

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0017316 (43) 공개일자 2014년02월11일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) B01D 69/02 (2006.01) B01D 61/14 (2006.01) B01D 69/12 (2006.01) B01D 71/00 (2006.01)	(71) 출원인 경희대학교 산학협력단 경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732, 국제캠퍼스 내 (서천동, 경희대학교)	
(21) 출원번호 10-2012-0084121	(72) 발명자	
(22) 출원일자 2012년07월31일	이용택	
심사청구일자 2012년07월31일	경기 성남시 분당구 양현로166번길 20, 901동 1202호 (이매동, 이매촌동신9단지아파트)	
	지기용	
	경기 용인시 수지구 진산로 90, 508동 902호 (풍 덕천동, 진산마을삼성5차아파트)	
	김진수	
	경기 성남시 분당구 수내로 206, 305동 1302호 (수 내동, 푸른마을벽산신성아파트)	
	(74) 대리인	
	특허법인 대아	

전체 청구항 수 : 총 16 항

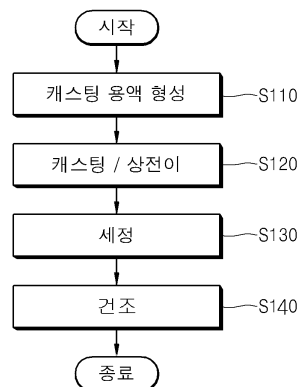
(54) 발명의 명칭 MOF를 이용한 한외 여과막 제조 방법

(57) 요약

MOF(Metal organic frameworks)를 이용한 미세 다공성 정밀 한외 여과막 제조 방법에 대하여 개시한다.

본 발명에 따른 한외 여과막 제조 방법은 (a) 고분자 수지, 극성 아프로틱(aprotic) 유기용매 및 MOF(Metal organic frameworks)를 포함하는 캐스팅 용액을 형성하는 단계; (b) 상기 캐스팅 용액을 지지체에 캐스팅한 후, 비용매에 침지하여 고분자 수지를 고형화시키는 단계; (c) 상기 고형화된 고분자 수지를 세정하고, 상기 지지체로부터 탈리시키는 단계; 및 (d) 상기 탈리된 고분자 수지를 건조하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

- (a) 고분자 수지, 극성 아프로틱(aprotic) 유기용매 및 MOF(Metal organic frameworks)를 포함하는 캐스팅 용액을 형성하는 단계;
- (b) 상기 캐스팅 용액을 지지체에 캐스팅한 후, 비용매에 침지하여 고분자 수지를 고형화시키는 단계;
- (c) 상기 고형화된 고분자 수지를 세정하고, 상기 지지체로부터 탈리시키는 단계; 및
- (d) 상기 탈리된 고분자 수지를 건조하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 한외 여과막 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 MOF는

산 처리된 MOF를 포함하는 것을 특징으로 하는 한외 여과막 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 고분자 수지는

불소계 고분자, 이미드계 고분자, 셀룰로오스계 고분자 및 비닐계 고분자 중에서 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 한외 여과막 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 극성 아프로틱 유기용매는

디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈 및 디메틸술폰사이드 중에서 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 한외 여과막 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 MOF는

상기 극성 아프로틱 유기용매와 착화합물을 형성하는 것을 특징으로 하는 한외 여과막 제조 방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 MOF는

Cr MIL, IRMOF-1, MAMS, CuBTC(HKUST-1) 및 ZIF 중에서 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 한외 여과막

제조 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 캐스팅 용액은

극성 아프로틱(aprotic) 유기용매 100 중량부에 대하여, 고분자 수지 10~50중량부 및 MOF 0.1~1중량부를 포함하는 것을 특징으로 하는 한외 여과막 제조 방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 캐스팅 용액은

친수성 고분자 첨가제 및 유기산 상전이 응고촉매 중 1종 이상을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 한외 여과막 제조 방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 지지체는

폴리에스테르, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리아미드 및 폴리이미드 중 1종 이상을 포함하는 필름이거나, 부직포인 것을 특징으로 하는 한외 여과막 제조 방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 (b) 단계는

5~60℃에서 수행되는 것을 특징으로 하는 한외 여과막 제조 방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 (b) 단계는

상기 캐스팅 용액을 상기 지지체에 100~300 μ m 두께로 캐스팅하는 것을 특징으로 하는 한외 여과막 제조 방법.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 비용매의 온도는

5~40℃인 것을 특징으로 하는 한외 여과막 제조 방법.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 캐스팅 후 상기 비용매 침지전까지 상기 캐스팅 용액의 노출 상대 습도가 60~80%이고, 노출 시간이 5~120 초인 것을 특징으로 하는 한외 여과막 제조 방법.

청구항 14

제1항에 있어서,

상기 (c) 단계에서, 상기 세정은

25~80℃에서 수행되는 것을 특징으로 하는 한외 여과막 제조 방법.

청구항 15

제1항에 있어서,

상기 (d) 단계에서, 상기 건조는

60~105℃에서 수행되는 것을 특징으로 하는 한외 여과막 제조 방법.

청구항 16

제1항 내지 제15항 중 어느 하나의 항에 기재된 방법으로 제조된 한외 여과막.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 한외 여과막(ultrafiltration) 제조 방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는, MOF(metal organic frameworks)를 이용한 미세 다공성 한외 여과막 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 한외 여과막(ultrafiltration)의 일반적인 제조법으로는 대체로 NIPS (Non-solvent induced phase separation) 및 TIPS 상전이 공정을 이용하여 제조된다. NIPS 공정은 고분자 용액을 얇은 필름 형태로 캐스팅한 후 비용매에 침지하였을 때 용매-비용매 치환 과정에서 조성이 불안정한 두 가지 상으로 분산된 후 고체 고분자와 액체의 용매/비용매로 완전 분리가 일어난다. 이에 비해 TIPS 공정에 의한 한외 여과막 제조법은 고분자와 희석제 분산상을 가열하여 녹인 후 냉각에 의해 고화시키고 희석제를 추출함으로써 고체 고분자를 중공사 또는 박막 필름 형태로 획득하여 한외 여과막으로 사용한다.

[0003] 한외 여과막은 사용하는 고분자, 용매, 첨가제, 응고조 조성 및 제조 공정에 따라 그 기공의 크기, 공극률, 고형물 밀도, 표면 및 단면 구조에 있어 다른 특성을 나타낸다.

[0004] 한외 여과막의 경우, 비대칭성이 증가하면 보다 많은 투과 수량을 확보할 수 있을 뿐만 아니라 제거 효율 또한 향상될 수 있다. 또한 한외 여과막의 경우, 비용매 첨가제의 첨가를 통하여 비대칭성 향상과 함께 거대 기공을 형성함으로써 투과 수량, 내구성이 크게 향상될 수 있다.

[0005] 또한 한외 여과막의 내오염성 및 수투과도를 향상시키기 위해 첨가제로 사용하는 유·무기 친수성 첨가제, 비용매 첨가제, 나노입자의 첨가를 통하여 한외 여과막의 친수성을 향상시켜 막의 내오염성 및 수투과도를 크게 향상시킴으로써 분리막의 성능의 향상을 가져올 수 있다.

[0006] 그러나, 유·무기 친수성 고분자 첨가제, 비용매 첨가제 나노입자 등의 첨가제는 투과 고정화가 되지 않아 한외

여과막을 통한 투과 실험 후 첨가제가 한외 여과막에서 빠져나오는 문제점이 있다.

- [0007] 본 발명에 관련된 배경기술로는 대한민국 공개특허공보 제10-2008-0061049호(2008.07.02. 공개)에 개시된 친수화된 분리막의 제조방법이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 본 발명의 목적은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해 제안된 것으로, 금속 원소를 함유하는 MOF를 산처리하여 친수성을 증가 시키고 고분자 수지와의 화학적 결합을 유도함으로써 상전이 과정 중 응고 시 친수성을 향상시킴으로써 비대칭성을 향상시키고, 아울러 친수성의 첨가제를 첨가하여 막의 투과 플럭스를 향상시켜 높은 투과도를 갖는 미세 다공성 정밀 한외 여과막 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0009] 상기 하나의 목적을 달성하기 위한 본 발명의 실시예에 따른 한외 여과막 제조 방법은 (a) 고분자 수지, 극성 아프로틱(aprotic) 유기용매 및 MOF(Metal organic frameworks)를 포함하는 캐스팅 용액을 형성하는 단계; (b) 상기 캐스팅 용액을 지지체에 캐스팅한 후, 비용매에 침지하여 고분자 수지를 고형화시키는 단계; (c) 상기 고형화된 고분자 수지를 세정하고, 상기 지지체로부터 탈리시키는 단계; 및 (d) 상기 탈리된 고분자 수지를 건조하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.

- [0010] 이때, 상기 MOF는 산 처리된 MOF를 포함하는 것이 보다 바람직하다.

발명의 효과

- [0011] 본 발명에 따른 MOF를 이용한 미세 다공성 정밀 한외 여과막 제조 방법에 따르면, MOF를 고분자 캐스팅 용액에 첨가함으로써 예비 응고(pre-emulsifying)를 활성화시킬 수 있으며, 아울러 상전이 과정에서 정밀 한외 여과막이 상층부와 하층부 간에 비대칭성을 갖도록 유도함으로써 높은 공극률을 유지하고 다양한 평균 기공 크기를 갖도록 할 수 있다.
- [0012] 이에 따라, 전자재료, 식품, 음료, 제약 등 다양한 기공 크기와 투과 수량 및 제거 효율에 적합한 필터 재료에 대응할 수 있는 정밀 한외 여과막을 양산해 낼 수 있다.
- [0013] 또한, 첨가제인 MOF가 투과 실험 후에 막으로부터 빠져나와, 투과물 물에 금속이온이 들어가는 문제점을 개선할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0014] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 한외 여과막 제조 방법을 개략적으로 나타낸 순서도이다.
- 도 2는 본 발명에 이용될 수 있는 MOF의 예를 나타낸 것이다.
- 도 3 내지 도 5는 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1에 따라 제조된 한외 여과막의 친수화도를 나타내는 사진이다.
- 도 6은 실시예 1에 따라 제조된 한외 여과막 시편의 SEM 사진을 나타낸 것이다.
- 도 7은 실시예 1에 따라 제조된 한외 여과막 시편의 MOF 분산도를 나타낸 것이다.
- 도 8은 실시예 2에 따라 제조된 한외 여과막 시편의 SEM 사진을 나타낸 것이다.
- 도 9는 실시예 1에 따라 제조된 한외 여과막 시편의 MOF 분산도를 나타낸 것이다.

도 10은 비교예 1에 따라 제조된 한외 여과막 시편의 SEM 사진을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0015] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나, 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.
- [0016] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 MOF를 이용한 미세 다공성 한외 여과막 제조 방법에 관하여 상세히 설명하기로 한다.
- [0017] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 한외 여과막 제조 방법을 개략적으로 나타낸 순서도이다.
- [0018] 본 발명에서는 한외 여과막을 제조하기 위하여, 용매-비용매 치환 상전이법을 이용한다.
- [0019] 도 1을 참조하면, 본 발명에 따른 한외 여과막 제조 방법은 캐스팅 용액 형성 단계(S110), 캐스팅/상전이 단계(S120), 세정 단계(S130) 및 건조 단계(S140)를 포함한다.
- [0020] 우선, 캐스팅 용액 형성 단계(S110)에서는 용해조 내에서, 고분자 수지, 극성 아프로틱(aprotic) 유기용매 및 MOF(Metal organic frameworks)를 포함하는 캐스팅 용액을 형성한다.
- [0021] 캐스팅 용액의 조액은 대략 60℃의 질소 분위기 하에서 이루어질 수 있으며, 24시간 이상 완전히 용해시킨 후 초음파 진동과 감압 분위기를 순차적으로 조성하여 캐스팅 용액 내 기포를 충분히 제거하는 것이 바람직하다.
- [0022] 분리막을 제조할 수 있는 고분자 수지로는 폴리비닐리덴플로라이드 등의 불소계 고분자, 폴리에테르술폰 등의 술폰계 고분자, 폴리에테르이미드 등의 이미드계 고분자, 셀룰로스아세테이트 등의 셀룰로스계 고분자, 폴리아크릴로니트릴 등의 비닐계 고분자 등이 사용될 수 있으며, 이 중에서도 염소에 대한 내성이 강한 폴리비닐리덴플로라이드 같은 불소계 고분자를 이용하는 것이 보다 바람직하다.
- [0023] 상기 고분자 수지는 극성 아프로틱 유기용매 100 중량부에 대하여, 10~50중량부로 사용되는 것이 보다 바람직하다. 고분자 수지가 10중량부 미만일 경우 제조되는 한외 여과막의 여재로 작용이 불충분하다. 반대로, 고분자 수지가 50중량부를 초과하는 경우, 점도의 과다한 상승으로 인하여 캐스팅이 어려워질 수 있다.
- [0024] 극성 아프로틱 유기용매는 고분자 수지를 용해하는 역할을 한다. 이러한 극성 아프로틱 유기용매는 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈, 디메틸술폰사이드 등을 1종 이상 이용할 수 있다.
- [0025] MOF는 극성 아프로틱 유기용매와 착화합물을 형성하여, MOF 고분자 수지 상전이 과정 중 응고시 친수성을 향상 시킴으로써 비대칭성을 향상시키는 역할을 한다. 이러한 MOF는 MOF는 Cr MIL, IRMOF-1, MAMS, CuBTC(HKUST-1), ZIF 등을 1종 이상 이용할 수 있다. 도 2에서는 CuBTC(HKUST-1)의 화학구조를 나타내었다.
- [0026] 이때, MOF는 일반 MOF를 이용할 수 있으며, 산 처리된 MOF를 이용하는 것이 보다 바람직하다.
- [0027] MOF의 산 처리는 MOF에 OH기를 활성화시켜 친수성 조건을 형성하기 위해 여러 종류의 산을 첨가하여 OH기가 활성화된 산 처리 MOF를 형성한다. 보다 구체적으로, MOF의 산 처리는 MOF에 일정량의 산을 넣고 알코올 용매를 일정량 채운 후 실내 온도에서 일정한 시간 동안 교반한 후, 페이퍼 필터로 3회 이상 감압을 수행하여 MOF를 필터링하고, 그 결과물을 오븐에서 60℃ 이상의 온도 및 24시간 정도의 시간동안 건조하는 것을 제시할 수 있다. 이때, 산 처리에 이용되는 산은 HCl, H₂SO₄, HNO₃, H₂CO₃, HCOOH, CH₃COOH 등을 이용할 수 있다. 그리고 알코올의 종류는 메틸알콜, 에틸알콜, 프로판올, 부탄올 등을 이용할 수 있다.
- [0028] 상기 MOF는 극성 아프로틱 유기용매 100 중량부에 대하여, 0.1~1중량부로 포함되는 것이 바람직하다. MOF의 첨가량이 0.1중량부 미만일 경우, 그 첨가 효과가 불충분할 수 있다. 반대로, MOF의 첨가량이 1중량부를 초과하는 경우, 용액 안정성을 저해할 수 있다.
- [0029] 본 발명에서는 MOF가 캐스팅 용액에 첨가됨으로써, 용매-비용매 치환 상전이법에 있어 캐스팅 용액이 응고조에

침지되기 전에 예비 응고(pre-emulsifying)를 활성화시켜 막 내부 구조에서 화학적 결합을 유도하여 MOF와 고분자 간의 결합을 유도하여 분리막에 분산 및 고정될 수 있다.

[0030] 또한, 본 발명은 미세 다공성 정밀 한외 여과막을 제조하기 위하여 금속이온을 제공함에 있어서 캐스팅 용액에 친수성을 극대화시킬 수 있는 일반 MOF와 산 처리된 MOF를 사용함으로써 캐스팅 용액의 극성을 향상시킬 수 있다. 이러한 극성의 향상은 예비 응고 과정에서 표면의 수분 흡수 속도의 조절을 가능하게 하며 이에 따른 표면 구조 결정 시기가 당겨지는 결과를 가져온다. 그 결과로 일반 MOF와 산 처리된 MOF를 포함하는 캐스팅 용액의 함량 조절로 기공 크기의 조절 및 비대칭성 조절이 가능한 미세 다공성 정밀 한외 여과막을 형성할 수 있게 된다.

[0031] 또한, 본 발명은 MOF를 캐스팅 용액에 첨가하는 과정에 의하여, 친수화하는 금속이 이온 상태로 균일하게 용액(homogeneous casting solution)을 구현할 수 있어, MOF 첨가를 통한 막 표면 극성 조절의 경우에 비해 훨씬 균일한 표면 친수화가 가능케 하고자 한다.

[0032] 한편, 캐스팅 용액에는 친수성 향상을 위한 친수성 고분자 첨가제, 상전이를 용이하게 하기 위한 유기산 상전이 응고촉매 등이 더 포함될 수 있다. 이들 친수성 고분자 첨가제, 유기산 상전이 응고촉매 등이 첨가될 경우, 그 첨가량은 제조되는 한외 여과막의 물성을 저하시키지 않도록, 극성 아프로틱 유기용매 100 중량부에 대하여, 각각 10중량부 이하로 첨가하는 것이 바람직하다.

[0033] 한편, 캐스팅 후 상기 비용매 침지전까지 캐스팅 용액의 노출 상대 습도가 60~80%이고, 노출 시간이 5~120초인 것이 바람직하다. 상기 노출 습도 및 노출 온도 조건에서 미세 기공 형성이 용이하다.

[0034] 다음으로, 캐스팅/상전이 단계(S120)에서는 상기 캐스팅 용액을 지지체에 캐스팅한 후, 비용매에 침지하여 고분자 수지를 고형화시킨다.

[0035] 지지체는 폴리에스테르, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리아미드 및 폴리이미드 중 1종 이상을 포함하는 필름이거나, 부직포를 이용할 수 있다.

[0036] 캐스팅 온도, 즉 캐스팅 용액의 온도는 5~60℃로 유지되는 것이 바람직하다. 캐스팅 용액의 온도가 5℃ 미만이거나 60℃를 초과하는 경우, 기공 크기 조절 및 수축률에 악영향을 미칠 수 있다.

[0037] 캐스팅 용액은 지지체에 100~300 μ m 두께로 캐스팅되는 것이 바람직하다. 캐스팅 두께 조절을 위하여, 캐스팅 나이프를 이용할 수 있다. 캐스팅 두께가 100 μ m 미만일 경우, 제조되는 한외 여과막의 강도가 저하될 수 있다. 반대로, 캐스팅 두께가 300 μ m를 초과하는 경우, 용매-비용매 치환이 완전히 일어나기 어려워질 수 있다.

[0038] 응고조의 비용매로는 역삼투 분리막을 이용하여 얻어진 정제수를 사용할 수 있다.

[0039] 비용매 침지에 의한 상전이시, 비용매의 온도는 5~40℃인 것이 바람직하다. 비용매의 온도가 5℃ 미만이거나, 40℃를 초과하는 경우, 고분자 수지의 고형화 효율이 저하될 수 있다.

[0040] 다음으로, 세정 단계(S130)에서는 세정조에서 고형화된 고분자 수지를 세정하고, 지지체로부터 탈리시킨다.

[0041] 세정조는 3단으로 구성될 수 있으며, 응고조 침수 시간에 비해 약 3 ~ 16배의 시간동안 수중에서 진행하게 될 수 있다.

[0042] 세정은 25~80℃에서 수행되는 것이 바람직하고, 40~80℃에서 5분 이상 수행하는 것이 보다 바람직하다. 세정 온도가 25℃ 미만에서는 세정 효율이 저하될 수 있다. 반대로, 세정 온도가 80℃를 초과하여도 세정 비용 상승 대비 더 이상의 세정 효과 향상이 되지 않는다.

[0043] 다음으로, 건조 단계(S140)에서는 탈리된 고분자 수지를 건조한다.

[0044] 건조는 60~105℃에서 수행될 수 있으나, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다.

[0045] 실시예

[0046] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 통해 본 발명에 따른 MOF를 이용한 한외 여과막 제조 방법에 대하여 살펴보기로 한다. 다만, 이는 본 발명의 바람직한 예시로 제시된 것이며 어떠한 의미로도 이에 의해 본 발명이 제한되는 것으로 해석될 수는 없다.

[0047] 여기에 기재되지 않은 내용은 이 기술 분야에서 숙련된 자이면 충분히 기술적으로 유추할 수 있는 것이므로 그 설명을 생략하기로 한다.

[0048] 1. 한외 여과막의 제조

[0049] (1) 실시예 1

[0050] 증류수 12 ml에 copper nitrate hydrate 0.875 g을 녹인 용액 A와 에탄올 12 ml에 benzene-1,3,5-tricarboxylic acid 0.42 g을 녹인 용액 B를 섞고 30분간 교반한다. 이 용액을 autoclave에 넣고 120 ℃의 오븐에서 6 시간 동안 방치한 후 상온까지 천천히 식혀준다. 이렇게 완성된 seed 용액을 용기에 붓고 건조시켜 MOF를 만들었다. (MOF 제조)

[0051] 0.1 M의 산 처리된 MOF는 다음과 같은 방법으로 얻을 수 있었다. MOF 1 g, 0.1 M의 H₂SO₄에 에탄올을 넣어서 50 ml를 만든 후 상온에서 4시간 동안 교반을 한다. 이 용액을 충분히 교반 시킨 후 페이퍼 필터로 감압을 시켜 준다. 감압 시킬 때 에탄올을 가지고 충분히 씻은 후 60 ℃의 오븐에서 24시간 동안 건조를 시켜 준다. (MOF의 산 처리).

[0052] 폴리플루오린화 비닐리덴 32 g, N-메틸피롤리돈 167.5 g, 0.1 M 산 처리한 MOF 0.5g을 용해조에 넣고 60 ℃의 온도에서 24시간 동안 교반을 하였다. 교반 중 질소 포징을 하여 교반 중에 생기는 기포를 제거하였다. 교반을 하고 난 뒤 50 ℃에서 12시간 방치하여 남은 잔여 기포를 충분히 제거 하였으며 이 용액을 1 μm의 한외 여과막으로 정제한 후 캐스팅 면으로 이송하였다.

[0053] 폭 0.25 m 부직포를 지지층으로 사용하였으며 60 %의 습도 하에서 10초간 체류되도록 속도를 조정한 후 캐스팅 나이프와 폴리에스터 필름 표면간의 간격이 200 μm가 되도록 조절된 캐스팅 면으로 용액을 0.21 m 너비로 통과 시킨 후 25 ℃의 물로 이루어진 응고조에 침지시켰다. 응고조에서 용액이 충분히 고형화된 것을 확인한 후 80 ℃의 세정조로 이동시켰다.

[0054] 80℃가 되는 세정조에 2시간 이상 입수를 시킨 후 비저항 값이 1MΩ 이상인 순수를 다시 넣어서 세정하였다.

[0055] 세정이 끝난 후 한외 여과막 표면의 잉여의 물을 에어 나이프로 제거하고 핫 드림으로 건조시킨 후 권취하여 폴리플루오린화비닐리덴 한외 여과막을 평막 상태로 제조하였다. (분리막 제조)

[0056] (2) 실시예 2

[0057] MOF에 산 처리를 수행하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 조건으로 분리막을 제조하였다.

[0058] (3) 비교예 1

[0059] MOF를 첨가하지 않은 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 조건으로 분리막을 제조하였다.

[0060] 2. 물성 평가

[0061] (1) 투과 성능 평가

[0062] 1) 평가 방법

[0063] 실시예 1~2 및 비교예 1에 따라 제조된 분리막의 투과 성능을 평가하기 위하여, 16.19cm^2 의 막 면적으로 압력 1 Kg/cm^2 에서 Dead-end 투과 실험을 하였다. 순수투과도는 다음과 같은 식 1에 의해서 계산하였다.

[0064] [식 1]

$$\frac{V(I)}{A(m^2) \times T(h)}$$

[0065] 플럭스(LMH) =

[0066] 2) 평가 결과

[0067] 실시예 1~2 및 비교예 1에 따라 제조된 분리막의 투과 성능을 표 1에 나타내었다.

표 1

	PVDF (g)	NMP (g)	MOF (g)	온도 (℃)	Time (hour)	Flux (LMH)
실시예 1	32	167.5	0.5	60	24	558.38
실시예 2	32	167.5	0.5	60	24	295.66
비교예 1	32	168	-	60	24	154.72

[0069] (2) 친수화도 평가

[0070] 실시예 1~2 및 비교예 1에 따라 제조된 분리막의 친수화도를 평가하기 위하여 Contact angle 장치를 이용하여 막의 친수화도를 평가하였다.

[0071] 도 3 내지 도 5는 실시예 1(도 3), 실시예 2(도 4) 및 비교예 1(도 5)에 따라 제조된 한외 분리막의 친수화도를 나타내는 사진이다.

[0072] 도 3 내지 도 5를 참조하면, 실시예 1~2에 따라 제조된 분리막의 경우, 비교예 1에 따라 제조된 분리막에 비하여 친수화도가 높고, 특히 산 처리된 MOF를 첨가한 실시예 1에 따라 제조된 분리막의 경우가 가장 친수화도가 우수하였다.

[0073] (3) 미세 구조

[0074] 실시예 1~2 및 비교예 1에 따라 제조된 정밀 한외 여과막의 구조 변화를 확인하기 위해 SEM을 통해 구조를 확인하였으며, 제조한 MOF의 분산도와 원소들의 중량% 및 원자%를 EDX 분석을 통해 확인하다. 그 결과를 도 6~7(실시예 1), 도 8~9(실시예 2), 도 10(비교예 1) 및 표 2에 나타내었다.

표 2

원소	Weight (%)			Atomic (%)		
	실시예1	실시예2	비교예1	실시예1	실시예2	비교예1
C	33.74	32.29	31.71	44.13	42.49	41.72
O	7.44	7.73	9.51	7.31	7.64	9.39
F	58.72	59.92	58.78	48.54	49.85	48.89
Cu	0.10	0.06	-	0.02	0.02	-
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

[0076] 표 2을 참조하면, 실시예 1~2에 따라 제조된 분리막의 경우, 탄소의 함량의 증가와 Cu 원소의 확인으로 막 내부에 MOF가 포함되어 있음을 알 수 있다. 또한 도면 6~10의 구조를 통하여 MOF의 첨가로 인해 막의 내부 기공

의 크기 증가와 MOF 가 막 내부에 잘 분산되어 있음을 알 수 있다.

[0077] (4) MOF 고정력 평가

[0078] 실시예 1~2에 따라 제조된 분리막에 있어, 첨가된 MOF가 잘 고정되어 있는지(투과 실험 결과 MOF가 물과 함께 투과 되지 않음)을 확인하기 위해 ICP 분석을 통해 투과된 물의 Cu 원소 농도를 분석한 결과를 표 3에 나타내었다.

표 3

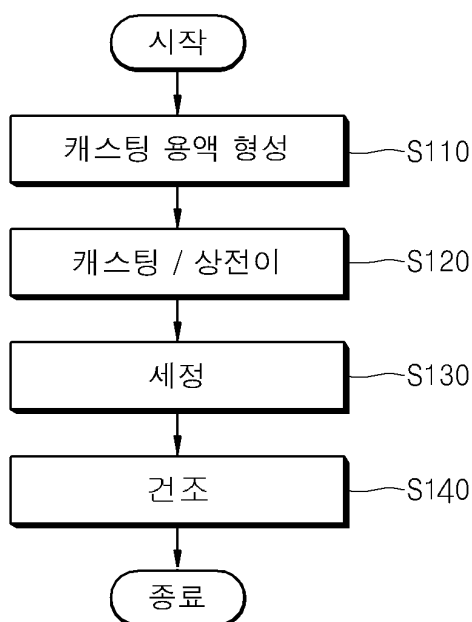
	Conc. Units(PPM)	SD/RSD
실시예 1	0.005	0.01
실시예 2	0.041	0.0386
비교예 1	0.001	0.007
Water	0.01	0.011

[0080] 표 3을 참조하면, 실시예 1~2에 따라 제조된 분리막의 경우, 투과된 물의 Cu 원소 농도가, MOF가 첨가되지 않은 비교예 1, 그리고 순수한 물과 비교하여 볼 때, 큰 차이점을 나타내지 않았다. 이는 투과 실험 결과 MOF가 물과 함께 투과되지 않음을 의미하고, 따라서, MOF 고정력이 매우 우수한 것을 볼 수 있다.

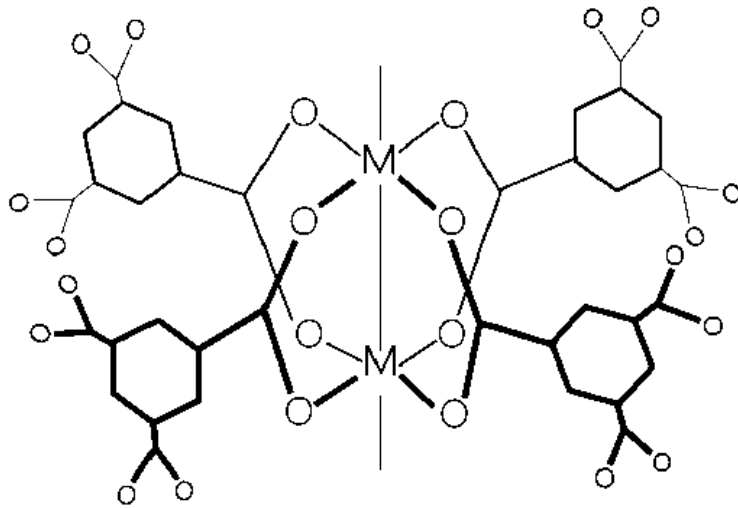
[0081] 이상에서는 본 발명의 일 실시예를 중심으로 설명하였지만, 당업자의 수준에서 다양한 변경이나 변형을 가할 수 있다. 이러한 변경과 변형이 본 발명의 범위를 벗어나지 않는 한 본 발명에 속한다고 할 수 있다. 따라서 본 발명의 권리범위는 이하에 기재되는 청구범위에 의해 판단되어야 할 것이다.

도면

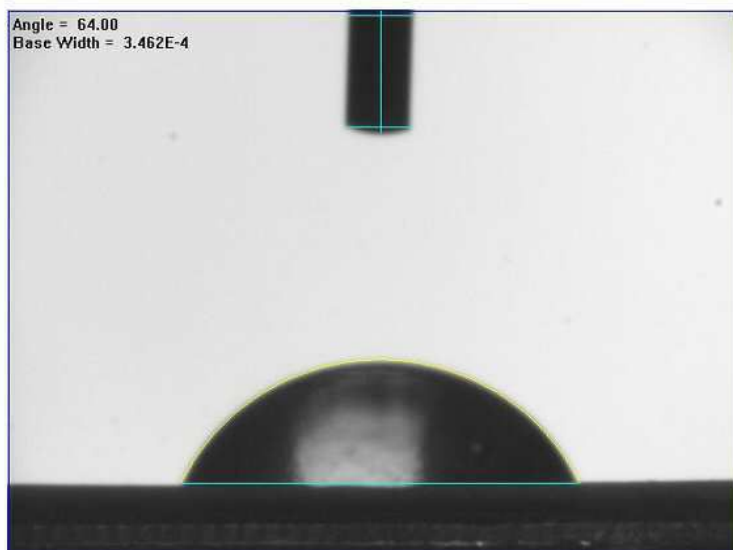
도면1



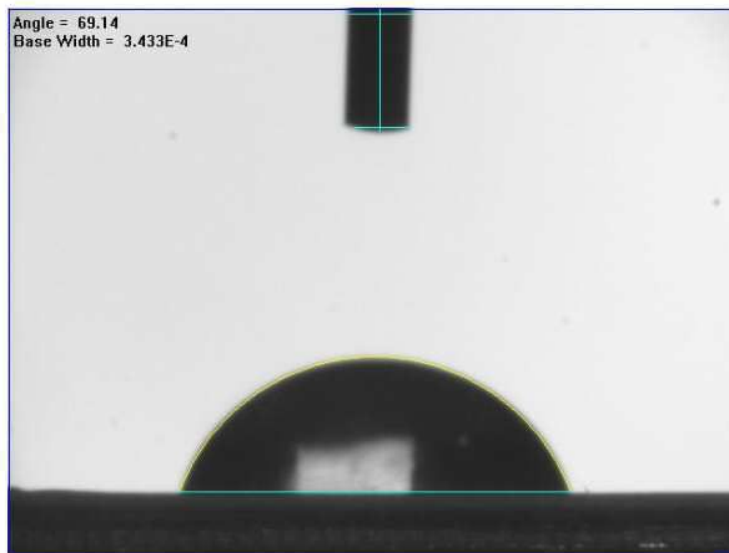
도면2



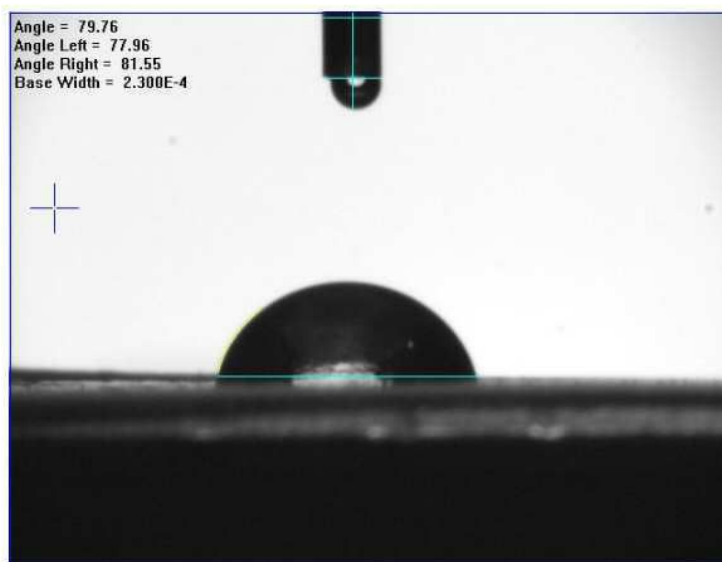
도면3



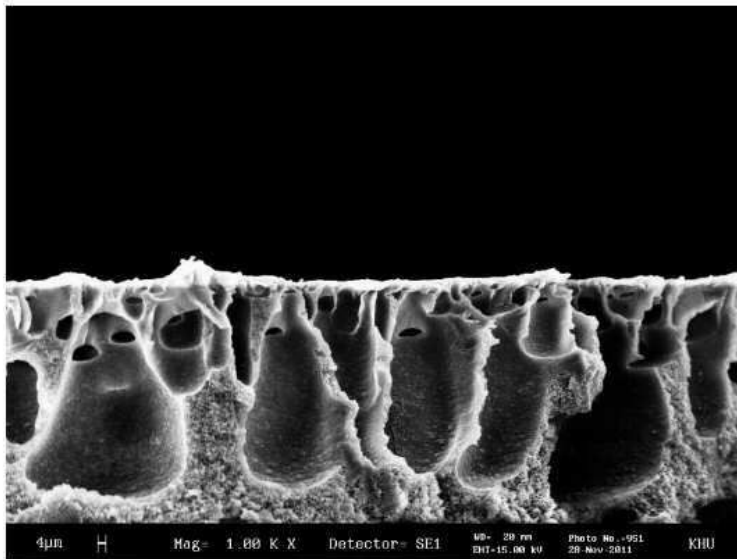
도면4



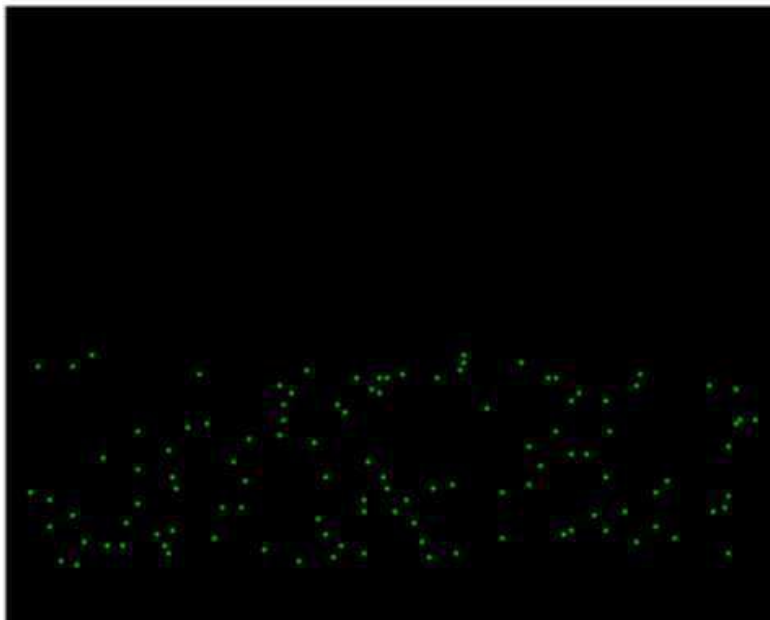
도면5



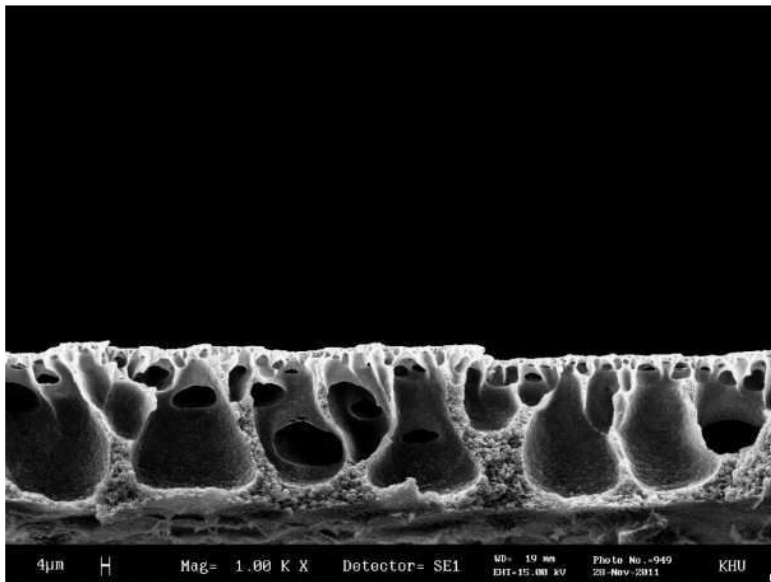
도면6



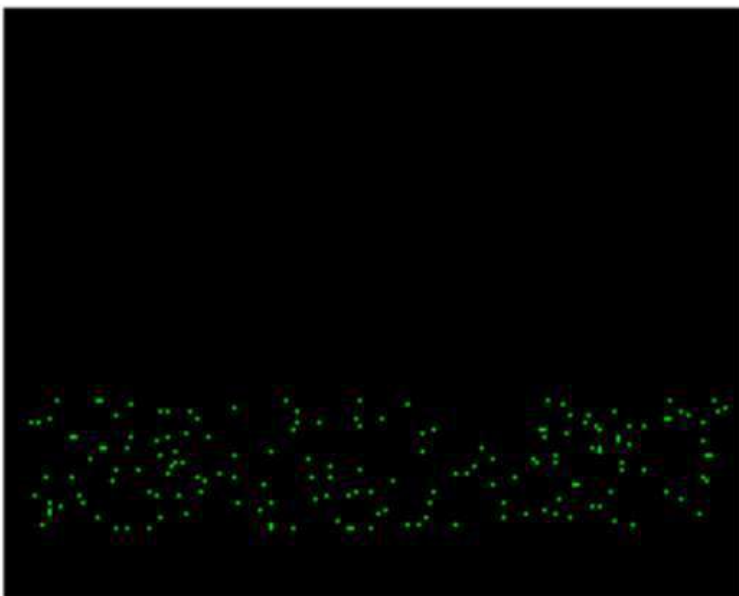
도면7



도면8



도면9



도면10

