

(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

| | | | |
|--|--|-------------------------------------|--|
| (51) Int. Cl. ⁷ B01D 71/56 B01D 69/12 | | (45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자 | 2003년12월18일 10-0411179 2003년12월02일 |
| (21) 출원번호 | 10-2001-0001398 | (65) 공개번호 | 특2002-0060364 |
| (22) 출원일자 | 2001년01월10일 | (43) 공개일자 | 2002년07월18일 |
| (73) 특허권자 | 한국화학연구원 대한민국 305-343 대전 유성구 장동 100번지 | | |
| (72) 발명자 | 이규호 대한민국 305-755 대전광역시유성구어은동한빛아파트133-205 제갈종건 대한민국 305-340 대전광역시유성구도룡동우성아파트101-505 오남운 대한민국 306-200 대전광역시대덕구덕암동중앙주택나동107호 | | |
| (74) 대리인 | 백남춘 허상훈 | | |
| (77) 심사청구 | 심사관: 유호일 | | |
| (54) 출원명 | 폴리아크릴로니트릴을 이용한 나노복합막의 제조방법 | | |

요약

본 발명은 폴리아크릴로니트릴을 이용한 나노복합막의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 종래의 폴리아마이드(PA) 복합막의 물리·화학적 안정성을 보완하기 위하여 폴리아크릴로니트릴 용액을 이용하여 다공성 지지체를 제조하고, 제조된 지지체를 NaOH로 개질하여 -COOH 기를 지닌 다공성 지지체위에서 피페라진과 아실클로라이드(Acyl chloride) 화합물을 계면중합하여 폴리아마이드 활성층을 도입하여 지지체와 활성층 간에 이온결합을 가진 복합막을 제조함으로써, 종래에 비해 물리·화학적으로 안정하며, 투과특성도 우수한 나노복합막의 제조방법에 관한 것이다.

색인어

나노분리, 복합막, 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리아마이드(PA), 이온결합

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 폴리아크릴로니트릴을 이용한 나노복합막의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 종래의 폴리아마이드(PA) 복합막의 물리·화학적 안정성을 보완하기 위하여 폴리아크릴로니트릴 용액을 이용하여 다공성 지지체를 제조하고, 제조된 지지체를 NaOH로 개질하여 -COOH 기를 지닌 다공성 지지체위에서 피페라진과 아실클로라이드(Acyl chloride) 화합물을 계면중합하여 폴리아마이드 활성층을 도입하여 지지체와 활성층 간에 이온결합을 가진 복합막을 제조함으로써, 종래에 비해 물리·화학적으로 안정하며, 투과특성도 나노복합막의 제조방법에 관한 것이다.

나노분리공정은 수처리 분야에서 많이 사용되며, 구체적인 응용분야로는 치즈 웨이(Cheese Whey) 제조, 해산물 가공, 물에서 미네랄 제거, 오염된 지하수 정수, 초순수 제조, 세척수에 포함된 중금속 제거, 효모 제조공정, 섬유산업, 무전해도금 산업, 저분자 유기물 제조 등의 광범위한 분야에 적용되고 있다.

나노분리막은 한외여과막과 역삼투막의 중간성질을 지니고 있는 분리막으로서 일가 이온들은 통과시키고 다가 이온은 효과적으로 걸러내는 성질을 가지고 있다.

현재 사용되는 나노분리막은 미국과 일본, 이스라엘에서 주로 제조되고 있으며, 대표적인 제품으로 다음과 같은 것들이 있다: ASP35 (Advanced Membrane Technology), MPF21; MPF32 (Kriyat Weizmann), CTA-LP; TFCS (Fluid Systems), BQ01; MX07; HG01; HG19; SX01; SX10 (Osmonics), 8040-LSY-PVDI (Hydranautics), NF CA30; NF PES10 (Hoechst), WFN0505 (Stork Frosland).

이들은 대부분 다공성 지지체 표면에 박막의 활성층을 코팅하여 제조된 복합막으로서, 이들 분리막은 주로 피페라진(Piperazine), 이소프탈로일 클로라이드(Isophthaloyl chloride), 테레프탈로일 클로라이드(terephthaloyl chloride), 트리메소일 클로라이드(trimesoyl chloride) 등의 단량체를 사용하여 계면중합법으로 박막의 활성층을 다공성 지지체 표면에 코팅하여 제조된다. 현재 시판되는 많은 상품들 중에 가장 대표적인 것이 카도테(Cadotte)사가 제조한 NS300이며, 이 막은 피페라진과 트리메소일 클로라이드를 단량체로 사용하여 폴리설폰 지지체 표면에 계면중합으로 가교된 폴리아마이드 망상을 형성시켜서 제조한다.

가교된 폴리아마이드(PA)층으로 형성된 나노분리막은 일반적으로 높은 투수율과 높은 저분자 유기물 제거 능력을 가지고 있으나, 상대적으로 낮은 내염소성과 화학적 안정성을 지니고 있다. 특히 가교된 폴리아마이드층으로 형성된 나노분리막은 역삼투용 PA 분리막에 비해서 매우 느슨한 가교구조를 가지고 있어 역삼투막에 비해서 현저히 낮은 내염소성과 화학적 안정성을 가지고 있다.

이와 같이, 지금까지 개발된 여러 복합막은 활성층이 지지체에 화학적 결합없이 단순히 물리적으로만 붙어있다. 이런 경우, 복합막이 분리하고자하는 용액에 의해서 심하게 팽윤되지 않는 경우에는 분리막의 안정성에 문제가 없으나, 복합막의 지지체와 활성층, 특히 지지체를 많이 팽윤시킬 수 있는 유기용매가 많이 포함된 공급액을 분리하는 경우에는 복합막의 안정성에 심각한 문제가 발생할 수 있다. 복합막의 안정성에 문제가 발생하는 이유는 지지체가 일정 수준이상 팽윤되면 활성층을 붙들고 있는 기공의 크기가 증가하게 되고 지지체와 활성층간에서 서로 다른 팽윤도에 의해서 두 개의 면 사이에 스트레스가 발생하게 되어 활성층이 지지체로부터 분리되는 현상이 발생할 수 있으며, 이렇게 분리된 활성층은 운전시 공급액에 의해 발생하는 전단력(Shear Force)를 견디지 못하여 찢어질 수 있기 때문이다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

이와 같이, 종래의 나노분리막은 낮은 내염소성과 낮은 화학적 안정성을 가지므로, 다양한 물성의 우수성은 유지하면서도 화학적 안정성이 개선된 새로운 나노분리막의 제조방법에 대한 개발이 절실히 요구되고 있는 실정이다.

본 발명은 상기 문제점들을 개선하기 위하여 폴리아크릴로니트릴 용액을 이용하여 다공성 지지체를 제조하고, 제조된 지지체를 NaOH로 개질하여 -COOH 기를 지닌 다공성 지지체 위에서 피페라진과 아실클로라이드(Acyl chloride) 화합물을 계면중합하여 폴리아마이드 활성층을 도입함으로써 지지체와 활성층 간에 이온결합된 개선된 복합막을 제조하여 종래에 비해 내염소성 및 화학적 안정성이 현격하게 개선된 우수한 물성의 나노분리막을 제공하는데 그 목적이 있다.

발명의 구성 및 작용

본 발명은 다공성 지지체위에 폴리아마이드 활성층을 도입하는 폴리아마이드 복합막의 제조방법에 있어서, 폴리아크릴로니트릴 용액을 이용하여 다공성 지지체를 제조하는 1 단계;

상기 1 단계에서 제조된 지지체를 NaOH로 개질하여 -COOH 기를 지닌 다공성 지지체를 제조하는 2 단계;

상기 2 단계에서 제조된 지지체위에서 피페라진과 아실클로라이드(Acyl chloride) 화합물을 반응촉매하에서 계면중합시켜서 폴리아마이드 활성층을 도입하여 지지체와 활성층 간에 이온결합을 형성하는 복합막을 제조하는 3 단계; 로 이루어진 나노분리용 폴리아마이드 복합막의 제조방법을 그 특징으로 한다.

이와 같은 본 발명을 더욱 상세히 설명하면 다음과 같다.

다공성 지지체를 제조하는 1 단계에서 사용하는 폴리아크릴로니트릴(PAN)의 -CN기는 문헌[M.-C. Yang, J.-H. Tong, J. Membr. Sci., 132, 63 (1997)]에 나타난 바와 같이 NaOH와 반응하여 쉽게 -COOH로 변한다. 따라서 본 발명에서는 PAN을 이용하여 다공성 지지체를 제조하는 1 단계, NaOH와 HCl용액을 이용하여 다공성 지지체에 -COOH 기를 형성시키는 2 단계, 제조된 다공성 지지체위에서 피페라진과 아실클로라이드(Acyl chloride) 화합물을 반응촉매하에서 계면중합하여 폴리아마이드 활성층을 도입하는 3 단계로 이루어진다.

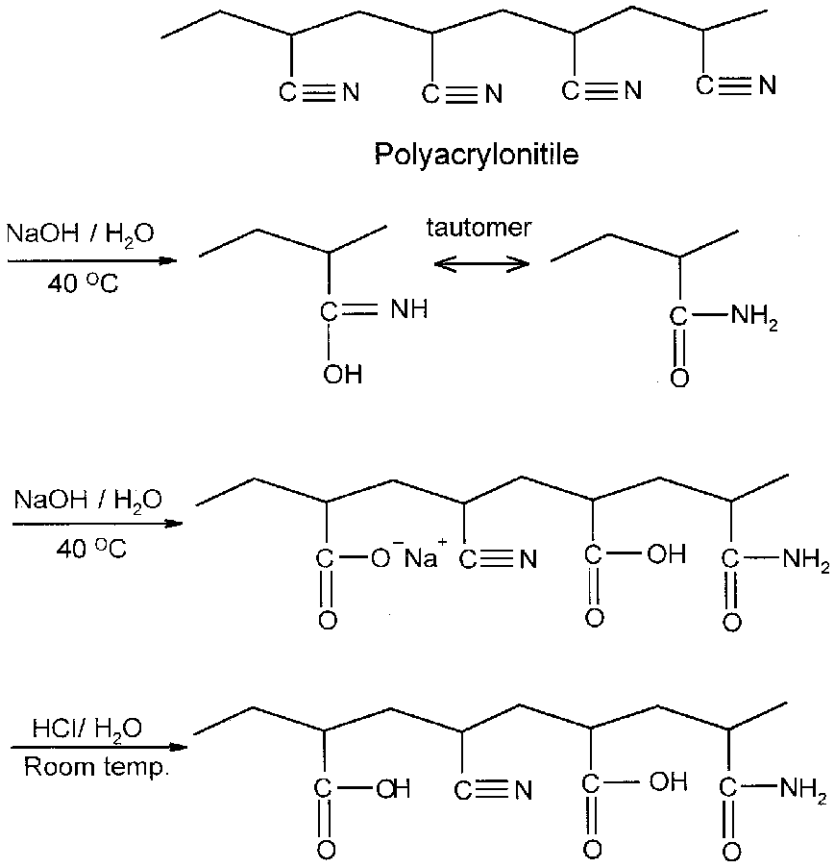
이와 같이 제조된 나노분리용 폴리아마이드 복합막은 폴리아마이드 활성층 제조 단량체인 피페라진(Piperazine, PIP)의 $-N^+ <$ 기와 상기 다공성 지지체의 -COOH 기가 서로 산-알칼리 반응을 하여 $NH_2^+ OOC^-$ 이온결합을 형성하여 물리·화학적으로 안정하며 투과특성 또한 우수하다.

상기 1 단계에 따른 PAN 지지체의 제조과정을 간단히 설명하면 다음과 같다. 먼저, PAN을 NMP(N-Methylpyrrolidone)에 녹여 PAN/NMP 캐스팅 용액을 제조하고, 제조된 용액을 폴리에스테르 부직포 위에 캐스팅하고, 20℃ 초순수(pure water)에 침수시킨 후, 제조된 지지체를 약 50℃의 열수에서 2시간 이상 처리하여 상온에서 건조하여 제조한다.

다음으로, 상기 2 단계에 따른 PAN 지지체의 표면개질 방법을 간단히 설명하면 다음과 같다. 1 단계에서 제조한 PAN 지지체를 40℃로 유지된 NaOH 용액으로 처리한 후, 상온에서 HCl 용액으로 처리한다. 상기와 같은 처리로 개질이 끝난 PAN 지지체에 남아있는 NaOH 용액이나 HCl 용액을 제거하기 위해 초순수로 여러번 세척한 뒤, 1일 이상 초순수에 담궜던 후 건조하여 제조한다.

그리고, 상기 PAN 지지체를 NaOH를 사용하여 개질시키는 2 단계의 반응식은 다음과 같다.

반응식 1



본 발명에서 다공성 지지체에 -COOH 기를 형성시킬 때 사용하는 NaOH 농도는 0.1 ~ 2 M이 바람직하며, NaOH 처리시간은 30분 ~ 3시간이 바람직하다.

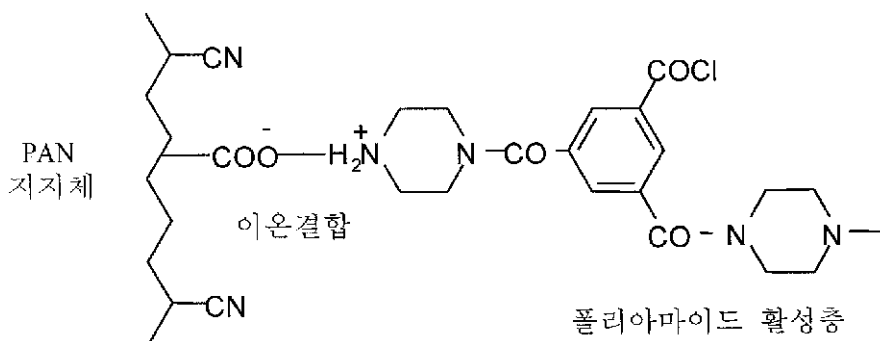
또한, 폴리아마이드 활성층을 계면중합시 사용하는 반응촉매로는 트리에틸아민을 사용하는 것이 바람직하다.

그리고, 폴리아마이드 활성층 제조시 사용되는 아실클로라이드(Acyl chloride) 화합물로는 트리메소일 클로라이드(Trimesoyl chloride), 테레프탈로일 클로라이드(Terephthaloyl chloride), 이소프탈로일 클로라이드(Isophthaloyl chloride) 중에서 선택된 것을 사용하는 것이 바람직하다.

본 발명의 폴리아마이드 활성층은 1 wt.% 피페라진(PIP)와 0.05 wt.% 트리 메소일 클로라이드(TMC)를 사용하는 것이 바람직하다. 폴리아마이드 활성층을 제조시 PIP와 TMC를 사용하는 이유는 지지체 표면에 형성된 수용액과 유기용액 계면에서 단량체끼리 중합이 일어나므로 PAN 지지체 위에 두께가 얇고 가교도가 높은 활성층이 코팅 될 수 있어 저분자 유기물이나 다가 이온 분리에 적합한 분리특성을 나타낼 수 있기 때문이다. 또한 PAN 지지체를 NaOH용액으로 표면개질 시켜 생긴 지지체의 카르복실기와 피페라진이 이온결합을 형성하므로, 활성층이 PAN 지지체위에 단순히 물리적 흡착으로 코팅되는 것에 비해 화학적으로 안정해진다.

이와 같이, 본 발명에 따라 제조된 나노복합막은 다공성지지체 위에 폴리아마이드 활성층이 도입된 나노복합막에 있어서, -COOH기를 가진 폴리아크리로나이트릴 다공성지지체 위에 폴리아마이드 활성층이 이온결합을 형성하여 다음 화학식 1의 구조로 화학결합되어 있는 것을 특징으로 한다.

화학식 1



따라서, 이러한 본 발명에 따른 나노복합막은 종래에 비해 물리·화학적으로 안정하며, 투과특성도 우수하여 치즈 웨이(Cheese Whey) 제조, 해산물 가공, 물에서 미네랄 제거, 오염된 지하수 정수, 초순수 제조, 세척수에 포함된 중금속 제거, 효모 제조과정, 섬유산업, 무전해도금

산업, 저분자 유기물 제조 등의 광범위한 분야에 매우 유용하다.

이하, 본 발명을 실시예에 의거하여 더욱 상세히 설명하겠는바, 본 발명이 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

실시예 1 ~ 3.

<Polyacrylonitrile (PAN) 지지체 제조>

먼저 PAN을 NMP에 녹여 PAN/NMP (wt./wt.%)조성이 10/90 (실시예 1), 15/85 (실시예 2), 20/80 (실시예 3)인 제막용액을 제조하였다. 제조된 용액을 밀폐시킨 후 항온실에 3일 이상 보관하여 용액에 존재하는 기포와 불순물들을 제거하였다. 용액을 수평이 맞춰진 폴리에스터부직포 위에 일정량을 부은 후 제막용 칼(YBA-5, Yoshimitsu, 일본)을 사용하여 일정 두께로 캐스팅(casting) 한 후, 20℃ 초순수에 이를 바로 침수시켰다. 제조된 지지체는 약 50℃의 열수에서 2시간 이상 처리되어졌으며, 지지체 내부에 남아있는 NMP는 열수처리 과정에서 완전히 제거되어졌다.

<투과 성능시험>

상기 실시예 1 ~ 3에 의해 제조된 PAN 지지체의 투과성능은 다음과 같은 투과실험조건에서 시험하였다.

제조된 복합막들의 투과성능을 알아보기 위해서 일반적인 역삼투 투과테스트 장치를 이용하여 투과실험을 하였다.

사용된 공급액과 압력은 각각 1000 ppm PEG 35,000 과 1 bar이었다.

투수량을 측정하기 위해서 일정 시간동안 투과한 Permeate를 모아 무게를 재었고 m³/m²day 단위로 나타내었다. 배제율은 다음 수학적 식 1을 이용해서 계산하였으며 공급용액 및 투과액의 농도는 HPLC를 이용하여 측정하였다.

수학적 식 1

$$\text{배제율 (\%)} = [(C_f - C_p) / C_f] \times 100$$

여기에서, C_f는 공급액의 농도, C_p는 투과액의 농도를 나타낸다.

[표 1]

| 실시예 | 투과량 (m ³ /m ² day) | 배제율 (%) |
|-----|--|---------|
| 1 | 2.3 | 20 |
| 2 | 0.7 | 70 |
| 3 | 0.2 | 85 |

실시예 4 ~ 7. NaOH 처리 시간에 따른 PAN 지지체 개질

실시예 2에서 제조된 지지체를 40℃로 유지된 수산화나트륨용액(농도: 2M)에 일정시간(실시예 4: 30분, 실시예 5: 1시간, 실시예 6: 2시간, 실시예 7: 3시간) 동안 처리하여 개질시켰다. 개질된 지지체는 다시 실온에서 염산용액에 의해서 처리되어졌으며 개질이 끝난 지지체는 초순수로 여러 번 세척한 뒤 1일 이상 초순수에 침수시켜 남아있는 수산화나트륨용액과 염산용액을 제거하였다. 이렇게 제조된 -COOH 기를 표면에 달고 있는 PAN 지지체들의 투과성능은 실시예 1에 나타난 방법에 따라 시험하였으며, 그 결과를 표 2에 나타내었다. 이때 사용된 공급액과 압력은 각각 1000 ppm PEG 35,000 과 1 bar이었다. 처리시간이 증가할수록 투과량은 줄어들고 배제율은 증가하였다.

[표 2]

| 실시예 | 투과량 (m ³ /m ² day) | 배제율 (%) |
|-----|--|---------|
| 4 | 2.0 | 65 |
| 5 | 1.7 | 67 |
| 6 | 1.5 | 82 |
| 7 | 1.1 | 85 |

실시예 8 ~ 11. NaOH 농도에 따른 PAN 지지체 개질

실시예 2에서 제조된 지지체를 40℃ 수산화나트륨용액(농도: 0.1 M(실시예 8), 0.5 M(실시예 9), 1 M(실시예 10), 2M(실시예 11))에 1시간동안 처리하여 개질시켰다. 개질된 지지체는 다시 실온에서 염산용액에 의해서 처리되어졌으며 개질이 끝난 지지체는 초순수로 여러

번 세척한 뒤 1일 이상 초순수에 침수시켜 남아있는 수산화나트륨용액과 염산용액을 제거하였다. 이렇게 제조된 -COOH 기를 표면에 달고 있는 PAN 지지체들의 투과성능은 상기한 방법에 따라 시험하였으며, 그 결과를 표 3에 나타내었다. 이때 사용된 공급액과 압력은 각각 1000 ppm PEG 35,000 과 1 bar이었다. NaOH농도가 증가할수록 배제율은 증가하였다.

[표 3]

| 실시예 | 투과량 (m ³ /m ² day) | 배제율 (%) |
|-----|--|---------|
| 8 | 1.9 | 35 |
| 9 | 1.9 | 58 |
| 10 | 1.9 | 60 |
| 11 | 1.9 | 70 |

시험에 1. 표면개질하지 않은 PAN 지지체로 만든 복합막의 투과특성

다음 표 4는 표면개질하지 않은 15 wt.% PAN용액으로부터 제조된 지지체 (실시예 2) 로 제조한 PA복합막의 투과특성을 나타낸다. 공급액으로 1000 ppm의 PEG 600, Na₂SO₄, MgSO₄, MgCl₂, NaCl 수용액을 사용했으며 압력은 200 psi, 온도는 상온이었다.

[표 4]

| 공급액 | 투과량 (m ³ /m ² day) | 배제율 (%) |
|---------------------------------|--|---------|
| PEG 600 | 1.7 | 98 |
| Na ₂ SO ₄ | 1.5 | 94 |
| MgSO ₄ | 1.5 | 92 |
| MgCl ₂ | 1.5 | 80 |
| NaCl | 1.5 | 20 |

시험에 2. 표면개질한 PAN 지지체로 만든 복합막의 투과특성

다음 표 5는 2M의 수산화나트륨용액을 1시간동안 처리하여 표면개질한 15 wt.% PAN용액으로부터 제조된 지지체 (실시예 5)로 제조한 PA복합막의 투과특성을 나타낸다. 투과시험조건은 시험에 1과 같다.

[표 5]

| 공급액 | 투과량 (m ³ /m ² day) | 배제율 (%) |
|---------------------------------|--|---------|
| PEG 600 | 2.5 | 98 |
| Na ₂ SO ₄ | 1.5 | 97 |
| MgSO ₄ | 1.7 | 96 |
| MgCl ₂ | 2.0 | 86 |
| NaCl | 1.5 | 30 |

시험예 3 ~ 5. 표면개질한 PAN 지지체로 만든 복합막의 투과특성

표 6은 10 (실시에 1), 15 (실시에 2), 20wt.% (실시에 3)의 PAN용액으로부터 제조된 지지체를 2M의 NaOH용액에 1시간동안 처리하여 표면개질 후 복합막 제조에 사용하여 제조된 복합막들의 투과특성이다. 투과시험조건은 PEG 600을 공급액으로 하고 압력 200 psi이었다.

[표 6]

| 시험예 | 투과량 (m ³ /m ² day) | 배제율 (%) |
|-----|--|---------|
| 3 | 5.0 | 55 |
| 4 | 2.5 | 98 |
| 5 | 1.2 | 97 |

시험예 6 ~ 7. PA복합막의 안정성

표면개질이 PA복합막의 안정성에 미치는 영향을 알아보기 위해 표면개질한 PAN 지지체로 제조한 PA복합막과 표면개질하지 않은 PAN지지체로 제조한 PA복합막을 사용하여 안정성 실험을 하였다. 상술한 바와 같이 PAN 지지체를 표면개질 시키면 시아노기가 카르복실기로 바뀌고 이 지지체의 카르복실기는 활성층의 피페라진과 이온결합을 형성하여 활성층과 지지체사이에 이온결합이 일어나게 된다. 따라서 이 복합막은 단순한 물리적 흡착으로 형성된 복합막보다는 물리·화학적으론 보다 안정하다. 따라서 본 발명에서는 PA복합막의 용매안정성을 보고자 메탄올, 에탄올, 프로판올 용액에 12시간동안 PA복합막을 담근 후 초순수에 하루이상 담겨 복합막에 스며들어 있는 알콜을 제거하고 투과실험을 하기 전에 다시 초순수로 충분히 세척하여 PA복합막의 투과특성을 알아보았다. 용매안정성을 보기 위해 알콜을 선정 한 이유는 다음과 같다: 알콜은 탄소수가 증가함에 따라 물과 친화력이 적어지고 소수성이 되어간다. 따라서 소수성인 PAN 지지체에 쉽게 침투할 수 있어 친수성인 PA 활성층과 PAN 지지체 사이를 들뜨게 하므로 복합막의 투과특성에 영향을 줄 수 있다.

다음 표 7은 PA복합막을 메탄올, 에탄올, 프로판올에 12시간동안 처리한 후에 PEG600을 공급액으로 사용했을 때의 투과특성이다. 시험예 6은 표면개질하지 않은 PAN 지지체로 제조한 PA복합막의 투과특성을 나타내고 시험예 7은 표면개질한 PAN 지지체로 제조한 PA복합막의 투과특성을 나타낸다. 투과시험조건은 1000ppm PEG 600을 공급액으로 하고 압력 200 psi이었다.

[표 7]

| 시험예 | 처리조건 | 투과량 (m ³ /m ² day) | 배제율 (%) |
|-----|--------|--|---------|
| 6 | 무처리 | 1.7 | 98 |
| | 이소프로판올 | 2.5 | 72 |
| | 에탄올 | 3.5 | 75 |
| | 메탄올 | 2.8 | 75 |
| 7 | 무처리 | 2.5 | 98 |
| | 이소프로판올 | 2.6 | 98 |
| | 에탄올 | 2.7 | 98 |
| | 메탄올 | 2.5 | 98 |

상기 표 7의 결과를 보면 표면개질한 PAN 지지체로 제조한 PA복합막(시험예 7)은 활성층과 지지체가 이온결합을 형성하여 알콜에 의해 활성층이 들뜨지 않으므로 처리전후에 투과특성(투과량과 배제율)의 차이가 거의 없음을 알 수 있으며, 표면개질하지 않은 지지체로 제조된 복합막(시험예 6)의 경우는 투과량과 배제율이 처리조건에 매우 민감함(투과량의 증가와 배제율의 감소)을 알 수 있다.

이와 같이 표면개질 되지 않은 지지체를 사용하여 제조된 복합막은 알콜이나 일반적인 유기용매가 포함된 공급액의 처리에는 사용이 부적절하나, 표면개질된 지지체로 제조된 복합막은 우수한 화학적 안정성을 지니고 있으므로 유기용매가 다량 포함된 공급액의 처리에 유용할 것이다.

발명의 효과

상술한 바와 같이, 표면개질한 PAN 지지체로 제조한 PA복합막은 지지체와 활성층이 이온결합을 형성하여 물리·화학적으로 안정하며, 투과특성 또한 우수하여 치즈 웨이(Cheese Whey) 제조, 해산물 가공, 물에서 미네랄 제거, 오염된 지하수 정수, 초순수 제조, 세척수에 포함된 중금속 제거, 효모 제조공정, 섬유산업, 무전해도금 산업, 저분자 유기물 제조 등의 광범위한 분야에 유용하게 사용할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

다공성 지지체위에 폴리아마이드 활성층을 도입하는 폴리아마이드 복합막의 제조방법에 있어서, 폴리아클릴로니트릴 용액을 이용하여 다공성 지지체를 제조하는 1 단계; 상기 1 단계에서 제조된 지지체를 NaOH로 개질하여 -COOH 기를 지닌 다공성 지지체를 제조하는 2 단계; 상기 2 단계에서 제조된 지지체위에서 피페라진과 아실클로라이드(Acyl chloride) 화합물을 반응촉매하에서 계면중합하여 폴리아마이드 활성층을 도입하여 지지체의 -COOH 기와 활성층 제조 단량체인 피페라진의 $-N^+ <$ 기가 이온결합을 이루고 있는 복합막을 제조하는 3 단계; 로 이루어지는 것을 특징으로 하는 나노분리용 폴리아마이드 복합막의 제조방법.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 상기 2 단계에 사용되는 NaOH 농도가 0.1 ~ 2 M인 것을 특징으로 하는 나노분리용 폴리아마이드 복합막의 제조방법.

청구항 3.

제 1 항에 있어서, 상기 2 단계의 NaOH 처리시간이 30분 ~ 3시간인 것을 특징으로 하는 나노분리용 폴리아마이드 복합막의 제조방법.

청구항 4.

제 1 항에 있어서, 상기 3 단계의 반응촉매가 트리에틸아민인 것임을 특징으로 하는 나노분리용 폴리아마이드 복합막의 제조방법.

청구항 5.

제 1 항에 있어서, 상기 3 단계의 아실클로라이드(Acyl chloride) 화합물이 트리메소일 클로라이드(Trimesoyl chloride), 테레프탈로일 클로라이드(Terephthaloyl chloride), 이소프탈로일 클로라이드(Isophthaloyl chloride) 중에서 선택된 것임을 특징으로 하는 나노분리용 폴리아마이드 복합막의 제조방법.

청구항 6.

다공성지지체 위에 폴리아마이드 활성층이 도입된 나노복합막에 있어서, -COOH기를 가진 폴리아클릴로니트릴 다공성지지체 위에 폴리아마이드 활성층이 이온결합을 형성하여 다음 화학식 1의 구조로 화학결합되어 있는 것을 특징으로 하는 나노분리용 폴리아마이드 복합막.

화학식 1

