



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2018년11월05일  
 (11) 등록번호 10-1913755  
 (24) 등록일자 2018년10월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*B01D 69/10* (2006.01) *B01D 61/00* (2006.01)  
*B01D 67/00* (2006.01) *B01D 69/12* (2006.01)  
*B01D 71/26* (2006.01) *C02F 1/44* (2006.01)

(52) CPC특허분류  
*B01D 69/10* (2013.01)  
*B01D 61/002* (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-0018447

(22) 출원일자 2017년02월10일

심사청구일자 2017년02월10일

(65) 공개번호 10-2018-0006608

(43) 공개일자 2018년01월18일

(30) 우선권주장  
 1020160086156 2016년07월07일 대한민국(KR)

(56) 선행기술조사문헌  
 JPW02016024573 A1

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 24 항

(73) 특허권자

**고려대학교 산학협력단**

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

**이정현**

서울특별시 성북구 종암로25길 종암삼성래미안아파트 115동 1101호

**박상희**

서울특별시 강북구 오현로8길 3-2

**권순진**

대전광역시 유성구 복용동로76번길 61 301호 (복용동, 캠퍼스빌)

(74) 대리인

**특허법인다나**

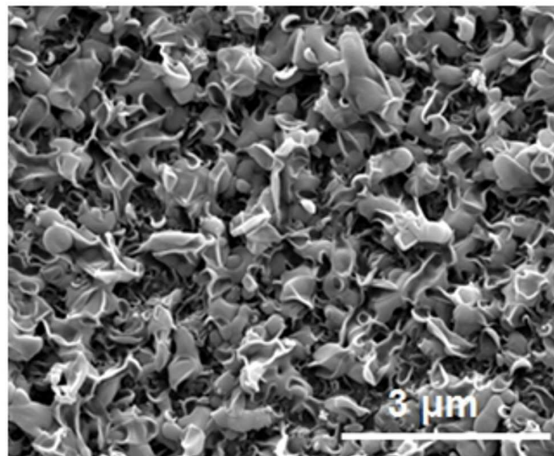
심사관 : 한상현

(54) 발명의 명칭 **폴리에틸렌 다공성 지지체를 이용한 정삼투용 박막 복합체 분리막의 제조방법**

**(57) 요약**

본 발명은 폴리에틸렌 다공성 지지체를 이용한 정삼투용 박막 복합체 분리막에 관한 것으로, 본 발명에서는 가격이 저렴하면서, 내구성 및 내화학성이 우수하고, 성능(수투과도 및 선택도)이 탁월한 정삼투용 박막 복합체 분리막을 제공할 수 있다.

**대표도** - 도2



(52) CPC특허분류

*B01D 61/005* (2013.01)  
*B01D 67/0006* (2013.01)  
*B01D 67/0088* (2013.01)  
*B01D 67/009* (2013.01)  
*B01D 69/12* (2013.01)  
*B01D 71/26* (2013.01)  
*C02F 1/445* (2013.01)  
*B01D 2323/02* (2013.01)  
*B01D 2325/24* (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

KR101464719 B1\*  
 KR100264676 B1  
 JP2015515372 A  
 Journal of Membrane, Science, 2013, Vol. 444,  
 pp. 523-538  
 W02016024573 A1\*  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2016R1D1A1B03933552
부처명	교육부
연구관리전문기관	한국연구재단
연구사업명	일반연구자지원사업
연구과제명	물질전달구조 제어를 통한 삼투공학 분리막 개발
기여율	1/1
주관기관	고려대학교
연구기간	2016.11.01 ~ 2017.10.31

---

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

폴리에틸렌 지지체; 및

상기 폴리에틸렌 지지체 상에 형성된 선택층을 포함하며,

하기 식 1으로 표현되는 박막 복합체 분리막의 구조변수(structural parameter, S)는 1000  $\mu\text{m}$  이하이며,

상기 폴리에틸렌 지지체의 두께는 1 내지 30  $\mu\text{m}$ 인 정삼투용 박막 복합체 분리막:

[식 1]

$$S = \frac{D}{J_w} \ln\left(\frac{B + A\pi_{D,b}}{B + J_w + A\pi_{F,m}}\right)$$

상기 식 1에서  $J_w$ 는 수투과도를 나타내고, A는 수투과계수를 나타내며, B는 염투과계수를 나타내고, D는 NaCl 확산계수로서  $1.48 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 이며,  $\pi_{D,b}$ 는 유도 용액의 삼투압을 나타내고,  $\pi_{F,m}$ 은 분리막의 표면 쪽에 닿는 유입수의 삼투압을 나타낸다.

**청구항 2**

제 1 항에 있어서,

폴리에틸렌 지지체는 폴리에틸렌과 폴리프로필렌, 폴리메틸펜텐, 폴리부텐-1 또는 이들의 혼합물을 포함하는 수 지로부터 형성되는 박막 복합체 분리막.

**청구항 3**

제 1 항에 있어서,

폴리에틸렌 지지체의 수접촉각은 120도 이하이고, 표면자유에너지는  $30 \text{ mJm}^{-2}$  이상인 박막 복합체 분리막.

**청구항 4**

제 1 항에 있어서,

폴리에틸렌 지지체는 친수화 처리된 것인 박막 복합체 분리막.

**청구항 5**

제 1 항에 있어서,

선택층은 가교 또는 비가교된 폴리아마이드(polyamide), 폴리피페라진-아마이드(polypiperazine-amide), 폴리에스테르(polyester), 폴리우레탄(polyurethane), 폴리비닐알코올(polyvinyl alcohol), 폴리이미드(polyimide) 또는 폴리이테리미드(polyetherimide)이거나, 전 방향족(fully aromatic) 화합물, 부분 방향족(partially aromatic) 화합물 또는 전 지방족(fully aliphatic) 화합물을 포함하는 박막 복합체 분리막.

**청구항 6**

제 1 항에 있어서,

5 bar의 가압조건에서 유량  $1.0 \text{ Lmin}^{-1}$  및  $25 \pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 200 ppm의 NaCl 용액을 사용했을 때의 박막 복합체 분리막의 수투과계수(A)는  $1.0 \text{ Lm}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$  이상이고, 염투과계수(B)는  $10.0 \text{ Lm}^{-2} \text{ h}^{-1}$  이하이며, 선택도(B/A)는 300 kPa 이하인 박막 복합체 분리막.

**청구항 7**

제 1 항에 있어서,

정삼투 조건에서 유량  $0.6 \text{ Lmin}^{-1}$ ,  $25 \pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 1 M의 NaCl 용액을 사용했을 때의 박막 복합체 분리막의 수투과도( $J_w$ )는  $20 \text{ Lm}^{-2} \text{ h}^{-1}$  이상이고, 역염투과도( $J_s$ )는  $100 \text{ gm}^{-2} \text{ h}^{-1}$  이하이며, 선택도( $J_w/J_s$ )는  $0.2 \text{ Lg}^{-1}$  이상인 박막 복합체 분리막.

**청구항 8**

제 1 항에 있어서,

정삼투는 일반 정삼투, 압력지연삼투(pressure-retarded osmosis, PRO) 또는 가압식 정삼투(pressure assisted osmosis, PAO)인 박막 복합체 분리막.

**청구항 9**

폴리에틸렌 지지체 상에 선택층을 형성하는 단계를 포함하는 제 1 항에 따른 정삼투용 박막 복합체 분리막의 제조 방법.

**청구항 10**

제 9 항에 있어서,

폴리에틸렌 지지체는 폴리에틸렌 수지와 회석제를 용융 압출하고, 연신하여 제조된 것인 박막 복합체 분리막의 제조 방법.

**청구항 11**

제 10 항에 있어서,

폴리에틸렌 수지 및 회석제 외에 폴리프로필렌, 폴리메틸펜텐, 폴리부텐-1 또는 이들의 혼합 수지를 추가로 사용하여 용융 압출하는 박막 복합체 분리막의 제조 방법.

**청구항 12**

제 9 항에 있어서,

폴리에틸렌 지지체 상에 선택층을 형성하기 전에, 상기 폴리에틸렌 지지체를 친수화 처리하는 단계를 추가로 포함하는 박막 복합체 분리막의 제조 방법.

**청구항 13**

제 12 항에 있어서,

친수화 처리는 플라즈마, 화학적 산화, UV 산화, 단원자층 증착(atomic layer deposition, ALD), 화학기상 증착(chemical vapor deposition, CVD), 무기물 코팅 또는 고분자 코팅 처리인 박막 복합체 분리막의 제조 방법.

**청구항 14**

제 13 항에 있어서,

플라즈마 처리는 폴리에틸렌 지지체를 1 내지 100 W 및 1초 내지 5분 동안 처리하며,

상기 플라즈마 처리시 플라즈마 소스와 폴리에틸렌 지지체 사이의 거리는 0.1 내지 10 cm인 박막 복합체 분리막의 제조 방법.

**청구항 15**

제 13 항에 있어서,

플라즈마 처리는 20 내지 30 ℃ 또는 0.15 kPa 이하에서, 회분식 방법 또는 연속식 방법으로 처리하는 박막 복합체 분리막의 제조 방법.

**청구항 16**

제 9 항에 있어서,

선택층은 계면중합법, 딥코팅법, 스프레이코팅법, 스핀코팅법 또는 층상조립(layer-by-layer)법을 통해 형성하는 박막 복합체 분리막의 제조 방법.

**청구항 17**

제 9 항에 있어서,

선택층은 폴리에틸렌 지지체 상에 제 1 유기단량체를 포함하는 제 1 용액 및 제 2 유기단량체를 포함하는 제 2 용액을 순차적으로 함침 또는 도포하고, 상기 제 1 용액 및 제 2 용액 간의 계면중합을 통해 형성하는 박막 복합체 분리막의 제조 방법.

**청구항 18**

제 17 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), 폴리바이닐알코올(polyvinyl alcohol), 4,4'-비페놀(4,4'-biphenol), 메틸렌 디페닐 디이소시아네이트(methylene diphenyl diisocyanate), *m*-페닐렌 디이소시아네

이트(*m*-phenylene diisocyanate), *p*-페닐렌 디이소시아네이트(*p*-phenylene diisocyanate) 및 톨루엔 디이소시아네이트(toluene diisocyanate)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상인 박막 복합체 분리막의 제조 방법.

**청구항 19**

제 17 항에 있어서,

제 1 용액의 용매는 물, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 이소프로판올, 에틸아세테이트, 아세톤, 클로로포름, 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran, THF), 디메틸설폭사이드(dimethyl sulfoxide, DMSO), 디메틸포름아마이드(dimethylformamide, DMF) 및 *N*-메틸-2-피롤리디온(*N*-methyl-2-pyrrolidone, NMP)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상인 박막 복합체 분리막의 제조 방법.

**청구항 20**

제 17 항에 있어서,

제 1 용매는 이온성 또는 비이온성 계면활성제를 추가로 포함하는 박막 복합체 분리막의 제조 방법.

**청구항 21**

제 17 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-이소시아네이토이소프탈로일 클로라이드(5-isocyanato-isophthaloyl chloride), 시아누릭 클로라이드(cyanuric chloride), 트리멜리토일 클로라이드(trimellitoyl chloride), 포스포릴 클로라이드(phosphoryl chloride) 및 글루타알데하이드(glutaraldehyde)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상인 박막 복합체 분리막의 제조 방법.

**청구항 22**

제 17 항에 있어서,

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

**청구항 23**

제 1 항에 따른 박막 복합체 분리막을 포함하는 정삼투용 장치.

**청구항 24**

정제되어야 할 불순물이 포함된 유입수를 유도 용액과 제 1 항에 따른 박막 복합체 분리막을 사이에 두고 접하게 하여, 상기 유입수 중의 물을 유입수보다 높은 삼투압 농도를 갖는 상기 유도 용액으로 삼투압에 의해 분리막을 통과시켜 이동시키는 단계를 포함하는 정삼투 방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 폴리에틸렌 다공성 지지체를 이용한 박막 복합체 분리막의 제조방법에 관한 것이다. 상기 박막 복합체 분리막은 정삼투 공정에 사용가능하며, 또한, 압력지연삼투 또는 가압식 정삼투 공정에서 사용 가능하다.

**배경 기술**

[0003] 정삼투 분리기술은 반투막을 사이에 두고 압력을 가하는 역삼투 분리기술과는 달리 외부 구동압력 없이 농도차에 의해 발생하는 삼투압을 이용하여 물질을 분리하는 수처리 공정기술이다. 상기 기술은 저에너지형 해수담수화 및 탈염, 하·폐수처리 등의 수처리 분야를 비롯하여, 식품 및 바이오 생산물의 정제, 염분차 발전을 통한 에너지 생산 등 다양한 공정 분야에 적용될 수 있다.

[0004] 이러한 정삼투 공정에 사용되는 상용 분리막으로 HTI사의 cellulose triacetate (CTA) 분리막이 가장 널리 알려져 있지만, 상기 분리막은 밀도가 높은 단일막 형태를 가지고 있어, 수투과도가 낮고, 소재특성상 pH 변화에 대한 내화학성이 낮다는 단점을 가지고 있다.

[0005] 최근 정삼투용 분리막은 수투과도를 향상시키기 위하여, 다공성 지지체와 박막 선택층으로 구성된 박막 복합체 (thin Film Composite, TFC)의 형태로 개발되고 있다. 일반적으로 역삼투용 분리막의 성능은 지지체의 특성 보다는 선택층의 특성에 크게 의존하는 반면, 정삼투용 분리막의 성능은 선택층뿐만 아니라, 지지체의 물리화학적 구조에 큰 영향을 받는다. 즉, 정삼투용 분리막이 높은 수투과특성을 가지기 위해서는 높은 친수성, 높은 기공도 및 기공연결도를 가지면서, 두께가 얇은 지지체를 사용하여 분리막 내 내부농도분극(internal concentration polarization, ICP)을 최소화시키는 것이 바람직하다. 또한, 높은 선택도를 갖는 선택층을 제조하기 위해서는 작고 균일한 기공구조를 갖는 지지체를 사용하는 것이 바람직하다.

[0006] 한편, 이상적인 분리막은 높은 투과성능, 선택도와 함께, 우수한 기계적·화학적 내구성을 가져, 다양한 응용 환경에 적용될 수 있어야 한다.

[0007] 현재까지, 폴리설피온(polysulfone, PSF), 폴리이테르설피온(polyethersulfone, PES), 폴리아크릴레이트(polyacrylate), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile, PAN) 및 폴리케톤(polyketone) 등의 다양한 고분자들이 지지체 제조에 사용되었다. 상기 고분자들은 가격이 3,000 내지 25,000 US\$/톤으로 상대적으로 고가이며, 얇은 두께로 제조하기 위해서는 부직포 또는 메시(mesh)를 사용해 기계적 내구성을 보장해야 하기 때문에, 물질이동저항(내부농도분극)이 증가하여 수투과도가 저하되는 단점을 갖고 있다.

[0008] 한편, 폴리설피온의 경우, 유기용매에 대한 내구성이 약하여 공장폐수 또는 화학합성 폐기물과 같이 유기용매(DMF, NMP, toluene, THF 등)가 포함된 오염물을 처리하는 분야에는 사용할 수 없다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

[0010] (특허문헌 0001) 1. 미국공개특허 제2008-0197070호

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0011] 본 발명은 가격이 저렴하면서도, 기계적 내구성 및 내화학성이 우수하고, 분리성능(수투과도 및 선택도)이 탁월한 정삼투용 박막 복합체 분리막 및 이의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

**과제의 해결 수단**

[0013] 본 발명에서는 폴리에틸렌 지지체; 및

[0014] 상기 폴리에틸렌 지지체 상에 형성된 선택층을 포함하며,

[0015] 박막 복합체 분리막의 구조변수는 1000 μm 이하인 정삼투용 박막 복합체 분리막을 제공한다.

[0017] 또한, 본 발명에서는 폴리에틸렌 지지체 상에 선택층을 형성하는 단계를 포함하는 진술한 정삼투용 박막 복합체

분리막의 제조 방법을 제공한다.

**발명의 효과**

- [0019] 본 발명에 따른 폴리에틸렌 지지체, 특히 습식 공법(wet process)으로 제조된 폴리에틸렌 지지체는, 기계적 강도가 우수하고, 기공도 및 기공연결도가 우수하며, 내구성 및 내화학성이 우수하다. 따라서, 상기 폴리에틸렌 지지체를 박막 복합체 분리막으로 사용 할 경우, 분리막에 고성능 및 고내구성을 부여할 수 있다. 이러한 분리막은 정삼투용, 압력지연삼투용 및 가압식 정삼투용 분리막으로 사용될 수 있다.
- [0020] 또한, 폴리에틸렌 지지체는 기존 분리막의 제조에 사용되고 있는 상용 지지체와 비교하였을 때, 가격이 저렴하여 분리막 시장에서 가격 경쟁력을 극대화시킬 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

- [0022] 도 1은 본 발명의 실시예에서 사용된 폴리에틸렌 지지체의 표면 및 단면구조를 나타내는 사진이다.
- 도 2는 본 발명의 실시예 7에서 제조된 박막 복합체 분리막의 표면구조를 나타내는 사진이다.
- 도 3은 본 발명의 실시예 1, 2, 3, 6 및 8에서 제조된 박막 복합체 분리막 및 비교예의 분리막의 성능을 비교한 결과를 나타내는 그래프이다.
- 도 4는 실시예 1 내지 10에 따라 표면처리된 폴리에틸렌 지지체의 수접촉각을 나타내는 사진이다.
- 도 5는 본 발명의 실시예 7에서 제조된 박막 복합체 분리막 및 비교예의 분리막의 기계적 강도를 비교한 결과를 나타내는 그래프이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0023] 이하, 본 발명의 박막 복합체 분리막을 구체적으로 설명한다.
- [0024] 본 발명에 따른 박막 복합체 분리막은 폴리에틸렌 지지체; 및
- [0025] 상기 폴리에틸렌 지지체 상에 형성된 선택층을 포함한다.
- [0026] 본 발명에서 폴리에틸렌 지지체는 선택층을 지지하고 박막 복합체 분리막의 기계적 강도를 보강하는 역할을 수행한다.
- [0027] 이러한 폴리에틸렌 지지체는 폴리에틸렌 수지로부터 형성되거나, 폴리에틸렌과 폴리프로필렌, 폴리메틸펜텐, 폴리부텐-1 또는 이들의 혼합물을 포함하는 수지로부터 형성될 수 있다. 상기 폴리에틸렌 외에 폴리프로필렌, 폴리메틸펜텐, 폴리부텐-1 또는 이들의 혼합물을 추가로 포함하여 지지체를 형성함으로써 기계적 물성 등을 향상시킬 수 있다.
- [0028] 상기 폴리에틸렌은 원재료 가격이 다른 소재에 비해 저렴하고, 기공 구조가 상호 연결되어 있어 기공도 및 기공 연결도가 우수하며, 얇은 두께로도 기계적 강도가 우수하므로 박막 복합체 분리막의 지지체로 용이하게 사용할 수 있다. 또한, 상기 폴리에틸렌은 우수한 열적·화학적 안정성을 지니므로 분리막의 내구성을 극대화하여 다양한 환경 조건에서 활용될 수 있으며, 균일한 기공을 가지므로 상기 지지체 상에 안정되고 선택도가 높은 선택층이 형성될 수 있다.
- [0029] 상기 폴리에틸렌 지지체의 두께는 1 내지 30  $\mu\text{m}$ , 1 내지 20  $\mu\text{m}$ , 1 내지 18  $\mu\text{m}$  또는 5 내지 10  $\mu\text{m}$ 일 수 있다. 상기 두께 범위 내에서 정삼투용, 압력지연삼투용 또는 가압식 정삼투용 분리막으로 우수한 성능을 구현할 수 있다. 20  $\mu\text{m}$ 를 초과하는 두께에서도 분리막으로 사용 가능한 물성 및 성능을 가지나, 수투과도의 저감과 함께 제조 비용의 상승을 가져올 수 있으므로 두께를 1 내지 20  $\mu\text{m}$ 로 조절하는 것이 좋다.
- [0030] 상기 폴리에틸렌 지지체의 기공 크기는 1 내지 10000 nm, 10 내지 1000 nm, 20 내지 500 nm 또는 200 내지 400 nm일 수 있다. 또한, 기공도는 20 내지 90%, 30 내지 90%, 40 내지 90% 또는 50 내지 90%일 수 있다. 상기 기공 크기 및 기공도에서 우수한 수투과도 및 선택도를 가질 수 있다.
- [0031] 본 발명에서 폴리에틸렌 지지체의 수접촉각은 120도 이하, 또는 100도 이하일 수 있으며, 표면자유에너지는 30  $\text{mJm}^{-2}$  이상, 또는 35  $\text{mJm}^{-2}$  이상일 수 있다. 상기 범위에서 정삼투막 등의 분리막으로의 성능이 우수하다.
- [0033] 본 발명에 따른 폴리에틸렌 지지체는 친수화 처리된 폴리에틸렌 지지체일 수 있다. 상기 친수화 처리에 의해 표



면에너지가 높아지므로, 계면증합에 의한 선택층의 제조를 용이하게 하고 상기 지지체와 선택층의 결합력을 높일 수 있다.

[0034] 이러한 친수화 처리는 폴리에틸렌 지지체의 단면 또는 양면에 처리될 수 있으며, 단면에 처리될 경우 선택층이 형성되는 면에 처리될 수 있다.

[0035] 본 발명에서 친수화 처리된 폴리에틸렌 지지체의 수접촉각은 110도 이하, 105도 이하, 100도 이하, 또는 95도 이하일 수 있으며, 표면자유에너지는 40 mJm<sup>-2</sup> 이상, 43 mJm<sup>-2</sup> 이상일 수 있다. 상기 범위에서 정삼투막 등의 분리막으로서의 성능이 우수하다.

[0036] 본 발명에서 선택층은 폴리에틸렌 지지체 상에 형성된다.

[0037] 상기 선택층은 가교 또는 비가교된 폴리아마이드(polyamide), 폴리피페라진-아마이드(polypiperazine-amide), 폴리에스테르(polyester), 폴리우레탄(polyurethane), 폴리비닐알코올(polyvinyl alcohol), 폴리이미드(polyimide) 또는 폴리이테리미드(polyetherimide)이거나, 전 방향족(fully aromatic) 화합물, 부분 방향족(partially aromatic) 화합물 또는 전 지방족(fully aliphatic) 화합물을 포함할 수 있다.

[0038] 이러한 선택층의 두께는 1 내지 10000 nm일 수 있다.

[0039] 또한, 본 발명에서 5 bar의 가압조건에서 유량 1.0 Lmin<sup>-1</sup> 및 25 ± 0.5 °C에서 200 ppm의 NaCl 용액을 사용했을 때의 박막 복합체 분리막의 수투과계수(A)는 1.0 Lm<sup>-2</sup>h<sup>-1</sup>bar<sup>-1</sup> 이상, 1.3 Lm<sup>-2</sup>h<sup>-1</sup>bar<sup>-1</sup> 이상, 또는 1.5 Lm<sup>-2</sup>h<sup>-1</sup>bar<sup>-1</sup> 이상이고, 염투과계수(B)는 10.0 Lm<sup>-2</sup>h<sup>-1</sup> 이하, 5.0 Lm<sup>-2</sup>h<sup>-1</sup> 이하, 3.0 Lm<sup>-2</sup>h<sup>-1</sup> 이하, 1.0 Lm<sup>-2</sup>h<sup>-1</sup> 이하, 0.7 Lm<sup>-2</sup>h<sup>-1</sup> 이하, 또는 0.6 Lm<sup>-2</sup>h<sup>-1</sup> 이하이며, 선택도(B/A)는 300 kPa 이하, 100 kPa 이하, 50 kPa 이하, 30 kPa 이하, 또는 20 kPa 이하일 수 있다. 이때, 수투과계수(A)는 압력에 따른 수투과도의 증가율을 나타내는 값으로써, 단위 면적당 단위 시간당 투과된 물의 양을 압력조건으로 나누어 계산 수 있다. 염투과계수(B)는 염 농도구배에 따른 염투과도의 증가율을 나타내는 값으로써, 단위 면적당 단위 시간당 역으로 투과된 염의 양으로 계산할 수 있다. 또한, 선택도(B/A)는 수투과계수에 대한 염투과계수의 비율로, 선택도를 나타내는 지표이며, 그 값이 낮을수록 수투과 선택성이 우수함을 나타낸다.

[0040] 또한, 본 발명에서 정삼투 조건에서 유량 0.6 Lmin<sup>-1</sup>, 25 ± 0.5 °C에서 1 M의 NaCl 용액을 사용했을 때의 박막 복합체 분리막의 수투과도(J<sub>w</sub>)는 20 Lm<sup>-2</sup>h<sup>-1</sup> 이상, 25 Lm<sup>-2</sup>h<sup>-1</sup> 이상, 30 Lm<sup>-2</sup>h<sup>-1</sup> 이상, 34 Lm<sup>-2</sup>h<sup>-1</sup> 이상, 또는 40 Lm<sup>-2</sup>h<sup>-1</sup> 이상 일 수 있고, 역염투과도(J<sub>s</sub>)는 100 gm<sup>2</sup>h<sup>-1</sup> 이하, 80 gm<sup>2</sup>h<sup>-1</sup> 이하, 70 gm<sup>2</sup>h<sup>-1</sup> 이하, 60 gm<sup>2</sup>h<sup>-1</sup> 이하, 50 gm<sup>2</sup>h<sup>-1</sup> 이하, 30 gm<sup>2</sup>h<sup>-1</sup> 이하, 23 gm<sup>2</sup>h<sup>-1</sup> 이하, 또는 18 gm<sup>2</sup>h<sup>-1</sup> 이하일 수 있으며, 선택도(J<sub>w</sub>/J<sub>s</sub>)는 0.2 Lg<sup>-1</sup> 이상, 0.5 Lg<sup>-1</sup> 이상, 1 Lg<sup>-1</sup> 이상, 2 Lg<sup>-1</sup> 이상, 3 Lg<sup>-1</sup> 이상 또는 4 Lg<sup>-1</sup> 이상일 수 있다. 상기 수투과도, 역염투과도 및 선택도 범위에서 우수한 분리특성을 가질 수 있다. 이때, 선택도(J<sub>w</sub>/J<sub>s</sub>)는 그 값이 클수록 선택성이 우수하다.

[0041] 또한, 본 발명에서 정삼투용 박막 복합 분리막의 구조변수는 1000 μm 이하, 200 μm 이하, 50 내지 200 μm, 100 내지 180 μm, 또는 130 내지 170 μm 일 수 있다. 상기 범위에서 정삼투막 등의 분리막으로서의 성능이 우수하다. 이 때, 구조변수는 지지체 내부에서의 염의 확산 저항을 나타내는 수치로써, 하기 식 1을 통해 계산될 수 있다.

[0042] [식 1]

$$S = \frac{D}{J_w} \ln\left(\frac{B + A\pi_{D,b}}{B + J_w + A\pi_{F,m}}\right)$$

[0043] 상기 식 1에서 J<sub>w</sub>는 수투과도를 의미하고, A는 수투과계수를 의미하며, B는 염투과계수를 의미하고, D는 NaCl 확산계수로서 1.48 × 10<sup>-9</sup> m<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>이며, π<sub>D,b</sub>는 유도 용액의 삼투압을 의미하고, π<sub>F,m</sub>은 분리막의 표면 쪽에 닿는 유입수의 삼투압을 의미한다.

[0045] 본 발명에 따른 박막 복합체 분리막은 정삼투용으로 사용될 수 있다. 본 발명에서 정삼투는 일반적인 의미의 정

삼투(일반 정삼투)뿐만 아니라, 압력지연삼투 또는 가압식 정삼투를 포함하는 의미로 사용될 수 있다. 상기 박막 복합체 분리막은 정삼투막의 역할을 수행할 수 있도록 적절한 기계적 강도를 가질 수 있다.

- [0047] 또한, 본 발명은 전술한 정삼투용 박막 복합체 분리막의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0048] 상기 박막 복합체 분리막은 폴리에틸렌 지지체 상에 선택층을 형성하는 단계를 통해 제조될 수 있다.
- [0049] 먼저, 폴리에틸렌 지지체는 폴리에틸렌 수지로부터 형성되거나, 폴리에틸렌과 폴리프로필렌, 폴리메틸펜텐, 폴리부텐-1 또는 이들의 혼합물을 포함하는 수지로부터 형성될 수 있다. 이러한 폴리에틸렌 지지체는 시중에서 시판되거나, 실험실 등에서 제조하여 사용할 수 있다.
- [0050] 본 발명에 따른 폴리에틸렌 지지체는 습식 공법을 통해 제조할 수 있다.
- [0051] 일반적으로 폴리에틸렌과 같은 폴리올레핀계 분리막은 연신 공정을 기반으로 한 건식 공법(dry process)과 추출 공정을 기반으로 한 습식 공법을 통해 제조된다.
- [0052] 상기 폴리에틸렌 지지체를 건식 공법으로 제조할 경우, 연신 방향에 수직으로 늘어진 형태이기 때문에 기공 크기가 불균일하고 기공도와 기공연결도가 우수하지 못하며, 두께 조절이 어려운 문제를 가진다. 이로 인해, 분리막 제조시 선택층 형성이 용이하지 않고, 농도 분극이 심해지는 문제를 발생시킨다.
- [0053] 따라서, 본 발명에서는 습식 공법을 사용하여, 두께가 일정하고 균일한 기공크기를 가지며, 기공도 및 기공연결도가 우수한 폴리에틸렌 지지체를 제조할 수 있다. 균일한 기공크기로 인해 고성능의 선택층 제조가 가능하며, 기공도와 기공연결도가 우수하여 농도 분극을 최소화시켜 고수투과도 및 고선택도를 갖는 정삼투막 제조를 가능하게 할 수 있다.
- [0054] 본 발명에 따른 폴리에틸렌 지지체는 폴리에틸렌 수지와 희석제를 용융 압출하고, 연신하는 방법으로 제조할 수 있다. 또한, 본 발명에서는 폴리에틸렌 수지 및 희석제 외에 폴리프로필렌, 폴리메틸펜텐, 폴리부텐-1 또는 이들의 혼합 수지를 추가로 사용하여 용융 압출하고, 연신하는 방법으로 폴리에틸렌 지지체를 제조할 수 있다.
- [0055] 상기 방법을 통해, 상분리 또는 결정간 계면 사이의 균열을 통해 기공을 형성하고 연신 공정을 통해 강도를 확보하여, 상기 지지체 상에 선택층의 형성이 용이하고, 얇은 두께에서도 정삼투막으로서 우수한 효과를 가질 수 있다.
- [0056] 상기 폴리에틸렌 수지의 중량평균분자량은 100,000 ~ 1,000,000  $\text{g mol}^{-1}$ 일 수 있다. 상기 범위에서 제조되는 지지체의 기계적인 강도 및 내구성을 향상시킬 수 있다.
- [0057] 일 구체예에서, 상기 희석제는 노난(nonane), 데칸(decane), 데칼린(decalin), 파라핀 오일(paraffin oil) 등의 지방족(aliphatic) 또는 환형 탄화수소(cyclic hydrocarbon), 디부틸 프탈레이트(dibutyl phthalate), 디옥틸 프탈레이트(dioctyl phthalate) 등의 프탈산 에스테르(phthalic acid ester)등 압출가공온도에서 열적으로 안정한 유기 액상 화합물(organic liquid)일 수 있다.
- [0058] 상기 폴리에틸렌 수지 및 희석제의 함량은 전체 100 중량% 대비 폴리에틸렌 수지 20 내지 50 중량%, 희석제 50 내지 80 중량%일 수 있다. 상기 범위에서 폴리에틸렌 수지와 희석제 간의 혼련성이 우수하고, 폴리에틸렌 수지가 희석제에 열역학적으로 혼련되지 않으며, 연신성이 우수한 지지체를 제조할 수 있다.
- [0059] 또한, 본 발명에서는 무기물을 추가로 포함할 수 있으며, 이때 무기물로는 실리콘다이옥사이드( $\text{SiO}_2$ ), 알루미늄 옥사이드( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), 칼슘카보네이트( $\text{CaCO}_3$ ), 티타늄다이옥사이드( $\text{TiO}_2$ ), 실리콘설파이드( $\text{SiS}_2$ ), 마그네슘옥사이드( $\text{MgO}$ ), 징크옥사이드( $\text{ZnO}$ ), 바륨티타네이트( $\text{BaTiO}_3$ ) 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 상기 무기물은 평균 입자사이즈가 0.01 내지 5  $\mu\text{m}$ 일 수 있으며, 상기 범위에서 지지체의 강도가 우수하며, 연신 후 기공 사이즈가 분리막의 제조에 적용하기에 적절하다.
- [0060] 또한, 본 발명에서는 필요에 따라 산화안정제, UV 안정제, 대전방지제, 유/무기 핵제(nucleating agent) 등 특정 기능 향상을 위한 일반적 첨가제들을 추가로 포함할 수 있다.
- [0061] 일 구체예에서, 상기 폴리에틸렌 지지체는, 폴리에틸렌 수지와 희석제를 압출기 내로 주입하고 혼련 및 압출하여 용융물을 제조하고, 상기 용융물을 압출온도가 액-액 상분리 온도 이하인 구간을 통과시켜 액-액 상분리를 진행시켜 시트 형태로 제조한 후, 상기 시트를 연신하고, 시트에서 희석제 성분을 추출하여 제조할 수 있다. 상기 희석제를 추출한 후 건조하는 공정을 추가로 수행할 수 있다.

- [0062] 본 발명의 제조 방법에서는 폴리에틸렌 지지체 상에 선택층을 형성하기 전에, 상기 폴리에틸렌 지지체를 친수화 처리하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.
- [0063] 일반적으로, 폴리에틸렌 지지체는 소수성 이므로, 상기 친수화 처리를 통해 유기단량체 용액을 지지체 내에 효과적으로 함침시켜 후술할 선택층의 형성을 용이하게 하고 상기 선택층과의 결합력을 향상시킬 수 있다.
- [0064] 이러한 친수화 처리는 플라즈마, 화학적 산화, UV 산화, 단원자층 증착(ALD), 화학기상 증착(CVD), 무기물 코팅 또는 고분자 코팅 처리일 수 있으며, 본 발명에서는 플라즈마 처리 또는 화학적 산화 처리를 수행할 수 있다.
- [0065] 상기 플라즈마 처리는 폴리에틸렌 지지체를 1 내지 100 W, 30 내지 70 W, 또는 40 내지 50 W의 세기, 및 1초 내지 5분, 1 내지 100초, 1 내지 60초, 5 내지 60초, 5 내지 40초, 5 내지 30초, 5 내지 25초, 또는 10 내지 20 초 동안 플라즈마 처리하여 수행될 수 있다. 플라즈마 처리 시간이 너무 짧거나 길어지면 수투과도 및 선택도가 낮아지므로, 상기 범위로 조절하는 것이 좋다.
- [0066] 또한, 상기 플라즈마 처리시 플라즈마 소스와 폴리에틸렌 지지체 사이의 거리는 0.1 내지 10 cm일 수 있다.
- [0067] 또한, 상기 플라즈마 처리는 공기 또는 산소 분위기 하에서 수행될 수 있으며, 20 내지 30 °C 또는 0.15 kPa 이하, 또는 0.10 kPa 이하의 진공 상태에서 수행될 수 있다.
- [0068] 또한, 화학적 산화 처리는 30 내지 70 °C, 40 내지 60 °C, 또는 50 내지 60 °C에서 10 내지 60시간, 또는 12 내지 48시간 동안 처리하여 수행될 수 있다.
- [0069] 본 발명에서는 친수화 처리 후, 폴리에틸렌 지지체를 세척하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 상기 세척 용매로는 아이소프로필 알코올(isopropyl alcohol), 물 또는 이의 혼합 용매를 사용할 수 있다.
- [0070] 본 발명에서는 상기 폴리에틸렌 지지체에 선택층을 형성하여 폴리에틸렌 지지체를 제조할 수 있다.
- [0071] 이러한 선택층은 계면중합법, 덩코팅법, 스프레이코팅법, 스핀코팅법 또는 층상조립(layer-by-layer)법을 통해 형성될 수 있으며, 본 발명에서는 계면중합법을 통해 형성될 수 있다.
- [0072] 본 발명에서는 계면중합법을 통한 선택층 제조시, 습식 공법을 통해 균일한 기공의 표면을 가지는 폴리에틸렌 지지체를 사용하므로, 보다 안정된 선택층을 제조할 수 있다.
- [0073] 본 발명에서 상기 계면중합을 이용한 선택층의 형성은, 폴리에틸렌 지지체 상에 제 1 유기단량체를 포함하는 제 1 용액 및 제 2 유기단량체를 포함하는 제 2 용액을 순차적으로 함침 또는 도포하고, 상기 제 1 용액 및 제 2 용액 간의 계면중합을 통해 수행할 수 있다.
- [0074] 이때, 제 1 용액은 제 1 유기단량체와 이를 용해하는 제 1 용매를 포함하며, 제 2 용액은 제 2 유기단량체와 이를 용해하는 제 2 용매를 포함한다.
- [0075] 일 구체예에서, 상기 제 1 유기단량체의 종류는 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어, *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 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 사용할 수 있다.
- [0076] 일 구체예에서, 제 1 용매의 종류는 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어, 물, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 이소프로판올, 에틸아세테이트, 아세톤, 클로로포름, 테트라하이드로퓨란, 디메틸설포사이드, 디메틸포름아마이드 및 *N*-메틸-2-피롤리디온으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 사용할 수 있다.
- [0077] 또한, 본 발명에서 제 1 용액은 계면활성제를 추가로 포함하여 폴리에틸렌 지지체 내 제 1 용액의 젖음성을 향상시킬 수 있다.

[0078] 이러한 계면활성제로는 이온성 또는 비이온성 계면활성제를 사용할 수 있으며, 상기 이온성 계면활성제는 음이온성, 양이온성 또는 양쪽 이온성 계면활성제일 수 있다.

[0079] 일 구체예에서, 음이온성 계면활성제로는 암모늄 라우릴 설페이트, 소듐 1-헵탄설포네이트, 소듐 헥산설포네이트, 소듐 도데실설페이트, 트리에탄올암모늄도데실벤젠설페이트, 칼륨 라우레이트, 트리에탄올아민 스테아레이트, 리튬 도데실설페이트, 소듐 라우릴설페이트, 알킬 폴리옥시에틸렌 설페이트, 소듐 알기네이트, 디옥틸 소듐 술포숙시네이트, 포스파티딜 글리세롤, 포스파티딜 이노시톨, 포스파티딜세린, 포스파티드산 및 그의 염, 글리세릴 에스테르, 소듐 카르복시메틸셀룰로즈, 담즙산 및 그의 염, 콜산, 데옥시콜산, 글리코콜산, 타우로콜산, 글리코데옥시콜산, 알킬 술포네이트, 아릴 술포네이트, 알킬 포스페이트, 알킬 포스포네이트, 스테아르산 및 그의 염, 칼슘 스테아레이트, 포스페이트, 카르복시메틸셀룰로스 나트륨, 디옥틸술포숙시네이트, 소듐 술포숙신산의 디알킬에스테르, 인지질 및 칼슘 카르복시메틸셀룰로즈로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 사용할 수 있고, 양이온성 계면활성제로는 4급(quaternary) 암모늄 화합물, 벤즈알코늄 클로라이드, 세틸트리메틸암모늄 브로마이드, 키토산, 라우릴디메틸벤질암모늄 클로라이드, 아실 카르니틴 히드록로라이드, 알킬피리디늄 할라이드, 세틸 피리디늄 클로라이드, 양이온성 지질, 폴리메틸메타크릴레이트 트리메틸암모늄 브로마이드, 술포늄 화합물, 폴리비닐피롤리돈-2-디메틸아미노에틸 메타크릴레이트 디메틸 술페이트, 핵사데실트리메틸 암모늄 브로마이드, 포스포늄 화합물, 벤질-디(2-클로로에틸)에틸암모늄브로마이드, 코코넛 트리메틸 암모늄 클로라이드, 코코넛 트리메틸 암모늄 브로마이드, 코코넛 메틸 디히드록시에틸 암모늄 클로라이드, 코코넛 메틸 디히드록시에틸 암모늄 브로마이드, 데실 트리에틸 암모늄 클로라이드, 데실 디메틸 히드록시에틸 암모늄 클로라이드 브로마이드, (C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub>)디메틸 히드록시에틸 암모늄 클로라이드, (C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub>)디메틸 히드록시에틸 암모늄 클로라이드 브로마이드, 코코넛 디메틸 히드록시 에틸 암모늄 클로라이드, 코코넛 디메틸 히드록시에틸 암모늄 브로마이드, 미리스틸 트리메틸 암모늄 메틸술페이트, 라우릴 디메틸 벤질 암모늄 클로라이드, 라우릴디메틸 벤질 암모늄 브로마이드, 라우릴 디메틸 (에테녹시)<sub>4</sub> 암모늄 클로라이드, 라우릴 디메틸 (에테녹시)<sub>4</sub> 암모늄 브로마이드, *N*-알킬 (C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>)디메틸벤질 암모늄클로라이드, *N*-알킬 (C<sub>14</sub>-C<sub>18</sub>)디메틸-벤질 암모늄 클로라이드, *N*-테트라데실디메틸 벤질 암모늄 클로라이드 일수화물, 디메틸 디데실 암모늄 클로라이드, *N*-알킬 (C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>)디메틸 1-나프틸메틸 암모늄 클로라이드, 트리메틸암모늄 할라이드 알킬-트리메틸암모늄 염, 디알킬-디메틸암모늄 염, 라우릴 트리메틸 암모늄 클로라이드, 에톡실화 알킬아미도알킬디알킬암모늄 염, 에톡실화 트리알킬 암모늄 염, 디알킬벤젠 디알킬암모늄 클로라이드, *N*-디데실디메틸 암모늄 클로라이드, *N*-테트라데실디메틸벤질 암모늄 클로라이드 일수화물, *N*-알킬(C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>) 디메틸 1-나프틸메틸 암모늄클로라이드, 도데실디메틸벤질 암모늄 클로라이드, 디알킬 벤젠알킬 암모늄클로라이드, 라우릴 트리메틸 암모늄 클로라이드, 알킬벤질 메틸 암모늄 클로라이드, 알킬 벤질 디메틸 암모늄브로마이드, C<sub>12</sub> 트리메틸 암모늄 브로마이드, C<sub>15</sub> 트리메틸암모늄 브로마이드, C<sub>17</sub> 트리메틸 암모늄 브로마이드, 도데실벤질 트리에틸 암모늄 클로라이드, 폴리디알릴디메틸암모늄 클로라이드, 디메틸 암모늄 클로라이드, 알킬디메틸암모늄 할로게니드, 트리세틸 메틸 암모늄 클로라이드, 데실트리메틸암모늄 브로마이드, 도데실트리에틸암모늄 브로마이드, 테트라데실트리메틸암모늄 브로마이드, 메틸 트리옥틸암모늄 클로라이드, 테트라부틸암모늄브로마이드, 벤질 트리메틸암모늄 브로마이드, 콜린 에스테르, 벤즈알코늄 클로라이드, 스테아르 알코늄 클로라이드, 세틸 피리디늄 브로마이드, 세틸 피리디늄 클로라이드, 알킬 피리디늄 염, 아민, 아민 염, 이미드 아졸리늄 염, 양이온성 구아검, 벤즈알코늄 클로라이드, 도데실 트리메틸 암모늄 브로마이드, 트리에탄올아민 및 폴옥사민으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 사용할 수 있으며, 양쪽 이온성 계면활성제로 *N*-도데실-*N,N*-디메틸-3-암모니오-1-프로판설포네이트, 베타인, 알킬 베타인, 알킬아미도 베타인, 아미도 프로필 베타인, 코코암포카르복시글리시네이트, 사코시네이트 아미노프로피오네이트, 아미노글리시네이트, 이미다졸리늄 베타인, 양쪽성이미다졸린, *N*-알킬-*N,N*-디메틸암모니오-1-프로판술포네이트, 3-콜아미도-1-프로필디메틸 암모니오-1-프로판술포네이트, 도데실포스포콜린 및 설포-베타인으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 사용할 수 있다. 또한, 비이온성 계면활성제로는 SPAN 60, 폴리옥시에틸렌 지방(fatty) 알코올 이터, 폴리옥시에틸렌 소르비탄 지방산 에스테르, 폴리옥시에틸렌 지방산 에스테르, 폴리옥시에틸렌 알킬이터, 폴리옥시에틸렌 피마자유 유도체, 소르비탄 에스테르, 글리세릴 에스테르, 글리세롤 모노스테아레이트, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜 에스테르, 세틸 알코올, 세토스테아릴 알코올, 스테아릴 알코올, 아릴알킬 폴리이터 알코올, 폴리옥시에틸렌폴리옥시프로필렌 공중합체, 폴록사머, 폴락사민, 메틸셀룰로즈, 히드록시셀룰로즈, 히드록시메틸셀룰로스, 히드록시에틸셀룰로스, 히드록시 프로필셀룰로즈, 히드록시 프로필메틸셀룰로즈, 히드록시프로필메틸셀룰로스 프탈레이트, 비결정성 셀룰로즈, 다당류, 전분, 전분 유도체, 히드록시에틸 전분, 폴리비닐 알코올, 트리에탄올아민 스테아레이트, 아민 옥시드, 텍스트란, 글리세롤, 아카시아 검, 콜레스테롤, 트래거캔스, 및 폴리비닐피롤리돈으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 사용할 수 있다.



- [0080] 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-이소시아네이토이소프탈로일 클로라이드(5-isocyanato-isophthaloyl chloride), 시아누릭 클로라이드(cyanuric chloride), 트리멜리토일 클로라이드(trimellitoyl chloride), 포스포릴 클로라이드(phosphoryl chloride) 및 글루타알데하이드(glutaraldehyde)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 사용할 수 있다.
- [0081] 또한, 일 구체예에서, 제 2 용매의 종류는 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어, *n*-헥산, 펜탄, 사이클로헥산, 헵탄, 옥탄, 사염화탄소, 벤젠, 자일렌, 톨루엔, 클로로폼, 테트라하이드로퓨란 및 아이소과라핀으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 사용할 수 있다.
- [0082] 본 발명에서 전술한 제 1 용액은 아민 단량체를 포함하고, 제 2 용액은 아실클로라이드 단량체를 포함하여 상기 단량체들 간의 계면중합을 통해 폴리아마이드 선택층을 합성할 수 있다.
- [0083] 일 구체예에서, 폴리에틸렌 지지체 상에 제 1 용액을 도포하여 상기 제 1 용액을 지지체 내부에 담지시킨 후, 지지체 표면의 과잉의 제 1 용액을 제거하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 이때, 제 1 용액의 제거는 특별히 한정하지는 않으나, 에어건을 사용하거나 롤러를 사용하는 것이 좋다.
- [0084] 또한, 본 발명에 따른 제조 방법에서는 선택층이 형성된 폴리에틸렌 지지체를 세척하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.
- [0086] 또한, 본 발명에서는 전술한 박막 복합체 분리막을 포함하는 정삼투용 장치를 제공할 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 박막 복합체 분리막은 압력지연삼투용 또는 가압식 정삼투용 장치에 사용할 수 있다.
- [0088] 또한, 본 발명에서는 전술한 박막 복합체 분리막을 이용하는 정삼투 방법을 제공할 수 있다. 상기 방법은 정제 되어야 할 불순물이 포함된 유입수를 유도 용액(삼투 유도 용액)과 전술한 박막 복합체 분리막을 사이에 두고 접하게 하여, 상기 유입수 중의 물을 유입수보다 높은 삼투압 농도를 갖는 상기 유도 용액으로 삼투압에 의해 분리막을 통과시켜 이동시키는 단계를 포함할 수 있다. 이때, 유도 용액은 정삼투 공정에서 일반적으로 사용되는 유도 용액을 제한 없이 사용할 수 있다.
- [0090] 실시예
- [0091] 실시예 1 내지 10
- [0092] 1) 재료
- [0093] (1) 폴리에틸렌 지지체
- [0094] 습식공법에 의해 제조된 폴리에틸렌 지지체를 사용하였다.
- [0095] 상기 폴리에틸렌 지지체는 두께가 9  $\mu\text{m}$ 이고, 기공크기가  $300 \pm 10 \text{ nm}$ 이며, 기공도가  $54 \pm 4\%$ 이다.
- [0096] 본 발명에서 도 1은 폴리에틸렌 지지체의 표면 및 단면구조를 나타내는 사진이다.
- [0097] 상기 도 1에 나타난 바와 같이, 폴리에틸렌 지지체는 약 300 nm의 기공 크기를 지니며, 상기 기공이 연결된 구조를 가지는 것을 확인할 수 있다. 또한, 지지체의 표면이 균일한 기공으로 구성되는 것을 확인할 수 있다.
- [0099] (2) 계면중합용 용매 및 단량체
- [0100] ① 제 1 용액
- [0101] 제 1 유기단량체, 이를 용해하는 제 1 용매 및 계면활성제로 각각 3 wt% *m*-페닐렌 디아민(*m*-phenylene diamine, MPD), 물 및 0.1 wt% 소듐 도데실 설페이트(sodium dodecyl sulfate, SDS)를 사용하여 제 1 용액을 제조하였다.
- [0103] ② 제 2 용액
- [0104] 제 2 유기단량체, 이를 용해하는 제 2 용매로 각각 0.15 wt% 트리메조일 클로라이드(trimesoyl chloride, TMC) 및 *n*-헥산을 사용하여 제 2 용액을 제조하였다.
- [0106] 2) 제조 방법
- [0107] (1) 폴리에틸렌 지지체 플라즈마 처리(친수화 처리)

[0108] 폴리에틸렌 지지체를 플라즈마 장비 내에 고정시켰다.

[0109] 산소 분위기하 및 0.09 kPa의 진공상태에서 플라즈마 처리를 통해 조사 세기 및 시간을 조절하여 상기 폴리에틸렌 지지체를 표면처리하였다. 이때, 플라즈마 조사 세기는 40 또는 50 W로, 조사 시간은 5, 10, 20, 30 또는 60 초로 조절하여, 친수화 정도를 조절하였다(표 1). 또한, 플라즈마 소스와 폴리에틸렌 지지체 사이의 거리는 5 cm 이었다.

[0110] 표면처리 후, 폴리에틸렌 지지체를 아이소프로필 알코올(isopropyl alcohol)과 물을 사용하여 세척하였다.

**표 1**

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5
플라즈마 조사 세기 (W)	40	40	40	40	40
플라즈마 조사 시간 (초)	5	10	20	30	60
	실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9	실시예 10
플라즈마 조사 세기 (W)	50	50	50	50	50
플라즈마 조사 시간 (초)	5	10	20	30	60

[0115] (2) 계면 중합(박막 복합체 분리막 제조)

[0116] 상기 (1)에서 플라즈마 처리된 폴리에틸렌 지지체를 반응틀에 고정하고, 상기 폴리에틸렌 지지체 상에 제 1 용액 10 g을 부어 지지체 내부에 담지 시켰다.

[0117] 지지체 표면의 과잉의 제 1 용액을 롤러를 사용하여 제거한 후, 제 2 용액 6 g을 부어, 계면에서 단량체 간의 계면중합을 통해 선택층을 합성시켰다.

[0118] 미 반응한 유기단량체를 n-헥산을 이용하여 세척하고 건조한 후, 물속에 보관하였다.

[0119] 본 발명에서 도 2는 실시예 7에서 제조된 박막 복합체 분리막의 표면구조를 나타내는 사진이다.

**실시예 11 내지 13**

[0122] 친수화 처리로 화학적 산화 처리를 수행한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 박막 복합체 분리막을 제조하였다.

[0123] 상기 친수화 처리는 폴리에틸렌 지지체를 9 내지 11%의 차아염소산나트륨 용액에 담지 시킨 후, 하기 표 2의 온도 및 시간 동안 처리하였다.

**표 2**

	실시예 11	실시예 12	실시예 13
친수화 처리 온도 (°C)	50	50	50
친수화 처리 시간 (시간)	12	24	48

**실시예 14 내지 17**

[0128] 친수화 처리로 플라즈마 처리를 수행하거나, 친수화 처리를 수행하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 박막 복합체 분리막을 제조하였다.

**표 3**

	실시예 14	실시예 15	실시예 16	실시예 17
플라즈마 조사 세기 (W)	10	50	90	-
플라즈마 조사 시간 (초)	10	10	10	-

**실시예 18 내지 20**

[0133] 폴리에틸렌 지지체로 W-SCOPE사의 습식공법 폴리에틸렌을 사용하고, 하기 표 5의 조건으로 친수화 처리(플라즈마 처리)를 수행한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 박막 복합체 분리막을 제조하였다.

[0134] 이때, 폴리에틸렌은 하기 표 4와 같은 물성을 지닌다.

표 4

[0136]

	두께(μm)	기공크기(nm)	기공도(%)
실시예 18	9	300 ± 15	54 ± 2
실시예 19	10	800 ± 7	82 ± 2
실시예 20	20	1000 ± 10	77 ± 6

표 5

[0138]

	실시예 18	실시예 19	실시예 20
플라즈마 조사 세기 (W)	50	50	50
플라즈마 조사 시간 (초)	10	10	10

[0140] **비교예 1**

[0141] 박막 복합체 분리막으로 상용 HTI사의 CTA 단일 분리막을 사용하였다.

[0143] **비교예 2**

[0144] 박막 복합체 분리막으로 상용 HTI사의 TFC 박막 복합체 분리막을 사용하였다.

[0146] **비교예 3**

[0147] 지지체로 SKC사의 폴리프로필렌 지지체(2축연신(2차))를 사용하였다. 상기 지지체는 건식 공법으로 제조된 지지체이다.

[0148] 상기 폴리프로필렌 지지체는 50 W 및 10초동안 플라즈마 처리한 것을 제외하고는 실시예 7과 동일한 방법으로 친수화 처리 및 계면중합을 수행하였다.

[0149] 상기 사용된 지지체는 두께가 20 μm이고, 기공크기가 530 ± 20 nm이며, 기공도가 56 ± 3%이다.

[0151] **실험예 1. 성능 실험**

[0152] 1) 정삼투 공정을 통한 박막 복합체 분리막의 성능 비교

[0153] (1) 조건

[0154] 정삼투 공정에서 실시예 및 비교예에 따른 박막 복합체 분리막의 성능(수투과도, 역염투과도 및 선택도)을 비교하였다.

[0155] 구체적으로, 박막 복합체 분리막을 유량 0.6 Lmin<sup>-1</sup>, 25 ± 0.5 °C 공정조건에서 1 M의 NaCl 유도용액을 사용하여 수투과도, 역염투과도 및 선택도를 비교하였다.

[0157] (2) 결과

[0158] 상기 분리막의 성능 평가 결과를 하기 표 6 및 7에 기재하였다.

표 6

[0160]

	조사 세기 (W)	조사 시간 (초)	수투과도 ( $J_w, Lm^{-2}h^{-1}$ )	역염투과도 ( $J_s, gm^{-2}h^{-1}$ )	선택도 ( $J_w/J_s, Lg^{-1}$ )
실시예 1	40	5	34.57	9.42	3.66
실시예 2	40	10	42.71	14.59	2.92
실시예 3	40	20	36.18	9.78	3.69
실시예 4	40	30	30.91	12.41	2.49
실시예 5	40	60	30.72	22.05	1.39
실시예 6	50	5	43.36	15.89	2.72
실시예 7	50	10	46.88	11.25	4.16
실시예 8	50	20	41.23	14.69	2.80

실시예 9	50	30	42.15	22.30	1.89
실시예 10	50	60	40.79	37.40	1.09
실시예 18	50	10	42.36	14.07	3.01
실시예 19	50	10	33.86	13.27	2.55
실시예 20	50	10	24.32	21.52	1.13
비교예 1			11.29	9.03	1.25
비교예 2			14.57	13.48	1.08
비교예 3	50	10	15.78	29.41	0.54

표 7

	온도 (°C)	처리 시간 (시간)	수투과도 ( $J_w, \text{Lm}^{-2} \text{h}^{-1}$ )	역염투과도 ( $J_s, \text{gm}^{-2} \text{h}^{-1}$ )	선택도 ( $J_w/J_s, \text{Lg}^{-1}$ )
실시예 11	50	12	35.89	20.63	1.74
실시예 12	50	24	40.23	14.59	2.75
실시예 13	50	48	42.89	14.39	2.93

[0162]

[0164]

[0165]

[0166]

[0167]

[0168]

[0169]

[0171]

[0173]

[0174]

[0175]

[0176]

상기 표 6 및 7에 나타난 바와 같이, 실시예에서 제조된 박막 복합체 분리막은 폴리에틸렌 지지체의 표면처리 (플라즈마 처리 또는 화학적 산화 처리) 조건에 따라 성능차이를 보였다.

플라즈마를 50 W에서 10초 동안 조사시켰을 때(실시예 7), 가장 높은 수투과도( $46.88 \text{ Lm}^{-2} \text{h}^{-1}$ )와 가장 높은 선택도 값( $4.16 \text{ Lg}^{-1}$ )을 보였다. 플라즈마 조사 세기를 50 W에서 40 W로 낮췄을 경우, 대체로 수투과도는 감소되지만 선택도는 증가하는 경향을 보였다. 또한 플라즈마 조사 시간이 길어짐에 따라, 10초에서 가장 높은 수투과도 및 선택도를 보이다가 10초 이후부터는 수투과도와 선택도가 동시에 낮아지는 경향을 나타내었다.

실시예 18과 실시예 19를 비교하면, 폴리에틸렌 지지체의 기공도 차이에 의해 선택도가 일부 저하되는 경향을 나타냈으나, 비교예와 비교하여 여전히 높은 선택도를 가졌다. 실시예 20의 경우, 폴리에틸렌 지지체의 두께가  $20 \mu\text{m}$ 이고, 기공크기가 커 실시예 18 대비 선택도가 저하되었으나, 실시예 19와 마찬가지로 비교예 대비 우수한 수투과도, 역염투과도 및 선택도를 가졌다. 즉, 실시예 18 내지 20을 통해 수투과도 및 선택도는 폴리에틸렌 지지체의 두께 및 기공도에 영향을 받는 것을 확인할 수 있으나, 본 발명에 따른 지지체의 두께 및 기공도 등에서는 정삼투막 등으로 사용가능한 분리막을 제공할 수 있다.

정삼투 상용 분리막인 HTI사의 CTA 단일 분리막과 구조체가 동일한 박막 복합체 분리막의 성능과 비교할 때, 본 발명을 통해 제조된 박막 복합체 분리막은 약 3배 이상의 높은 수투과도와 선택도를 나타냈다.

또한, 건식 공법으로 제조된 폴리프로필렌 지지체를 사용한 비교예 3의 경우, 상기 폴리프로필렌 지지체를 건식 공법으로 제조하여 표면 기공크기가 불균일하기 때문에 불안정한 선택층이 제조되므로, 낮은 수투과도 및 선택도를 나타내었다.

이 결과를 통해 본 발명에서 제시한 폴리에틸렌 지지체 기반의 박막 복합체 분리막은, 매우 우수한 투과 성능을 나타내고, 가격경쟁력을 가지고 있을 뿐만 아니라, 이미 상용화된 계면중합법을 이용하여 선택층을 제조하기 때문에, 충분히 상용화가 가능할 것이라 판단된다. 또한, 지지체의 기계적 강도 및 열적·화학적 내구성이 우수하므로, 다양하고 가혹한 수질조건에도 활용 가능할 것으로 예상된다.

또한, 본 발명에서 도 3은 실시예 및 비교예에서 제조된 박막 복합체 분리막의 수투과도 및 선택도를 비교한 그래프이다. 상기 도 3에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 분리막은 상용 분리막에 비해 선택도 및 수투과도가 우수하여, 고성능 및 고내구성을 가지며 정삼투 분리막으로 용이하게 사용할 수 있다.

2) 가압공정을 통한 박막 복합체 분리막의 성능 비교

(1) 조건

실시예 1 내지 10 및 18 내지 20에 따른 박막 복합체 분리막의 성능(수투과계수, 염투과계수, 선택도 및 구조변수)을 비교하였다.

구체적으로, 박막 복합체 분리막을 5 bar의 압력, 유량  $1.0 \text{ Lmin}^{-1}$  및 온도  $25 \pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$  공정조건에서 200 ppm



의 NaCl 용액을 사용하여 수투과계수, 염투과계수, 선택도 및 구조변수를 비교하였다.

[0178] (2) 결과

[0179] 상기 분리막의 성능 평가 결과를 하기 표 8에 기재하였다.

표 8

	조사 세기 (W)	조사 시간 (초)	수투과계수 (A, Lm <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> bar <sup>-1</sup> )	염투과계수 (B, Lm <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> )	선택도 (B/A, kPa)	구조변수 (S, μm)
실시예 1	40	5	1.98	0.37	18.7	160
실시예 2	40	10	2.68	0.46	17.2	141
실시예 3	40	20	2.06	0.40	19.4	152
실시예 4	40	30	1.53	0.28	18.3	154
실시예 5	40	60	1.60	0.30	18.8	163
실시예 6	50	5	3.07	0.54	17.6	153
실시예 7	50	10	3.12	0.48	15.4	135
실시예 8	50	20	2.54	0.40	15.7	143
실시예 9	50	30	2.53	0.45	17.8	137
실시예 10	50	60	2.64	0.49	18.6	151
실시예 18	50	10	2.70	0.48	17.7	144
실시예 19	50	10	1.87	0.34	18.1	157
실시예 20	50	10	1.50	0.31	20.6	243

[0183] 정삼투 공정을 통한 성능 결과와 비교하면, 정삼투 공정 시 성능이 가장 우수한 실시예 7의 수투과계수 및 선택도가 우수한 결과(높은 수투과계수 및 선택도)를 보였다.

[0184] 또한, 지지체 고유특성을 나타내는 구조변수는 130 내지 250 μm 로 계산되어, 본 발명에 따른 분리막이 정삼투 막 등으로 용이하게 사용될 수 있음을 확인하였다.

[0186] 3) 수접촉각 및 표면자유에너지

[0187] (1) 조건

[0188] 실시예에 따른 박막 복합체 분리막의 수접촉각 및 표면자유에너지를 비교하였다.

[0189] 구체적으로, 물, 글리세롤(glycerol), 다이아이오도메테인(diiodomethane)을 사용하여 접촉각을 측정하고, 상기 접촉각을 이용하여 Young-Dupre 식을 통해 표면자유에너지를 계산하였다.

[0191] (2) 결과

[0192] 또한, 본 발명에서 도 4 및 표 9는 실시예 1 내지 13에 따라 표면처리된 폴리에틸렌 지지체의 수접촉각을 나타내는 사진 및 표이다.

표 9

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7
수접촉각 (도)	98	96	94	76	65	98	91
	실시예 8	실시예 9	실시예 10	실시예 11	실시예 12	실시예 13	
수접촉각 (도)	87	72	62	97	95	94	

[0196] 상기 도 4 및 표 9의 기재로부터, 플라즈마 처리의 경우 조사 세기 및 조사 시간이 증가함에 따라, 지지체 표면의 친수화가 증가하여 수접촉각이 낮아짐을 확인할 수 있으며, 또한, 화학적 산화 처리도 처리 시간이 증가함에 따라 수접촉각이 낮아짐을 확인할 수 있다.

[0198] 또한, 하기 표 10은 실시예 14 내지 17에 따라 표면처리된 폴리에틸렌 지지체의 수접촉각 및 표면자유에너지를 나타내는 표이다.

표 10

[0200]	수접촉각 (도)			표면자유에너지(mJm <sup>-2</sup> )
	물	글리세롤	다이아이오도메테인	
실시예 14	103	82	29	44.7
실시예 15	90	74	27	45.4
실시예 16	62	60	28	45.1
실시예 17	118	110	42	38.8

[0202] 상기 표 10의 기재로부터, 플라즈마 조사 세기가 증가할수록 젖음성이 높아져 수접촉각이 감소하는 것을 확인할 수 있다. 또한, 젖음성이 높아질수록 액체의 표면장력이 낮아지며, 고체(폴리에틸렌 지지체)의 표면에너지가 증가하는 것을 확인할 수 있다.

[0204] **실험예 2. 기계적 강도 실험**

[0205] (1) 조건

[0206] 실시예 및 비교예에 따른 박막 복합체 분리막의 기계적 인장 강도를 비교하였다.

[0207] 상기 기계적 강도는 너비 1 cm의 시편을 인장테스트 장비(H5KT, Tinius olsen)에 장착하고, 20 mmmin<sup>-1</sup>의 속도로 인장시켜가면서 시편 변형률에 따른 응력을 측정하였다.

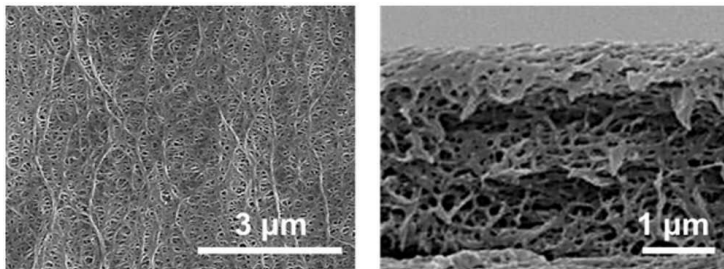
[0209] (2) 결과

[0210] 상기 분리막의 기계적 강도 평가 결과를 도 5에 기재하였다.

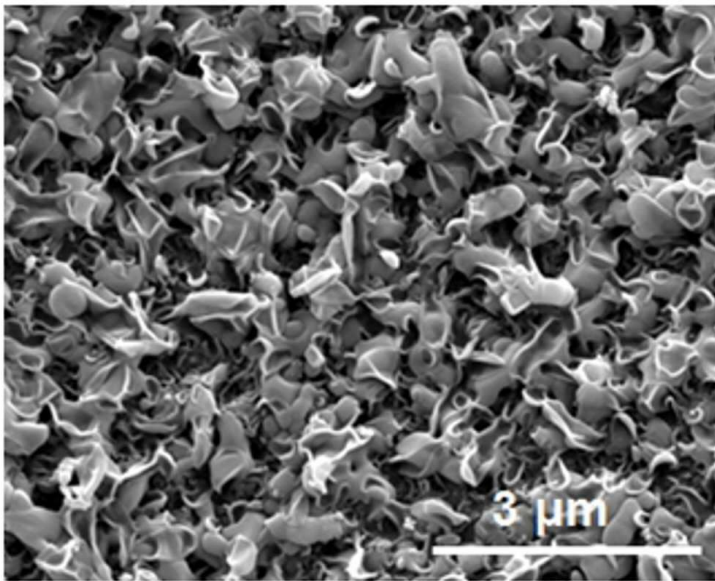
[0211] 도 5에 나타난 바와 같이, 실시예에서 제조된 박막 복합체 분리막은 사용 중인 비교예의 분리막 대비 기계적 인장물성이 우수한 것을 확인할 수 있다.

**도면**

**도면1**



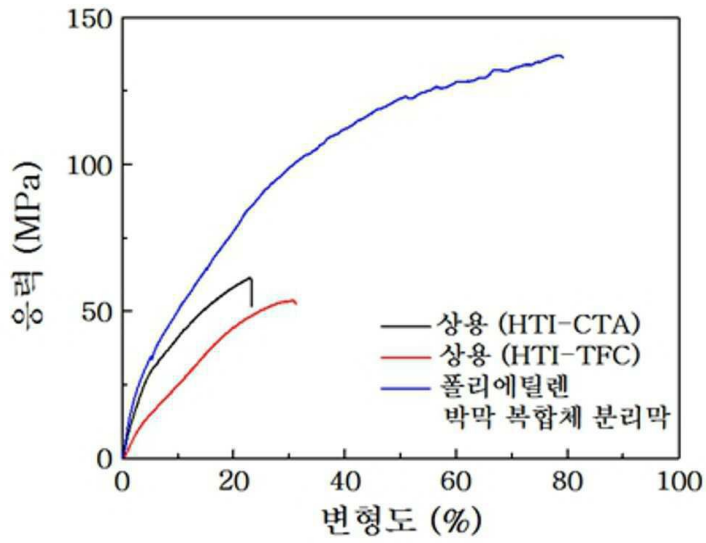
도면2



도면3

실시예 1.	실시예 2.	실시예 3.	실시예 4.	실시예 5.
98도.	96도.	94도.	76도.	65도.
실시예 6.	실시예 7.	실시예 8.	실시예 9.	실시예 10.
98도.	91도.	87도.	72도.	62도.

도면4



도면5

