



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년10월17일
 (11) 등록번호 10-1450723
 (24) 등록일자 2014년10월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 B01D 69/02 (2006.01) B01D 61/02 (2006.01)
 B01D 69/12 (2006.01) B01D 69/10 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2013-0018655
 (22) 출원일자 2013년02월21일
 심사청구일자 2013년02월21일
 (65) 공개번호 10-2014-0105082
 (43) 공개일자 2014년09월01일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR101076221 B1
 JP4505576 B2

(73) 특허권자
 한국과학기술연구원
 서울특별시 성북구 화랑로14길 5 (하월곡동)
 고려대학교 산학협력단
 서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
 (72) 발명자
 이정현
 서울 성북구 화랑로14길 5, B동 301호 (하월곡동, KIST과학자아파트)
 구정은
 경상북도 예천군 예천읍 우계리 515번지
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 김영철, 김 순 영

전체 청구항 수 : 총 16 항

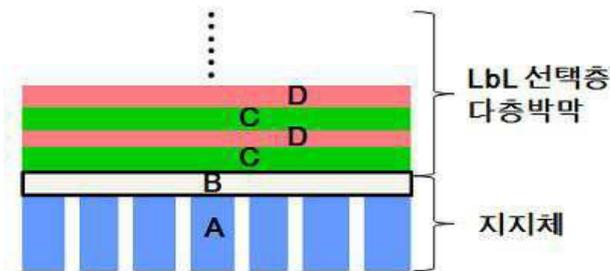
심사관 : 한승수

(54) 발명의 명칭 **유기 단량체 간의 가교를 이용한 다층 박막 기반의 역삼투 분리막 및 그 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 높은 수준의 염제거율 뿐만 아니라, 현저히 향상된 수투과율 및 오염저항성을 제공하기 위한 역삼투 분리막 및 그 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 다공성 지지체 및 그 상부에 적층된 LbL(Layer-by-Layer) 선택층을 포함하고, 상기 다공성 지지체와 상기 LbL 선택층 사이에 고분자 나노 박막으로 이루어진 중간층을 포함하며, 상기 LbL 선택층은 제 1 유기단량체를 포함하는 제 1 선택층 및 제 2 유기단량체를 포함하는 제 2 선택층이 적층된 구조를 포함하는 역삼투 분리막 및 그 제조방법을 제공한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자
최완석
 경기 용인시 처인구 금어로 97, 2동 104호 (고림동, 영광파크빌라)
방준하
 서울 서초구 신반포로33길 66, 102동 402호 (잠원동, 신반포청구아파트)
김보영
 서울 성북구 돌곶이로41가길 14-16, 201호 (장위동)

이승혜
 서울 성북구 종암로24길 35, 202동 1702호 (종암동, 종암2차SK뷰아파트)
백경열
 서울특별시 성북구 화랑로14길 5 KIST 과학자 아파트 A-204

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
 과제고유번호 2E23900
 부처명 미래창조과학부
 연구관리전문기관 한국과학기술연구원
 연구사업명 미래원천연구사업
 연구과제명 Multi-scale 물질전달구조제어 소재기술개발
 기여율 1/3
 주관기관 한국과학기술연구원
 연구기간 2013.01.01 ~ 2013.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
 과제고유번호 2MR1120
 부처명 산업통상자원부
 연구관리전문기관 KEIT
 연구사업명 산업소재원천기술개발사업
 연구과제명 차세대 친환경 분리막 소재 및 응용기술 개발
 기여율 1/3
 주관기관 한국과학기술연구원
 연구기간 2013.04.01 ~ 2014.03.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
 과제고유번호 2012R1A2A2A01014473
 부처명 미래창조과학부
 연구관리전문기관 한국연구재단
 연구사업명 이공분야기초연구사업 - 중견연구자지원사업 - 핵심연구지원사업
 연구과제명 10 nm 이하급 이온성 나노채널 기반 차세대 해수담수화 멤브레인 연구
 기여율 1/3
 주관기관 고려대학교
 연구기간 2013.05.01 ~ 2014.04.30

특허청구의 범위

청구항 1

다공성 지지체 및 그 상부에 적층된 LbL(Layer-by-Layer) 선택층을 포함하고,
 상기 다공성 지지체와 상기 LbL 선택층 사이에 고분자 나노 박막으로 이루어진 중간층을 포함하며,
 상기 LbL 선택층은 제 1 유기단량체를 포함하는 제 1 선택층 및 제 2 유기단량체를 포함하는 제 2 선택층이 적층된 구조를 포함하는 역삼투 분리막.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 LbL 선택층은 상기 제 1 선택층 및 제 2 선택층이 적층된 구조를 한 층 이상 포함하는 역삼투 분리막.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 다공성 지지체는 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF) 또는 폴리설피온(polysulfone)을 포함하는 것을 특징으로 하는 역삼투 분리막.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 중간층은 계면중합 또는 자기조립에 의해 형성된 고분자 나노박막인 것을 특징으로 하는 역삼투 분리막.

청구항 5

제 4 항에 있어서, 상기 중간층은 다관능 아민과 다관능 산 염소(acid chloride) 간의 계면중합으로 형성되는 나노박막인 것을 특징으로 하는 역삼투 분리막.

청구항 6

제 4 항에 있어서, 상기 중간층은 전하를 띄는 지지체 표면 위에 양극 고분자 전해질과 음극 고분자 전해질과의 자기조립으로 형성되는 고분자 나노박막인 것을 특징으로 하는 역삼투 분리막.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 상기 중간층의 두께는 100nm이하인 것을 특징으로 하는 역삼투 분리막.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 상기 LbL 선택층의 총 두께는 100nm이하인 것을 특징으로 하는 역삼투 분리막.

청구항 9

제 1 항에 있어서, 상기 제 1 유기 단량체는 방향족 디아민을 포함하는 것을 특징으로 하는 역삼투 분리막.

청구항 10

제 1 항에 있어서, 상기 제 2 유기 단량체는 다중관능기염소(multifunctional chloride)를 포함하는 것을 특징으로 하는 역삼투 분리막.

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항의 역삼투 분리막을 제조하는 방법으로,
 다공성 지지체를 고분자 나노 박막 형성 용액에 디핑(dipping)하여 다공성 지지체 상에 중간층을 형성하는 중간층 형성단계;
 상기 중간층이 형성된 다공성 지지체를 제 1 유기 단량체를 포함하는 유기용매에 디핑(dipping) 하여, 상기 중

간층 상에 제 1 선택층을 형성하는 제 1 선택층 형성단계; 및

상기 제 1 선택층이 형성된 다공성 지지체를 제 2 유기 단량체를 포함하는 유기용매에 디핑(dipping) 하여, 상기 제 1 선택층 상에 제 2 선택층을 형성하는 제 2 선택층 형성단계;

를 포함하는 것을 특징으로 하는 역삼투 분리막 제조 방법.

청구항 12

제 11 항에 있어서, 상기 중간층 형성단계는 다공성 지지체를 다관능 아민 수용액에 디핑한 다음 다관능 산 염소(acid chloride) 수용액에 디핑하여 계면중합시켜 다공성 지지체 상부에 중간층을 형성하는 것을 포함하는 것을 특징으로 하는 역삼투 분리막의 제조방법.

청구항 13

제 11 항에 있어서, 상기 중간층 형성단계는 다공성 지지체를 양극 고분자 전해질 수용액에 디핑한 다음, 음극 고분자 전해질 수용액에 디핑하여 자기조립시켜 다공성 지지체 상부에 중간층을 형성하는 것을 포함하는 것을 특징으로 하는 역삼투 분리막의 제조방법.

청구항 14

제 11 항에 있어서,

상기 제 1 선택층 형성단계 후 상기 제 1 선택층이 형성된 다공성 지지체를 유기용매로 세척하는 세척단계를 더 포함하고,

상기 제 2 선택층 형성단계 후 상기 제 2 선택층이 형성된 다공성 지지체를 유기용매로 세척하는 세척단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 역삼투 분리막 제조 방법.

청구항 15

제 14 항에 있어서, 상기 제 1 선택층이 형성된 다공성 지지체의 세척단계 및 제 2 선택층이 형성된 다공성 지지체의 세척단계는 각각 세정액(rinsing solution)으로 세척하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 역삼투 분리막 제조방법.

청구항 16

제 11 항에 있어서, 상기 제 1 선택층 형성단계 및 제 2 선택층 형성단계를 교대로 1회 이상 반복 수행하는 것을 특징으로 하는 역삼투 분리막 제조 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 유기 단량체 간의 가교를 이용한 다층 박막 기반의 역삼투 분리막 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 반투과성 막으로 격리된 두 용액 사이에서 용매가 용질의 농도가 낮은 용액에서 높은 용액 쪽으로 분리막을 통과하여 이동하는 현상을 삼투 현상이라 하며, 이때 용매의 이동으로 용질의 농도가 높은 용액 측에 작용하는 압력을 삼투압이라고 한다.

[0003] 이러한 삼투압보다 높은 외부 압력을 걸어주면 용매는 용질의 농도가 낮은 용액 쪽으로 이동하게 되는데, 이를 역삼투라고 한다. 역삼투의 원리를 이용하여 압력 구배를 구동력으로 해서 반투과성 막을 통해 각종 염이나 유기 물질을 분리해 낼 수 있다. 이러한 역삼투 현상을 이용한 역삼투 분리막은 분자 수준의 물질을 분리하고, 염수 또는 해수에서 염을 제거하여 가정용, 건축용 및 산업용 용수를 공급하는데 핵심적인 소재로 사용된다.

[0004] 상용화 분리막은 일반적으로 다공성 지지체 위에 수용액상의 MPD(m-phenylene diamine) 단량체와 유기용매 상의 TMC(trimesoyl chloride) 단량체 간의 계면중합을 통하여 폴리아마이드(polyamide) 선택층을 제조하는 복합체 형태로 생산되어 왔다.

- [0005] 이러한 폴리아마이드계 분리막은 우수한 염 제거 성능을 가져, 지난 30여년 간 역삼투 분리막으로 널리 사용되어 왔다. 하지만, 상대적으로 낮은 수투과율과 막오염(fouling)에 의한 심각한 성능 저하가 문제점으로 지적되어 왔다.
- [0006] 따라서, 해수담수화 공정에 소요되는 에너지와 비용을 절감하기 위해서는 높은 염제거율과 함께 높은 수투과도 및 오염저항성을 가지는 새로운 역삼투 분리막의 개발이 절실한 상황이다.
- [0007] 이와 관련한 종래의 역삼투 분리막 기술로서 계면중합에 의한 선택층 제조 방식은 벌크합성 특성상 선택층 두께, 표면구조 및 가교밀도구조를 제어하기 어려운 문제점이 있었다. 따라서 이를 극복하기 위하여, 최근 수용액 상에서 고분자 전해질 간의 정전기적 인력을 이용한 LbL(layer-by-layer), 즉 반복 적층기술에 기반한 다층박막 선택층을 제조하고자 하는 노력이 있어왔다. 하지만, 적층되는 물질이 수용성이어야 하는 한계로 인해 제조될 수 있는 박막의 물리화학적 구조가 제한적이어서 결과적으로 분리막의 염제거율 및 수투과율이 종래의 상용화 역삼투막의 성능 수준에 미치지 못하는 문제점이 있다.
- [0008] 최근에는 유기용매 상에서 유기 단량체 간의 가교결합을 반복하여 다양한 화학구조를 가지는 다층 박막의 제조 방법이 보고되었으나, 아직까지 지지체, 유기단량체, 용매 및 농도 등에 있어서 공정의 최적화가 이루어지지 않고 있으며, 특히 다공성 지지체 위에 LbL 다층박막 적층 시 조립체가 지지체 기공 내에 채워지는 현상(pore filling)으로 인하여 과잉의 적층 과정이 필요한 문제점이 있다. 이러한 과잉적층은 제조공정비용을 상승시킬 뿐만 아니라, 제조된 분리막의 수투과율을 급격하게 낮추는 역효과를 야기하게 된다.
- [0009] 삭제

선행기술문헌

특허문헌

- [0010] (특허문헌 0001) 한국등록특허공보 제10-1076221호

비특허문헌

- [0011] (비특허문헌 0001) Park et al. Journal of Materials Chemistry, 20, 2085-2091(2010)
- (비특허문헌 0002) Johnson et al. Journal of Polymer Science B, 50, 168-173(2012)
- (비특허문헌 0003) Qian et al. Langmuir, 28, 17803-17810(2012)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0012] 본 발명은, 해수의 담수화에 사용되는 역삼투 분리막의 제조 시, 유기 단량체 간의 가교결합을 이용하여 다양한 화학구조를 가지는 다층 박막 기반의 역삼투 분리막을 제조하되, 다공성 지지체 상에 중간층을 도입함으로써, LbL 다층 박막 적층 과정에서 발생하는 지지체 기공 채워짐 현상(pore filling)을 방지하는 동시에 최소의 적층수를 사용하여 높은 수투과율, 오염저항성 및 염제거율을 달성하는 역삼투 분리막 및 그 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0013] 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 구현예들은 다공성 지지체 및 그 상부에 적층된 LbL(Layer-by-Layer) 선택층을 포함하고, 상기 다공성 지지체와 상기 LbL 선택층 사이에 고분자 나노 박막으로 이루어진 중간층을 포함하며, 상기 LbL 선택층은 제 1 유기단량체를 포함하는 제 1 선택층 및 제 2 유기단량체를 포함하는 제 2 선택층이 적층된 구조를 포함하는 역삼투 분리막을 제공한다.

또한, 본 발명의 구현예들은 상기와 같은 역삼투 분리막을 제조하는 방법으로, 다공성 지지체를 고분자 나노 박

막 형성 용액에 디핑(dipping)하여 다공성 지지체 상에 중간층을 형성하는 중간층 형성단계, 상기 중간층이 형성된 다공성 지지체를 제 1 유기 단량체를 포함하는 유기용매에 디핑(dipping) 하여, 상기 중간층 상에 제 1 선택층을 형성하는 제 1 선택층 형성단계, 및 상기 제 1 선택층이 형성된 다공성 지지체를 제 2 유기 단량체를 포함하는 유기용매에 디핑(dipping) 하여, 상기 제 1 선택층 상에 제 2 선택층을 형성하는 제 2 선택층 형성단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 역삼투 분리막 제조 방법을 제공한다.

- [0014] 삭제
- [0015] 삭제
- [0016] 삭제
- [0017] 삭제
- [0018] 삭제
- [0019] 삭제
- [0020] 삭제
- [0021] 삭제
- [0022] 삭제
- [0023] 삭제
- [0024] 삭제
- [0025] 삭제

발명의 효과

- [0026] 본 발명에 따른 유기 단량체 가교를 이용한 다층 박막 기반의 역삼투 분리막 및 그 제조방법에 의하면, 종래의 계면중합법에 의해 제조된 역삼투 분리막 대비, 높은 수준의 염제거율 뿐만 아니라, 현저히 향상된 수투과율 및 오염저항성을 달성하는 역삼투 분리막을 제조할 수 있다.
- [0027] 또한, 본 발명에 따른 유기 단량체 가교를 이용한 다층 박막 기반의 역삼투 분리막 및 그 제조방법에 의하면, 역삼투 분리막 제조 시, 다공성 지지체 상에 중간층을 도입함으로써, LbL 다층 박막 적층 과정에서 발생하는 기공 채워짐 현상(pore filling)을 방지하는 효과를 달성함과 동시에 최소의 적층수를 사용하여 분리성능이 우수한 선택층 박막을 구현할 수 있게 한다.

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 역삼투 분리막의 구조를 나타낸 모식도이다.

도 2는 본 발명의 일 구현예에 따라 역삼투 분리막을 제조하는 공정을 나타낸 개념도이다.

도 3a는 본 발명의 일 구현예에 따른 역삼투 분리막에 포함된 유기단량체 간의 공유 자기조립(LbL)으로 형성된 분리막 선택층의 표면 SEM 이미지를 나타낸 것이다.

도 3b는 본 발명의 비교예로서 종래의 기술에 따라 계면중합으로 형성된 분리막 선택층의 표면 SEM 이미지를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029]

본 명세서에서, 특허청구범위 및 요약서를 포함하여 본 명세서의 전반에 걸쳐 사용되는 용어인 "자기조립" 또는 "LbL(Layer-by-Layer)"은 층과 층 사이가 정전기적 인력, 수소결합 또는 공유결합으로 연결되어 구조적으로 매우 안정하고, 지지체의 크기 또는 형태에 관계없이 다층 초박막을 구현할 수 있는 기술을 의미한다. 또한, 본 명세서에서 용어 "선택층"은 각각 일회 이상 교대로 반복 적층된 제 1 선택층 및 제 2 선택층을 포괄하는 의미로 사용된다. 본 명세서에서 용어 "다공성 지지체"는 상기 다층으로 구성된 박막의 하층에 위치하여 박막의 형태를 유지시켜주는 구조체로서 내부, 표면 또는 구조체를 관통하는 복수개의 기공(pore)이 존재하는 구조체를 의미한다. 본 명세서에서 용어 "디핑(dipping)"은 특정 물체를 용액 속에 담가서 특정 물체의 표면에 피막을 형성시키는 것을 의미한다.

본 발명은 역삼투 분리막에 관한 것으로, 이하, 본 발명의 구현예들을 첨부한 도면을 참조하여 상세하게 설명한다.

첨부된 도 1은 본 발명에 따른 역삼투 분리막의 예시적인 형태를 도시한 것이다. 도 1을 참조하여 설명하면, 본 발명의 구현예들에 따른 역삼투 분리막은 다공성 지지체(A) 및 그 상부에 적층된 LbL(Layer-by-Layer) 선택층(C, D)을 포함하고, 상기 다공성 지지체(A)와 상기 LbL 선택층(C, D) 사이에 고분자 나노 박막으로 이루어진 중간층(B)을 포함하며, 상기 LbL 선택층은 제 1 유기단량체를 포함하는 제 1 선택층(C) 및 제 2 유기단량체를 포함하는 제 2 선택층(D)이 적층된 구조를 포함한다. 그리고 일 구현예로서 상기 역삼투 분리막의 LbL 선택층은 상기 제 1 선택층(C) 및 제 2 선택층(D)이 적층된 구조를 한 층 이상 포함할 수 있다.

본 발명의 구현예들에 따르면, 상기 다공성 지지체는 그 성분 및 형태가 제한되지는 않으나, 역삼투 분리막의 일부로서 각종 염이나 유기물질의 분리능을 유지하기 위한 관점에서 구체적으로 유기 용매에 대한 용해 저항성이 강한 한외여과(ultrafiltration)급 다공성 지지체일 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 다공성 지지체는 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF) 또는 폴리설폰(polysulfone) 등을 포함하는 것을 예로 들 수 있다. 또한, 일 구현예에서 상기 다공성 지지체의 공경(空徑)은 1 내지 500nm이다.

또한, 본 발명의 구현예들에 따르면 상기 다공성 지지체는 그 상부에 적층된 LbL 선택층과의 사이에 중간층을 포함하고, 상기 중간층은 다공성 지지체의 표면 기공을 막음으로써, 그 위에 적층되는 LbL 선택층의 적층수를 줄이는 동시에 상기 LbL 선택층이 효과적으로 형성될 수 있게 한다. 본 발명의 구현예들에 따르면 상기 중간층은 높은 수투과율을 갖고, 상기 다공성 지지체의 표면에서 기공(pore)을 막을 수 있는 것이라면 특별히 제한되지 않으며, 구체적으로는 계면중합 또는 자기조립으로 형성된 고분자 나노박막일 수 있다.

일 구현예로서 상기 중간층은 다관능 아민과 다관능 산 염소(acid chloride) 간의 계면중합으로 형성되는 나노 박막일 수 있다. 이때 상기 다관능 아민과 다관능 산 염소는 특별히 제한되지 않으나, 예를 들면 상기 다관능 아민과 다관능 산 염소는 각각 피페라진(Piperazine, 이하 PIP) 아민과 트리메소일 클로라이드(trimesoyl chloride, 이하 TMC) 일 수 있다. 또는 각각 피페라진(PIP) 아민과 지방족삼관능기염소(aliphatic trifunctional chloride)일 수 있다. 다른 일 구현예로서, 상기 중간층은 전하를 띄는 지지체 표면 위에 양극 고분자 전해질과 음극 고분자 전해질과의 자기조립으로 형성되는 고분자 나노박막일 수 있다. 이때, 상기 양극 고분자 전해질은 특별히 제한되지 않으나, 예를 들면 폴리에틸렌이민(polyethylenimine, PEI) 또는 폴리(알릴아민 하이드로클로라이드)(poly(allylamine hydrochloride), 이하 PAH)일 수 있다. 또한, 상기 음극 고분자 전해질은 특별히 제한되지는 않으나 폴리(아크릴산)(poly(acrylic acid), 이하 PAA)을 예로 들 수 있다. 일 구현예로서 상기 전하를 띄는 지지체는 본 발명에서 사용될 수 있는 일반적인 다공성 지지체(PAN, PVDF, Polysulfone)를 모두 포함할 수 있다. 이는 상기 다공성 지지체의 경우 특별한 처리없이도 중성 수용액 상에서 약한 음전하를 띄기 때문이다. 또는 상기 전하를 띄는 지지체는 필요에 따라 음전하 강도를 증가시키기 위하여 NaOH 수용액 처리, UV-Ozone, 혹은 산소 플라즈마 표면처리된 다공성 지지체일 수 있다.

본 발명의 구현예들에 따르면 상기 중간층의 두께는 특별히 제한되지는 않으며, 최종적으로 제조되는 역삼투 분리막의 수투과율 확보 측면에서 얇으면 얇을수록 좋다. 상기 중간층의 두께는 구체적으로 0.1nm 내지 100nm를 예로 들 수 있다.

본 발명의 구현예들에 따르면, 상기 LbL 선택층은 상기 중간층 상부에 적층된 것으로서, 제 1 유기단량체를 포함하는 제 1 선택층 및 제 2 유기단량체를 포함하는 제 2 선택층이 적층된 구조로 구성된다. 상기 제 1 선택층 및 제 2 선택층은 각각에 포함되는 제 1 유기 단량체 및 제 2 유기 단량체 간에 공유결합에 의해 적층된다. 일 구현예로서 상기 LbL 선택층은 상기 제 1 선택층 및 제 2 선택층이 적층된 구조를 한 층 이상 반복되도록 포함할 수 있으며, 상기 제 1 및 제 2 선택층의 적층수 및 최하층 및 최상층에 적층된 선택층의 종류는 필요에 따라 조절될 수 있다.

일 구현예로서 상기 각 제 1 또는 제 2 선택층 한층의 두께는 특별히 제한되지는 않으나, 최종적으로 제조되는 역삼투 분리막의 수투과율 확보 측면에서 얇으면 얇을수록 좋다. 예를 들면, 하나의 제 1 또는 제 2 선택층의 두께는 0.1nm 내지 3.0nm일 수 있다. 또한, 단일 또는 복수개의 제 1 선택층 및 제 2 선택층을 포함하는 LbL 선택층의 총 두께는 특별히 제한되지는 않으나, 최종적으로 제조되는 역삼투 분리막의 수투과율 확보 측면에서 얇으면 얇을수록 좋다. 일 구현예에서, 상기 LbL 선택층의 총 두께는 0.1nm 내지 100nm의 범위를 가질 수 있다.

일 구현예로서 상기 제 1 선택층에 포함되는 제 1 유기 단량체는 유기용매에 용해되어 상기 중간층 표면과 공유결합 또는 수소결합을 형성할 수 있고, 상기 제 2 선택층에 포함되는 제 2 유기단량체와 상호 공유결합(가교)하여 적층될 수 있는 것이라면 특별히 제한되지는 않으며, 구체적으로 방향족 디아민을 포함할 수 있다. 예를 들어 상기 제 1 유기 단량체는 오쏘-, 메타- 또는 파라-페닐렌 디아민(OPD, MPD, PPD)를 포함하는 방향족 디아민을 포함할 수 있다.

일 구현예로서 상기 제 2 선택층에 포함되는 제 2 유기 단량체는 유기용매에 용해되어, 상기 제 1 선택층의 제 1 유기 단량체와 공유결합(가교)하여 적층될 수 있는 것이라면 특별히 제한되지는 않으며, 구체적으로 다중관능기염소(multifunctional chloride)를 포함할 수 있다. 예를 들어 상기 제 2 유기 단량체는 TMC를 포함하는 다중관능기염소를 포함할 수 있다.

일 구현예로서 상기 제 1 및 제 2 유기 단량체는 각각 1 nm 이하의 크기를 가질 수 있고, 이와 같은 분자크기 단위에서 가교반응을 제어함으로써, 상용 역삼투 분리막 제조법, 즉 벌크 계면 중합시보다 작은 분자 수준에서의 구조 제어를 가능하게 하는 효과가 있다.

본 발명의 구현예들에 따르면, 상기와 같은 구성을 갖는 역삼투 분리막을 제조하는 방법은 다공성 지지체를 고분자 나노 박막 형성 용액에 디핑(dipping)하여 다공성 지지체 상에 중간층을 형성하는 중간층 형성단계; 상기 중간층이 형성된 다공성 지지체를 제 1 유기 단량체를 포함하는 유기용매에 디핑(dipping) 하여, 상기 중간층 상에 제 1 선택층을 형성하는 제 1 선택층 형성단계; 및 상기 제 1 선택층이 형성된 다공성 지지체를 제 2 유기 단량체를 포함하는 유기용매에 디핑(dipping) 하여, 상기 제 1 선택층 상에 제 2 선택층을 형성하는 제 2 선택층 형성단계를 포함할 수 있다. 또한, 일 구현예로서 상기 제 1 선택층 형성단계 및 제 2 선택층 형성단계는 고대로 1회 이상 반복 수행할 수 있다.

일 구현예에 따르면 상기 중간층 형성단계는 다공성 지지체를 다관능 아민 수용액에 디핑한 다음 다관능 산 염소(acid chloride) 수용액에 디핑하여 계면중합시켜 다공성 지지체 상부에 중간층을 형성하는 것을 포함할 수 있다. 또는, 상기 중간층 형성단계는 일 구현예로서 상기 다공성 지지체를 양극 고분자 전해질 수용액에 디핑한 다음, 음극 고분자 전해질 수용액에 디핑하여 자기조립시켜 다공성 지지체 상부에 중간층을 형성하는 것을 포함할 수 있다.

본 발명의 구현예들에 따르면, 상기 제조방법은 상기 제 1 및 제 2 선택층 형성단계 후 각각 상기 선택층이 형성된 다공성 지지체를 유기용매로 세척하는 세척단계를 더 포함할 수 있다. 또한, 상기 세척단계는 세정액(rinsing solution)으로 세척하는 단계를 더 포함할 수 있다.

본 발명의 일 구현예로서 보다 상세하게 설명하면, 상기 제 1 선택층은 상기 중간층이 형성된 다공성 지지체를 제 1 유기 단량체가 용해된 유기용매 내에 일정시간 동안 디핑(dipping)하여 제조할 수 있다. 상기 딥코팅 방식은 종래의 스핀 캐스팅(spin-casting) 등과 비교할 때 상업화 측면에서 유리하다. 상기 유기용매 내에 디핑(dipping)된 다공성 지지체의 중간층 상에는, 유기용매 내에 용해된 제 1 유기 단량체와 상기 중간층 표면 간의 공유결합 또는 수소결합에 의하여 제 1 선택층이 형성된다.

또한, 일 구현예로서 상기 제조방법은 상기 제 1 선택층이 형성된 후 상기 제 1 선택층이 형성된 다공성 지지체를 유기용매로 세척하는 세척단계를 더 포함할 수 있다. 상기 세척단계에서는 세정액을 추가로 포함하여 세척할 수 있다. 즉, 상기 제 1 선택층 형성단계 후의 세척단계에서는 미반응한 제 1 유기 단량체를 제거하기 위하여 상기 선택층이 형성된 다공성 지지체를 유기용매에 침지시키며, 이때 추가로 세정액을 포함할 수 있고, 이때 상기 세정액은 상기 제 1 유기 단량체를 세정할 수 있는 것이라면 특별히 제한되지 않으나, 제 1 유기 단량체에 대한 용해도가 높은 용매일수록 좋다. 상기 세정액의 일 구현예로서는 아세톤, 알콜, 테트라하이드로퓨란(THF) 또는 물을 예로 들 수 있다.

또한, 일 구현예로서 상기 제 2 선택층은 상기 제 1 선택층이 형성된 다공성 지지체는 제 2 유기 단량체가 용해된 유기용매 내에 일정시간 동안 디핑(dipping)하여 제조할 수 있다. 상기 유기용매 내에 디핑(dipping)된 다공성 지지체의 제 1 선택층 상에는, 유기용매 내에 용해된 제 2 유기 단량체와 상기 제 1 선택층 상의 제 1 유기 단량체 간의 공유(가교)결합에 의하여 제 2 선택층이 형성된다.

일 구현예로서 상기 제조방법은 상기 제 2 선택층이 형성된 후, 상기 제 2 선택층이 형성된 다공성 지지체를 유기용매로 세척하는 세척단계를 더 포함할 수 있다. 상기 세척단계에서는 세정액을 추가로 포함하여 세척할 수 있다. 즉, 상기 제 2 선택층 형성단계 후의 세척단계에서는 미반응한 제 2 유기 단량체를 제거하기 위하여 상기 선택층이 형성된 다공성 지지체를 유기용매에 침지시키며, 이때 추가로 세정액을 포함할 수 있다. 이때 상기 세정액은 상기 제 2 유기 단량체를 세정할 수 있는 것이라면 특별히 제한되지 않으나, 제 2 유기 단량체에 대한 용해도가 높은 용매일수록 좋다. 상기 세정액은 일 구현예로서, 톨루엔, 테트라하이드로퓨란(THF)을 사용할 수 있다.

일 구현예로서 상기 유기용매는 다공성 지지체를 용해시키지 않으면서도 제 1 유기 단량체 및 제 2 유기 단량체를 용해시킬 수 있는 것이라면 특별히 제한되지 않는다. 예시적인 구현예에서, 상기 유기용매는 톨루엔, 테트라하이드로퓨란(THF) 등을 사용할 수 있다.

본 발명의 구현예들로서 상기의 일련의 단계를 포함하는 역삼투 분리막 제조 과정에서 형성되는 제 1 및 제 2 선택층의 물리화학적 구조와 최종적으로 제조되는 역삼투 분리막의 분리성능은 상기 중간층, 제 1 유기 단량체, 제 2 유기 단량체, 세정액(rinsing solution) 또는 유기용매에 의해 제어되게 된다. 또한, 최종적으로 제조되는 역삼투 분리막의 분리성능은 상기 제 1 및 제 2 선택층의 적층횟수와 두께, 초기 및 최종 적층단계에 따라 결정될 수 있다.

상기와 같이 설명한 역삼투 분리막 제조 기술은 유기 단량체 간의 가교결합을 이용한 자기조립(LbL) 기술로서, 계면중합에 의한 선택층 제조 기술 등을 비롯한 종래 기술에 비하여 더 작은 분자 수준의 구조제어가 가능하고, 따라서, 제조되는 역삼투 분리막의 두께, 물리화학적 구조, 가교밀도 또는 표면 거칠기 등을 제어하기가 용이하다. 또한, 상기와 같은 자기조립으로 선택층을 형성하는 경우에는, 최소의 적층수(두께)를 가지면서도 높은 가교밀도를 가지는 다층박막층이 제조될 수 있으므로, 뛰어난 염제거율을 확보함과 동시에 물분자의 확산저항을 낮추어 수투과율을 극대화하게 된다. 아울러 형성되는 다층박막 층의 표면 거칠기를 최소화시킬 수 있으므로, 상기 역삼투 분리막의 오염성을 개선시키게 된다. 따라서 본 발명에 따라 제조되는 역삼투 분리막을 해수 담수화 공정에 적용할 경우, 해수 담수화 공정에 소요되는 에너지와 비용의 절감에 기여하는 효과를 얻을 수 있다. 아울러, 상기 역삼투 분리막 제조 공정에 있어서, 다공성 지지체 상에 중간층을 도입함으로써, 이어지는 선택층(LbL 다층 박막) 적층 과정에서 발생하는 기공 채워짐 현상(pore filling)을 미연에 방지하여 상기 선택층 형성시, 불필요한 과잉 적층을 방지할 뿐만 아니라 제조 효율성을 향상시킬 수 있다.

이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

실시예 1

본 발명의 일 구현예에 따른 역삼투 분리막을 하기의 방법으로 제조하였다.

먼저, 다공성 지지체로서 폴리아크릴로니트릴(PAN)을 준비하고, 이를 정제수로 세척 후, 1 wt%의 PIP 수용액에 5분간 디핑(dipping)하였다. 그 다음 롤러(Roller)를 이용하여 표면에 묻은 과량의 PIP 용액을 제거한 후, 0.05 wt%의 TMC 헥산 용액을 지지체 표면에 부어 3분간 반응시켰다. 이후 과량의 헥산으로 표면을 세정한 후, 70℃ 오븐에서 2분간 건조시켰다.

상기와 같은 과정을 통하여 중간층이 형성된 지지체를 우선 톨루엔에 20분간 디핑하여 지지체를 매질에 충분히 적신다음, 1 wt%의 MPD 톨루엔 용액에 지지체를 40초간 디핑하였다. 반응 후, 아세톤과 톨루엔에 차례로 1분씩 세정 및 디핑하고, 1 wt%의 TMC 톨루엔 용액에 샘플을 40초간 디핑하였다. 이후 톨루엔으로 1분씩 두차례에 걸쳐 세정하였다. 이때, 상기 일련의 과정을 적층수 1로 정의하였다. 이러한 적층과정을 반복하여 다층박막을 제조하여, 상기 적층수가 10층인 다층박막을 제조하였다(실시예 1).

실시예 2 및 3

본 발명의 일 구현예에 따른 역삼투 분리막을 상기 실시예 1과 중간층 형성단계를 제외하고는 동일한 방법으로 하기와 같이 제조하였다.

먼저, 다공성 지지체로서 PAN 지지체를 40℃의 2M의 NaOH 수용액에 2시간 담갔다(immerse). 과량의 정제수로 지지체를 세척한 후, 0.2 wt% PAH 수용액 (pH 7.5)에 10분간 디핑하고, 과량의 정제수(pH 7.5)로 1분간 2번 샘플을 세척하였다. 이후, 0.2 wt% PAA 수용액(pH 3.5)에 10분간 디핑한 후, 과량의 정제수(pH 3.5)로 1분간 2번 샘플을 세척하여 중간층을 형성하였다. 그리고 이어지는 실시예 2 와 실시예 3에서의 LbL 선택층 형성단계는 실시예 1과 동일하게 진행하였다. 다만, 제 1 선택층 적층 후 세척단계에서 사용한 세정액은 톨루엔(실시예 2)과 아세톤(실시예 3)으로 각각 상이하였다.

실시예 4

본 발명의 일 구현예에 따른 역삼투 분리막을 하기와 같이 제조하였다.

먼저, PAN 지지체를 40도의 2M의 NaOH 수용액에 2시간 담갔다(immerse). 과량의 정제수로 지지체를 세척한 후, 0.1 wt% PEI/0.5 wt% NaCl 수용액 (pH 7.0)에 30분간 디핑하고, 과량의 정제수(pH 7.0)로 2분간 4번 샘플을 세척하였다. 이후, 0.1 wt% TMC 톨루엔 용액에 3분간 디핑한 후에 과량의 톨루엔으로 세척하여 중간층을 형성하였다. 이어지는 실시예 4에서의 LbL 선택층 형성단계는 실시예 1과 동일하게 진행하였다. 다만, 최종적으로 적층되는 적층수는 0, 2, 5, 10층(각각 실시예 4a, 4b, 4c, 4d)으로 각각 상이하였다.

비교예 1

종래의 기술에 따라 다공성 지지체인 폴리아크릴로니트릴(PAN)을 준비하고, MPD와 TMC간의 계면중합을 이용하여 상기 다공성 지지체 상에 선택층을 제조하였다. 이를 통해 상용 분리막 제조법인 계면중합법과 가교적층을 이용한 LbL 제조법에 의해 제조된 분리막의 분리성능을 비교하고자 하였다.

구체적으로, 다공성 지지체로서 폴리아크릴로니트릴(PAN)을 준비하고, 이를 정제수로 세척 후, 1 wt%의 MPD 수용액에 5분간 디핑하였다. 롤러를 이용하여 표면에 묻은 과량의 MPD 용액을 제거한 후, 0.1 wt%의 TMC 핵산 용액을 지지체 표면에 부어 3분간 반응시켰다. 이후 과량의 핵산으로 표면을 세정한 후, 70℃ 오븐에서 2분간 건조시켜 역삼투 분리막을 제조하였다.

실험예 1

상기 실시예 1 내지 4와 비교예 1에 따라 제조된 역삼투 분리막을 대상으로 해수 담수화에 있어서 분리 성능을 측정하였다.

구체적으로, 상기 각각의 실시예 1 내지 4와 비교예 1에 따라 제조한 역삼투 분리막을 지름 4.9 cm 크기의 샘플로 잘라 cross-flow cell에 장착하였다. 이때 공급수는 2,000 ppm NaCl 수용액을 사용하고, 공정압력은 15.5 bar로 셋팅하였다. 2시간의 안정화 이후부터 분리막을 통과해 걸러지는 용액의 양과 용액내에 포함된 NaCl의 농도를 측정하여 수투과율 (L/m²h)과 염(NaCl, %) 제거율을 측정하였고 상기 실험에 따라 측정된 결과를 다음의 표 1에서 나타내었다.

[0030] 삭제

[0031] 삭제

- [0032] 삭제
- [0033] 삭제
- [0034] 삭제
- [0035] 삭제
- [0036] 삭제
- [0037] 삭제
- [0038] 삭제
- [0039] 삭제
- [0040] 삭제
- [0041] 삭제
- [0042] 삭제
- [0043] 삭제
- [0044] 삭제
- [0045] 삭제
- [0046] 삭제
- [0047] 삭제
- [0048] 삭제
- [0049] 삭제

- [0050] 삭제
- [0051] 삭제
- [0052] 삭제
- [0053] 삭제
- [0054] 삭제
- [0055] 삭제
- [0056] 삭제
- [0057] 삭제
- [0058] 삭제
- [0059] 삭제
- [0060] 삭제
- [0061] 삭제
- [0062] 삭제
- [0063] 삭제
- [0064] 삭제
- [0065] 삭제
- [0066] 삭제
- [0067] 삭제

- [0068] 삭제
- [0069] 삭제
- [0070] 삭제
- [0071] 삭제
- [0072] 삭제
- [0073] 삭제
- [0074] 삭제
- [0075] 삭제

표 1

[0076]	지지체	중간층	선택층(LbL)		용매	세정액	공정	분리성능	
	A	B	C	D	E	F	LbL적층수	수투과율 (L/m ² h)	염제거율 (NaCl, %)
실시예 1	PAN	PIP/TMC (계면중합)	MPD	TMC	Toluene	Acetone	10	40.2	90.0
실시예 2							5	17.2	31.1
실시예 3							5	5.8	98.2
실시예 4 a							0	84.5	21.8
실시예 4 b							2	66.4	30.6
실시예 4 c							5	44.0	44.7
실시예 4 d							10	20.1	93.1
비교예 1	PAN	N/A	MPD/TMC(계면중합)		N/A		N/A	12.0	94.0

- [0077] 상기 표에서 나타난 역삼투 분리막의 분리 성능을 살펴보면, 상기 실시예 3의 경우, 종래 기술에 따른 비교예 1의 역삼투 분리막에 비하여 뛰어난 염제거율(98.2%)을 나타내는 것을 확인할 수 있다.
- [0078] 또한, 상기 실시예 3을 제외한 나머지 모든 실시예는 상기 비교예 1에 비하여 향상된 수투과율을 나타냄을 확인할 수 있었다.
- [0079] 특히, 실시예 1의 경우 비교예 1에 비하여 염제거율이 근소한 차이로 낮지만, 수투과율이 3배 이상 증가된 결과를 보였다.
- [0080] 또한 실시예 4d의 경우, 비교예 1 대비 동등수준의 염제거율을 보이면서도 수투과율이 67% 정도 증가된 결과를

보였다.

[0081] 따라서, 상기 실험 결과를 참조하면, 본 발명에 따라 역삼투 분리막 제조 공정 조건(유기 단량체 농도, 용매, 세정액, 중간층, 적층수 등)을 추가적으로 최적화함에 따라, 상용화 분리막 대비 동등이상의 염제거율을 보이면서도 수투과율이 더욱 향상된 역삼투 분리막을 얻을 수 있을 것으로 판단된다.

[0082] 또한, 역삼투 분리막에 있어서 Smooth한 표면은 rough한 표면에 비해 fouling 저항성이 높은 것으로 잘 알려져 있으며, 따라서 본 발명 도 3a 및 도 3b에 나타난 결과를 참조할 때, LbL 제조법에 의한 분리막의 오염안정성이 상용 제조법에 의한 분리막 대비 우수할 것으로 예상된다.

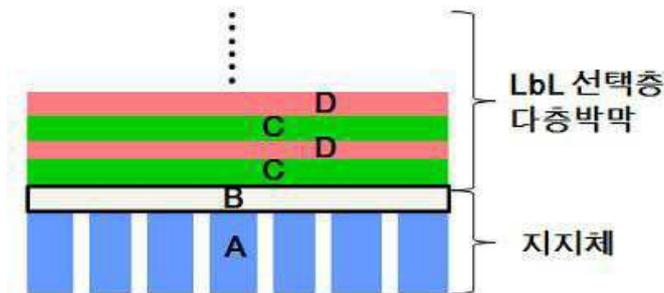
[0083] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는 바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시태양일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

부호의 설명

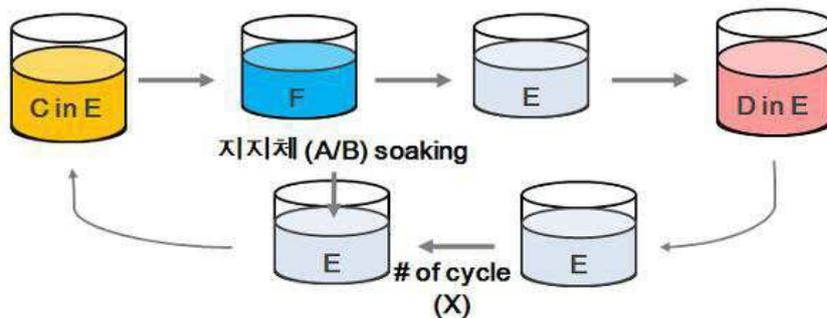
- [0084] A: 다공성 지지체 B: 중간층
 C: 제 1 선택층 D: 제 2 선택층
 E: 유기용매 F: 세정액(rinsing solution)

도면

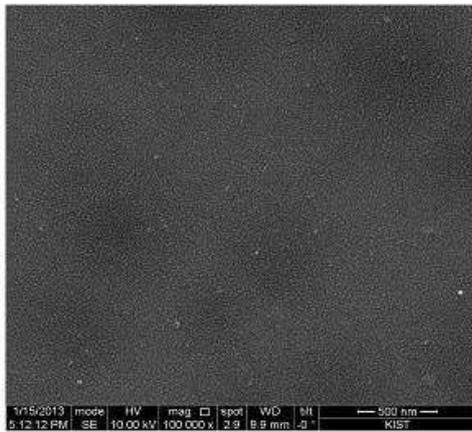
도면1



도면2



도면3a



도면3b

