



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년05월08일  
(11) 등록번호 10-2107517  
(24) 등록일자 2020년04월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
B01D 67/00 (2006.01) B01D 61/00 (2006.01)  
B01D 61/02 (2006.01) B01D 69/10 (2006.01)  
B01D 69/12 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
B01D 67/0093 (2013.01)  
B01D 61/002 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2019-0008187  
(22) 출원일자 2019년01월22일  
심사청구일자 2019년01월22일  
(65) 공개번호 10-2019-0089765  
(43) 공개일자 2019년07월31일  
(30) 우선권주장  
1020180007918 2018년01월22일 대한민국(KR)  
(56) 선행기술조사문헌  
KR1020140085373 A\*  
KR1020130093836 A\*  
KR1020180006608 A\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
고려대학교 산학협력단  
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)  
(72) 발명자  
이정현  
서울특별시 성북구 종암로25길 종암삼성래미안아파트 115동 1101호  
신민규  
경기도 파주시 책향기로 441(동패동 책향기마을10단지동문굿모닝힐) 1015동 1403호 (뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
특허법인다나

전체 청구항 수 : 총 17 항

심사관 : 김경미

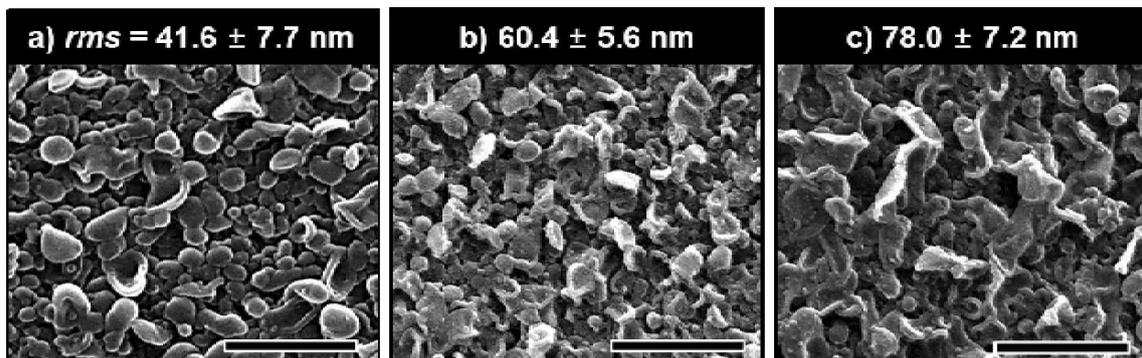
(54) 발명의 명칭 용매 후처리를 통한 고성능 박막 복합체 분리막의 제조 방법

(57) 요약

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

본 발명에서는 활성화 용매의 새로운 척도인  $R_a$ (활성화 용매와 고분자의 Hansen 용해도 파라미터 차이) 및 활성화 용매의 끓는점을 제시하고 이를 통해 선정된 활성화 용매를 사용하여, 역삼투(Reverse osmosis, RO) 수준의 성능에서부터 나노여과(Nanofiltration, NF)수준의 성능을 구현할 수 있으며, 높은 수투과도와 함께, 무기염에 의한 내오염성과 산에 대한 내화학적 가지는 박막 복합체 분리막을 제조할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

- B01D 61/025* (2013.01)
- B01D 61/027* (2013.01)
- B01D 69/10* (2013.01)
- B01D 69/12* (2013.01)
- B01D 2325/30* (2013.01)

**권순진**

대전광역시 유성구 복용동로76번길 61(복용동) 캠퍼스빌 301호

(72) 발명자

**박상희**

서울특별시 강북구 오현로8길 3-2

**권효은**

서울특별시 서대문구 거북골로20길 33-8 302호 (북가좌동, 문천아트빌)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 E6170021006070000000000000  
 부처명 한국환경산업기술원  
 연구관리전문기관 한국환경산업기술원  
 연구사업명 글로벌담환경기술개발사업  
 연구과제명 NF/LPRO막 기반 고도정수처리 막오염 제어기술 개발  
 기여율 1/2  
 주관기관 고려대학교 산학협력단  
 연구기간 2017.05.01 ~ 2018.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2017079239  
 부처명 한국연구재단  
 연구관리전문기관 한국연구재단  
 연구사업명 이공학개인지초연구지원-기본연구  
 연구과제명 물질전달구조 제어를 통한 삼투공학 분리막 개발  
 기여율 1/2  
 주관기관 고려대학교 산학협력단  
 연구기간 2017.11.01 ~ 2018.08.31

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

지지체; 및 상기 지지체 상에 형성된 선택층을 포함하는 분리막을 활성화 용매로 처리하는 단계를 포함하며, 상기 활성화 용매는 하기 수학적 식 1로 계산되는  $R_a$  값이 10 이하이고, 끓는점은 100℃ 이상인 박막 복합체 분리막의 제조 방법:

<수학적 식 1>

$$R_a = [4(\delta_{d2} - \delta_{d1})^2 + (\delta_{p2} - \delta_{p1})^2 + (\delta_{h2} - \delta_{h1})^2]^{0.5}$$

상기 수학적 식 1에서,  $R_a$ 는 선택층과 활성화 용매의 Hansen 용해도 파라미터 차이로서,  $\delta_d$ 는 분자 사이에서의 분산력이고,  $\delta_p$ 는 분자 사이에서의 극성이며,  $\delta_h$ 는 분자 사이에서의 수소결합력을 의미한다.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

지지체는 폴리에틸렌, 폴리이미드(Polyimide), 폴리벤즈이미다졸(Polybenzimidazole), 폴리아크릴로니트릴(Polyacrylonitrile), 테플론(Teflon), 폴리프로필렌(Polypropylene), 폴리에테르 에터 케톤(Polyether ether ketone, PEEK), 술폰화 폴리에테르 에터 케톤(Sulfonated polyether ether ketone, S-PEEK) 및 폴리비닐리덴플루오라이드(Polyvinylidene fluoride)로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 고분자 또는 그의 유도체로부터 형성되는 것인 박막 복합체 분리막의 제조 방법.

#### 청구항 3

제 1 항에 있어서,

지지체는 폴리에틸렌으로부터 형성되는 것인 박막 복합체 분리막의 제조 방법.

#### 청구항 4

제 1 항에 있어서,

선택층은 지방족 혹은 방향족 폴리아마이드(Aliphatic, aromatic polyamide), 방향족 폴리하이드라자이드(Aromatic polyhydrazide), 폴리벤즈이미다졸론(Polybenzimidazolone), 폴리피아민/아마이드(Polyepiamine/amide), 폴리피아민/유레아(Polyepiamine/urea), 폴리에틸렌이민/유레아(Polyethyleneimine/urea), 술폰화폴리퓨란(Sulfonated polyfuran), 폴리벤즈이미다졸(Polybenzimidazole), 폴리피페라진아이소프탈레이트(Polypiperazine isophthalamide), 폴리에테르(Polyether), 폴리에테르유레아(Polyetherurea), 폴리에스터(Polyester) 및 폴리이미드(Polyimide)로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상인 박막 복합체 분리막의 제조 방법.

#### 청구항 5

제 1 항에 있어서,

선택층은 계면중합법, 딥코팅법, 스프레이 코팅법, 스핀코팅법 또는 층상 조립(layer-by-layer)법, 듀얼슬랏코

팅법을 통해 형성되는 것인 박막 복합체 분리막의 제조 방법.

### 청구항 6

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

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

### 청구항 7

제 6 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 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 8

제 6 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)으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 박막 복합체 분리막의 제조 방법.

### 청구항 9

제 6 항에 있어서,

제 1 용액은 계면활성제를 추가로 포함하는 것인 박막 복합체 분리막의 제조 방법.

### 청구항 10

제 6 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 군으로부터 선택된 하나 이상인 박막 복합체 분리막의 제조 방법.

#### 청구항 11

제 6 항에 있어서,

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

#### 청구항 12

삭제

#### 청구항 13

제 1 항에 있어서,

활성화 용매는 벤질알코올(Benzyl alcohol), 디메틸설폭사이드(Dimethylsulfoxide), 디메틸포름아마이드(N,N-dimethylformamide), 디메틸아세트아마이드(Dimethylacetamide) 및 메틸피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidone)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 박막 복합체 분리막의 제조 방법.

#### 청구항 14

제 1 항에 있어서,

활성화 용매의 처리 시간은 24 시간 이하인 박막 복합체 분리막의 제조 방법.

#### 청구항 15

제 1 항에 있어서,

활성화 용매의 처리 온도는 10 내지 100℃인 박막 복합체 분리막의 제조 방법.

#### 청구항 16

제 1 항에 있어서,

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

#### 청구항 17

제 1 항에 따른 제조 방법에 의해 제조된 박막 복합체 분리막.

#### 청구항 18

제 17 항에 있어서,

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

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 용매 후처리를 통한 고성능 박막 복합체 분리막의 제조 방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0003] 박막 복합체 분리막이란 반투과성 막으로 분리 성능을 결정하는 선택층과 기계적 안정성을 제공하는 다공성 지지체로 구성되어 있는 분리막을 말하며, 현재 수처리 및 해수담수화 분리막 공정의 핵심 소재로 사용되고 있다. 이러한 분리막의 지지체로는 주로 표면 기공크기가 10 ~ 100 nm인 다공성 폴리설포네 분리막이 사용되고, 선택층으로는 폴리아마이드계 소재가 널리 사용되고 있다. 선택층은 주로 아민과 아실클로라이드계 단량체들의 계면 중합에 의해 합성된다. 서로 다른 종류의 아민 단량체를 사용하여 다른 구조의 선택층을 제조함으로써, 역삼투(RO) 또는 나노여과(NF) 수준의 분리막 성능을 구현하는 것이 일반적이다(특허문헌 1). 최근 중합조건을 최적화 하고, 다양한 첨가제를 사용하거나, 후처리를 통해 박막 복합체 분리막의 성능을 증가시키기 위한 노력이 지속되고 있다. 예를 들어, 제조된 폴리아마이드 선택층에 산 또는 유기용매로 후처리를 하거나, 도파민, 글리세린, 폴리에틸렌글리콜 코팅을 통해서 박막 복합체 분리막의 분리 성능을 향상시킨 사례들이 보고되었다.

[0004] 그 중 유기용매를 이용한 후처리 공법은 매우 간단하면서도 효과적으로 분리 성능을 향상시킬 수 있는 방법으로 알려져 있다. 그러나 박막 복합체 분리막의 지지체로 주로 사용되는 폴리설포네(Polysulfone) 혹은 폴리에테르설포네(Polyethersulfone)은 유기용매에 대한 내성이 약해, 후처리에 사용할 수 있는 유기용매의 종류가 한정적이다(비특허문헌 1). 또한, 대부분의 용매 후처리 방식은 분리막의 투과도 향상 효과가 크지 않거나, 염 제거율 성능을 크게 떨어뜨린다는 단점을 가졌다. 따라서, 이러한 문제점을 해결할 수 있는 새로운 방법 개발이 요구된다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

[0006] (특허문헌 0001) 1. 한국공개특허 제10-2012-0007276호

**비특허문헌**

[0007] (비특허문헌 0001) 1. Journal of Membrane Science 286 (2006) 193-201

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0008] 본 발명은 활성화 용매의 새로운 척도로  $R_0$ (활성화 용매와 고분자의 Hansen 용해도 파라미터의 차이)를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0009] 또한, 본 발명은 상기  $R_0$  값을 만족하는 활성화 용매를 사용하여 역삼투(Reverse osmosis, RO) 수준의 성능부터 나노여과(Nanofiltration, NF) 수준의 성능까지 다양한 성능을 구현할 수 있으며, 높은 수투과도와 함께, 무기염에 의한 내오염성 및 산에 대한 내화학적성을 가지는 박막 복합체 분리막을 제공하는 것을 목적으로 한다.

**과제의 해결 수단**

[0011] 본 발명은 지지체; 및 상기 지지체 상에 형성된 선택층을 포함하는 분리막을 활성화 용매로 처리하는 단계를 포함하며,

[0012] 상기 활성화 용매는 하기 수학적 1로 계산되는  $R_a$  값이 10 이하인 박막 복합체 분리막의 제조 방법을 제공한다.

[0014] <수학적 1>

$$[0015] R_a = [4(\delta_{d2} - \delta_{d1})^2 + (\delta_{p2} - \delta_{p1})^2 + (\delta_{h2} - \delta_{h1})^2]^{0.5}$$

[0017] 상기 수학적 1에서,  $R_a$ 는 선택층과 활성화 용매의 Hansen 용해도 파라미터 차이로서,  $\delta_d$ 는 분자 사이에서의 분산력이고,  $\delta_p$ 는 분자 사이에서의 극성이며,  $\delta_h$ 는 분자 사이에서의 수소결합력을 의미한다.

[0019] 또한, 본 발명은 진술한 박막 복합체 분리막의 제조 방법에 의해 제조된 박막 복합체 분리막을 제공한다.

### 발명의 효과

[0021] 본 발명에 따른 박막 복합체 분리막의 제조 방법은, 기존 박막 복합체 분리막 제조 방법에 손쉽게 적용할 수 있으며, 활성화 용매의 종류에 따라 높은 분리성능의 역삼투(RO) 또는 나노여과(NF)의 구현이 가능하다. 또한, 본 발명에 따른 박막 복합체 분리막은 상기 역삼투(RO) 또는 나노여과(NF) 외에도 정삼투(Forward osmosis, FO), 압력지연삼투(Pressure retarded osmosis, PRO), 가압식 정삼투(Pressure assisted osmosis, PAO) 분야에 응용이 가능하다.

[0022] 특히, 본 발명에서는 최적의 활성화 용매 선정 방법을 통해 활성화 용매를 선정하고, 최적의 처리 방법을 통해 박막 복합체 분리막을 제조할 수 있다. 이를 통해, 기존의 후처리 공정으로 구현하지 못하던 성능 특성을 구현할 수 있으며, 높은 수투과도와 함께, 무기염(이온성 물질)에 의한 내오염성(안티 스케일링) 및 산에 대한 내화학적 등이 우수한 박막 복합체 분리막을 제공할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0024] 도 1은 본 발명의 실시예에서 제조된 박막 복합체 중, 활성화 용매로 디메틸설폭사이드(도 1a), 벤질알코올(도 1b)을 사용한 박막 복합체 분리막과 비교예에서 제조된 미처리 분리막(도 1c)의 표면 구조 및 표면 거칠기(표면 rms 거칠기) 값을 나타내는 사진이다(Scale bar = 1  $\mu$ m).

도 2는 본 발명의 실시예에서 제조된 박막 복합체 분리막 중, 활성화 용매로 벤질알코올을 사용한 박막 복합체 분리막의 장기 구동 테스트 결과를 나타낸다.

도 3은 본 발명의 실시예에서 제조된 박막 복합체 분리막 중, 활성화 용매로 디메틸설폭사이드를 사용한 박막 복합체 분리막(NF급)의 무기염에 의한 오염 테스트 결과를 나타낸다.

도 4는 본 발명의 실시예에서 제조된 박막 복합체 분리막의 내산성 테스트 결과를 나타낸다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 이하, 본 발명의 박막 복합체 분리막의 제조 방법을 구체적으로 설명한다.

[0027] 본 발명의 제조 방법은 지지체; 및 상기 지지체 상에 형성된 선택층을 포함하는 분리막을 활성화 용매로 처리하는 단계를 포함한다. 본 발명에서는 상기 단계를 '후처리 단계' 또는 '후처리 공정'이라 표현할 수 있다.

[0028] 상기 지지체; 및 상기 지지체 상에 형성된 선택층을 포함하는 분리막은 그 자체로 박막 복합체 분리막으로 사용할 수 있으나, 본 발명에서는 후처리 단계에 의해 최종 제조되는 박막 복합체 분리막과 구분하기 위하여 분리막으로 표현한다.

[0029] 본 발명에서 지지체는 선택층을 지지하고 박막 복합체 분리막의 기계적 강도를 보강하는 역할을 수행한다. 상기 지지체는 다공성 구조를 가질 수 있다.

[0030] 이러한 지지체는 시중에서 시판되는 제품을 이용하거나, 합성하여 사용할 수 있다. 상기 지지체는 폴리에틸렌, 폴리이미드(Polyimide), 폴리벤즈이미다졸(Polybenzimidazole), 폴리아크릴로니트릴(Polyacrylonitrile), 테플론(Teflon), 폴리프로필렌(Polypropylene), 폴리에테르에틸케톤(Polyether ether ketone, PEEK), 술폰화 폴리에테르에틸 케톤(Sulfonated polyether ether ketone, S-PEEK) 및 폴리비닐리덴플루오라이드(Polyvinylidene

fluoride)로 이루어진 균으로부터 선택되는 하나 이상의 고분자 또는 그의 유도체로부터 형성될 수 있다.

- [0031] 일 구체예에서, 지지체는 폴리에틸렌 지지체일 수 있다. 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.
- [0032] 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 있다. 특히, 유기용매에 대한 안정성이 우수하여, 다양한 유기용매를 이용한 활성화 공정에 의해서도 지지체의 구조가 파괴되지 않고, 유지될 수 있다. 그리고, 기공도와 기공연결도가 우수하므로, 박막 복합체 분리막으로 제조시 높은 투과성능을 구현할 수 있을 뿐만 아니라, 균일한 기공을 가지므로 상기 지지체 상에 안정되고 선택도가 높은 선택층이 형성될 수 있다.
- [0033] 일 구체예에서, 지지체로 폴리에틸렌 지지체를 사용할 경우, 상기 폴리에틸렌 지지체는 습식 공법을 통해 제조할 수 있다.
- [0034] 일반적으로 폴리에틸렌과 같은 폴리올레핀계 지지체는 연신 공정을 기반으로 한 건식 공법(dry process)과 추출 공정을 기반으로 한 습식 공법을 통해 제조된다.
- [0035] 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 않다.
- [0036] 따라서, 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 투과저항을 최소화시켜 고수투과도 및 고선택도를 갖는 박막 복합체 분리막 제조를 가능하게 할 수 있다.
- [0037] 일 구체예에서, 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.
- [0038] 상기 방법을 통해, 상분리 또는 결정간 계면 사이의 균열을 통해 기공을 형성하고 연신 공정을 통해 강도를 확보하여, 상기 지지체 상에 선택층의 형성이 용이하다.
- [0039] 상기 폴리에틸렌 수지의 중량평균분자량은  $100,000 \sim 1,000,000 \text{ gmol}^{-1}$ 일 수 있다. 상기 범위에서 제조되는 지지체의 기계적인 강도 및 내구성을 향상시킬 수 있다.
- [0040] 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.
- [0041] 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.
- [0042] 또한, 본 발명에서는 무기물을 추가로 포함할 수 있으며, 이때 무기물로는 실리콘다이옥사이드( $\text{SiO}_2$ ), 알루미늄옥사이드( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), 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.
- [0043] 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.

- [0044] 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.
- [0045] 일 구체예에서, 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 역삼투 또는 나노여과 등의 공정에서 분리막으로 우수한 성능을 구현할 수 있다. 30  $\mu\text{m}$ 를 초과하는 두께에서도 분리막으로 사용 가능한 물성 및 성능을 가지나, 수투과도의 저감과 함께 제조 비용의 상승을 가져올 수 있으므로 두께를 1 내지 30  $\mu\text{m}$ 로 조절하는 것이 좋다.
- [0046] 일 구체예에서, 지지체의 기공 크기는 0.1  $\mu\text{m}$  이하 또는 10 내지 100 nm일 수 있다. 상기 크기 범위에서 선택층의 조밀도가 저하되지 않으므로 우수한 염배제율을 가지는 분리막을 제공할 수 있다. 기공 크기가 0.1  $\mu\text{m}$ 를 초과하는 경우 선택층에 핀홀성 결함이 발생할 우려가 있으며, 97% 이상의 염배제율을 얻을 수 없다.
- [0047] 일 구체예에서, 지지체의 기공도(공간율)는 20 내지 70%, 30 내지 70%, 40 내지 70% 또는 50 내지 70%일 수 있다. 상기 범위에서 투과용량이 우수하고, 지지체의 강도가 우수하다.
- [0048] 일 구체예에서, 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 분리막으로의 성능이 우수하다.
- [0049] 또한, 본 발명에서 박막 복합체 분리막이 역삼투에 적용될 경우, 상기 지지체의 두께와 인장강도의 곱은 0.3  $\text{kgf/cm}$  이상 또는 0.3 내지 10  $\text{kgf/cm}$ 일 수 있다. 상기 값은 지지체의 종방향 및 횡방향 중 어느 하나 이상의 값일 수 있다. 상기 범위에서 지지체가 역삼투 가동압력을 지지할 수 있다.
- [0050] 본 발명의 제조 방법에서는 지지체 상에 선택층을 형성하기 전에, 상기 지지체를 친수화 처리하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.
- [0051] 상기 친수화 처리에 의해 표면에너지가 높아지므로, 선택층과의 결합력을 높일 수 있다. 이러한 친수화 처리는 지지체의 단면 또는 양면에 처리될 수 있으며, 단면에 처리될 경우 선택층이 형성되는 면에 처리될 수 있다. 일반적으로, 지지체는 소수성이므로, 상기 친수화 처리를 통해 선택층의 형성을 용이하게 수행할 수 있다.
- [0052] 이러한 친수화 처리는 화학적 산화, 플라즈마, UV 산화, 단원자층 증착(atomic layer deposition, ALD), 화학 기상 증착(chemical vapor deposition, CVD), 무기물 코팅 또는 고분자 코팅 처리될 수 있다.
- [0053] 상기 화학적 산화는 염산(hydrochloric acid), 황산(sulfuric acid), 질산(nitric acid), 과산화수소(hydrogen peroxide) 또는 차아염소산나트륨(sodium hypochlorite)을 포함하는 산성 용액이나, 수산화 나트륨(sodium hydroxide), 수산화 칼륨(potassium hydroxide) 또는 수산화 암모늄(ammonium hydroxide)을 포함하는 염기성 용액을 이용할 수 있고, 플라즈마 산화법을 이용할 경우 단면 및 양면을 처리할 수 있다. 무기물 코팅에서 무기물로는 구리 산화물(copper oxide), 아연 산화물(zinc oxide), 티타늄 산화물(titanium oxide), 주석 산화물(tin oxide) 또는 알루미늄 산화물(aluminum oxide) 등을 이용할 수 있으며, 고분자 코팅에서 고분자로는 폴리하이드록시에틸렌메타크릴레이트(polyhydroxyethylenemethacrylate), 폴리아크릴산(polyacrylic acid), 폴리하이드록시메틸렌(polyhydroxymethylene), 폴리아릴아민(polyallyl-amine), 폴리아미노스티렌(polyaminostyrene), 폴리아크릴아마이드(polyacrylamide), 폴리에틸렌이민(polyethyleneimine), 폴리비닐알코올(polyvinyl alcohol), 폴리도파민(polydopamine) 등의 친수 특성이 있는 화합물을 이용할 수 있다.
- [0054] 본 발명에서는 친수화 처리 후, 지지체를 세척하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 상기 세척 용매로는 아이소프로필 알코올(isopropyl alcohol), 물 또는 이의 혼합 용매를 사용할 수 있다.
- [0055] 본 발명에서 선택층은 지지체 상에 형성되며, 상기 선택층은 고밀도의 얇은 박막으로 매끈한 표면을 가진다.
- [0056] 일 구체예에서, 상기 선택층은 지방족 혹은 방향족 폴리아마이드(Aliphatic, aromatic polyamide), 방향족 폴리하이드라자이드(Aromatic polyhydrazide), 폴리벤지이미다졸론(Polybenzimidazolone), 폴리피아민/아마이드(Polyepiamine/amide), 폴리피아민/우레아(Polyepiamine/urea), 폴리에틸렌이민/우레아(Polyethyleneimine/urea), 술폰화폴리퓨란(Sulfonated polyfuran), 폴리벤지이미다졸(Polybenzimidazole), 폴리피페라진아이스프탈레이드(Polypiperazine isophthalamide), 폴리에테르(Polyether), 폴리에테르우레아(Polyetherurea), 폴리에스테르(Polyester) 및 폴리이미드(Polyimide)로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

- [0057] 일 구체예에서, 선택층의 두께는 1 내지 10000 nm일 수 있다.
- [0058] 본 발명에서 상기 선택층은 계면중합법, 딥코팅법, 스프레이 코팅법, 스핀코팅법 또는 층상 조립 (layer-by-layer)법 또는 듀얼슬랏코팅법을 통해 형성될 수 있으며, 본 발명에서는 계면중합법을 통해 형성될 수 있다.
- [0059] 일 구체예에서 계면중합법을 통한 선택층의 형성은 지지체 상에 제 1 유기단량체를 포함하는 제 1 용액을 함침 또는 도포하는 단계;
- [0060] 상기 지지체 상의 제 1 유기단량체의 함량을 조절하는 단계;
- [0061] 제 2 유기단량체를 포함하는 제 2 용액을 함침 또는 도포하는 단계;
- [0062] 상기 제 1 용액 및 제 2 용액에 각각 용해되어 있는 제 1 유기단량체와 제 2 유기단량체 간의 계면중합을 통해 선택층을 형성하는 단계; 및
- [0063] 잔류 제 2 유기단량체를 제거하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0064] 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), 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 이상을 사용할 수 있다.
- [0065] 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(dimethylformamide, DMF) 및 *N*-메틸-2-피롤리돈(*N*-methyl-2-pyrrolidone, NMP)으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 사용할 수 있다.
- [0066] 또한, 본 발명에서 제 1 용액은 계면활성제를 추가로 포함하여 지지체 내 제 1 용액의 젖음성을 향상시킬 수 있다.
- [0067] 이러한 계면활성제로는 이온성 또는 비이온성 계면활성제를 사용할 수 있으며, 상기 이온성 계면활성제는 음이온성, 양이온성 또는 양쪽 이온성 계면활성제일 수 있다.
- [0068] 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 카르복시메틸셀룰로오스, 담즙산 및 그의 염, 콜산, 데옥시콜산, 글리코콜산, 타우로콜산, 글리코데옥시콜산, 알킬 술포네이트, 아릴 술포네이트, 알킬 포스페이트, 알킬 포스포네이트, 스테아르산 및 그의 염, 칼슘 스테아레이트, 포스페이트, 카르복시메틸셀룰로오스 나트륨, 디옥틸술포숙시네이트, 소듐 술포숙신산의 디알킬에스테르, 인지질 및 칼슘 카르복시메틸셀룰로오스로 이루어진 군으로부터 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, 헥사데실트리메틸 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 메틸술포에이트, 라우릴 디메틸 벤질 암모늄 클로라이드, 라우릴디메틸 벤질 암모늄 브로마이드, 라우릴 디메틸 (에테녹시)4 암모늄 클로라이드, 라우릴 디메틸 (에테녹시)4 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, 폴리디알킬디메틸암모늄 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 군으로부터 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-프로판설포네이트, 3-콜아미도-1-프로필디메틸암모니오-1-프로판설포네이트, 도데실포스포콜린 및 설포-베타인으로 이루어진 군으로부터 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, 글리세틸 에스테르, 글리세롤 모노스테아레이트, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜 에스테르, 세틸 알코올, 세토스테아릴 알코올, 스테아릴 알코올, 아틸알킬 폴리이터 알코올, 폴리옥시에틸렌폴리옥시프로필렌 공중합체, 폴록사머, 폴락사민, 메틸셀룰로즈, 히드록시셀룰로즈, 히드록시메틸셀룰로스, 히드록시에틸셀룰로스, 히드록시 프로필셀룰로스, 히드록시 프로필메틸셀룰로스 프탈레이트, 비결정성 셀룰로즈, 다당류, 전분, 전분 유도체, 히드록시에틸 전분, 폴리비닐 알코올, 트리에탄올아민 스테아레이트, 아민 옥시드, 텍스트란, 글리세롤, 아카시아 검, 콜레스테롤, 트래거캔스, 및 폴리비닐피롤리돈으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 사용할 수 있다.

[0069] 일 구체예에서, 제 1 용액에서 제 1 유기단량체는 0.1 내지 10 중량% 또는 1 내지 5 중량%로 포함될 수 있으며, 계면활성제는 0.01 내지 2 중량% 또는 0.03 내지 0.1 중량%로 포함될 수 있다.

[0070] 상기 계면활성제의 사용은 선택층의 형태학적 변화와 관련이 있다. 특히, SDS는 비혼화성 수성-유기상간의 계면장력을 낮추는 역할을 수행하므로, 제 1 유기단량체는 유기상, 즉 제 2 용액으로 용이하게 확산될 수 있고, 이에 의해 계면 반응 구역이 확대되고, 중합 반응을 촉진하여 선택층의 거칠기 및 두께에 영향을 줄 수 있다. 즉, 계면활성제의 함량이 증가하면, 선택층의 거칠기 및 두께가 증가할 수 있다. 상기 선택층의 두께가 증가하면 일반적으로 높은 수송 저항(higher transport resistance)에 의해 투과도가 감소하나, 다른 한편으로는 거칠기가 증가하면 표면적이 증가하여 용매 투과도가 증가하므로, 상기 계면활성제의 함량을 적절히 조절하여 사용하는 것이 우수한 성능을 가지는 박막 복합체 분리막을 제조할 수 있다.

[0071] 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 글루타랄데하이드(glutaraldehyde)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 사용할 수 있다.

[0072] 또한, 일 구체예에서, 제 2 용매의 종류는 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어, *n*-헥산, 펜탄, 사이클로헥산, 헵탄, 옥탄, 사염화탄소, 벤젠, 자일렌, 톨루엔, 클로로폼, 테트라하이드로푸란 및 아이소파라핀으로 이루어진

균으로부터 선택된 하나 이상을 사용할 수 있다.

- [0073] 일 구체예에서, 제 2 유기단량체는 0.01 내지 1 wt% 또는 0.1 내지 0.5 wt%로 포함될 수 있다.
- [0074] 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.
- [0075] 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.
- [0076] 또한, 본 발명에 따른 제조 방법에서는 선택층을 형성한 후 세척하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.
- [0077] 본 발명에서는 전술한 공정을 통해 선택층이 형성된 지지체를 포함하는 분리막이 제조된다.
- [0079] 본 발명에서는 분리막을 제조한 후 상기 분리막을 활성화 용매로 처리(후처리 단계 또는 후처리 공정)한다. 구체적으로, 본 발명에서는 선택층이 형성된 지지체, 즉, 지지체; 및 상기 지지체 상에 형성된 선택층을 포함하는 분리막을 활성화 용매로 처리할 수 있다.
- [0080] 상기 후처리 공정을 통해 역삼투(Reverse osmosis, RO) 수준의 성능부터 나노여과(Nanofiltration, NF)수준의 성능까지 다양한 성능을 구현할 수 있으며, 높은 수투과도와 함께, 무기염에 의한 내오염성 및 산에 대한 내화학을 가지는 박막 복합체 분리막을 제조할 수 있다.
- [0081] 상기 활성화 용매를 처리하면, 계면중합 반응 후 막의 공극에 존재하는 잔사(debris) 및 비반응 물질이 제거되는데, 구체적으로, 상기 활성화 용매가 선택층과 접촉하면, 상기 활성화 용매 및 선택층 사이의 친화력에 의해 선택층이 팽창되거나 내부의 잔사가 용해될 수 있으며, 이에 의해 선택층의 구조의 변형이 일어날 수 있다. 그리고, 이를 통해 박막 복합체 분리막의 막 유량 및 염 제거율 등을 향상시킬 수 있다.
- [0082] 일 구체예에서, 상기 활성화 용매는 하기 수학적 식 1로 계산되는  $R_a$  값이 10 이하, 또는 9 이하일 수 있다. 상기 값의 하한은 0 또는 0.1일 수 있다.
- [0084] <수학적 식 1>
- [0085] 
$$R_a = [4(\delta_{d2} - \delta_{d1})^2 + (\delta_{p2} - \delta_{p1})^2 + (\delta_{h2} - \delta_{h1})^2]^{0.5}$$
- [0087] 상기 수학적 식 1에서,  $R_a$ 는 선택층과 활성화 용매의 Hansen 용해도 파라미터 차이로서, 단위는  $\text{Mpa}^{1/2}$ 이다.  $\delta_d$ 는 분자 사이에서의 분산력이고,  $\delta_p$ 는 분자 사이에서의 극성이며,  $\delta_h$ 는 분자 사이에서의 수소결합력을 의미한다. 상기 Hansen 용해도 파라미터(HSP)는 C.M.Hansen가 제안한 것으로, Hildebrand가 제안한 SP(Solubility Parameter, 물질(기체·액체·고체)의 응집 에너지 밀도의 평방근으로 나타나는 물질 고유의 물성치)치의 응집 에너지의 항을, 각각의 물질의 분자 사이에 일하는 상호작용 에너지의 종류로 분할하여, 상기 SP치를, 분산력항( $\delta_d$ ) 쌍극자간력항( $\delta_p$ ), 수소결합력항( $\delta_h$ )으로 나타낸 것이다. 예를 들어, 방향족 폴리아마이드의 Hansen 용해도 파라미터는  $\delta_d=18.0 \text{ Mpa}^{1/2}$ ,  $\delta_p=11.9 \text{ Mpa}^{1/2}$ ,  $\delta_h=7.9 \text{ Mpa}^{1/2}$ 이다. 상기 수학적 식에서 아래첨자 1은 선택층에서의 값, 즉 폴리아마이드의 값을 의미하며, 아래첨자 2는 사용하는 활성화 용매의 값을 의미할 수 있다.
- [0088] 본 발명에서는 적용하는 박막 복합체 분리막의 용도에 따라 상기  $R_a$  값을 달리할 수 있는데, 상기 제조되는 박막 복합체 분리막이 역삼투(RO)에 적용될 경우 활성화 용매의  $R_a$  값은 7 내지 10, 또는 8 내지 10 일 수 있으며, 나노여과(NF)에 적용될 경우 활성화 용매의  $R_a$  값은 7 이하 또는 8 이하 일 수 있다.
- [0089] 일반적으로 선택층의 구조의 변형은  $R_a$  값에 반비례할 수 있다. 상기  $R_a$  값이 작을수록 활성화 용매들의 친화력이 커 선택층 내부 구조에 큰 변화를 가져올 수 있다. 즉, 상기 값이 작을수록 1가 염 제거율이 낮아지고 수투과도가 올라갈 수 있다.
- [0090] 일 구체예에서, 활성화 용매는 끓는점이 100℃ 이상인 용매일 수 있다. 활성화 용매의 끓는점이 100℃ 미만이면, 상기 활성화 용매의 처리시 용매가 너무 급격히 증발하여 공정 안정성에 문제가 있을 우려가 있으며, 또한 분리막에 손상을 줄 우려가 있다.
- [0091] 즉, 본 발명에서는  $R_a$  값이 10 이하이고, 끓는점이 100℃ 이상인 활성화 용매를 사용하여 보다 우수한 분리투

과능을 가지는 박막 복합체 분리막을 선택적으로 제조할 수 있다.

- [0092] 또한, 일 구체예에서, 활성화 용매는 벤질알코올(Benzyl alcohol), 디메틸설폭사이드(Dimethylsulfoxide), 디메틸포름아마이드(N,N-dimethylformamide), 디메틸아세트아마이드(Dimethylacetamide) 및 메틸피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidone)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상일 수 있다.
- [0093] 본 발명에서 활성화 용매의 처리 시간, 즉 후처리 공정의 시간은 24 시간 이하, 10 시간 이하, 또는 1 시간 이하일 수 있다. 본 발명의 활성화 용매는 처리를 시작한 직후부터 효과를 발휘한다. 24 시간 이상 처리하면 더 이상의 처리 효과를 얻을 수 없어 공정효율이 저하되므로, 24 시간 이하로 처리하는 것이 공정 효율상 바람직하다.
- [0094] 또한, 활성화 용매의 처리 온도는 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 100℃에서 처리하는 것이 바람직하다.
- [0095] 또한, 활성화 용매의 처리는 표면접촉, 담지, 에어 스프레이 또는 투과 방법을 사용할 수 있다.
- [0097] 또한, 본 발명은 전술한 박막 복합체 분리막의 제조 방법에 의해 제조된 박막 복합체 분리막에 관한 것이다.
- [0098] 본 발명에 따른 박막 복합체 분리막은 높은 수투과도와 함께, 무기염에 의한 내오염성 및 산에 대한 내화학성이 우수하다.
- [0099] 특히, 본 발명에서는 지지체로 폴리에틸렌 지지체를 사용하고, 후처리 공정을 통해 박막 복합체 분리막을 제조하여, 상기 폴리에틸렌 지지체의 우수한 기공 특성 및 후처리 공정에 의한 물성 향상이 조합되어 보다 우수한 효과를 부여할 수 있다.
- [0100] 이러한, 박막 복합체 분리막은 역삼투(Reverse Osmosis, RO), 정삼투(Forward osmosis, FO), 압력지연삼투(Pressure retarded osmosis, PRO), 가압식 정삼투(Pressure assisted osmosis, PAO) 또는 나노여과(Nanofiltration, NF) 공정에 적용될 수 있다.
- [0101] 특히, 본 발명에서는 역삼투(Reverse Osmosis, RO) 구체적으로, 해수담수화용 역삼투 또는 나노여과(Nanofiltration, NF) 공정에 적용될 수 있다. 본 발명에 따라 제조된 박막 복합체 분리막은 낮은 압력하에서도 나노여과 또는 역삼투 공정에서 요구되는 염 제거율을 가지면서 높은 투과유량 성능과 내산성을 나타낼 수 있다. 따라서, 산성폐수 처리용 막으로도 적합하게 사용될 수 있다.
- [0102] 일 구체예에서, 역삼투(Reverse Osmosis, RO) 공정에 적용될 경우, 공정 압력은 30 내지 40 bar일 수 있다. 또한, 유량 1 L/min, 압력 15.5 bar, 2,000 ppm의 MgSO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, MgCl<sub>2</sub>, NaCl 수용액의 조건에서 수투과계수는 2 내지 8 L m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> bar<sup>-1</sup> 또는 3 내지 6 L m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> bar<sup>-1</sup>일 수 있으며, 염 제거율은 90% 이상, 95% 이상 또는 99% 이상일 수 있다.
- [0103] 또한, 일 구체예에서, 나노여과(Nanofiltration, NF) 공정에 적용될 경우, 공정 압력은 10 bar 이하, 또는 5 bar 이하일 수 있다. 또한, 유량 0.5 L/min 압력 10 bar, 1,000 ppm의 MgSO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, MgCl<sub>2</sub>, NaCl 수용액 공정 조건에서 수투과계수는 9 내지 20 L m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> bar<sup>-1</sup> 또는 10 내지 18 L m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> bar<sup>-1</sup>일 수 있으며, 90% 이상, 95% 이상 또는 99% 이상일 수 있다.
- [0105] **실시예**
- [0106] **실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 2. 박막 복합체 분리막 제조**
- [0107] **1) 다공성 지지체**
- [0108] 표면 기공 크기가 50 내지 20 nm인 상용 폴리에틸렌 분리막(W-SCOPE Corporation) 또는 표면 기공 크기가 약 ~15 nm인 상용 폴리아클로리노트릴 한외여과막(Sepro Membranes Inc.)을 사용하였다.
- [0109] 구체적으로, 실험예 1 및 실험예 2의 (1), (2), (4) 및 (5)에서는 지지체로 상용 폴리에틸렌 분리막을 사용하였고, 실험예 2의 (3)에서는 지지체로 상용 폴리아클로리노트릴 한외여과막을 사용하였다.
- [0111] **2) 선택층 제조**

[0112] 제 1 용액의 제 1 용매(친수성 용매)로 물을 사용하고, 이에 포함되는 제 1 유기단량체로 *m*-페닐렌 디아민(*m*-phenylenediamine: MPD)을 사용하였다. 상기 제 1 용액에 포함되는 계면활성제로 소듐 도데실설페이트(Sodium dodecyl sulfate, SDS)을 사용하였다.

[0113] 제 2 용액의 제 2 용매(유기용매)로 *n*-헥산을 사용하고, 이에 포함되는 제 2 유기단량체로 트리메소일 클로라이드(trimesoyl chloride: TMC)를 사용하였다.

[0114] 또한, 제조된 분리막의 분리성을 조절하기 위한 활성화 용매(하기 표 1)로 폴리아마이드와  $R_a$  차이가 10 이하이며, 끓는점이 100℃ 이상인 벤질알코올(Benzyl alcohol), 디메틸설폭사이드(Dimethylsulfoxide), 디메틸포름아마이드(N,N-dimethylformamide), 디메틸아세트아마이드(Dimethylacetamide) 또는 메틸피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidone)를 사용하였다.

[0115] 한편, 활성화 용매로  $R_a$  차이가 10 이상 끓는 점이 100℃ 이하인 아이소프로필 알코올(Isopropyl alcohol)과  $R_a$ 가 10 이하 끓는 점이 100℃ 이하인 아세톤(Acetone)을 사용하여 본 발명에 사용된 활성화 용매의 선정 기준의 타당성을 검증하였다.

표 1

[0117]	활성화 용매	끓는점 (℃)	$R_a$ (MPa <sup>1/2</sup> )
실시예 1	벤질알코올	205	8.1
실시예 2	디메틸포름아마이드	153	4.03
실시예 3	디메틸아세트아마이드	165	3.35
실시예 4	디메틸설폭사이드	189	5.12
실시예 5	메틸피롤리돈	202	0.81
비교예 1	아이소프로필 알코올	83	11.2
비교예 2	아세톤	56	5.3

[0119] 상기 선택층은 계면중합(interfacial polymerization)법을 이용하여 하기와 같이 제조하였다.

[0120] (1) 지지체를 아이소프로필 알코올(Isopropyl alcohol)과 물을 사용하여 세척하였다.

[0121] (2) 세척한 지지체를 반응틀로 고정하고, 0.05 wt%의 SDS 및 3 wt% MPD를 포함하는 제 1 용액을 부어 지지체 내부에 제 1 용액을 함침시켰다.

[0122] (3) 지지체 표면의 과잉의 제 1 용액을 제거하고, 0.15 wt% 및 TMC를 포함하는 제 2 용액을 부어, 용액계면에서 단량체 간의 중합반응을 통해 폴리아마이드 선택층을 합성하였다.

[0123] (4) 미 반응한 제 2 유기단량체를 제 2 용액에서 사용한 용매로 세척하여 제거하고, 건조하였다.

[0125] **3) 후처리 공정**

[0126] 후처리 공정은 활성화 용매를 이용하여 하기와 같이 수행하였다.

[0127] (1) 단계 2)에서 건조된 박막 복합체 분리막을 활성화 용매와 접촉시켰다.

[0128] (2) 상기 활성화 용매와 상온(25℃)에서 10분 동안 접촉시킨 후, 분리막을 증류수로 세척하였다.

[0129] (3) 상기 세척된 분리막을 성능 측정 전까지 증류수에 넣어 보관하였다.

[0131] **비교예 3.**

[0132] 3) 후처리 공정을 진행하지 않은 것을 제외하고는 실시예와 동일한 방법으로 박막 복합체 분리막을 제조하였다.

[0134] **비교예 4.**

[0135] 상용 역삼투막(Hydranautics- SWC4+)을 사용하였다.

[0137] **비교예 5.**

[0138] 상용 나노여과(DOW co. -NF270)을 사용하였다.

[0140] **실험예 1. 후처리 공정을 통해 제조된 분리막의 표면 구조**

[0141] 도 1은 후처리 공정을 통해 제조된 박막 복합체 분리막과 후처리 공정을 수행하지 않은 박막 복합체 분리막(비교예 3)의 표면 구조를 나타낸다.

[0142] 구체적으로, 상기 도 1은 본 발명의 실시예에서 제조된 박막 복합체 분리막(지지체로 폴리에틸렌 사용) 중, 활성화 용매로 디메틸설폭사이드(도 1a), 벤질알코올(도 1b)을 사용한 박막 복합체 분리막과 비교예 3의 미처리 분리막(도 1c)의 표면 구조를 나타낸다.

[0143] 상기 도 1에 나타난 바와 같이, 실시예 및 비교예에 의해 제조된 분리막은 모두 거친 표면 구조를 나타내었으나, 그 표면  $rms$  거칠기는 후처리 용매의  $R_a$  값에 따라 감소하였다. 이는 후처리 공정을 통해 선택층이 팽창하거나 및/또는 선택층 내부의 잔사의 용해에 의한 것이다.

[0145] **실험예 2. 성능 실험**

[0146] 역삼투(RO) 성능은 유량 1 L/min, 압력 15.5 bar, 2,000 ppm의  $MgSO_4$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $MgCl_2$ , 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 염 제거율을 평가하였다. 또한, 모든 성능은  $25 \pm 0.5^\circ C$ 의 온도조건에서 평가하였다.

[0148] **(1) 폴리에틸렌 지지체를 이용한 분리막의 후처리 공정에 따른 성능 결과**

[0149] 성능 평가 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

**표 2**

[0151]	적용 공정	활성화 용매	수투과계수 ( $A, L m^{-2} h^{-1} bar^{-1}$ )	염 제거율 (%)			
				$MgSO_4$	$Na_2SO_4$	$MgCl_2$	NaCl
실시예 1	RO	벤질알코올	4.0	99.9	99.9	99.9	99.6
실시예 2	NF	디메틸포름아마이드	13.0	99.9	99.9	98.8	87.8
실시예 3	NF	디메틸아세트아마이드	12.5	99.9	99.9	98.8	88.8
실시예 4	NF	디메틸설폭사이드	16.5	99.9	99.9	98.8	86.4
실시예 5	NF	메틸피롤리돈	10.0	99.9	99.9	98.7	90.5
비교예 1	RO	아이소프로필알코올	1.8	99.9	99.9	99.9	99.4
비교예 2	RO	아세톤	2.0	99.9	99.9	99.9	99.3
비교예 3	RO	-	1.7	99.9	99.9	99.8	99.6
미처리 분리막							
비교예 4	RO	-	1.5	99.9	99.9	99.5	99.1
상용 역삼투막							
비교예 5 상용 나노여과막	NF	-	12.0	98.1	99.0	65.0	65.0

[0153] 상기 표 2에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 활성화 용매, 즉  $R_a$  값이 10 이하이고 끓는점이  $100^\circ C$  이상인 활성화 용매를 사용할 경우, 후처리를 통해 분리투과능을 RO에서부터 NF까지 조절이 가능한 것을 확인할 수 있다.

[0154] 특히, 활성화 용매의 2 가지 조건( $R_a$  값이 10 이하 및 끓는점이  $100^\circ C$  이상) 중 하나만을 만족하는 비교예 1 및 비교예 2는 염제거율은 우수했으나, 낮은 수투과도를 나타내었다. 이를 통해,  $R_a$  값이 10 이하 및 끓는점이  $100^\circ C$  이상의 조건을 함께 만족하는 활성화 용매를 사용할 경우, 본 발명이 목적하는 우수한 수투과도 및 염제거율을 가지는 박막 복합체 분리막을 제조할 수 있음을 확인할 수 있다.

[0155] 또한 본 발명에 따른 박막 복합체 분리막을 상용 역삼투막인 SWC4+(비교예 4) 및 나노여과막인 NF270(비교예

5)와 비교하였을 때, 후처리 공정을 통해 제조된 분리막이 월등히 우수한 수투과계수와 염 제거율을 가지는 것을 확인할 수 있다.

[0156] 이러한 결과는, 후처리 공정을 통해 박막 복합체 분리막의 분리투과능을 향상시킬 수 있으며, 용매의 종류에 따라, 분리막의 용도에 맞게 분리투과능을 조절할 수 있음을 시사한다.

[0158] **(2) 벤질알코올을 통한 용매 활성화의 장기 구동 결과**

[0159] 본 발명에서 도 2는 활성화 용매로 벤질알코올을 사용할 경우의 박막 복합체 분리막의 장기 구동 결과를 나타내는 그래프이다.

[0160] 상기 도 2에 나타난 바와 같이, 활성화 용매로 벤질알코올을 사용한 박막 복합체 분리막의 장기 구동 결과, 역삼투 구동 조건에서 7일간 성능변화가 없는 것을 확인할 수 있다.

[0161] 이는 본 발명에 따른 후처리 공정이 영구적으로 성능을 향상시켰음을 의미한다. 또한, 이러한 안정적인 성능 결과는 후처리 공정의 적용이 산업적으로 활용이 가능함을 의미한다.

[0163] **(3) 폴리아크릴로니트릴 지지체를 이용한 후처리 공정에 따른 성능 결과**

[0164] 성능 평가 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

**표 3**

	용매	처리시간 (min)	수투과도 ( $J_w, L m^{-2} h^{-1}$ )	NaCl 염 제거율(%)
[0166] 실시예 1	벤질알코올	0	23.3	99.8
		10	58.9	99.8

[0168] 상기 실험은 본 발명에 따른 후처리 공정이 폴리아마이드 선택층의 특성변화에 의한 것임을 확인한 것이다.

[0169] 상기 표에 나타난 바와 같이, 본 발명의 후처리 공정은 폴리에틸렌 지지체뿐만 아니라 폴리아크릴로니트릴과 같이 후처리 용매에 내성을 가지는 모든 지지체에도 적용이 가능함을 확인할 수 있다.

[0170] 이 결과를 바탕으로, 본 발명에 따른 후처리 공정은 보다 광범위하게 응용이 가능할 것으로 예상된다.

[0172] **(4) 후처리 공정을 통해 제조된 박막 복합체 분리막의 무기염에 의한 내오염 특성**

[0173] 도 3은 지지체로 폴리에틸렌을 사용하고 후처리 공정을 통해 제조된 박막 복합체 분리막의 무기염에 의한 내오염 특성을 나타내는 그래프이다. 구체적으로, 상기 도 3은 실시예에 의해 제조된 박막 복합체 분리막 중, 활성화 용매로 디메틸설폭사이드를 사용한 박막 복합체 분리막(NF급 분리막)의 무기염에 의한 오염 결과이다.

[0174] 동일한 구동 조건에서 상용 NF 분리막인 NF270(비교예 5)과 비교하였을 때, 50% 이상의 우수한 내오염 효과를 나타내었다. 이를 바탕으로, 본 발명에 따른 후처리 공정을 통해 제조된 NF 수준의 박막 복합체 분리막은 우수한 성능을 나타내면서, 동시에 무기염에 대한 우수한 내오염성 효과를 나타내는 것을 확인할 수 있다.

[0176] **(5) 후처리 공정을 통해 제조된 분리막의 내산성**

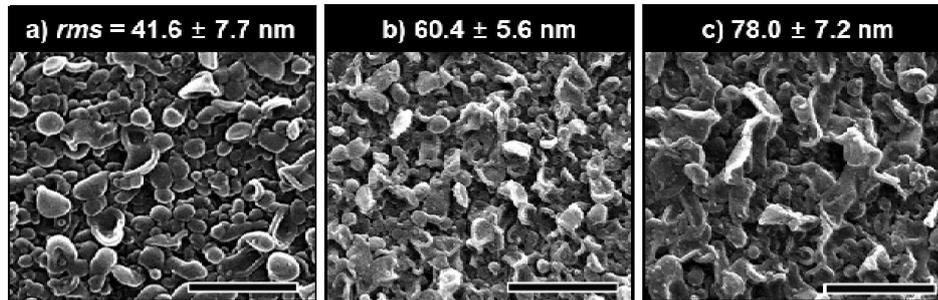
[0177] 도 4는 지지체로 폴리에틸렌을 사용하고 후처리 공정을 통해 제조된 박막 복합체 분리막의 내산성 특성을 나타내는 그래프이다. 구체적으로, 상기 도 4는 실시예에 의해 제조된 박막 복합체 분리막 중, 활성화 용매로 디메틸설폭사이드(DMSO) 또는 디메틸포름아마이드(DMF)를 사용한 박막 복합체 분리막의 내산성 결과로, 박막 복합체 분리막(NF급 분리막)을 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 15 wt% 수용액에 24 시간 침지시켜 산처리 전후의 분리투과 성능을 비교하였다.

[0178] 결과, 디메틸포름아마이드와 디메틸설폭사이드로 후처리된 NF급 분리막의 경우, 상용 NF 분리막인 NF270(비교예 5)보다 우수한 내산성을 보였으며, 처리 전후의 수투과도의 증가와 염 제거율의 변화가 미미하였다.

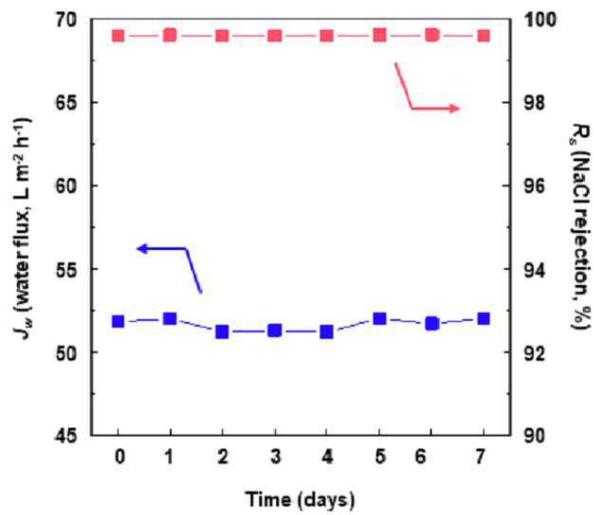
[0179] 이 결과를 통해, 본 발명에 따른 후처리 공정을 통해 제조된 박막 복합체 분리막은 강산 조건의 분리 공정에도 적용 가능함을 확인할 수 있다.

도면

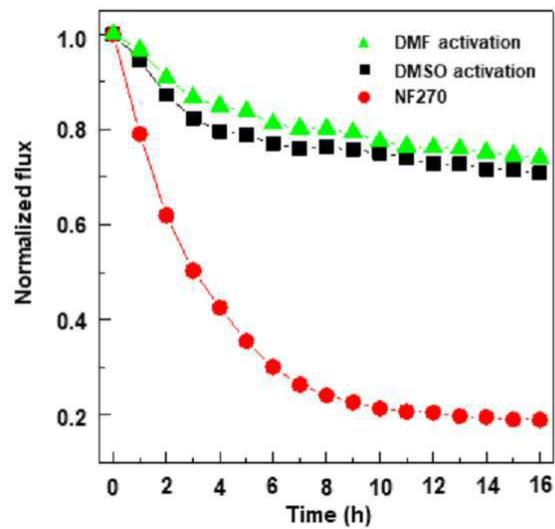
도면1



도면2



도면3



도면4

