



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0009656
(43) 공개일자 2025년01월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 67/00 (2006.01) B01D 61/36 (2006.01)
B01D 71/34 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01D 67/0088 (2022.08)
B01D 61/364 (2022.08)
(21) 출원번호 10-2023-0089503
(22) 출원일자 2023년07월11일
심사청구일자 2023년07월11일

(71) 출원인
국립부경대학교 산학협력단
부산광역시 남구 용소로 45, 부경대학교내 (대연동)
(72) 발명자
조계용
부산 남구 용소로 45
박재원
부산 남구 용소로 45
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김종석

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 친수성으로 개질된 고분자 분리막 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 친수성으로 개질된 고분자 분리막 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 다공성 고분자 기재에 이중 결합을 포함하는 PVDF(Double bond-contained PVDF, DPVDF)를 딥코팅하고, 아민기를 포함하는 고분자 또는 단분자를 반응시켜서 친수성으로 개질된 고분자 분리막 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

본 발명의 고분자 분리막은 DPVDF으로 딥코팅하여 물리적으로 코팅된 후, 아민기를 포함하는 고분자 또는 단분자를 이용하여 화학적으로 분리막의 표면을 친수성으로 개질되었다. 즉, 본 발명의 고분자 분리막은 물리적 코팅 및 화학적 개질이 함께 수행되어 분리막 내 무기 입자의 용출을 보다 억제할 수 있다.

대표도 - 도1

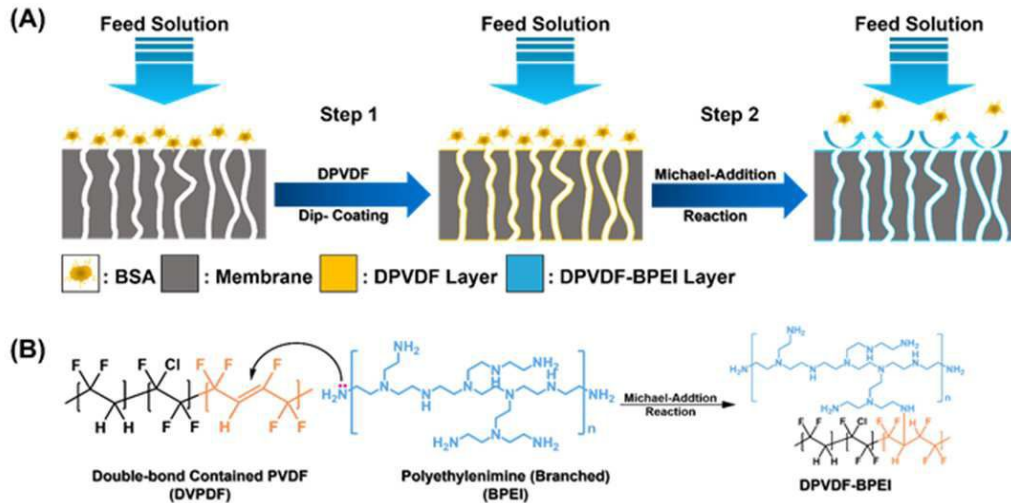


Fig 1. (A) Strategy of anti-fouling membrane (B) Scheme of modification of DPVDF (Double-bond Contained PVDF)

(52) CPC특허분류

B01D 67/009 (2013.01)

B01D 67/0095 (2013.01)

B01D 71/34 (2013.01)

B01D 2325/38 (2013.01)

(72) 발명자

권영제

부산 남구 용소로 45

손민영

부산 남구 용소로 45

여지성

부산 남구 용소로 45

배지우

부산 남구 용소로 45

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1415185455

과제번호 20010846

부처명 산업통상자원부

과제관리(전문)기관명 한국산업기술평가관리원

연구사업명 소재부품기술개발

연구과제명 바이러스 제거용 나노여과급 바이오 여과모듈 개발

기 여 율 1/2

과제수행기관명 (주)에코니티

연구기간 2023.01.01 ~ 2023.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711159254

과제번호 2022R1C1C1003313

부처명 과학기술정보통신부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 개인기초연구(과기정통부)

연구과제명 인시추개질합성법 (ISM) & 고분자-유도 MOF 합성법(PMOFS) 플랫폼기술연구 기반

공기조화 시스템을 위한 고성능 제습 복합분리막 개발

기 여 율 1/2

과제수행기관명 부경대학교

연구기간 2022.03.01 ~ 2023.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

다공성 고분자 기재 및 상기 다공성 고분자 기재의 적어도 일측 표면에 형성된 코팅층을 포함하며,
상기 코팅층은,
이중 결합을 포함하는 PVDF (Double bond-contained PVDF, DPVDF); 및
아민기를 적어도 1개 이상 포함하는 고분자 또는 아민기를 적어도 1개 이상 포함하는 단분자;를 포함하는 것을
특징으로 하는 고분자 분리막.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 다공성 고분자 기재는
폴리비닐리덴 플루오라이드(Polyvinylidene fluoride, PVDF); 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오르프로필렌
(Polyvinylidene fluoride-hexafluoropropene, PVDF-HFP); 폴리설향(Polysulfone, PSF); 폴리프로필렌
(Polypropylene, PP); 폴리에틸렌(Polyethylene, PE); 및 셀룰로즈 아세테이트(Cellulose acetate);으로 이루
어지는 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자 분리막.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 아민기를 적어도 1개 이상 포함하는 고분자는
제파민 D-230(Jeffamine D-230); 선형 폴리에틸렌이민(Linear polyethyleneimine); 가지형 폴리에틸렌이민
(Branched polyethyleneimine, BPEI); 폴리아크릴아마이드(Polyacrylamide); 및 폴리에틸렌글리콜디아민
(Polyethylene glycol diamine);으로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상의 고분자인 것을 특징으로 하는 고분
자 분리막.

청구항 4

제1항에 있어서,
상기 아민기를 적어도 1개 이상 포함하는 단분자는
제파민 EDR 148(Jeffamine EDR 148); 에틸렌 디아민(Ethylene diamine, EDA); 트리에틸렌테트라아민
(Triethylenetetramine, TETA); 헥사메틸렌디아민 (hexamethylenediamine, HMDA); 다이아미노프로판(1,3-
diaminopropane); 및 다이에틸렌 트리아민(Diethylene triamine, DETA);으로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이
상의 단분자인 것을 특징으로 하는 고분자 분리막.

청구항 5

제1항에 있어서,
상기 고분자 분리막은

수처리용, 바이러스 필터, 해수담수화 공정의 전처리 장치 또는 식품 정제 장치에 사용되는 것을 특징으로 하는 고분자 분리막.

청구항 6

다공성 고분자 기재를 이중 결합을 포함하는 PVDF(Double bond-contained PVDF, DPVDF)으로 딥코팅하는 단계; 및

상기 딥코팅한 기재를 아민기를 적어도 1개 이상 포함하는 고분자 또는 아민기를 적어도 1개 이상 포함하는 단 분자를 포함하는 용액에 침지하여 친수화 개질하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자 분리막의 제조 방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 고분자 분리막의 제조방법은

건조 및 행균 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자 분리막의 제조방법.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 다공성 고분자 기재는

폴리비닐리덴 플루오라이드(Polyvinylidene fluoride, PVDF); 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오르프로필렌 (Polyvinylidene fluoride-hexafluoropropene, PVDF-HFP); 폴리설향(Polysulfone, PSF); 폴리프로필렌 (Polypropylene, PP); 폴리에틸렌(Polyethylene, PE); 및 셀룰로즈 아세테이트(Cellulose acetate);으로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자 분리막의 제조방법.

청구항 9

제6항에 있어서,

상기 아민기를 적어도 1개 이상 포함하는 고분자는

제파민 D-230(Jeffamine D-230); 선형 폴리에틸렌이민(Linear polyethyleneimine); 가지형 폴리에틸렌이민 (Branched polyethyleneimine, BPEI); 폴리아크릴아마이드(Polyacrylamide); 및 폴리에틸렌글리콜디아민 (Polyethylene glycol diamine);으로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상의 고분자인 것을 특징으로 하는 고분자 분리막의 제조방법.

청구항 10

제6항에 있어서,

상기 아민기를 적어도 1개 이상 포함하는 단분자는

제파민 EDR 148(Jeffamine EDR 148); 에틸렌 디아민(Ethylene diamine, EDA); 트리에틸렌테트라아민 (Triethylenetetramine, TETA); 헥사메틸렌디아민 (hexamethylenediamine, HMDA); 다이아미노프로펜(1,3-diaminopropane); 및 다이에틸렌 트리아민(Diethylene triamine, DETA);으로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상의 단분자인 것을 특징으로 하는 고분자 분리막의 제조방법.

청구항 11

제6항에 있어서,

상기 다공성 고분자 기재를 이중 결합을 포함하는 PVDF(Double bond-contained PVDF, DPVDF)으로 딥코팅하는 단계는

상기 다공성 고분자 기재를 상기 DPVDF를 포함하는 용액에 침지하여 딥코팅하는 단계로,

상기 DPVDF를 포함하는 용액은 아세톤과 에탄올을 0.8~3:1의 중량비로 혼합한 용매에 상기 DPVDF를 0.03 내지 0.3 wt%의 농도만큼 혼합한 용액인 것을 특징으로 하는 고분자 분리막의 제조방법.

청구항 12

제6항에 있어서,

상기 아민기를 적어도 1개 이상 포함하는 고분자 또는 아민기를 적어도 1개 이상 포함하는 단분자를 포함하는 용액은

가지형 폴리에틸렌이민(Branched polyethyleneimine, BPEI)을 0.6 내지 0.9M의 농도로 포함하는 용액인 것을 특징으로 하는 고분자 분리막의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 친수성으로 개질된 고분자 분리막 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 다공성 고분자 기체에 이중 결합을 포함하는 PVDF(Double bond-contained PVDF, DPVDF)를 딥코팅하고, 아민기를 포함하는 고분자 또는 단분자를 반응시켜서 친수성으로 개질된 고분자 분리막 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 고분자 분리막은 수처리, 의약품 개발용 단백질 정제 공정, 바이러스 필터, 해수 담수화, 산업용 폐수 정화시설, 식품 산업의 박테리아 분리공정 등의 다양한 분야에서 활용되고 있다. 현재 분리막 공정에 사용되는 고분자 분리막은 대부분 외국에서 수입되어 사용하고 있고, 이에 따라 여러 산업체가 외국 업체에 의존적인 상황이다.

[0004] 고분자 분리막에 사용되는 소재로는 폴리비닐리덴 플루오라이드(Polyvinylidene fluoride, PVDF); 폴리설푼(Polysulfone, PSF); 폴리프로필렌(Polypropylene, PP) 등이 있다. 상기 고분자 분리막에 주로 사용되는 소재들은 대부분 소수성의 성질을 가지기 때문에, 소수성을 가지는 오염물질인 박테리아, 바이러스, 단백질, 유체 등이 막 표면에 흡착되면서 기공을 막아 분리막의 수명을 단축시키는 문제점이 있다. 이에, 분리막은 친수성이 성질을 가지는 것이 바람직한데, 친수성 소재로 고분자 분리막을 제조하면 코팅 시 기공을 막거나 친수성 고분자들이 물에 녹아 용출될 수도 있는 문제점이 발생한다.

[0005] 이러한 문제점을 해결하려면, 소수성 소재로 제조된 분리막을 친수성으로 개질하여 상기 오염물질이 흡착되는 것을 최대한 방지하는 것이 바람직하다. 종래의 분리막을 친수성으로 개질하는 방법으로는 친수성 고분자나 무기 입자를 첨가제로 사용하는 방법이 있는데, 친수성 고분자를 첨가하는 방법은 기공 구조가 바뀌고, 막 내 고분자 재료가 빠져나갈 수 있다는 한계점이 있다. 또한, 무기 입자를 첨가제로 사용하는 방법도 산성 조건에서 불안정하고, 완전하게 코팅이 되지 않는 한계점이 존재한다.

[0006] 상기에서 기술한 종래 기술의 문제점 및 한계점을 극복하기 위해, 고분자 분리막을 친수성으로 개질하는 새로운 방법에 대한 연구의 필요성이 커지고 있는 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허공보 제10-1715229호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 본 발명의 목적은 상기에서 기술한 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로, 소수성인 다공성 고분자 기재를 이중 결합을 포함하는 PVDF(Double bond-contained PVDF, DPVDF)으로 딥코팅한 후, 아민기를 포함하는 고분자 또는 단분자를 반응시켜 친수성으로 개질한 고분자 분리막을 제공하는 것이다.
- [0010] 본 발명의 다른 목적은 소수성인 다공성 고분자 기재를 이중 결합을 포함하는 PVDF(Double bond-contained PVDF, DPVDF)으로 딥코팅한 후, 아민기를 포함하는 고분자 또는 단분자를 반응시켜 친수성으로 개질하는 고분자 분리막의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0011] 발명이 이루고자 하는 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 본 발명의 기재로부터 당해 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있다.

과제의 해결 수단

- [0013] 본 발명은 다공성 고분자 기재 및 상기 다공성 고분자 기재의 적어도 일측 표면에 형성된 코팅층을 포함하며, 상기 코팅층은 이중 결합을 포함하는 PVDF(Double bond-contained PVDF, DPVDF); 및 아민기를 적어도 1개 이상 포함하는 고분자 또는 아민기를 적어도 1개 이상 포함하는 단분자;를 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자 분리막을 제공한다.
- [0014] 본 발명에 있어서, 상기 고분자 분리막은 수처리용, 바이러스 필터, 해수담수화 공정의 전처리 장치 또는 식품 정제 장치에 사용되는 것을 특징으로 한다.
- [0015] 또한, 본 발명은 다공성 고분자 기재를 이중 결합을 포함하는 PVDF(Double bond-contained PVDF, DPVDF)으로 딥코팅하는 단계; 및 상기 딥코팅한 기재를 아민기를 적어도 1개 이상 포함하는 고분자 또는 아민기를 적어도 1개 이상 포함하는 단분자를 포함하는 용액에 침지하여 친수화 개질하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자 분리막의 제조방법을 제공한다.
- [0016] 본 발명에 있어서, 상기 고분자 분리막의 제조방법은 건조 및 행굼 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0017] 본 발명에 있어서, 상기 다공성 고분자 기재는 폴리비닐리덴 플루오라이드(Polyvinylidene fluoride, PVDF); 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오르프로필렌(Polyvinylidene fluoride-hexafluoropropene, PVDF-HFP); 폴리설향(Polysulfone, PSF); 폴리프로필렌(Polypropylene, PP); 폴리에틸렌(Polyethylene, PE); 및 셀룰로즈 아세테이트(Cellulose acetate);으로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0018] 본 발명에 있어서, 상기 아민기를 적어도 1개 이상 포함하는 고분자는 제파민 D-230(Jeffamine D-230); 선형 폴리에틸렌이민(Linear polyethyleneimine); 가지형 폴리에틸렌이민(Branched polyethyleneimine, BPEI); 폴리아크릴아마이드(Polyacrylamide); 및 폴리에틸렌글리콜디아민(Polyethylene glycol diamine);으로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상의 고분자인 것을 특징으로 한다.
- [0019] 본 발명에 있어서, 상기 아민기를 적어도 1개 이상 포함하는 단분자는 제파민 EDR 148(Jeffamine EDR 148); 에틸렌 디아민(Ethylene diamine, EDA); 트리에틸렌테트라아민(Triethylenetetramine, TETA); 헥사메틸렌디아민(hexamethylenediamine, HMDA); 다이아미노프로판(1,3-diaminopropane); 및 디에틸렌 트리아민(Diethylene triamine, DETA);으로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상의 단분자인 것을 특징으로 한다.

[0020] 본 발명에 있어서, 상기 다공성 고분자 기재를 이중 결합을 포함하는 PVDF(Double bond-contained PVDF, DPVDF)으로 딥코팅하는 단계는 상기 다공성 고분자 기재를 상기 DPVDF를 포함하는 용액에 침지하여 딥코팅하는 단계로, 상기 DPVDF를 포함하는 용액은 아세톤과 에탄올을 0.8~3:1의 중량비로 혼합한 용매에 상기 DPVDF를 0.03 내지 0.3 wt%의 농도만큼 혼합한 용액인 것을 특징으로 한다.

[0021] 본 발명에 있어서, 상기 아민기를 적어도 1개 이상 포함하는 고분자 또는 아민기를 적어도 1개 이상 포함하는 단분자를 포함하는 용액은 가지형 폴리에틸렌이민(Branched polyethyleneimine, BPEI)을 0.6 내지 0.9 M의 농도로 포함하는 용액인 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0023] 본 발명은 소수성인 다공성 고분자 기재를 이중 결합을 포함하는 PVDF(Double bond-contained PVDF, DPVDF)으로 딥코팅한 후, 아민기를 포함하는 고분자 또는 단분자를 반응시켜 친수성으로 개질한 고분자 분리막을 제공할 수 있다.

[0024] 또한, 본 발명은 소수성인 다공성 고분자 기재를 이중 결합을 포함하는 PVDF(Double bond-contained PVDF, DPVDF)으로 딥코팅한 후, 아민기를 포함하는 고분자 또는 단분자를 반응시켜 친수성으로 개질하는 고분자 분리막의 제조방법을 제공할 수 있다.

[0025] 본 발명의 효과들은 이상에서 언급한 효과들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 효과들은 청구범위의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0027] 도 1은 DPVDF 딥코팅한 후 BPEI를 도입하여 친수성으로 개질한 고분자 분리막의 제조방법을 나타낸 모식도이다.

도 2는 본 발명의 고분자 분리막의 친수성 개질에 사용될 수 있는 고분자 및 단분자를 나타내는 그림이다.

도 3은 DPVDF 딥코팅한 후 BPEI를 도입하여 친수성으로 개질한 고분자 분리막의 제조방법을 나타낸 모식도이다.

도 4는 DPVDF 딥코팅 용액에서 아세톤 및 에탄올 혼합 비율에 따른 분리막의 안정성을 평가한 결과이다.

도 5는 딥코팅 시 DPVDF의 농도에 따른 분리막의 기공 크기 및 수를 비교한 결과이다.

도 6은 딥코팅 시 DPVDF의 농도에 따른 분리막의 기공 크기를 비교한 결과이다.

도 7은 딥코팅 시 DPVDF의 농도에 따른 분리막의 FT-IR 피크, 수접촉각 및 수투과도를 비교한 결과이다.

도 8은 친수성 개질 시 BPEI 농도에 따른 분리막의 FT-IR 피크, 수접촉각을 비교한 결과이다.

도 9는 친수성 개질 시 BPEI 농도에 따른 분리막의 기공 구조를 비교한 결과이다.

도 10은 친수성 개질 시 BPEI 농도에 따른 분리막의 수투과도를 비교한 결과이다.

도 11은 친수성 개질 후 분리막의 원소 종류를 분석한 결과이다.

도 12는 본 발명의 친수성으로 개질된 분리막의 BSA 용액 투과속도 및 단백질 흡착능을 분석한 결과이다.

도 13은 친수성 개질 시 제파민 D-230 농도에 따른 FT-IR 피크 및 수접촉각을 분석한 결과이다.

도 14는 친수성 개질 시 사용되는 단분자 종류에 따른 FT-IR 피크 및 수접촉각을 분석한 결과이다.

도 15는 본 발명의 친수성으로 개질된 분리막의 바이러스 제거 효과를 나타낸 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 본 명세서에서 사용되는 용어는 본 발명에서의 기능을 고려하면서 가능한 현재 널리 사용되는 일반적인 용어들을 선택하였으나, 이는 당 분야에 종사하는 기술자의 의도 또는 관례, 새로운 기술의 출현 등에 따라 달라질 수 있다. 또한, 특정한 경우는 출원인이 임의로 선정한 용어도 있으며, 이 경우 해당되는 발명의 설명 부분에서 상세히 그 의미를 기재할 것이다. 따라서 본 발명에서 사용되는 용어는 단순한 용어의 명칭이 아닌, 그 용어가 가

지는 의미와 본 발명의 전반에 걸친 내용을 토대로 정의되어야 한다.

[0029] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

[0030] 수치 범위는 상기 범위에 정의된 수치를 포함한다. 본 명세서에 걸쳐 주어진 모든 최대의 수치 제한은 낮은 수치 제한이 명확히 쓰여져 있는 것처럼 모든 더 낮은 수치 제한을 포함한다. 본 명세서에 걸쳐 주어진 모든 최소의 수치 제한은 더 높은 수치 제한이 명확히 쓰여져 있는 것처럼 모든 더 높은 수치 제한을 포함한다. 본 명세서에 걸쳐 주어진 모든 수치 제한은 더 좁은 수치 제한이 명확히 쓰여져 있는 것처럼, 더 넓은 수치 범위 내의 더 좋은 모든 수치 범위를 포함할 것이다.

[0032] 이하, 본 발명에 대해 상세히 설명한다.

[0034] 고분자 분리막

[0035] 본 발명은 다공성 고분자 기재 및 상기 다공성 고분자 기재의 적어도 일측 표면에 형성된 코팅층을 포함하며, 상기 코팅층은 이중 결합을 포함하는 PVDF(Double bond-contained PVDF, DPVDF); 및 아민기를 적어도 1개 이상 포함하는 고분자 또는 아민기를 적어도 1개 이상 포함하는 단분자;를 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자 분리막을 제공한다.

[0036] 본 발명에 있어서, 상기 다공성 고분자 기재는 폴리비닐리덴 플루오라이드(Polyvinylidene fluoride, PVDF); 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌(Polyvinylidene fluoride-hexafluoropropene, PVDF-HFP); 폴리설향(Polysulfone, PSF); 폴리프로필렌(Polypropylene, PP); 폴리에틸렌(Polyethylene, PE); 및 셀룰로즈 아세테이트(Cellulose acetate);으로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있으며, 바람직하게는 폴리비닐리덴 플루오라이드(Polyvinylidene fluoride, PVDF) 또는 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌(Polyvinylidene fluoride-hexafluoropropene, PVDF-HFP)을 포함할 수 있고, 더욱 바람직하게는 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌(Polyvinylidene fluoride-hexafluoropropene, PVDF-HFP)을 포함할 수 있다.

[0037] 본 발명에 있어서, 상기 아민기를 적어도 1개 이상 포함하는 고분자는 제파민 D-230(Jeffamine D-230); 선형 폴리에틸렌이민(Linear polyethyleneimine); 가지형 폴리에틸렌이민(Branched polyethyleneimine, BPEI); 폴리아크릴아마이드(Polyacrylamide); 및 폴리에틸렌글리콜디아민(Polyethylene glycol diamine);으로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상의 고분자일 수 있으며, 바람직하게는 제파민 D-230(Jeffamine D-230); 및 가지형 폴리에틸렌이민(Branched polyethyleneimine, BPEI);으로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상의 고분자일 수 있고, 더욱 바람직하게는 제파민 D-230(Jeffamine D-230); 또는 가지형 폴리에틸렌이민(Branched polyethyleneimine, BPEI);일 수 있다.

[0038] 본 발명에 있어서, 상기 아민기를 적어도 1개 이상 포함하는 단분자는 제파민 EDR 148(Jeffamine EDR 148); 에틸렌 디아민(Ethylene diamine, EDA); 트리에틸렌테트라아민(Triethylenetetramine, TETA); 헥사메틸렌디아민(hexamethylenediamine, HMDA); 다이아미노프로판(1,3-diaminopropane); 및 다이에틸렌 트리아민(Diethylene triamine, DETA);으로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상의 단분자일 수 있으며, 바람직하게는 에틸렌 디아민(Ethylene diamine, EDA); 트리에틸렌테트라아민(Triethylenetetramine, TETA); 및 다이에틸렌 트리아민(Diethylene triamine, DETA);으로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상의 단분자일 수 있고, 더욱 바람직하게는 에틸렌 디아민(Ethylene diamine, EDA); 트리에틸렌테트라아민(Triethylenetetramine, TETA); 또는 다이에틸렌 트리아민(Diethylene triamine, DETA);일 수 있다.

[0039] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 고분자 분리막은 수처리용, 바이러스 필터, 해수담수화 공정의 전처리 장치 또는 식품 정제 장치에 사용될 수 있다.

[0041] 고분자 분리막의 제조방법

- [0042] 본 발명은 다공성 고분자 기재를 이중 결합을 포함하는 PVDF(Double bond-contained PVDF, DPVDF)으로 딥코팅하는 단계; 및 상기 딥코팅한 기재를 아민기를 적어도 1개 이상 포함하는 고분자 또는 아민기를 적어도 1개 이상 포함하는 단분자를 포함하는 용액에 침지하여 친수화 개질하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자 분리막의 제조방법을 제공한다.
- [0043] 상기 고분자 분리막의 제조방법은 건조 및 행굼 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 건조 및 행굼 단계는 70 내지 90℃의 온도에서 5 내지 15분 동안 건조한 후 행구는 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0044] 본 발명에 있어서, 상기 다공성 고분자 기재는 폴리비닐리덴 플루오라이드(Polyvinylidene fluoride, PVDF); 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오르프로필렌(Polyvinylidene fluoride-hexafluoropropene, PVDF-HFP); 폴리설폰(Polysulfone, PSF); 폴리프로필렌(Polypropylene, PP); 폴리에틸렌(Polyethylene, PE); 및 셀룰로즈 아세테이트(Cellulose acetate);으로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있으며, 바람직하게는 폴리비닐리덴 플루오라이드(Polyvinylidene fluoride, PVDF) 또는 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오르프로필렌(Polyvinylidene fluoride-hexafluoropropene, PVDF-HFP)을 포함할 수 있고, 더욱 바람직하게는 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오르프로필렌(Polyvinylidene fluoride-hexafluoropropene, PVDF-HFP)을 포함할 수 있다.
- [0045] 상기 고분자 분리막의 제조방법에서, 다공성 고분자 기재를 이중 결합을 포함하는 PVDF(Double bond-contained PVDF, DPVDF)으로 딥코팅하는 단계;는 상기 다공성 고분자 기재를 상기 DPVDF를 포함하는 용액에 침지하여 딥코팅하는 단계일 수 있다. 상기 DPVDF를 포함하는 용액은 아세톤과 에탄올을 0.8~3:1의 중량비로 혼합한 용매에 DPVDF를 0.03 내지 0.3 wt%의 농도만큼 혼합한 용액일 수 있으며, 바람직하게는 아세톤과 에탄올을 0.8~3:1의 중량비로 혼합한 용매에 DPVDF를 0.03 내지 0.15 wt%의 농도만큼 혼합한 용액일 수 있고, 더욱 바람직하게는 아세톤과 에탄올을 0.8~3:1의 중량비로 혼합한 용매에 DPVDF를 0.03 내지 0.07 wt%의 농도만큼 혼합한 용액일 수 있다.
- [0046] 상기 다공성 고분자 기재를 이중 결합을 포함하는 PVDF(Double bond-contained PVDF, DPVDF)으로 딥코팅하는 단계;에서 상기 다공성 고분자 기재를 상기 DPVDF를 포함하는 용액에 침지하는 온도 및 시간은 15 내지 25℃ 및 5 내지 20초일 수 있다.
- [0047] 상기 딥코팅한 기재를 아민기를 적어도 1개 이상 포함하는 고분자 또는 아민기를 적어도 1개 이상 포함하는 단분자를 포함하는 용액에 침지하여 친수화 개질하는 단계;는 상기 딥코팅한 기재를 아민기를 적어도 1개 이상 포함하는 고분자 또는 아민기를 적어도 1개 이상 포함하는 단분자를 포함하는 용액에 침지하여 상기 DPVDF와 상기 고분자 또는 단분자 간의 마이클 첨가 반응(Michael-addition reaction)을 유도하여 친수성으로 개질하는 단계일 수 있다.
- [0048] 본 발명에 있어서, 상기 아민기를 적어도 1개 이상 포함하는 고분자는 제파민 D-230(Jeffamine D-230); 선형 폴리에틸렌이민(Linear polyethyleneimine); 가지형 폴리에틸렌이민(Branched polyethyleneimine, BPEI); 폴리아크릴아마이드(Polyacrylamide); 및 폴리에틸렌글리콜디아민(Polyethylene glycol diamine);으로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상의 고분자일 수 있으며, 바람직하게는 제파민 D-230(Jeffamine D-230); 및 가지형 폴리에틸렌이민(Branched polyethyleneimine, BPEI);으로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상의 고분자일 수 있고, 더욱 바람직하게는 제파민 D-230(Jeffamine D-230); 또는 가지형 폴리에틸렌이민(Branched polyethyleneimine, BPEI);일 수 있다.
- [0049] 본 발명에 있어서, 상기 아민기를 적어도 1개 이상 포함하는 단분자는 제파민 EDR 148(Jeffamine EDR 148); 에틸렌 디아민(Ethylene diamine, EDA); 트리에틸렌테트라아민(Triethylenetetramine, TETA); 헥사메틸렌디아민(hexamethylenediamine, HMDA); 다이아미노프로판(1,3-diaminopropane); 및 다이에틸렌 트리아민(Diethylene triamine, DETA);으로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상의 단분자일 수 있으며, 바람직하게는 에틸렌 디아민(Ethylene diamine, EDA); 트리에틸렌테트라아민(Triethylenetetramine, TETA); 및 다이에틸렌 트리아민(Diethylene triamine, DETA);으로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상의 단분자일 수 있고, 더욱 바람직하게는 에틸렌 디아민(Ethylene diamine, EDA); 트리에틸렌테트라아민(Triethylenetetramine, TETA); 또는 다이에틸렌 트리아민(Diethylene triamine, DETA);일 수 있다.
- [0050] 바람직하게는, 상기 아민기를 적어도 1개 이상 포함하는 고분자 또는 아민기를 적어도 1개 이상 포함하는 단분자를 포함하는 용액은 에탄올 용매에 상기 가지형 폴리에틸렌이민(Branched polyethyleneimine, BPEI)을 0.4 내지 1.2 M만큼 혼합한 용액일 수 있고, 더욱 바람직하게는 에탄올 용매에 상기 가지형 폴리에틸렌이민(Branched polyethyleneimine, BPEI)을 0.6 내지 0.9 M만큼 혼합한 용액일 수 있다.

- [0051] 또한, 본 발명은 상기에서 기술한 고분자 분리막의 제조방법에 따라 제조된 고분자 분리막을 제공할 수 있다.
- [0052] 본 발명의 고분자 분리막의 제조방법은 DPVDF로 딥코팅하여 물리적으로 다공성 고분자 기재를 코팅한 후, 아민기를 포함하는 고분자 또는 단분자를 이용하여 화학적으로 분리막을 친수성으로 개질하는 방법에 관한 것일 수 있다. 즉, 물리적 코팅 및 화학적 코팅이 함께 수행되어 분리막 내 물질의 용출 가능성을 보다 억제할 수 있는 방법에 관한 것이다.
- [0053] 만일 DPVDF로 딥코팅하는 과정 없이 아민기를 포함하는 고분자 또는 단분자를 이용하여 화학적으로 분리막을 친수성으로 개질하면, 분리막 구동 시에 무기 입자들이 막에서 빠져나와 정제된 용액을 오염시킬 수 있다. 하지만 DPVDF로 딥코팅한 후 아민기를 포함하는 고분자 또는 단분자를 이용하여 화학적으로 분리막을 친수성으로 개질하는 본 발명의 제조방법에 따르면, 상기 DPVDF와 아민기를 포함하는 고분자 또는 단분자 간의 접합성이 우수하여 분리막 내 무기 입자들이 막에서 빠져나와 정제된 용액을 오염시킬 가능성이 낮아질 수 있다.
- [0055] 이하, 본 발명의 실시예를 상세히 기술하나, 하기 실시예에 의해 본 발명이 한정되지 아니함은 자명하다.
- [0057] **실시예 1. 가지형 폴리에틸렌이민(Branched polyethyleneimine, BPEI)에 의해 친수성으로 개질된 고분자 분리막의 제조**
- [0059] **1-1. DPVDF 딥코팅**
- [0060] 비용매 유도 상분리법(Non-solvent induced phase separation, NIPS)을 기반으로 PVDF-HFP 막을 제조하였다. 다음으로, 딥코팅 용액을 준비하였으며, 상기 딥코팅 용액은 아세톤과 에탄올을 5:5로 혼합한 용매에 이중 결합을 포함하는 PVDF(Double bond-contained PVDF, DPVDF)를 0.05wt%만큼 혼합하여 준비하였다. 상기 PVDF-HFP 막을 딥코팅 용액에 상온에서 10초 동안 침지하여 딥코팅을 진행하였다.
- [0062] **1-2. 친수화 개질**
- [0063] 상기 실시예 1-1에서 딥코팅한 분리막을 가지형 폴리에틸렌이민(Branched polyethyleneimine, BPEI)과 반응시켜 친수성으로 개질하였다. 먼저, BPEI 용액을 준비하였다. 상기 용액은 에탄올 용매에 BPEI를 0.75M만큼 용해하여 준비하였다. 상기 실시예 1-1에서 딥코팅한 분리막을 상기 BPEI 용액에 20초 동안 침지한 뒤, 80℃에서 10분 동안 건조하였다. 상기 침지 및 건조 과정에서 상기 분리막에 코팅된 DPVDF와 BPEI 간의 마이클 첨가 반응(Michael addition reaction)이 유도된다. 상기 실시예 1에서 개시한 분리막의 제조방법을 도 1 및 도 3에 모식도로 나타내었다.
- [0065] **실험예 1. DPVDF 딥코팅 용액 비율에 따른 분리막 안정성 분석**
- [0066] 상기 실시예 1에서 DPVDF 딥코팅 시의 용액에 사용된 용매로 아세톤과 에탄올을 5:5로 혼합한 용매를 사용하였다. 상기 실험예 1에서는 상기 아세톤과 에탄올의 비율에 따른 딥코팅 시의 분리막 안정성을 분석하였다. 아세톤과 에탄올을 각각 9:1, 8:2, 7:3, 6:4 또는 5:5로 혼합한 용매를 준비하였으며, 상기 혼합 비율이 상이한 용매에 각각 PVDF-HFP 막을 상온에서 10초 동안 침지하여 코팅하였다. 상기 실험예 1의 결과는 도 4에 그림으로 나타내었다.
- [0067] 본 실험예 1의 결과, 아세톤과 에탄올을 9:1 또는 8:2로 혼합한 용매에서는 분리막이 녹아서 사라졌으나, 7:3 또는 5:5로 혼합한 용매에서는 분리막이 녹지 않고 안정적인 것을 확인하였다. 특히 아세톤과 에탄올을 5:5로 혼합한 용매에서 가장 분리막이 안정적이었다.
- [0068] 이에, DPVDF를 포함하지 않으면서 아세톤과 에탄올을 5:5로 혼합한 용매에 PVDF-HFP 막을 30분 동안 침지 후 SEM 현미경으로 기공 구조를 관찰하였으며, 상기 SEM 현미경은 TESCAN 사의 MIRA3 모델을 이용하여 50,000X 배율로 기공 구조를 관찰하였다. 이후, Porometer Porolux 1000 장비를 이용하여 기공 크기를 분석하였으며, 보다 구체적으로는 0에서 300 psi까지 압력을 올려가면서 투과되는 유량을 이용하여 기공 크기를 분석하는 Gas

liquid porometry 방법으로 기공 크기를 분석하였다. 상기 관찰한 결과는 도 4에 나타내었으며, 기공 구조 및 크기가 그대로 유지됨을 확인하였다.

[0070] **실험예 2. 딥코팅 시의 DPVDF 농도에 따른 분리막의 기공 구조 분석**

[0071] 딥코팅 시 DPVDF 농도에 따른 분리막의 기공 크기 및 수를 분석하기 위해 실험예 2를 실시하였다. 상기 실험예 2에서는 상기 실시예 1-1과 동일하게 DPVDF로 딥코팅한 분리막을 제조하였다. 단, DPVDF의 농도를 0.05, 0.1 또는 0.25 wt%로 각각 다르게 제조하였으며, 이외의 제조방법은 모두 상기 실시예 1-1과 동일하게 실시하였다.

[0072] 상기에서 제조한 DPVDF 농도별 분리막의 기공 크기 및 수를 SEM 현미경으로 관찰하였으며, 상기 관찰한 현미경 결과를 도 5에 나타내었다. 상기 도 5에서 DPVDF로 코팅하지 않은 분리막을 KP로 명명하였으며, DPVDF 농도를 각각 0.05, 0.1, 0.25 wt%만큼 사용한 분리막을 각각 KPD5, KPD10, KPD25라고 명명하였다. 그 결과, DPVDF 농도가 증가할수록 분리막의 기공 크기 및 수는 감소하였다.

[0073] 또한, 상기 KP, KPD5, KPD10 및 KPD25의 기공 크기를 Porometer Porolux 1000 장비로 분석하였으며, 상기 분석 결과를 도 6에 그래프로 나타내었다. 상기 KP의 기공 크기는 54.51 nm, 상기 KPD5의 기공 크기는 48.02 nm, 상기 KPD10의 기공 크기는 44.32 nm, 상기 KPD25의 기공 크기는 31.81 nm로 확인되었다.

[0075] **실험예 3. DPVDF로 딥코팅한 분리막의 표면 특성 및 수투과도 분석**

[0076] 상기 실험예 2와 동일하게 DPVDF 농도를 각각 0.05, 0.1, 0.25 wt%만큼 사용한 분리막을 제조하였으며, 상기 실험예 2와 동일하게 각각 KPD5, KPD10, KPD25라고 명명하였다. 마찬가지로, DPVDF로 코팅하지 않은 분리막을 KP로 명명하여 준비하였다.

[0077] 상기 KP, KP5, KP10 및 KP25를 FT-IR로 DPVDF에 포함되어 있는 탄소 원자 간의 이중 결합 피크를 확인하였으며, 상기 FT-IR은 Thermofisher 사의 iS10 모델을 이용하였고, FT-IR 측정 방법은 ATR mode를 기반으로 건조된 필름을 이용하여 측정하였다.

[0078] 또한, 상기 KP, KP5, KP10 및 KP25의 수접촉각을 분석하였다. 상기 수접촉각은 SEO 사의 Phoenix 300 모델을 이용하여 측정하였으며, 탈이온수를 이용하여 ASTM D5946 방법을 기준으로 5 μ l의 물방울을 이용하여 막과 물방울의 계면 각도를 기반으로 측정하였다.

[0079] 또한 상기 KP, KP5, KP10 및 KP25의 수투과도도 분석하였다. 상기 수투과도 분석은 데드엔드셀(Deadend cell)을 이용한 Filtration 구동 방식으로 진행하였다. 보다 구체적으로, 피드 용액이 담겨져 있는 용기에 질소 가스로 압력을 가해주면 용기 내에 있는 액체가 관을 타고 데드엔드셀 내부로 흘러 들어오게 된다. 이때, 흘러들어온 액체가 데드엔드셀 아랫 부분에 위치한 막을 통해 여과되고, 상기 여과된 용액은 전자 저울을 이용하여 무게를 기록하였다. 상기 기록된 무게를 기반으로 LMH 라는 결과값을 얻었고, 이는 단위면적당 투과한 용액의 부피를 의미한다.

[0080] 상기 탄소 원자 간의 이중 결합 피크를 확인한 결과를 도 7A에 나타내었으며, 상기 수접촉각을 분석한 결과를 도 7B에 나타내었고, 상기 수투과도를 분석한 결과를 도 7C에 나타내었다.

[0081] 본 실험예 3의 결과, 딥코팅 시의 DPVDF 농도가 증가할수록 DPVDF에 포함된 탄소 원자 간의 이중 결합 피크($\sim 1720\text{ cm}^{-1}$)가 증가함을 확인하였다(도 7A). 또한 DPVDF 농도가 증가할수록 분리막 표면의 거칠기(Roughness)가 증가하면서 수접촉각도 증가하였다(도 7B). 마지막으로 DPVDF 농도가 증가할수록 수투과도가 감소하였으며, DPVDF 0.25 wt% 농도에서 수투과도가 급감하였고, 0.05 wt% 농도에서 수투과도 감소가 가장 적었다. 따라서 고분자 분리막 딥코팅 시 DPVDF 농도는 0.05 wt%가 가장 적합하다고 판단된다.

[0083] **실험예 4. 가지형 폴리에틸렌이민(Branched polyethyleneimine, BPEI) 농도에 따른 FT-IR 및 수접촉각 분석**

[0084] DPVDF 딥코팅한 분리막에 도입하는 가지형 폴리에틸렌이민(Branched polyethyleneimine, BPEI) 농도에 따른 FT-IR 피크 및 수접촉각을 분석하기 위해 실험예 4를 실시하였다. 먼저, 상기 실시예 1과 동일하게 PVDF-HFP 막을 DPVDF로 코팅한 다음, BPEI를 반응시켜 친수성으로 개질하였다. 단, 상기 실험예 4에서는 상기 BPEI를 에탄올 용매에 농도별로 0.5, 0.75 또는 1M만큼 용해하여 각각 개질하였다. 상기 실험예 4에서 상기 BPEI를 0.5M만

크 사용하여 제조한 분리막을 KPD-P5C로, 0.75M만큼 사용하여 제조한 분리막을 KPD-P7.5C으로, 1M만큼 사용하여 제조한 분리막을 KPD-P10C으로 명명하였다. 또한, BPEI을 도입하지 않고 DPVDF 딥코팅만 진행한 막을 KPD라고 명명하였고, BPEI 도입과 DPVDF 딥코팅을 모두 진행하지 않은 막을 KP으로 명명하였다. 상기 KP, KPD, KPD P5C, KPD P7.5C 및 KPD P10C의 FT-IR 피크를 분석한 결과를 도 8A에 나타내었으며, 수접촉각을 분석한 결과를 도 8B에 나타내었다.

[0085] 상기 실험예 4의 상기 FT-IR 및 수접촉각 분석은 상기 실험예 3과 동일한 방법으로 실시되었다. 단, 상기 실험예 4에서는 에탄올을 이용하여 30℃에서 6시간 동안 세척하는 과정을 추가로 수행하였다.

[0086] 본 실험예 4의 결과, BPEI 농도가 증가함에 따라 N-H bending peak인 ~ 1650 , $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$ 피크가 증가하였다(도 8A). 또한, BPEI 농도가 증가함에 따라 수접촉각이 감소하였다(도 8B).

[0088] **실험예 5. 고분자 분리막 제조에서 최적의 가지형 폴리에틸렌이민(Branched polyethyleneimine, BPEI) 농도 분석**

[0090] **5-1. 가지형 폴리에틸렌이민(Branched polyethyleneimine, BPEI) 농도에 따른 분리막의 기공 구조 분석**

[0091] DPVDF 딥코팅한 분리막에 도입하는 가지형 폴리에틸렌이민(Branched polyethyleneimine, BPEI) 농도에 따른 분리막의 기공 구조를 분석하기 위해 실험예 5-1를 실시하였다. 상기 실험예 4와 동일하게 BPEI을 농도별로 도입한 분리막 KP, KPD P5C, KPD P7.5C 및 KPD P10C을 제조하였다.

[0092] 상기 KP, KPD P5C, KPD P7.5C 및 KPD P10C의 기공 구조를 SEM 현미경으로 관찰하였으며, 관찰 방법은 상기 실험예 1과 동일하게 진행하였다. 상기 관찰한 결과를 도 9에 나타내었다.

[0093] 본 실험예 5-1의 결과, 상기 BPEI을 0.5 또는 0.75M만큼 도입하면 기공 구조가 유지되나, 상기 BPEI을 1M만큼 도입하면 기공 개수 및 크기가 감소되는 것을 확인하였다.

[0095] **5-2. 가지형 폴리에틸렌이민(Branched polyethyleneimine, BPEI) 농도에 따른 분리막의 수투과도 분석**

[0096] DPVDF 딥코팅한 분리막에 도입하는 가지형 폴리에틸렌이민(Branched polyethyleneimine, BPEI) 농도에 따른 분리막의 수투과도를 분석하기 위해 실험예 5-1를 실시하였다. 상기 실험예 4와 동일하게 BPEI을 농도별로 도입한 분리막 KP, KPD P5C, KPD P7.5C 및 KPD P10C을 제조하였다.

[0097] 상기 KP, KPD P5C, KPD P7.5C 및 KPD P10C의 수투과도 분석은 상기 실험예 3과 동일하게 실시하였으며, 상기 수투과도를 분석한 결과를 도 10에 나타내었다.

[0098] 본 실험예 5-2의 결과, BPEI을 도입하지 않은 막(M)에 비해 BPEI을 0.5 M만큼 도입한 막(KPD P5C)에서 수투과도가 증가하였으며, 0.75 M만큼 도입한 막(KPD P7.5C)에서 수투과도가 가장 높았다. 하지만 BPEI을 1 M만큼 도입한 막(KPD P10C)에서는 상기 KPD P5C에 비해 수투과도가 낮았다(도 10). 따라서 본 발명의 고분자 분리막을 제조하는데 있어서, 상기 BPEI을 0.75 M만큼 도입하는 것이 가장 바람직하다고 판단된다.

[0100] **실험예 6. 친수성으로 개질한 분리막의 원소 분석**

[0101] 상기 실시예 1과 동일하게 고분자 분리막을 제조하였다. 보다 상세하게는, 상기 실시예 1과 동일하게 PVDF-HFP 막을 아세트산과 에탄올을 5:5로 혼합한 용매에 DPVDF 0.05 wt%을 포함하는 딥코팅 용액으로 딥코팅한 후, 에탄올 용매에 BPEI을 0.75M만큼 용해한 용액으로 친수성 개질한 분리막을 원소 분석하였다. 상기 실험예 6에서 EDS(Energy dispersive spectrometer) Mapping 방식을 이용하여 원소를 분석하였으며, 상기 실험예 6의 결과는 도 11에 나타내었다.

[0102] 본 실험예 6의 결과, 친수성 개질 전의 분리막에 비해 친수성 개질 후의 분리막에서 질소(N) 원소가 막 전체에 고르게 나타나는 것을 확인하였다. 그리고 친수성 개질 후에도 분리막 단면의 기공 구조는 그대로 유지되었다(도 11).

[0104] **실험예 7. 친수성으로 개질한 분리막의 BSA 용액 투과 속도 및 제거율 확인**

[0105] 상기 실시예 1과 동일하게 제조한 고분자 분리막의 BSA 용액 투과 속도 및 제거율을 확인하기 위해 실험예 7을 실시하였다. 상기 실험예 7에서 BSA 용액 투과 속도를 분석한 방법은 상기 실험예 3과 동일하게 진행하였다. 단, 상기 실험예 3에서는 투과용액으로 탈이온수를 사용하였으나, 상기 실험예 7에서는 PBS 용액에 BSA를 1 g/L 농도로 용해시킨 용액을 투과용액으로 사용하였다. 이외의 실험 방법은 모두 상기 실험예 3과 동일하게 진행하였다. 상기 실험예 7의 실험 결과는 도 12에 나타내었다.

[0106] 본 실험예 7의 결과, DPVDF 딥코팅 및 친수성 개질한 분리막의 BSA 용액 투과속도가 증가하였으며(도 12A), 단 백질 흡착 성능은 낮은 것을 확인하였다(도 12B).

[0108] **실시예 2. 제파민 D-230(Jeffamine D-230)에 의해 친수성으로 개질된 고분자 분리막의 제조**

[0109] DPVDF로 딥코팅하고 제파민 D-230(Jeffamine D-230)를 반응시켜 친수성으로 개질한 고분자 분리막을 제조하기 위해 실시예 2를 실시하였다. 상기 실시예 2에서는 상기 실시예 1-1과 동일하게 DPVDF로 딥코팅된 분리막을 제조하였다.

[0110] 상기 실시예 1-1에서 딥코팅한 분리막을 제파민 D-230(Jeffamine D-230)과 반응시켜 친수성으로 개질하였다. 먼저, 제파민 D-230 용액을 준비하였다. 상기 용액은 에탄올 용매에 제파민 D-230을 0.80M만큼 용해하여 준비하였다. 상기 실시예 1-1에서 딥코팅한 분리막을 상기 제파민 D-230 용액에 20초 동안 침지한 뒤, 80℃에서 10분 동안 건조하였다. 상기 침지 및 건조 과정에서 상기 분리막에 코팅된 DPVDF와 제파민 D-230 간의 마이클 첨가 반응(Michael addition reaction)이 유도된다.

[0112] **실험예 8. 제파민 D-230(Jeffamine D-230) 농도에 따른 FT-IR 피크 및 수접촉각 분석**

[0113] 제파민 D-230(Jeffamine D-230) 농도에 따른 FT-IR 피크 및 수접촉각 분석하기 위해 실험예 8을 실시하였다. 먼저, 상기 실시예 2와 동일하게 DPVDF로 딥코팅한 후, 제파민 D-230으로 개질한 분리막을 제조하였다. 단, 상기 제파민 D-230을 농도별로 0.20, 0.50 또는 0.80 M만큼 에탄올에 용해하여 분리막에 도입하였다. 이외의 제조 방법은 상기 실시예 2와 동일하게 진행하였다. 상기에서 제파민 D-230을 0.20 M만큼 사용하여 제조한 분리막을 DPVDF-J20으로, 제파민 D-230을 0.50 M만큼 사용하여 제조한 분리막을 DPVDF-J50으로, 제파민 D-230을 0.80 M만큼 사용하여 제조한 분리막을 DPVDF-J80으로 명명하였다.

[0114] 상기 DPVDF-J20, DPVDF-J50 및 DPVDF-J80의 FT-IR 피크를 상기 실험예 3과 동일한 방법으로 분석하였으며, 상기 실험예 8에서 FT-IR 피크를 분석한 결과는 도 13A에 나타내었고, 수접촉각을 분석한 결과는 도 13B에 나타내었다.

[0115] 본 실험예 8의 결과, 제파민 D-230이 도입된 것을 FT-IR 피크를 통해 확인할 수 있으며, 보다 구체적으로는 N-H stretching, N-H bending, C=O stretching 피크의 증가를 통해 제파민 D-230이 도입된 것을 알 수 있다(도 13A). 또한, 제파민 D-230 농도가 증가함에 따라 수접촉각이 감소하면서 친수성으로 개질된 것을 확인하였다(도 13B).

[0117] **실시예 3. 에틸렌 디아민(Ethylene diamine, EDA)에 의해 친수성으로 개질된 고분자 분리막의 제조**

[0118] DPVDF로 딥코팅하고 에틸렌 디아민(Ethylene diamine, EDA)를 반응시켜 친수성으로 개질한 고분자 분리막을 제조하기 위해 실시예 3을 실시하였다. 상기 실시예 3에서는 상기 실시예 1-1과 동일하게 DPVDF로 딥코팅된 분리막을 제조하였다.

[0119] 상기 실시예 1-1에서 딥코팅한 분리막을 에틸렌 디아민(Ethylene diamine, EDA)과 반응시켜 친수성으로 개질하였다. 먼저, 에틸렌 디아민 용액을 준비하였다. 상기 용액은 에탄올 용매에 에틸렌 디아민을 0.75M만큼 용해하여 준비하였다. 상기 실시예 1-1에서 딥코팅한 분리막을 상기 에틸렌 디아민 용액에 20초 동안 침지한 뒤, 80℃에서 10분 동안 건조하였다. 상기 침지 및 건조 과정에서 상기 분리막에 코팅된 DPVDF와 에틸렌 디아민 간의 마이클 첨가 반응(Michael addition reaction)이 유도된다.

- [0121] 실시예 4. 트리에틸렌테트라아민(Triethylenetetramine, TETA)에 의해 친수성으로 개질된 고분자 분리막의 제조
- [0122] DPVDF로 딥코팅하고 트리에틸렌테트라아민(Triethylenetetramine, TETA)를 반응시켜 친수성으로 개질한 고분자 분리막을 제조하기 위해 실시예 4를 실시하였다. 상기 실시예 4에서는 상기 실시예 1-1과 동일하게 DPVDF로 딥코팅된 분리막을 제조하였다.
- [0123] 상기 실시예 1-1에서 딥코팅한 분리막을 트리에틸렌테트라아민(Triethylenetetramine, TETA)과 반응시켜 친수성으로 개질하였다. 먼저, 트리에틸렌테트라아민 용액을 준비하였다. 상기 용액은 에탄올 용매에 트리에틸렌테트라아민을 0.75M만큼 용해하여 준비하였다. 상기 실시예 1-1에서 딥코팅한 분리막을 상기 트리에틸렌테트라아민 용액에 20초 동안 침지한 뒤, 80℃에서 10분 동안 건조하였다. 상기 침지 및 건조 과정에서 상기 분리막에 코팅된 DPVDF와 트리에틸렌테트라아민 간의 마이클 첨가 반응(Michael addition reaction)이 유도된다.
- [0125] 실시예 5. 다이에틸렌 트리아민(Diethylene triamine, DETA)에 의해 친수성으로 개질된 고분자 분리막의 제조
- [0126] DPVDF로 딥코팅하고 다이에틸렌 트리아민(Diethylene triamine, DETA)를 반응시켜 친수성으로 개질한 고분자 분리막을 제조하기 위해 실시예 5를 실시하였다. 상기 실시예 5에서는 상기 실시예 1-1과 동일하게 DPVDF로 딥코팅된 분리막을 제조하였다.
- [0127] 상기 실시예 1-1에서 딥코팅한 분리막을 다이에틸렌 트리아민(Diethylene triamine, DETA)과 반응시켜 친수성으로 개질하였다. 먼저, 다이에틸렌 트리아민 용액을 준비하였다. 상기 용액은 에탄올 용매에 다이에틸렌 트리아민을 0.75M만큼 용해하여 준비하였다. 상기 실시예 1-1에서 딥코팅한 분리막을 상기 다이에틸렌 트리아민 용액에 20초 동안 침지한 뒤, 80℃에서 10분 동안 건조하였다. 상기 침지 및 건조 과정에서 상기 분리막에 코팅된 DPVDF와 다이에틸렌 트리아민 간의 마이클 첨가 반응(Michael addition reaction)이 유도된다.
- [0129] 실험예 9. 친수성 개질에 사용되는 단분자 종류에 따른 FT-IR 피크 및 수접촉각 분석
- [0130] 친수성 개질에 사용되는 단분자 종류에 따른 FT-IR 피크 및 수접촉각을 분석하기 위해 실험예 9를 실시하였다. 상기 단분자 종류로는 에틸렌 디아민(Ethylene diamine, EDA), 트리에틸렌테트라아민(Triethylenetetramine, TETA) 및 다이에틸렌 트리아민(Diethylene triamine, DETA)을 사용하였다. 상기 실시예 3 내지 5와 동일하게 분리막을 각각 제조하였다. 상기 실시예 3에서 제조한 분리막을 DPVDF-EDA로, 상기 실시예 4에서 제조한 분리막을 DPVDF-TETA로, 상기 실시예 5에서 제조한 분리막을 DPVDF-DETA로 명명하였다.
- [0131] 상기 DPVDF-EDA, DPVDF-TETA, DPVDF-DETA의 FT-IR 피크 및 수접촉각을 분석하였으며, 상기 FT-IR 피크 및 수접촉각을 분석하는 방법은 상기 실험예 3과 동일하게 실시하였다. 상기 실험예 9에서 FT-IR 피크를 분석한 결과로도 14A에 나타내었으며, 수접촉각을 분석한 결과로도 14B에 나타내었다.
- [0132] 본 실험예 9의 결과, EDA, TETA 및 DETA가 각각 도입된 것을 FT-IR 피크를 통해 확인할 수 있다. 상기 EDA, TETA 및 DETA의 기능기는 DPVDF의 C=C 결합을 이용하여 반응하기 때문에 상기 기능기 도입이 진행되면서 대조군인 DPVDF에 비해 DPVDF-EDA, DPVDF-TETA 및 DPVDF-DETA에서 C=C 이중결합 피크가 감소하는 경향이 관찰되었다. 또한, 아민기가 도입되면서 NH_2 bending($1640, 1580 \text{ cm}^{-1}$)과 NH_2 stretching peak($3400-3300 \text{ cm}^{-1}$)가 증가하는 것이 관찰되었다(도 14A). 또한, 상기 DPVDF-EDA, DPVDF-TETA, DPVDF-DETA의 수접촉각은 상기 DPVDF에 비해 감소한 것을 확인하였다. 보다 구체적으로, 상기 DPVDF의 수접촉각은 121.1° 이고, 상기 DPVDF-EDA의 수접촉각은 93.2° 이고, 상기 DPVDF-DETA의 수접촉각은 98.3° 이고, 상기 DPVDF-TETA의 수접촉각은 96.4° 인 것을 확인하였다(도 14B).
- [0134] 실험예 10. 친수성으로 개질된 고분자 분리막의 바이러스 제거 효과
- [0135] 친수성으로 개질된 고분자 분리막의 바이러스 제거 효과를 알아보기 위해 실험예 10을 실시하였다. 상기 실시예 1과 동일하게 DPVDF 딥코팅한 후, 친수성으로 개질하여 분리막을 제조하였다. 상기 실시예 1에서 제조한 분리막을 이용하여 박테리오파지 PP7 바이러스 제거 효과를 알아보았다.

[0136] 상기 실험에 10에서 사용한 바이러스는 박테리오파지 PP7 바이러스(ca. 28nm)를 사용하였고, 버퍼로는 PBS를 사용하였다. 상기 실험에 10의 실험과정은 1 bar 압력으로 투과 실험을 진행하였고, 투과 실험전 버퍼용액으로 충분히 막을 세척해 준 뒤 실험을 진행하였다. 용액 구성은 상기 PP7 Virus 가 포함된 10mM PBS 용액을 구성으로 투과실험을 진행하였다. 상기 실험에 10의 결과를 하기 표 1 및 도 15에 나타내었다.

[0137] 본 실험에 10의 결과, 상기 실시예 1에서 제조한 분리막의 LRV(Log reduction value) 값이 4.28~4.63으로, 바이러스 제거율이 99.99%로 확인되었다.

표 1

Starting Number = 1 million bacteria		
Log Reduction	% Reduction	Bacteria Remaining
0	0%	1,000,000
1	90%	100,000
2	99%	10,000
3	99.9%	1,000
4	99.99%	100
5	99.999%	10

[0139]

[0141] 이상 설명으로부터, 본 발명에 속하는 기술 분야의 당업자는 본 발명의 그 기술적 사상이나 필수적 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 이와 관련하여, 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며, 한정적인 것이 아닌 것으로서 이해해야만 한다.

도면

도면1

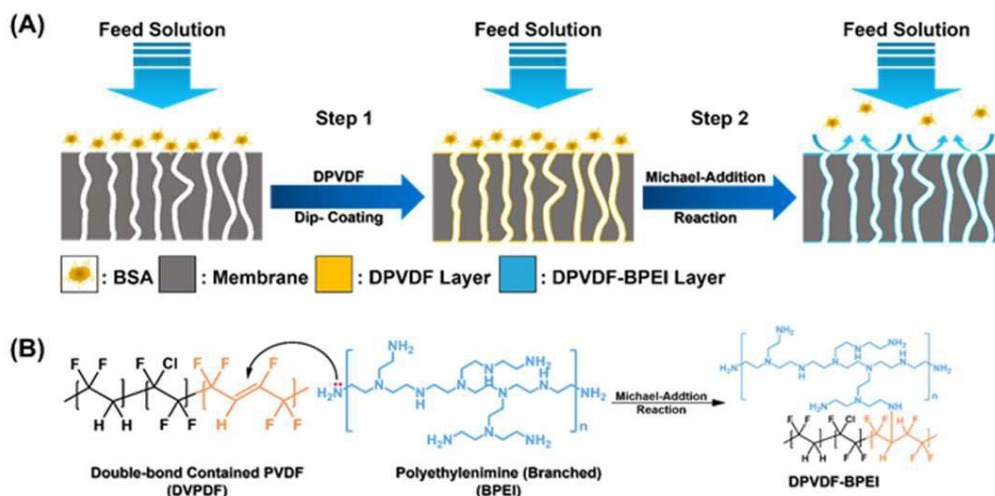
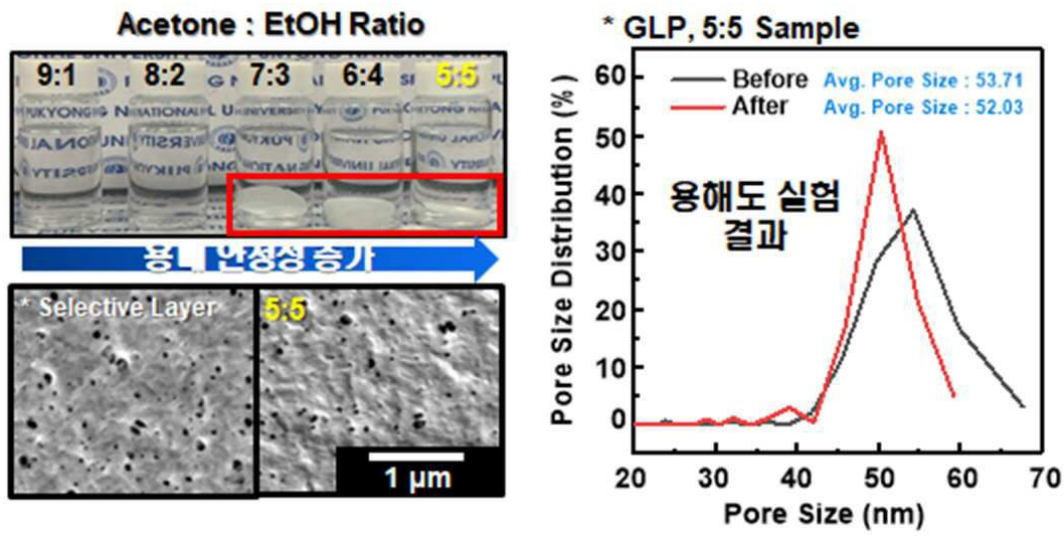
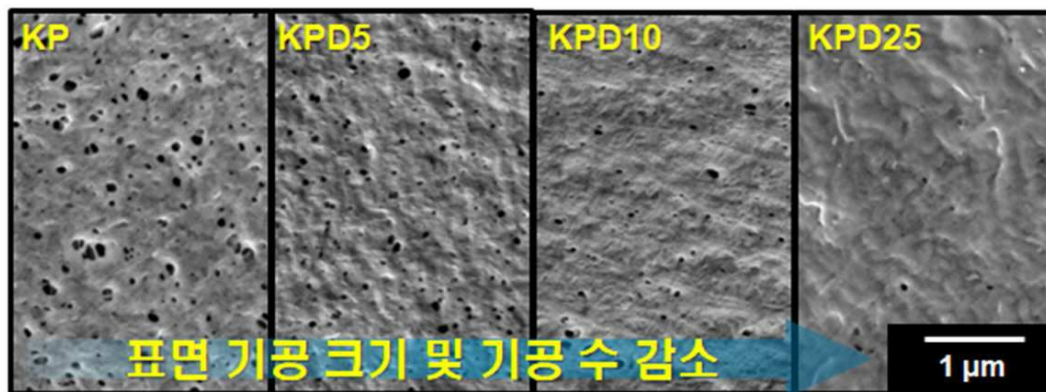


Fig 1. (A) Strategy of anti-fouling membrane (B) Scheme of modification of DPVDF (Double-bond Contained PVDF)

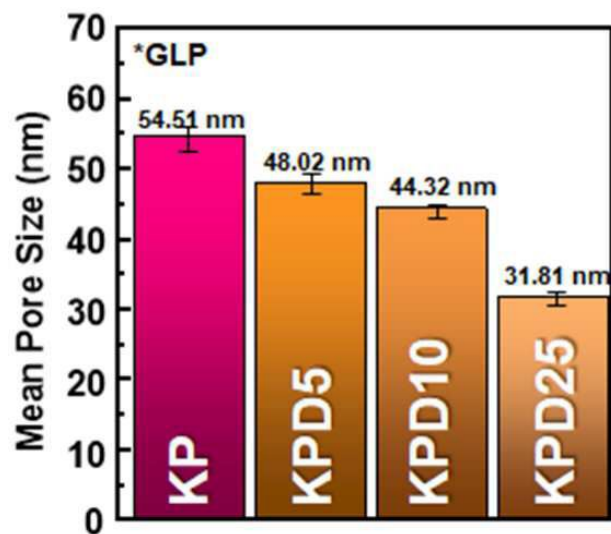
도면4



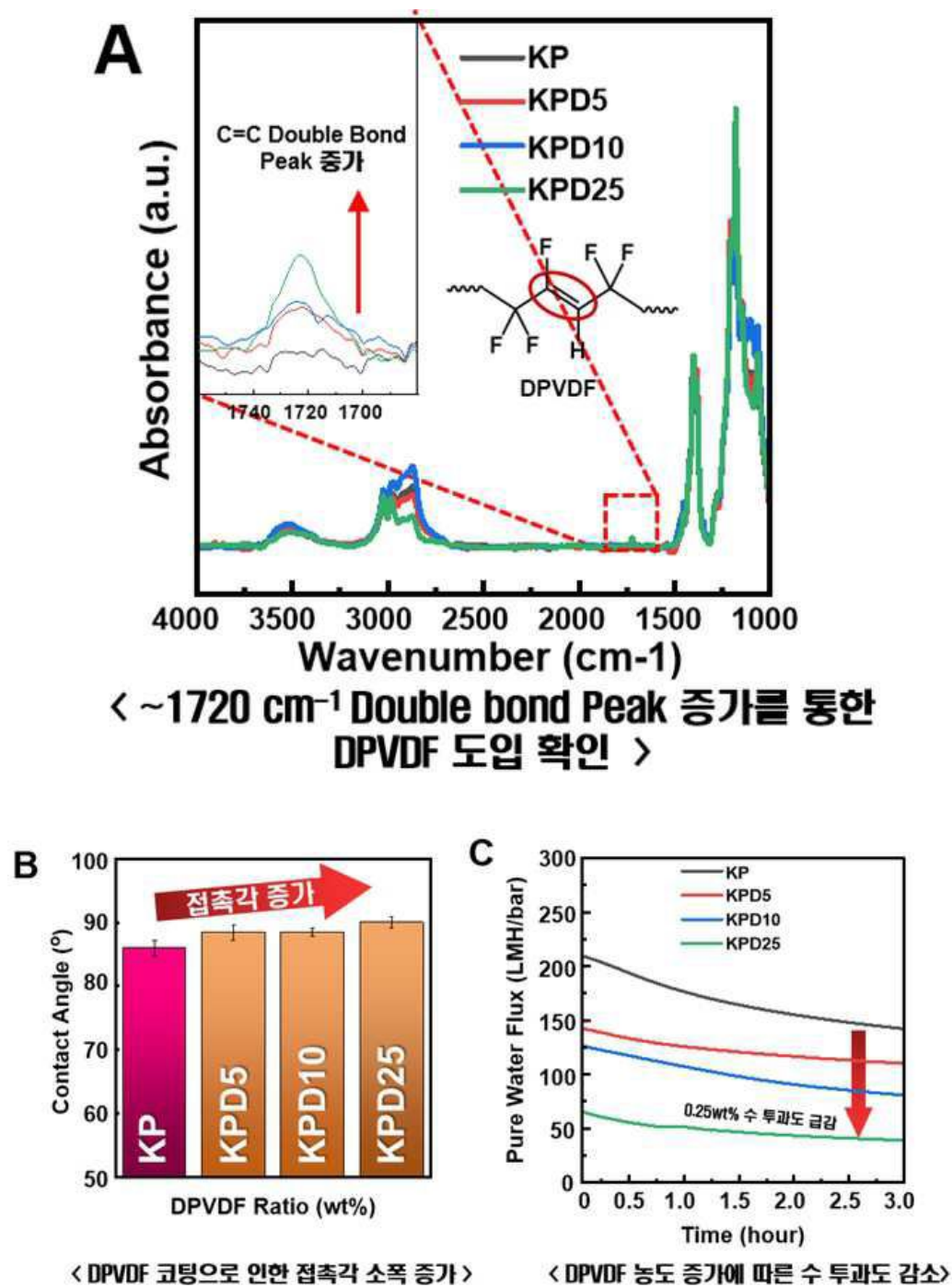
도면5



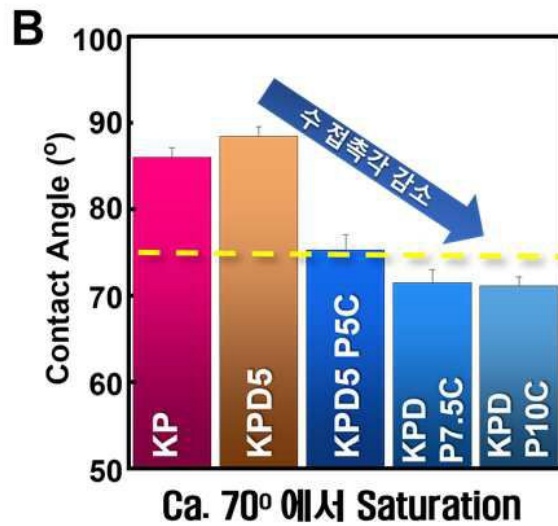
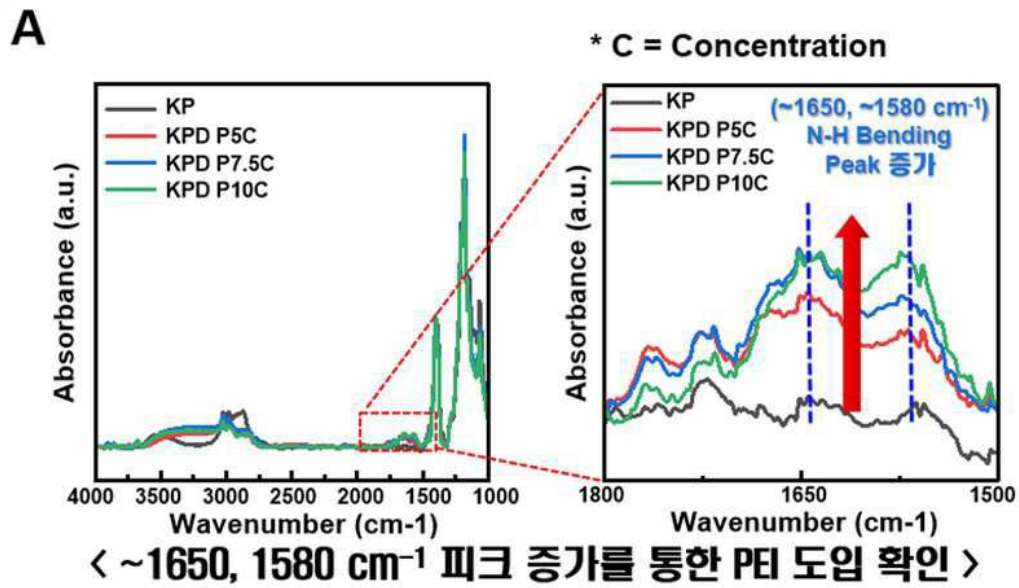
도면6



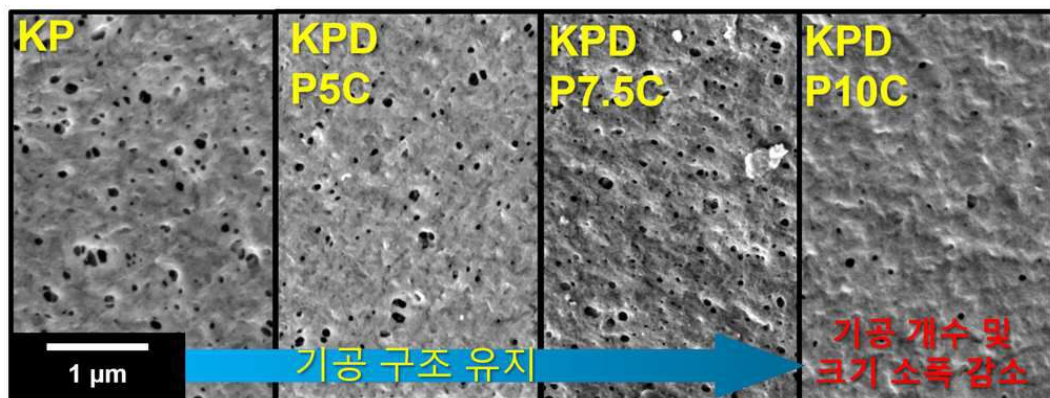
도면7



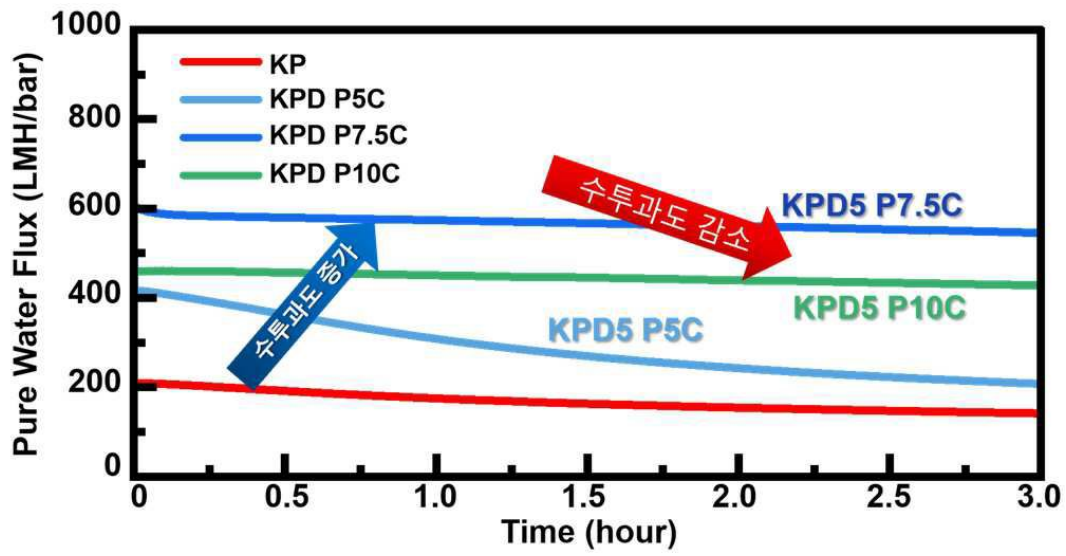
도면8



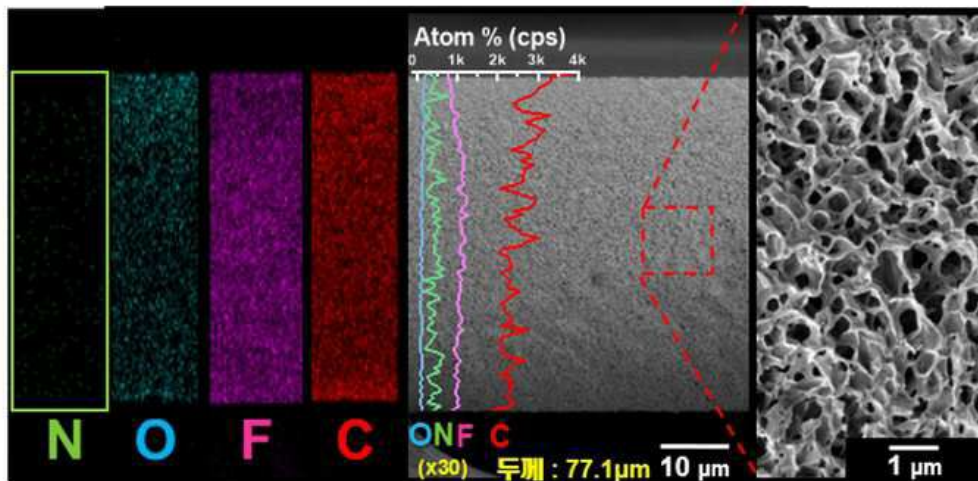
도면9



도면10



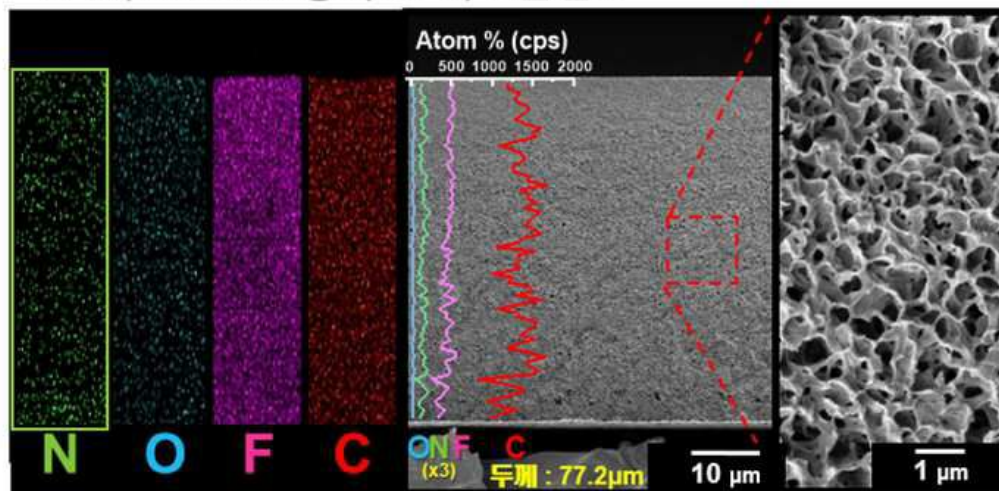
도면11



제막 후 잔여 첨가제로 인한 산소 원소 검출

친수화 개질

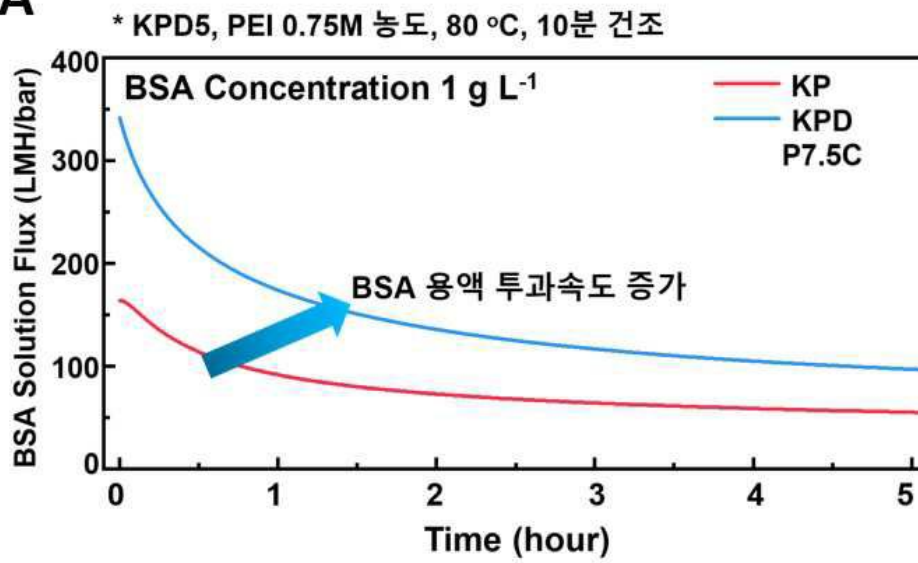
* KPD5, PEI 0.75M 농도, 80 °C, 10분 건조



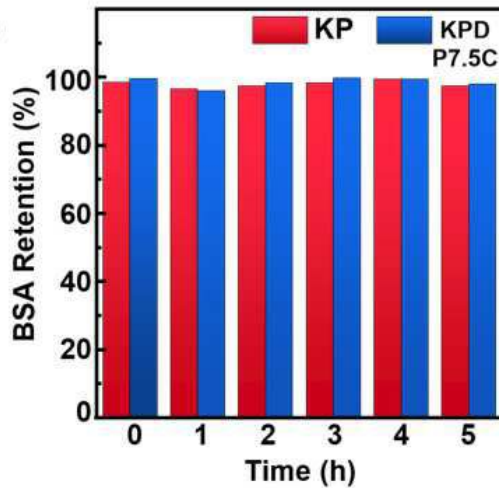
친수화 개질 결과 -NH₂ 도입으로 인한 질소 원소 검출

도면12

A



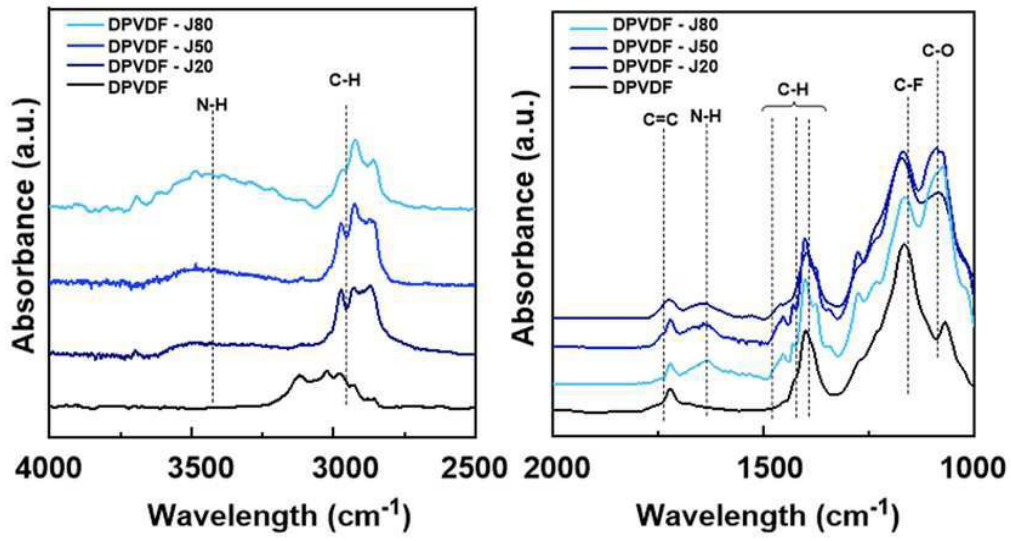
B



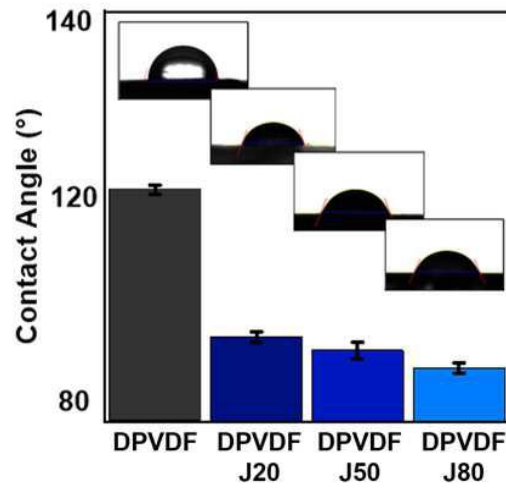
< 낮은 단백질 흡착성능 유지 >

도면13

A

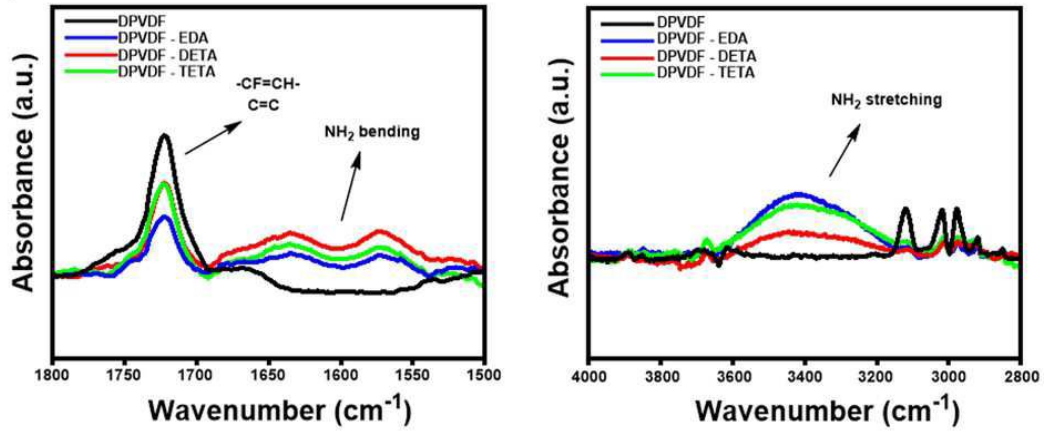


B

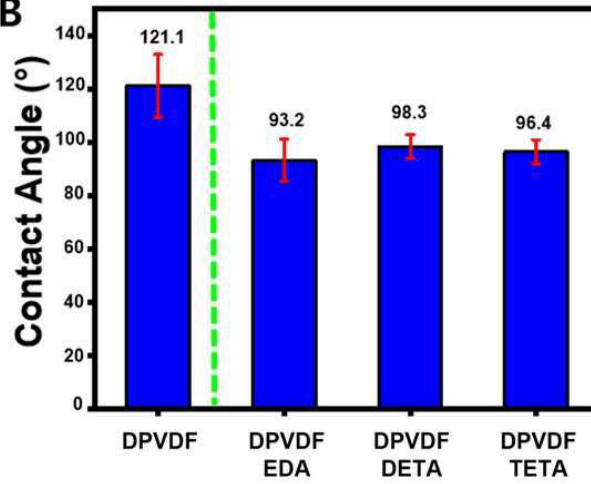


도면14

A



B



도면15

