면 rms 거칠기가 감소하는 경향을 나타내는데, 이는 용매 후처리 공정을 통해 선택층이 팽창하거나 선택층 내부의 잔사의 용해에 의한 것이다. 또한, 활성화 용매 사용에 따른 선택층의 두께 변화는 크지 않은 것을 확인할 수 있다.

[0109] 한편, DMSO를 100% 사용한 비교예 1-2의 경우, 지지체가 용해되어 표면 구조를 측정할 수 없다.

[0111] **실험예 2. 성능 실험**

[0112] 역삼투(RO) 성능은 유량 1 L/min, 압력 15.5 bar, 2,000 ppm의 NaCl 수용액 공정조건에서 투과테스트를 수행하고, 나노여과(NF) 성능은 유량 0.5 L/min 압력 10 bar, 1,000 ppm의 $MgSO_4$, Na_2SO_4 , $MgCl_2$, NaCl수용액 공정조건에서 투과테스트를 수행하여, 수투과계수 및 염제거율을 평가하였다. 또한, 모든 성능은 $25 \pm 0.5^\circ C$ 의 온도 조건에서 평가하였다.

[0114] **(1) 실시예 1 및 비교예 1에 따른 박막 복합체 분리막의 성능 결과**

[0115] 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 박막 복합체 분리막의 RO 성능을 평가했으며, 상기 성능 평가 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

	DMSO의 부피 비율(%)	수투과계수 ($L\ m^{-2}\ h^{-1}\ bar^{-1}$)	NaCl 제거율(%)
비교예 1-1	0 (미처리)	2.1 ± 0.3	99.4 ± 0.1
실시예 1-1	30	3.0 ± 0.3	99.4 ± 0.2
실시예 1-2	60	4.5 ± 0.5	98.3 ± 0.5
실시예 1-3	90	6.3 ± 0.8	95.2 ± 0.9
비교예 1-2	100	1000	0

[0119] 상기 표 2에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 활성화 용매로 양용매(DMSO) 및 빈용매(물)의 혼합 용매를 사용할 경우, 용매 후처리 공정을 통해 분리투과성능의 조절이 가능한 것을 확인할 수 있다.

[0120] 활성화 용매로 물 만을 사용한 경우, NaCl 제거율은 우수했으나, 낮은 수투과도를 나타내었다. 또한, DMSO 만을 사용한 경우, 지지체가 용해되어 분리막의 기능을 수행할 수 없었다. 이와는 달리, DMSO 부피 비율이 30%인 활성화 용매를 사용한 경우, NaCl 제거율이 우수하면서도 43% 향상된 수투과도를 나타내었다. 즉, 본 발명에 따른 활성화 용매를 사용하는 것이, 본 발명이 목적하는 우수한 수투과도 및 염제거율을 가지는 박막 복합체 분리막을 제조할 수 있음을 확인할 수 있다.

[0121] 또한, 본 발명에 따른 박막 복합체 분리막을 상용 RO 막인 SWC4+ (용매 후처리 공정 미진행) 등과 비교하였을 때, 본 발명에 따른 박막 복합체 분리막이 월등히 우수한 수투과계수와 NaCl 제거율을 가지는 것을 확인할 수 있다.

[0123] **(2) 실시예 2에 따른 상용 분리막의 성능 결과**

[0124] 실시예 2의 상용 분리막의 용매 후처리 공정에 따른 RO 성능 또는 NF 성능을 평가하였다.

[0125] 상기 RO 성능 평가 결과를 하기 표 3에, NF 성능 평가 결과를 표 4에 나타내었다.

[0126] 이때, 염선택도는 하기와 같이 계산하였다.

[0127] 염선택도 = $(100 - NaCl\ 제거율) / (100 - Na_2SO_4\ 제거율)$

표 3

			용매 후처리 전		용매 후처리 후	
			수투과계수 ($\text{L m}^{-2} \text{h}^{-1} \text{bar}^{-1}$)	NaCl 제거율 (%)	수투과계수 ($\text{L m}^{-2} \text{h}^{-1} \text{bar}^{-1}$)	NaCl 제거율 (%)
실시예 2-1	RO	SW30LE	1.1 ± 0.1	98.7 ± 0.1	2.8 ± 0.1	99.4 ± 0.2
실시예 2-2	RO	SW30HR	1.0 ± 0.4	98.0 ± 1.1	1.8 ± 0.1	98.7 ± 0.1
실시예 2-3	RO	BW30LE	2.9 ± 0.1	99.6 ± 0.4	4.5 ± 0.2	99.7 ± 0.1
실시예 2-4	RO	BW30	3.6 ± 0.6	98.3 ± 0.5	6.1 ± 0.6	98.6 ± 0.1
실시예 2-5	RO	SWC4+	1.5 ± 0.1	97.1 ± 0.5	1.9 ± 0.1	97.6 ± 0.5

표 4

	수투과계수 ($\text{L m}^{-2} \text{h}^{-1} \text{bar}^{-1}$)	염제거율(%)				염 선택도 ($\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$)
		NaCl	MgCl_2	Na_2SO_4	MgSO_4	
용매 후처리 전	12.4	57.3	74.0	99.1	98.5	47.4
용매 후처리 후	14.5	49.5	70.2	99.1	98.4	56.1

상기 표 3에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 활성화 용매를 상용 RO 분리막에 처리한 경우, 수투과도와 NaCl 제거율이 향상되어 분리투과성능을 향상시키는 것을 확인할 수 있다.

또한, 표 4에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 활성화 용매를 상용 NF 분리막에 처리한 경우(실시예 2-6), 수투과도와 1가 및 2가 염선택도를 향상시키는 것을 확인할 수 있다.

(3) 실시예 3 및 비교예 3에 따른 상용 분리막의 성능 결과

실시예 3 및 비교예 3의 상용 분리막(SWC4+)의 용매 후처리 공정에 따른 RO 성능 변화를 평가했으며, 상기 성능 평가 결과를 하기 표 5에 나타내었다.

표 5

	NMP의 부피 비율(%)	수투과계수 ($\text{L m}^{-2} \text{h}^{-1} \text{bar}^{-1}$)	NaCl 제거율(%)
비교예 3-1	0 (미처리)	1.5 ± 0.1	99.6 ± 0.4
실시예 3-1	30	1.9 ± 0.1	99.7 ± 0.4
실시예 3-2	60	1.9 ± 0.2	99.7 ± 0.4
비교예 3-2	90	leak	0

상기 표 5에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 활성화 용매로 양용매(NMP) 및 빈용매(물)의 혼합 용매를 사용할 경우, 용매 후처리 공정을 통해 분리투과성능의 조절이 가능한 것을 확인할 수 있으며, 본 발명이 목적하는 우수한 수투과도 및 염제거율을 가지는 박막 복합체 분리막을 제조할 수 있음을 확인할 수 있다.

이러한 결과는, 용매 후처리 공정을 통해 박막 복합체 분리막의 분리투과성능을 향상시킬 수 있으며, 용매의 종류에 따라, 분리막의 용도에 맞게 분리투과성능을 조절할 수 있음을 시사한다.

도면

도면1

