



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0090565

(43) 공개일자 2015년08월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01D 69/12 (2006.01) B01D 67/00 (2006.01)

B01D 69/10 (2006.01) B01D 71/82 (2006.01)

C02F 1/44 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0011368

(22) 출원일자 2014년01월29일

심사청구일자 2014년01월29일

(71) 출원인

충남대학교산학협력단

대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)

(72) 발명자

양성운

대전 유성구 엑스포로 448, 203동 804호 (전민동, 엑스포아파트)

이선호

대전 대덕구 동춘당로114번길 47, 208동 708호 (송촌동, 선비마을2단지아파트)

(74) 대리인

특허법인세원

전체 청구항 수 : 총 10 항

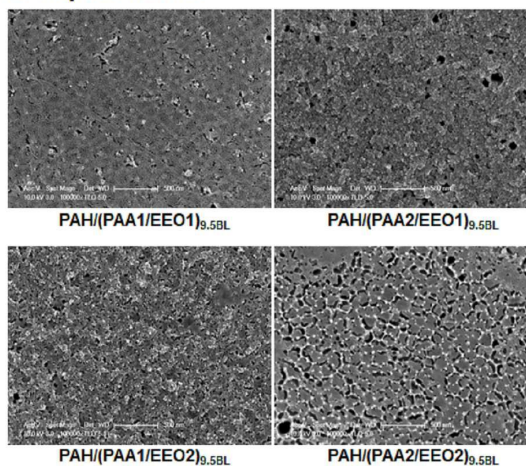
(54) 발명의 명칭 다공성 박막의 제조방법 및 그로부터 제조되는 수처리용 여과막

(57) 요약

본 발명에서는 다공성 기재의 표면에, 친수성 단일중합체의 적층과 양친매성 블록 공중합체의 적층을 교대로 반복하여 친수성 단일중합체와 양친매성 블록 공중합체의 교대 적층체로 형성된 고분자 다층막을 준비하는 단계; 상기 수득된 고분자 다층막을 어닐링하여 미세 상분리된 고분자막을 준비하는 단계; 및 상기 고분자막에서 친수성 단일 중합체를 선택적으로 제거하여 기공을 형성하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 다공성 박막의 제조방법을 제공한다. 본 발명의 제조방법에 따르면 박막의 안정성, 나노 기공의 균일성이 우수하면서도, 균일한 두께의 대면적 박막을 제조할 수 있고, 또한, 박막이 적층되는 기재의 표면이 굴곡을 가지는 경우에도 제한 없이 다양한 형태에 적용할 수 있는 다공성 박막을 제조할 수 있다.

대표도 - 도9

Nanoporous film



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 R11-2011-0013583

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 이공분야기초연구자-여성과학자 지원사업

연구과제명 패턴 집적형 능동 폴리머 소재센터

기 여 율 1/2

주관기관 충남대학교 산학협력단

연구기간 2012.05.01 ~ 2013.04.30이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2007-0056091

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 선도연구센터지원사업

연구과제명 패턴 집적형 능동 폴리머 소재센터

기 여 율 1/2

주관기관 연세대학교 산학협력단

연구기간 2012.03.01 ~ 2013.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

다공성 기재의 표면에, 친수성 단일중합체의 적층과 양친매성 블록 공중합체의 적층을 교대로 반복하여 친수성 단일중합체와 양친매성 블록 공중합체의 교대 적층체로 형성된 고분자 다층막을 준비하는 단계;

상기 수득된 고분자 다층막을 어닐링하여 미세 상분리된 고분자막을 준비하는 단계; 및

상기 고분자막에서 친수성 단일 중합체를 선택적으로 제거하여 기공을 형성하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 다공성 박막의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 교대 적층체는 아래의 일반식 1로 표시되는 것을 특징으로 하는 다공성 박막의 제조방법:

[일반식 1]

$$(A/B)_{nBL}$$

상기 식에서 A는 단일 중합체의 적층으로 형성된 층을 표시하고, B는 양친매성 블록 공중합체의 적층으로 형성된 층을 표시하며, A/B는 A와 B의 바이레이어(bilayer, BL)로 형성된 반복단위를 표시하고, n은 교대 적층체 내에 포함된 상기 반복단위 바이레이어의 적층 횟수를 표시하며, 상기 n은 2 내지 100이다.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 친수성 단일 중합체는 폴리에틸렌옥사이드, 폴리에틸렌글리콜, 폴리아크릴산 및 폴리비닐알코올로 구성된 군으로부터 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 다공성 박막의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 양친매성 블록 공중합체는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리스티렌, 폴리알킬(메타)아크릴레이트 및 폴리에스테르로 구성된 군으로부터 선택되는 하나 이상의 소수성 고분자와; 폴리에틸렌옥사이드, 폴리프로필렌옥사이드, 폴리에틸렌글리콜, 폴리아크릴산 및 폴리비닐알코올로 구성된 군으로부터 선택되는 하나 이상의 친수성 고분자의 공중합체인 것을 특징으로 하는 다공성 박막의 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 양친매성 블록 공중합체는 폴리에틸렌-b-폴리에틸렌옥사이드, 폴리에틸렌-b-폴리에틸렌글리콜, 폴리에틸렌-b-폴리아크릴산, 폴리스티렌-b-폴리에틸렌옥사이드 및 폴리스티렌-b-폴리아크릴산으로 구성된 군으로부터 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 다공성 박막의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 다공성 기재는 정밀여과막, 한외여과막, 나노여과막, 역삼투막 또는 정삼투막인 것을 특징으로 하는 특징으로 하는 다공성 박막의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 다공성 기재는 알루미늄이나 또는 실리콘 웨이퍼인 것을 특징으로 하는 다공성 박막의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 알루미늄이나 또는 실리콘 웨이퍼는 폴리(알릴아민 하이드로클로라이드)로 표면처리된 것을 특징으로 하는 다공성 박막의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 기공크기는 표면적 분석법으로 측정된 값이 2 내지 100 나노미터인 것을 특징으로 하는 다공성 박막의 제조방법.

청구항 10

제1항의 방법으로 제조되어, 다공성 기재의 표면에 다공성 박막이 형성된 수처리용 여과막.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 다공성 박막의 제조방법 및 그로부터 제조되는 및 수처리용 여과막에 관한 것으로, 보다 상세하게는 자기조립형 고분자를 레이어-바이-레이어(layer-by-layer, LbL) 기법으로 적층한 다음 자기조립을 유도하여 미세기공을 형성함으로써, 박막의 안정성, 나노 기공의 균일성이 우수하면서도, 균일한 두께의 대면적 박막을 제조할 수 있고, 또한, 박막이 적층되는 기재의 표면이 굴곡을 가지는 경우에도 제한 없이 다양한 형태에 적용할 수 있는 다공성 박막의 제조방법 및 그로부터 제조되는 수처리용 여과막에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

분리막 공정은 오염된 물이나 해수를 정화하여 이용가능한 수자원으로 만드는 수처리 기술의 하나로써 널리 이용되고 있다. 특히 인구증가와 산업화에 따른 수질악화, 환경규제의 강화, 생활수준 향상에 따른 깨끗한 물에 대한 수요확대 등으로 환경 친화적인 고도 수처리 기술로서 분리막 공정의 중요성이 커지고 있다. 그러나 분리막 공정은 물질의 분리가 일어나는 막 표면에 콜로이드 물질이나 미생물이 흡착되는 오염 현상이 발생하기 때문에 그 응용에 한계점을 가지고 있다. 이를 개선하기 위한 다양한 방법 중 근본적으로 막의 오염을 방지하면서 경제적으로 폐수를 처리할 수 있는 효과적인 방법은 저오염성의 분리막 소재를 개발하는 것이다.

[0003]

분리막 소재에 이용 가능한 물질 중 하나인 블록 고분자는 공유 결합을 통해 서로 다른 고분자블록을 포함하고 있기 때문에 수처리 분리막에 필요한 저오염성, 물리 화학적 특성을 고분자 시스템 내에 도입할 수 있다. 예를 들어, 특허문헌 1에는 양친매성 블록 고분자와 수소결합을 통해 상호작용하는 친수성 단일 중합체를 사용하여 블록 고분자와 단일 중합체의 복합체를 형성하고 이를 미세상분리 구조로 유도한 후 단일 고분자만을 선택적으로 제거하는 방법을 사용하여 양친매성 고분자로 이루어진 3차원적인 나노 다공성 분리막을 형성하는 방법이 개시되어 있다. 이 분리막은 블록 고분자를 이용하였기 때문에 다양한 구조와 특성을 가진 나노 구조를 유도할 수 있으며, 블록 고분자의 고유한 상분리와 자기조립 특성에 따라 구(sphere)나 실린더(cylinder), 자이로이드(gyroid), 라멜라(lamellae)를 포함한 다양한 구조로 나타난다. 또한 블록 고분자는 단일 고분자와의 복합체를 통해 나노 구조를 조절할 수 있는 장점이 있다.

[0004]

하지만 일반적으로 블록 고분자의 나노 구조 유도는 제한된 작은 범위에서는 고도로 정렬된 구조를 만드는 것이 효과적이거나 이를 더 넓은 범위까지 확대 적용하는 것은 쉽지 않다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005]

(특허문헌 0001) 대한민국 공개특허공보 제2013-0036856호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006]

본 발명의 목적은 상술한 종래기술의 단점을 극복하고, 박막의 안정성, 나노 기공의 균일성이 우수하면서도, 균일한 두께의 대면적 박막을 제조할 수 있고, 또한, 박막이 적층되는 기재의 표면이 굴곡을 가지는 경우에도 제한 없이 다양한 형태에 적용할 수 있는 다공성 박막의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0007]

본 발명의 다른 목적은 상기 방법으로부터 제조되는 수처리용 여과막을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0008] 본 발명에서는 다공성 기재의 표면에, 친수성 단일중합체의 적층과 양친매성 블록 공중합체의 적층을 교대로 반복하여 친수성 단일중합체와 양친매성 블록 공중합체의 교대 적층체로 형성된 고분자 다층막을 준비하는 단계; 상기 수득된 고분자 다층막을 어닐링하여 미세 상분리된 고분자막을 준비하는 단계; 및 상기 고분자막에서 친수성 단일 중합체를 선택적으로 제거하여 기공을 형성하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 다공성 박막의 제조방법을 제공한다.
- [0009] 상기 친수성 단일 중합체는 폴리에틸렌옥사이드, 폴리에틸렌글리콜, 폴리아크릴산 및 폴리비닐알코올로 구성된 군으로부터 선택되는 어느 하나인 것이 바람직하다.
- [0010] 상기 양친매성 블록 공중합체는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리스티렌, 폴리알킬(메타)아크릴레이트 및 폴리에스테르로 구성된 군으로부터 선택되는 하나 이상의 소수성 고분자와; 폴리에틸렌옥사이드, 폴리프로필렌옥사이드, 폴리에틸렌글리콜, 폴리아크릴산 및 폴리비닐알코올로 구성된 군으로부터 선택되는 하나 이상의 친수성 고분자의 공중합체인 것이 바람직하다.
- [0011] 상기 양친매성 블록 공중합체는 폴리에틸렌-b-폴리에틸렌옥사이드, 폴리에틸렌-b-폴리에틸렌글리콜, 폴리에틸렌-b-폴리아크릴산, 폴리스티렌-b-폴리에틸렌옥사이드 및 폴리스티렌-b-폴리아크릴산으로 구성된 군으로부터 선택되는 하나 이상인 것이 바람직하다.
- [0012] 상기 다공성 기재는 정밀여과막, 한외여과막, 나노여과막, 역삼투막 또는 정삼투막일 수 있다.
- [0013] 상기 다공성 기재는 알루미늄이나 또는 실리콘 웨이퍼인 것이 바람직하다.
- [0014] 상기 알루미늄이나 또는 실리콘 웨이퍼는 폴리(알릴아민 하이드로클로라이드)로 표면처리된 것임이 바람직하다.
- [0015] 상기 기공크기는 표면적 분석법으로 측정한 값이 2 내지 100 나노미터인 것이 바람직하다.
- [0016] 또한 본 발명에서는 상기의 방법으로 제조되어 다공성 기재의 표면에 다공성 박막이 형성된 수처리용 나노 여과막을 제공한다.

발명의 효과

- [0017] 본 발명에 따르는 제조방법의 한가지 장점은 대면적이면서도 균일한 두께의 다공성 박막을 제조할 수 있다는 것이다.
- [0018] 또한, 본 발명에 따라 제조되는 다공성 박막은 종래의 제조방법에 의하여 제조되는 다공성 막의 경우보다 박막의 안정성, 나노 기공의 균일성이 우수하다.
- [0019] 본 발명의 제조방법에 따르는 또 한가지 장점은 기재의 표면이 굴곡을 가지는 경우에도 제한 없이 다양한 형태에 적용할 수 있다는 이점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [0020] 도 1은 본 발명에 따르는 제조방법을 설명하는 블록도이다.
- 도 2는 본 발명에 따르는 다공성 박막의 제조방법에서, S2 단계 후 얻어진 고분자 막의 미세구조에 대한 모식적 단면도이다.
- 도 3은 본 발명에 의하여 제조되는 다공성 박막에 대한 모식적 단면도이다.
- 도 4는 실험에서 다공성 기재로 사용한 디스크 형태의 알루미늄이나 멤브레인에 대한 모식도와, 그 단면들에 대한 시차주사현미경(SEM) 사진이다.
- 도 5는 실리콘 웨이퍼 기재에 형성된 PAH/(PAA/EO)_{nBL} 다층막에서 n 값에 따른 두께변화를 도시한 그래프이다.
- 도 6은 실리콘 웨이퍼 기재에 형성된 PAH/(PAA/EO)_{nBL} 다층막에서 n 값에 따른 젖음성 변화를 측정하여 도시한 그래프이다.
- 도 7은 다공성 알루미늄이나 기재에 형성된 PAH(PAA2/EO2)_{nBL} 다층막에서, n값에 따른 표면 상태의 변화를 보여주는 SEM 사진들(x100,000)이다.

도 8은 고분자 다층막과, 이를 어닐링하여 상분리된 고분자 막에 대한 AFM 이미지 데이터를 정리한 것이다.

도 9는 제조된 다공성 박막들에 대한 표면 SEM 사진들($\times 100,000$)이다.

도 10은 다공성 알루미늄 기체에 형성된 PAH(PAA/EE01)_{9BL}과 실리콘 웨이퍼에 형성된 PAH/(PAA1/EE02)_{9.5BL}로부터 제조된 다공성 박막의 대한 수접촉각 측정결과이다.

도 11은 다공성 알루미늄 기체에 형성된 PAH(PAA/EE02)_{9.5BL}로부터 제조된 다공성 박막의 표면적 기공분포를 도표화한 그래프이다.

도 12는 분자량이 다른 PAA를 사용하여 알루미늄 기체에 PAH(PAA1/EE02)_{9.5BL} 및 PAH(PAA2/EE02)_{9.5BL}의 다층막을 준비한 다음, 이들로부터 제조되는 다공성 박막들의 순수한 물에 대한 플럭스(flux)를 측정하여 기록한 그래프이다.

도 13은 도 12의 다공성 박막들에 대하여, 콜로이드 입자성 물질인 금 나노입자의 여과시험(filtration)을 수행하여 측정된 배제율(rejection)을 도표화한 그래프이다.

도 14는 슬라이드 글라스에 형성된 PAH/(PAA2/EE02)_{9.5BL}의 고분자 다층막으로부터 제조된 다공성 박막과 비교군으로서 슬라이드 글라스 상에 HEK293세포를 흡착시킨 후의 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

이하, 도면을 참조하여 본 발명을 상세하게 설명한다.

도 1은 본 발명에 따르는 제조방법을 설명하는 블록도이다. 도 1을 참조하면, 본 발명에서는 다공성 기체의 표면에, 친수성 단일중합체의 적층과 양친매성 블록 공중합체의 적층을 교대로 반복하여 친수성 단일중합체와 양친매성 블록 공중합체의 교대 적층체로 형성된 다층막을 준비하는 단계(S1); 상기 수득된 고분자 다층막을 어닐링하여 미세 상분리된 고분자막으로 유도하는 단계(S2); 및 상기 고분자막에서 친수성 단일중합체를 선택적으로 제거하여 기공을 형성하는 단계(S3);를 포함하는 것을 특징으로 하는 다공성 박막의 제조방법을 제공한다.

1. 다층막의 준비 (S1)

1.1. 친수성 단일 중합체

상기 다공성 기체의 표면에는 친수성 단일중합체와 양친매성 블록 공중합체의 교대 적층체로 형성된 고분자 다층막이 준비되고, 상기 고분자 다층막은 친수성 단일중합체의 적층과 양친매성 블록 공중합체의 적층을 교대로 반복함으로써 얻을 수 있다.

상기 친수성 고분자는 고분자 사슬의 주쇄 또는 측쇄에 극성 또는 하전된 관능기를 갖음으로써 물 등의 극성 용매에 용해되는 고분자를 말한다. 상기 친수성 고분자는 결정성이거나 또는 비정질의 고분자일 수 있다. 한편, 단일 중합체(homo-polymer)라 함은 하나의 단량체를 중합하여 얻어지는 고분자를 말한다.

상기 친수성 단일 중합체로서 바람직하게는 폴리에틸렌글리콜(polyethyleneglycol, PEG), 폴리에틸렌옥사이드(polyethyleneoxide, PEO), 폴리아크릴산(polyacrylic acid, PAA) 및 폴리비닐알코올(polyvinyl alcohol, PVA)로 구성된 군으로부터 선택되는 어느 하나의 중합체를 사용할 수 있다. 더욱 바람직하게는 PEO 또는 PAA를 사용한다.

1.2. 양친매성 블록 공중합체

본 발명에서 블록 공중합체라 함은 두 개 이상의 단량체가 공중합되어 제조되는 고분자로서 화학적으로 다른 성질을 갖는 둘 이상의 블록을 포함하는 중합체를 말한다. 또한, 양친매성 블록 공중합체라 함은 블록 공중합체의 한 블록이 소수성 고분자이고, 다른 쪽 블록이 친수성 고분자로 구성된 공중합체를 말한다. 각 블록이 고분자를 구성하는 주쇄에 반복되는 형태이든, 또는 하나의 블록이 주쇄를 이루고 또 다른 블록이 측쇄에 존재하는 형태이든 본 발명의 블록 공중합체에 포함된다.

상기 양친매성 블록 공중합체를 형성하는 하나의 블록인 소수성 고분자는 고분자 사슬의 주쇄 또는 측쇄에 극성 또는 하전된 관능기를 갖지 않음으로써 물 등의 극성 용매에 용해되지 않는 고분자를 말한다. 상기 소수성 고분자는 강도가 높은 결정성이거나 또는 비정질의 고분자라도 제조되는 나노기공성 필름의 지지체로서 충분한 강도를 갖는 것이면 제한 없이 사용될 수 있다. 바람직하게는 폴리에틸렌(polyethylene, PE), 폴리프로필렌

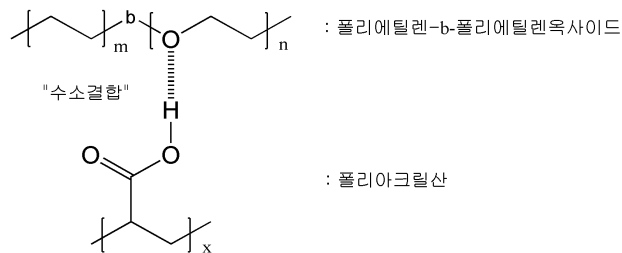
(polypropylene, PP), 폴리스티렌(polystyrene, PS), 폴리알킬(메타)아크릴레이트(poly(alkyl (mtha)acrylate)) 및 폴리에스테르(polyester)로 구성된 군으로부터 선택되는 하나가 사용될 수 있다. 더욱 바람직하게는 PE, PP 또는 PS를 사용한다.

[0031]

상기 양친매성 블록 공중합체를 형성하는 다른 블록인 친수성 고분자는 고분자 사슬의 주쇄 또는 측쇄에 극성 또는 하전된 관능기를 갖음으로써 물 등의 극성 용매에 용해되는 고분자를 말한다. 상기 친수성 고분자는 결정성이거나 또는 비정질의 고분자라도 관계없으며, 함께 적층되는 친수성 단일 중합체와 화학적으로 상용성이 있는 것이면 제한 없이 사용이 가능하다. 여기서 상용성이 있다 함은 예시적으로 다음의 화학반응식 1에서 보는 바와 같이 양친매성 블록 공중합체의 친수성 블록이 친수성 단일 중합체와 수소결합 또는 이온결합의 형태로 반응하여 자기조립이 가능함을 말한다. 아래의 반응식 1은 양친매성 블록 공중합체로서 폴리에틸렌-b-폴리에틸렌옥사이드와, 친수성 단일 중합체로서 폴리아크릴산을 예시한 것이나, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다.

[0032]

[반응식 1]



[0033]

[0034]

상기 친수성 고분자로서는 바람직하게는 폴리에틸렌옥사이드(polyethyleneoxide, PEO), 폴리프로필렌옥사이드(polypropyleneoxide, PPO), 폴리에틸렌글리콜(polyethyleneglycol, PEG), 폴리아크릴산(polyacrylic acid, PAA) 및 폴리비닐알코올(polyvinylalcohol, PVA)로 구성된 군으로부터 선택되는 하나 이상을 사용할 수 있다. 더욱 바람직하게는 폴리에틸렌옥사이드, 폴리에틸렌글리콜 및 폴리아크릴산으로 구성된 군으로부터 선택되는 하나를 사용한다.

[0035]

상기 양친매성 블록 공중합체는 더욱 바람직하게는, 폴리에틸렌-b-폴리에틸렌옥사이드, 폴리에틸렌-b-폴리에틸렌글리콜, 폴리에틸렌-b-폴리아크릴산, 폴리스티렌-b-폴리에틸렌옥사이드 및 폴리스티렌-b-폴리아크릴산으로 구성된 군으로부터 선택되는 하나 이상이다.

[0036]

본 발명의 첫 번째 단계에서 준비되는 상기 조성을 가지는 양친매성 블록 공중합체의 제조는 당업계에서 사용되는 통상적인 블록 공중합체의 제조방법을 따를 수 있다. 구체적으로는 이온중합반응(음이온과 양이온), 리빙(living)형태를 포함한 라디칼 중합반응, 전하 이동(charge-transfer) 중합반응, 환성 말단기를 이용한 그래프트 중합반응, 거대 개시제(macro-initiator)를 이용한 중합반응 방법에 따를 수 있다.

[0037]

상기 양친매성 블록 공중합체를 구성하는 소수성 고분자와 친수성 고분자의 중량비는 제조되는 나노기공성 필름의 강도 및 기공의 크기에 따라 적절하게 조절될 수 있다. 바람직하게는 소수성 고분자 : 친수성 고분자의 중량비가 80:20~20:80의 범위, 더욱 바람직하게는 80:20~50:50이 되도록 한다. 소수성 고분자의 비가 20 중량%를 넘지 못하면 제조되는 나노기공성 필름의 강도가 충분치 않고, 80 중량%를 초과하는 경우 나노기공성 필름에 형성되는 기공이 충분하게 친수성 고분자로만 형성되지 않는다는 문제점이 있다.

[0038]

1.3. 교대 적층체

[0039]

다층막의 적층은 레이어-바이-레이어(Layer-by-Layer, LbL) 공정을 통하여 수행될 수 있다. 상기 LbL 공정은 적층하고자 하는 고분자를 적절한 용매에 용해시킨 다음 기재의 표면에 도포하고 용매를 건조하여 하나의 층을 형성하고, 이 과정을 반복하여 다층 적층체를 제조하는 방법을 말한다. 용매에 용해시킨 고분자 용액을 기재에 도포, 건조하고 이를 반복하여 교대 적층체를 준비하는 경우 대면적이면서도 균일한 두께의 다층 적층체를 얻을 수 있다는 장점이 있다.

[0040]

이때, 친수성 단일 중합체나 양친매성 블록 공중합체를 용해하는 용매나, 그로부터 얻어지는 고분자 용액의 농도는 적절하게 선택될 수 있다. 예를 들어, 친수성 단일 공중합체는 물이나 알코올, 1,4-다이옥산, 테트라하이드로퓨란과 같은 극성 용매에 용해될 수 있고, 양친매성 블록공중합체는 톨루엔, 벤젠, 헥산 등과 같은 비극성 용매를 사용하여 고분자 용액으로 제조할 수 있다.

- [0041] 본 발명에서 다층막의 적층에 있어 LbL 공정을 채택함에 따른 다른 장점은 상기 다층 적층체를 종래의 방법보다 얇은 두께로 제작할 수 있게 됨에 따라, 에칭에 의하여 제조되는 다공성 박막의 안정성, 나노 기공의 균일성이 향상된다는 점이다.
- [0042] 본 발명에서 다층막의 적층에 있어 LbL 공정을 채택함에 따른 또 다른 장점은 LbL 공정을 도포되는 기재 표면의 형상에 특별한 제한을 두지 않으므로, 기재의 표면이 굴곡을 가지는 경우에도 제한 없이 다양한 형태에 적용할 수 있다는 이점이 있다.
- [0043] 상기 LbL 공정을 이용하여 준비되는 고분자 다층막은 $(A/B)_{nBL}$ 의 일반식으로 표기될 수 있다. 상기 식에서 A는 단일 중합체의 적층으로 형성된 층을 표시하고, B는 양친매성 블록 공중합체의 적층으로 형성된 층을 표시하며, A/B는 A와 B의 바이레이어(bilayer, BL)로 형성된 반복단위를 표시하고, n은 교대 적층체 내에 포함된 상기 반복 단위 바이레이어의 적층 횟수를 표시한다. 본 발명에 따르는 제조방법의 실시형태에서 상기 n은, 바람직하게는 2~100, 더욱 바람직하게는 5~50, 가장 바람직하게는 2~20이다.
- [0044] 상기 n은 정수이거나; 또는 2.5, 3.5, 4.5와 같이 '정수+0.5'의 숫자로 표시될 수 있다. 정수 뒤에 0.5가 더해진 숫자로 표시된 경우, 예를 들어, $(A/B)_{2.5BL}$ 과 같이 표시된 경우는 A/B로 구성된 반복단위가 2회 적층된 후 추가로 A층이 한번 더 적층되어, 적층체의 외곽 층들이 A 층으로 마무리된 경우를 표시한다.
- [0045] 상술한 구조를 갖는 교대 적층체의 두께는 고분자 용액의 농도와 도포 두께, 도포 횟수에 따라 조절될 수 있다.
- [0046] **1.4. 다공성 기재**
- [0047] S1 단계에서, 상기 다공성 기재는 수처리용 분리막으로서, 그 재질은 다공성 알루미늄, 실리콘 웨이퍼 또는 다공성 고분자 막일 수 있다. 한편, 상기 다공성 기재는 그에 존재하는 기공의 크기에 따라 정밀여과막, 한외여과막, 나노여과막, 역삼투막 또는 정삼투막일 수 있다.
- [0048] 상기 다공성 기재는 후술하는 고분자 다층막과의 접착성 향상을 위하여 플라즈마 처리 및/또는 프라이머 처리와 같은 공지의 방법으로 그 표면이 사전처리된 것일 수 있다. 예를 들어, 다공성 기재가 고분자 재질의 것인 때에는 상기 기재는 공지의 방법에 따라 플라즈마 처리되어, 그 표면에 -OH와 같은 관능기를 가질 수 있다. 한편, 상기 다공성 기재가 알루미늄 또는 실리콘 웨이퍼와 같이 무다공성 기재 재료인 경우에는, 상기 플라즈마 처리와 함께 추가로 관능기를 가진 고분자, 예를 들어, 폴리(알릴아민 하이드로클로라이드)(poly(allylamine hydrochloride)), PAH와 같은 고분자로 그 표면이 미리 사전처리된 것일 수 있다. 상기 관능기를 가진 고분자를 이용한 사전 처리 역시 전술한 LbL 공정을 통하여 수행될 수 있다.
- [0049] **2. 미세 상분리(S2)**
- [0050] 상술한 블록 공중합체는 자기조립형 고분자이다. 따라서, 제조된 적층체가 어닐링되어 미세 상분리가 유도된다. 상기 어닐링은 고분자 사슬의 자유도를 높이는 방법으로, 내부의 응력을 최소화시키고 고분자를 재정렬 시키고, 그에 따라, 양친매성 블록 공중합체의 친수성 블록을 구(sphere), 큐빅(cubic), 실린더(cylinder), 자이로이드(gyroid) 또는 라멜라(lamella) 구조 등으로 자기조립(미세 상분리)시키는 과정이다.
- [0051] 상기 어닐링 방법으로, 가온 또는 용매 어닐링(solvent annealing) 등이 있다. 바람직하게는 소요시간이 짧고 고온에 따른 고분자의 열화를 막을 수 있는 용매 어닐링 방법을 사용한다. 이 목적으로 사용되는 용매는 예를 들어, 톨루엔, 벤젠, 헥산, 테트라하이드로 퓨란, 1,4-다이옥산 또는 이들의 혼합용매 등이다.
- [0052] 본 발명에는 상기 어닐링 과정에서 양친매성 블록 공중합체의 친수성 블록이 자기조립 됨에 따라, 다른 층으로 존재하는 친수성 단일 공중합체도 함께 재정렬된다는 점이다. 그리하여, S1 단계에서 준비된 고분자 다층막의 일부인 양친매성 블록 공중합체로 형성된 층은, S2 단계를 경과하면 도 2에서 예시하는 바와 같은 형태의 미세 구조를 갖게 된다.
- [0053] 상기 도 2에서 각 부분의 형태, 크기는 설명을 위한 것으로서, 실제의 형태와 크기는 이와 다를 수 있다. 도 2를 참조하면, 본 발명의 S1 단계에서 얻어진 고분자 다층막은 양친매성 블록 공중합체(10)가 매트릭스(matrix)가 되고, 친수성 단일 중합체(20)가 분산상(domain)으로 존재하는 소위 매트릭스-도메인(matrix-domain) 형태의 미세구조로 재정렬된다. 이때, 분산상으로 존재하는 친수성 단일 중합체(20)가 친수성을 가지기 때문에 상기 분산상을 둘러싸면서 매트릭스 상으로 존재하는 양친매성 블록 공중합체(10) 중에서 친수성 고분자(11)가 분산상 주변에 분포하고, 소수성 고분자(12)가 상대적으로 분산상과 떨어진 거리에 위치하게 된다. 그에 따라 매트릭스 상으로 존재하는 양친매성 블록 공중합체(10)의 소수성 고분자(12)와 친수성 고분자(11)의 분포에 비대칭이 발

생한다.

3. 기공 형성(S3)

S3 단계는 상기 블렌드에서 단일 중합체를 선택적으로 제거하여 기공을 형성하는 단계이다.

본 발명에서 상기 단일 중합체를 선택적으로 제거하는 방법으로는 친수성 고분자만을 선택적으로 용해시키는 용매를 사용하여 용출제거하는 방법을 채용하였으나 반드시 이에 제한되는 것이 아니다.

본 발명에서 친수성 단일 중합체를 제거하는 용매로서는 물, 산 수용액, 또는 알코올과 같은 극성이 높은 용매를 단독으로 또는 이들을 조합하여 사용할 수 있다. 예를 들어, PEO의 경우 물, 에탄올, 메탄올, 아세톤, 글리세롤, 아세트산, 피리딘 등의 용매로 선택적으로 제거할 수 있다. PEG는 물, 에탄올, 메탄올, 아세톤, 글리세롤, 아세트산, 피리딘 등의 용매를 사용하여 선택적으로 제거할 수 있다. PAA는 물, 에탄올, 메탄올 등의 알코올 용매와 아세톤, 글리세롤, 아세트산 등의 용매를 사용하여 선택적으로 제거할 수 있다. PVA는 물을 사용하여 선택적으로 제거할 수 있다.

또한, 상기 친수성 단일 중합체의 선택적 제거는 상온에서 수행되거나 또는 고분자의 용해도, 용매의 비점이나 채용되는 고분자의 용점 등을 고려하여 가온 상태에서 수행될 수 있다.

한편, 상기 단일 중합체의 선택적 제거 후에는 적절한 용매를 이용하여 제조된 나노 기공성 필름을 수세하는 공정이나 건조하는 공정 등 추가적인 공정이 수행될 수 있음은 당연하다.

도 3은 본 발명에 의하여 제조되는 다공성 박막에 대한 모식적 단면도이다. 도 3을 참조하면, 본 발명의 다공성 박막(1)은 친수성 고분자(11) 블록이 기공(30)을 형성하는 벽체가 되고, 소수성 고분자(12) 블록이 상기 벽체를 지지하는 지지체(12)를 형성한다. 도 3에서는 다공성 박막의 단면에 대한 모식도가 도시된 것이나, 실제로 있어서 상기 기공(30)은 삼차원적으로 선형의 채널을 형성하여 상기 박막(1)의 두께방향으로 관통하는 형태로 이루어질 수 있다. 또는 네트워크를 형성하면서 상기 박막(1)을 관통하는 형태일 수 있다.

본 발명의 기공성 필름에서 친수성 고분자 블록으로 형성되는 기공 채널은 친수성 물질, 예를 들어, 물, 알코올 등을 막의 두께 방향으로 통과시키는 기능을 한다. 상기 친수성 블록은 바람직하게는 PEO, PEG, PAA 및 PVA로 구성된 군으로부터 선택되는 하나 이상의 소수성 고분자로 형성된 것이다.

상기 친수성 블록이 형성하는 기공의 공경은 친수성 블록의 분자량과 블렌드 조성시의 함량에 따른 방법으로 조절될 수 있다. 상기 친수성 블록이 형성하는 나노기공은 평균공경이 20~300nm인 것이 바람직하다. 나노기공의 크기가 20nm에 이르지 못하면 투과시 플럭스가 너무 감소하는 문제점이 있고, 300nm를 초과하는 경우에는 나노필트레이션의 특성을 나타내지 못하는 문제점이 있을 수 있다.

이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명하고자 한다. 본 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 예시일 뿐이며, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

1. 실시예

1.1. 양친매성 블록 공중합체와 친수성 단일 중합체

본 발명은 임의의 한외, 정밀 여과막의 표면에 고분자 박막을 코팅하여 복합막, 나노여과막으로 활용하기 위한 방법이다. 이를 위해 레이어-바이-레이어(Layer-by-Layer, LbL) 기술을 이용하였으며, 박막에 친수성 나노기공을 형성하기 위해 양친매성 블록 공중합체와 단일고분자를 사용하였다.

본 실험에서 사용된 양친매성 블록 공중합체는 폴리에틸렌-b-폴리에틸렌옥사이드로서, 소수성의 폴리에틸렌과 친수성의 폴리에틸렌옥사이드가 공유결합으로 연결되어 있는 형태이다. 이와 함께 다층 박막 형성에 사용한 단일 고분자는 폴리아크릴산을 사용하였다. 상기 폴리아크릴산은 블록고분자의 폴리에틸렌옥사이드 블록과 수소결합을 통해 다층막 형태의 복합체를 만들 수 있다.

본 발명에 사용한 양친매성 블록 공중합체는 수평균 분자량이 32만이고 블록의 비율이 비대칭인 폴리에틸렌-b-폴리에틸렌옥사이드 1(EE01)과 수평균 분자량이 77만이고 블록이 대칭인 폴리에틸렌-b-폴리에틸렌옥사이드 2(EE02)의 두 종류를 사용하였다. 이와 상호작용하는 친수성 단일 공중합체는 분자량이 1500인 폴리아크릴산 1(PAA1)과 5700인 폴리아크릴산 2(PAA2)를 사용하였으며, 고분자 박막과 다공성 기재의 흡착력을 높이기 위해 단일고분자인 폴리알릴아민 하이드로클로라이드(Poly(allylamine hydrochloride), PAH)를 사용하였다. 모든 고분자는 적합한 용매를 사용하여 용액 상태로 만들었다. 고분자의 특성과 용해도에 따라 PAH는 탈이온수를 사용

하여 용액으로 만들었고, EEO는 톨루엔에, PAA는 1,4-다이옥산에 0.1mM의 농도로 용액을 제조하였으며, 이때, 톨루엔과 1,4-다이옥산은 용해도를 높이기 위해 80℃로 가열하여 사용하였다.

표 1

Compound	Abbreviation	MW	f(PEO)
Poly(allylamine hydrochloride)	PAH	120~200k	
Poly(acrylic acid)	PAA1	1.5k	
	PAA2	5.7k	
Polyethylene-b-Poly(ethylene oxide)	EEO1	32k	25
	EEO2	77k	55

1.2. 실험 준비 및 사전 처리

LbL-방식은 다공성 기재의 모양이나 종류 등에 관계없이 다양한 형태의 표면에 고분자 코팅막을 형성할 수 있다. 이러한 LbL-방식의 장점을 이용, 본 발명에서는 다공성 기재로서 한외여과막으로 제조된 디스크 형태의 알루미늄아 멤브레인(Whatman사, 제품번호 6809-7013, active layer의 기공크기 0.1 μ m, supporting layer의 기공크기 0.2 μ m, 지름 13mm)의 표면에 고분자 코팅막을 형성하였다.

도 4는 실험에서 다공성 기재로 사용한 디스크 형태의 알루미늄아 멤브레인에 대한 모식도와, 그 단면들에 대한 시차주사현미경(SEM) 사진이다 (우상 100,000배, 좌하 100,000배, 우하 10,000배)

도 4의 모식도와 같은 디스크 형태의 알루미늄아 멤브레인은 지지층(supporting layer)에 실린더 형태의 기공이 존재하며 멤브레인의 분리능을 결정하는 활성층(active layer)은 평균 기공크기가 0.1 μ m이다. 이와 같은 알루미늄아 멤브레인과 더불어 더 다양한 실험결과를 관찰하기 위해 실리콘 웨이퍼(silicon technology cooperation, 제품번호 0505-83100-012, 두께 525 $\pm$ 20 μ m)에 고분자를 코팅하고 다공성 물질의 응용가능성을 다각도로 분석하였다.

사용된 다공성 기재들은 그 종류에 따라 표면의 상태가 모두 다르다. 고분자 다층막을 형성하기 위해서는 다공성 기재의 표면의 상태가 중요한데, 이를 위해 모든 다공성 기재는 세척과정과 표면처리 과정이 필요하다. 이에, 우선 다공성 기재들을 물과 세제(Micro SoapTM)으로 100:1의 비율로 만든 세척용액에 넣어준 다음 초음파 세척기를 이용하여, 약 15분간 세척하였다. 그 후 다공성 기재에 남아있는 세척용액을 행군 후에 탈이온수에 넣고 마찬가지로 초음파 세척기에서 15분간 3번을 반복하여 세척을 해주었으며 반복 시에는 다시 탈이온수를 갈아주었다. 세척이 끝난 다공성 기재들은 N₂-가스로 모두 건조시켰다.

모든 세척과정과 건조과정이 끝난 후 다공성 기재들은 다시 표면처리과정을 거쳤다. 실험에 사용되는 다공성 기재들은 소수성의 표면을 가지고 있어, 이를 플라즈마 처리하여 친수성의 표면으로 개질하였다. 플라즈마 내부에서는 활발하게 운동하는 전자와 이온이 존재하므로 이를 이용하여 다른 물질을 여기, 전리시킬 수 있는데 본 실험에서는 3분간 플라즈마 처리를 해줌으로써 다공성 기재 표면에 하이드록시기(OH-)를 도입하였다. 다공성 기재 표면에 하이드록시기를 도입함으로써 가장 먼저 다공성 기재와 흡착하는 PAH의 양전하와의 상호작용이 잘 이루어지게 된다.

1.3. 다층막의 제조

고분자 다층막의 제조는 LbL기술을 이용하여 진행되었다. 여기에 사용된 고분자 용액은 0.1mM의 몰농도로 고정하였으며, 톨루엔과 1,4-다이옥산, 2차 탈이온수를 용매로 사용하였다.

PAH는 탈이온수에 농도에 맞춰 넣고 상온에서 용해시키며 PAA는 1,4-다이옥산에 용해시키고, EEO는 톨루엔에 용해시킨다. 모든 용액은 0.1mM의 농도에 맞추며 PAA와 EEO는 80℃에서 교반하여 충분히 용해시켰다. 용해된 고분자 용액은 별도의 정제과정 없이 실험에 사용하였다.

준비된 고분자 용액에 사전처리가 모두 끝난 다공성 기재를 담그어 용해된 고분자가 기재의 표면에 흡착되도록 하였다. 처음 흡착하는 고분자는 O₂-플라즈마 처리된 기재의 표면과 상호작용할 수 있는 고분자를 선택하였다. 박막을 구성하는 주요 고분자인 EEO와 PAA는 다공성 기재와 충분한 흡착력을 가지지 못하므로 다공성 기재 표면에 생성된 하이드록시기(OH)와 상호작용을 할 수 있는 양전하를 갖는 PAH를 프라이머로 먼저 흡착시켰다.

PAH로 시작된 고분자 박막의 적층후 상대전하를 갖는 PAA의 적층에 이어 EEO의 적층을 수행하였다. 이때 박막을

적층하기 위해 이용하는 상호작용은 양친매성 EEO의 PEO부분과 친수성 PAA의 수소결합이다. EEO 용액에 담근 후 일정시간이 지난 후 흡착이 이루어진 기재는 다시 PAA의 용액과 EEO의 용액에 교대로 담그어 수소결합을 이용한 적층을 진행하였다.

[0081] 고분자 용액에 담갔던 다공성 기재는 바로 다른 고분자 용액에 담그지 않고, 세척과정을 거쳤다. 세척과정을 거침으로써 직접적으로 상호작용하는 상대 고분자 용액에 접촉함을 피하기 위함은 물론, 기재의 표면에 과도하게 흡착되거나 흡착된 고분자 사이의 상호작용이 제대로 이루어지지 않은 고분자를 떼어내게 된다.

[0082] 이렇게 형성된 고분자 다층막은 $PAH/(PAA/EEO)_{nBL}$ 으로 표기하며 여기서 n은 PAA와 EEO가 각각 한 번씩 적층된 것을 뜻하는 1 사이클의 반복횟수를 나타낸다. 예를 들어 $PAH/(PAA/EEO)_{9.5BL}$ 이라 함은 최초로 PAH 1회 적층 이후 PAA와 EEO의 적층이 9번 이루어진 후 표면에 PAA의 결합이 한번 더 이루어졌음을 뜻한다.

[0083] 1.4. 고분자 다층막의 미세 상분리 구조 유도

[0084] 상기 수득된 고분자 다층막을 용매 어닐링 방법으로 어닐링하여 미세 상분리를 유도하였다. 용매 어닐링은 톨루엔과 1,4-다이옥산을 부피비 1:1로 혼합한 후 상기 고분자 다층막을 혼합용매의 증기에 6~12시간 동안 노출시켰다.

[0085] 1.5. 수용성 PAA 용출법을 통한 다공성 박막의 제조

[0086] 위의 과정들을 거쳐 만들어진 필름 형태의 시편을 나노여과막으로 만들기 위해서 양친매성 블록 공중합체와 함께 블렌드시켜 주었던 단일 중합체, 즉, PAA를 선택적으로 제거해야 한다. 본 실시예에서 PAA를 제거하기 위해 용매로서 2N HCl 수용액을 사용하였다. 구체적으로, 필름 형태의 시편을 HCl 수용액이 담긴 용기에 4시간 동안 담근 다음 탈이온수(DI-water)를 사용하여 pH 변화가 탈이온수 고유의 pH까지 변할 때까지 행균의 과정을 반복하였다. 이 후 진공오븐을 이용하여 샘플에 남아 있는 수분을 제거하여 여과막의 성질을 가지는 나노기공성 필름의 시편을 얻었다.

[0087] 2. 평가

[0088] 2.1. 고분자 다층막의 특성 평가

[0089] 2.1.1. 두께

[0090] 실험방법에서 언급한 방식과 동일한 방법으로 실리콘 웨이퍼 다공성 기재에 고분자 다층막을 형성하였다. 다층막의 조성은 $PAH/(PAA2/EEO)_{nBL}$ 으로 n은 1부터 9.5까지 즉 1바이레이어(bilayer)부터 9.5바이레이어까지 다층막을 형성하고, 각 조건으로 10개의 시료를 엘립소미터(Ellipsometer)로 측정하여 코팅된 막의 두께를 확인하였다.

[0091] 도 5는 $PAH/(PAA/EEO)_{nBL}$ 으로 표시되는 다층막에서 n 값에 따른 두께변화를 측정하여 도시한 그래프이다. 상기 그래프에서, 적층횟수가 증가할수록 두께가 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 선형적인 증가 경향에서 바이레이어의 n이 1씩 증가할 때마다 고분자 박막의 두께는 평균 20Å 정도 증가함을 확인할 수 있다.

[0092] 2.1.2. 수접촉각 측정

[0093] 한편, 제조된 다층막에 있어, 최외곽층에 형성되는 PAA 층의 습윤도를 확인하기 위하여 젖음성을 평가하였다. 도 6은 $PAH/(PAA2/EE02)_{nBL}$ 으로 표시되는 다층막에서 n 값에 따른 젖음성 변화를 측정하여 도시한 그래프이다. 젖음성 변화는 다층막 표면의 수접촉각 변화를 통하여 측정하였다. 도 6에서 보는 바와 같이 전체적으로 낮은 접촉각을 형성하였다. 고분자 박막의 적층이 이루어지지 않은 상태의 다공성 기재(실리콘 웨이퍼)와 비교해 보더라도 3바이레이어 적층 이후 정적 접촉각(static contactangle)과 동적 전진 접촉각(advancing contact angle)은 10~20° 이었고, 동적 후퇴 접촉각(receding contact angle)은 5° ~10° 로서, 친수성의 표면 특성이 나타남을 확인할 수 있다.

[0094] 2.1.3. 다공성 알루미늄 기재의 경우

[0095] 다공성 알루미늄 기재 표면에 형성한 고분자 다층막은 $PAH/(PAA/EEO)_n$ 의 조건으로 1바이레이어부터 9바이레이어까지 적층 횟수를 늘리면서 적층하였다. 도 7은 다공성 알루미늄 기재에 다층막이 적층된 $PAH(PAA2/EE02)_{nBL}$ 에서 n값의 변화에 따른 SEM 사진(100,000배)이다. 도 7로부터, 다공성 기재로 사용한 다공성 기재는 양쪽 면의 구조가 다르며 일면의 기공크기는 0.1μm, 다른 면의 기공크기는 0.2μm인 비대칭막이기 때문에 고분자가 흡착하는

정도가 다른 것으로 나타났으며, 기공의 크기가 작은 표면에 적층된 고분자층이 기공의 크기가 큰 표면에 적층된 고분자 층보다 더 균일하고 두께가 두껍게 형성되었다

균일하고 두껍게 형성된 고분자 박막은 여과에 필요한 압력 조건에서도 변형을 방지하고 PAA의 제거 후에도 결점이 없는 균일한 기공이 형성될 수 있기 때문에 이후의 실험 조건에서 가장 중요한 요소로 판단하였으며, 도 7로부터 9바이레이어 이상으로 적층할 때 균일한 두께를 갖는 다층막이 형성됨을 확인할 수 있었다.

2.2. 블록 고분자의 미세 상분리

도 8은 1.3에서 얻은 고분자 다층막과 1.4에서 얻은 상분리된 고분자 막에 대한 AFM 이미지 데이터를 정리한 것이다. 상기 AFM 이미지는 Park systems사의 XE-100기기를 이용하여 얻었다.

도 8로부터, 고분자 다층막의 미세 상분리는 토폴로지에 큰 변화의 경향은 보이지 않았으나, 실리콘 웨이퍼-PAH(EEO2/PAA)_{9.5BL}로부터 얻어진 다층막을 용매 어닐링하여 형성된 고분자 막은, 그 어닐링에 의하여 더 작은 나노 구조로 유도된 박막의 이미지를 확인 할 수 있다.

2.3. 다공성 막의 표면 모폴로지

SEM 사진을 이용하여 1.3, 1.4 및 1.5.에서 얻은 다층막, 고분자 막, 및 다공성 박막들에 대한 다공성 박막들의 표면 모폴로지를 관찰하였다. 도 9는 제조된 다공성 막들에 대한 표면 SEM 사진들이다((100,000배).

알루미늄 막 위에 형성한 고분자 박막은 대칭/비대칭의 두가지 종류의 EEO와 분자량이 다른 두 종류의 PAA를 사용하여 PAH/(PAA1/EEO1)_{9.5BL}, PAH/(PAA2/EEO1)_{9.5BL}, PAH/(PAA1/EEO2)_{9.5BL}, PAH/(PAA2/EEO2)_{9.5BL}의 조건으로 형성하고 용매 어닐링을 수행한 후 기공을 형성하는 과정으로 진행하였다.

미세상분리가 유도된 고분자 박막은 약한 산성 용액에 1시간 동안 담그어 박막 내의 PAA를 선택적으로 제거하였다. PEO 블록과 결합되었던 PAA가 빠져나간 부분이 나노 채널이 되어 다공성막이 형성됨을 그림으로 확인하였다.

이를 통해 다양한 분자량을 갖는 EEO와 PAA를 사용하였을 때 기공이 형성되는 경향에 차이가 있음을 알 수 있었다. 블록의 비율이 대칭성을 이루는 EEO를 사용하여 진행한 실험에서는 PAA의 분자량이 작을수록 미세상분리를 통한 나노구조의 유도가 잘 이루어져 기공 크기가 더 작고 균일하게 나타났다. 또한 블록의 비율이 비대칭인 EEO를 사용한 다층 박막에서도 PAA의 분자량이 작을수록 미세 상분리를 통한 나노구조가 잘 유도되었으며, 기공의 크기도 더 작고 균일하게 나타났다.

2.4. 다공성막의 기공 특성

다공성 박막에 형성된 기공의 특성을 확인하기 위해 접촉각 분석과 표면적 분석법을 진행하였다. 도 10은 앞서 어닐링과 PAA 제거단계를 거쳐 제조된 다공성 알루미늄 기재에 형성된 PAH(PAA1/EEO2)_{9BL}과 실리콘 웨이퍼에 형성된 PAH/(PAA1/EEO2)_{9.5BL}로부터 제조된 다공성 박막에 대한 수접촉각 측정결과이다. 도 10에서, 9바이레이어의 샘플은 이전과 비슷한 접촉각이 나타났으나 9.5바이레이어의 다공성 분리막은 친수성 표면으로 인해 접촉각이 12° 정도로 낮아짐을 확인하였다. 이는 표면이 EEO의 블록 중 PEO가 표면으로 유도되어 친수성이 나타난 것으로 보인다.

표면의 친수성과 더불어 막 내부에 형성된 기공의 특성은 마이크로메리틱(Micromeritics)의 ASAP-2000기기를 사용하여 확인하였으며, N₂기체의 흡착과 탈착 과정에서 기체의 압력 변화를 통해 표면적 분석과 기공분포 및 크기를 분석하였다. 분석 과정은 다공성 알루미늄을 기재로하여 PAH/(PAA1/EEO2)_{9.5BL}의 조건으로 고분자 다층막을 준비한 다음, 어닐링 및 PAA 제거공정을 수행하여 제조된 다공성 박막을 대상으로 하였다.

도 11은 다공성 알루미늄 기재에 형성된 PAH(PAA1/EEO2)_{9.5BL}로부터 제조된 다공성 박막의 표면적 기공분포를 도표화한 그래프이다. 도 11로부터, 제조된 다공성 박막에 형성된 기공은 50nm에서 2nm 크기까지의 나노 기공임을 알 수 있다.

2.5. 다공성 박막의 분리막 특성

도 12는 분자량이 1.5k, 5.7k인 PAA와 블록이 대칭을 이루는 77k 분자량의 EEO를 사용하여 알루미늄 기재에 PAH(PAA1/EEO2)_{9.5BL} 및 PAH(PAA2/EEO2)_{9.5BL}의 다공성 박막을 만들고 이로부터 다공성박막을 제조한 다음 순수

한 물에 대한 플럭스(flux)를 측정하여 기록한 그래프이다. 이 결과에서 보여주는 것과 같이 순수한 물을 통과시킬 때, UF-필터만을 사용하는 경우보다 본 연구에서 만든 고분자 다층 박막을 샘플로 장착시켜 측정할 때 플럭스 값이 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이는 다공성 박막의 기공이 UF-필터보다 작은 크기로 형성되지만 표면이 친수성을 띄기 때문인 것으로 해석할 수 있다. 또한 사용한 PAA의 분자량이 변화함에 따라서 플럭스도 변화함을 확인할 수 있다. PAA의 분자량이 커질수록 플럭스도 커지는데, 이는 PAA의 분자량에 따라 기공구조와 기공의 함유율이 달라질 수 있음을 알 수 있다. 이로부터, 박막으로 형성하는 블록 공중합체와 단일 고분자의 분자량을 조절함에 따라 원하는 범위의 플럭스를 가진 샘플을 만드는 것이 가능하다는 것을 확인할 수 있었다.

[0111]

도 13은 도 12의 다공성 박막들에 대하여, 콜로이드 입자성 물질인 금 나노입자(평균크기 80nm)의 여과시험(filtration)을 수행하여 측정된 배제율(rejection)을 도표화한 그래프이다. 기공을 가진 분리막은 기공의 크기에 따라 콜로이드성 물질에서부터 고분자 물질, 유기물까지 걸러낼 수 있으며 농도를 확인할 수 있는 물질을 사용하면 분리막의 기공 크기에 따른 분리 능력과 균일성을 예상할 수 있다. 본 실험에서는 UV-Vis 분석으로 확인 가능한 금 나노입자를 사용하여 여과시험을 진행하였다. 다공성 박막의 조건은 PAH/(PAA1/EE02)_{9.5BL}와 PAH/(PAA2/EE02)_{9.5BL}로서, 금나노입자를 포함하는 용액을 투입(feed)로 하여 여과한 후 투과액(permeate)에 포함된 금 나노입자의 농도를 투입액과 농도와 비교하였다. 도 13을 참조하여, UF-막인 알루미늄 기체의 배제율은 28%로 계산되었는데, 상기 알루미늄 기체의 활성층(active layer) 기공은 0.1 μ m이기 때문에 80nm 크기의 금 나노입자는 대부분 통과되어진 결과를 얻었다. 반면 PAH/(PAA2/EE02)_{9.5BL}의 조건으로 알루미늄 막 위에 형성한 나노 다공성 박막으로 여과 실험한 결과는 84%가 분리되어진 배제율을 얻었다. 또한, 기공의 크기가 가장 작고 균일한 것으로 예상되는 PAH/(PAA1/EE02)_{9.5BL}의 조건으로 진행한 여과실험에서는 배제율이 92%의 결과를 얻어 지지층(supporting membrane)을 다공성 기체로 사용하여 만든 다공성막이 분리막의 특성을 가지고 있음을 알 수 있다.

[0112]

2.6. 다공성 박막의 항오염 특성

[0113]

기공과 표면으로 유도된 PEO블록이 오염 현상을 제어할 수 있는지 확인하기 위해서 세포 흡착 실험을 진행하였다. 실험에 사용된 세포는 HEK293세포이며, 표면이 친수성일 때 잘 잘 붙지 않고 소수성인 표면에 흡착하여 자라는 성질을 가지고 있다.

[0114]

샘플은 슬라이드 글라스 표면에 PAH/(PAA2/EE02)_{9.5BL}의 고분자 다층막을 적층하고 어닐링한 다음, PAA를 제거하여 형성시킨 다공성 박막과 비교군인 슬라이드 글라스 자체를 준비하여 진행하였다.

[0115]

도 14는 슬라이드 글라스에 형성된 PAH/(PAA2/EE02)_{9.5BL}의 고분자 다층막으로부터 제조된 다공성 박막과 비교군으로서 슬라이드 글라스 상에 HEK293세포를 흡착시킨 후의 사진이다. 도 14로부터, 슬라이드 글라스에서는 1일 차에서 세포가 잘 흡착되어 자라는 것을 확인할 수 있고, 3일 차에는 표면을 대부분 덮고 있는 것을 볼 수 있다. 하지만 본 발명에서 만들어진 나노기공을 가진 여과 막에서는 3일 차에도 세포의 흡착과 성장이 잘 일어나지 않는 것을 확인할 수 있었다. 이는 양친매성 블록 공중합체의 기공 표면에 위치한 PEO부분 때문이라고 할 수 있다. 표면에 위치한 PEO 블록은 접촉각을 낮추어 친수성 표면성질을 제공하게 되어 세포의 흡착을 방지할 수 있게 된다.

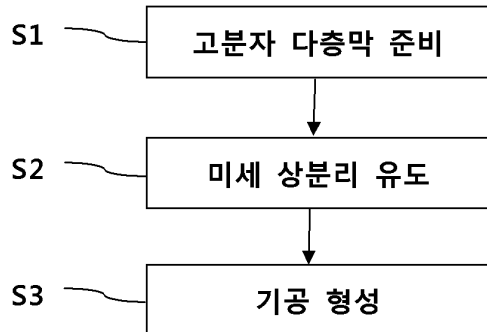
부호의 설명

[0116]

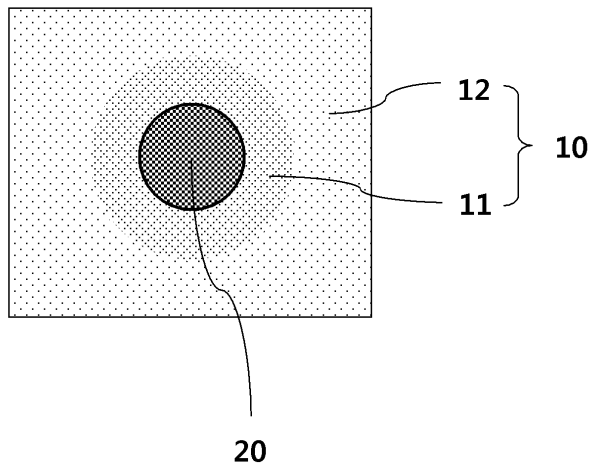
- 1.. 나노기공성 박막 10.. 소수성 블록 공중합체
- 11.. 친수성 고분자 12.. 소수성 고분자
- 20.. 친수성 단일 중합체 30.. 나노기공

도면

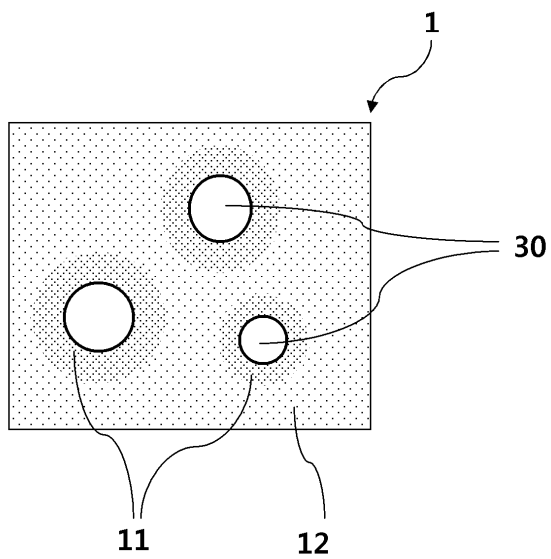
도면1



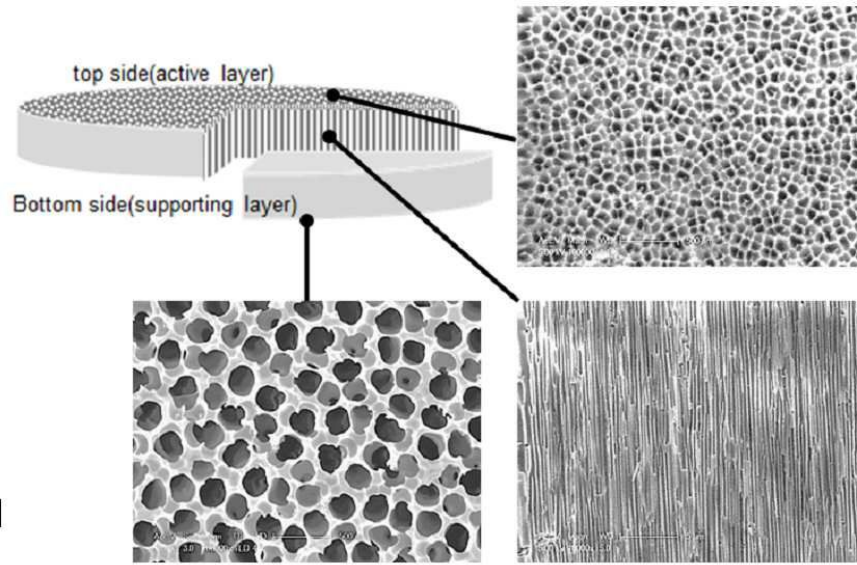
도면2



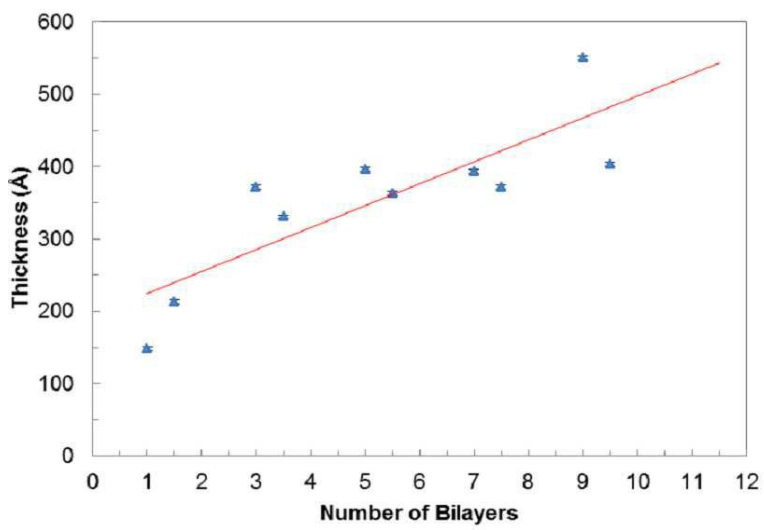
도면3



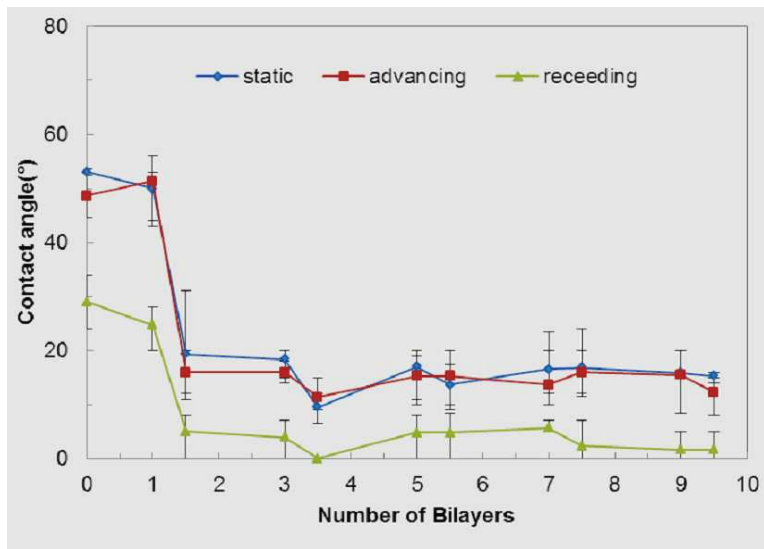
도면4



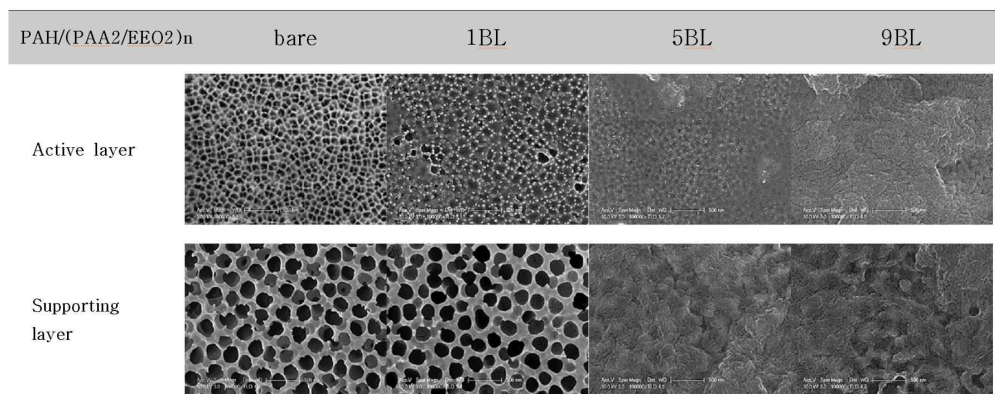
도면5



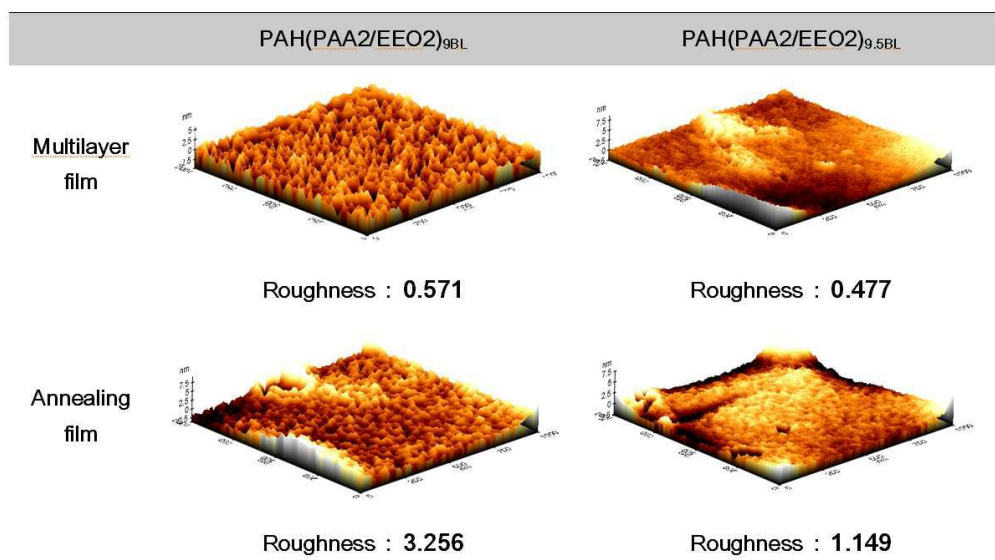
도면6



도면7

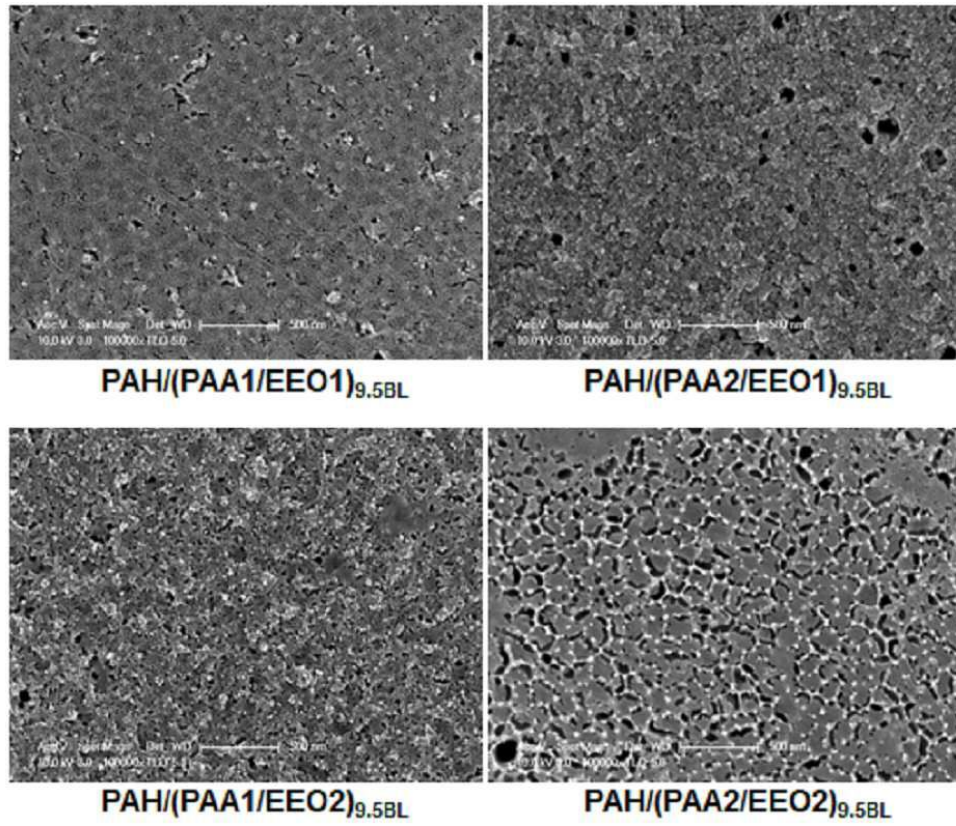


도면8

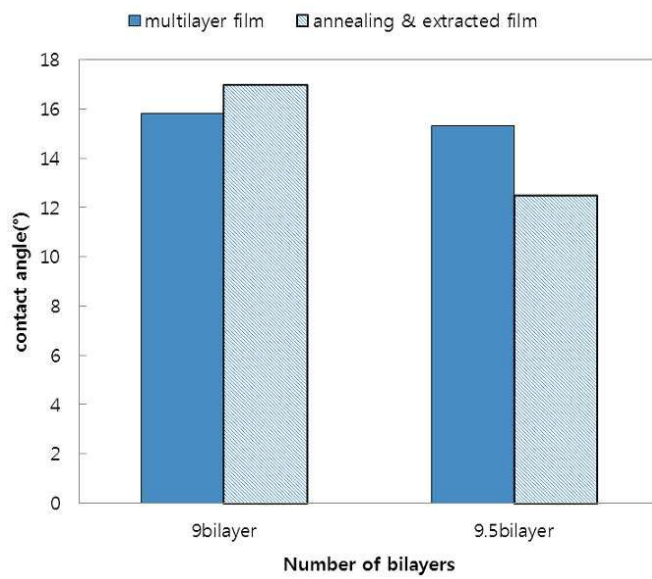


도면9

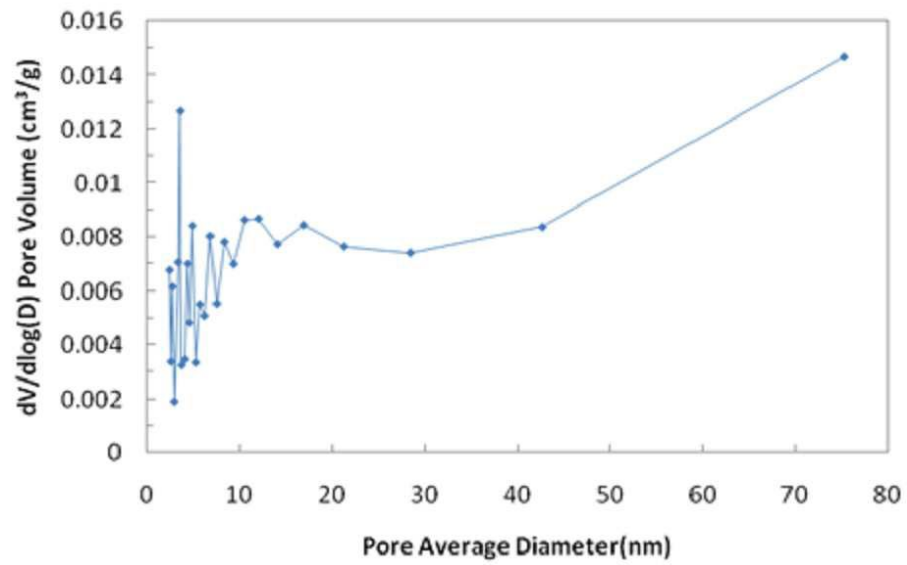
Nanoporous film



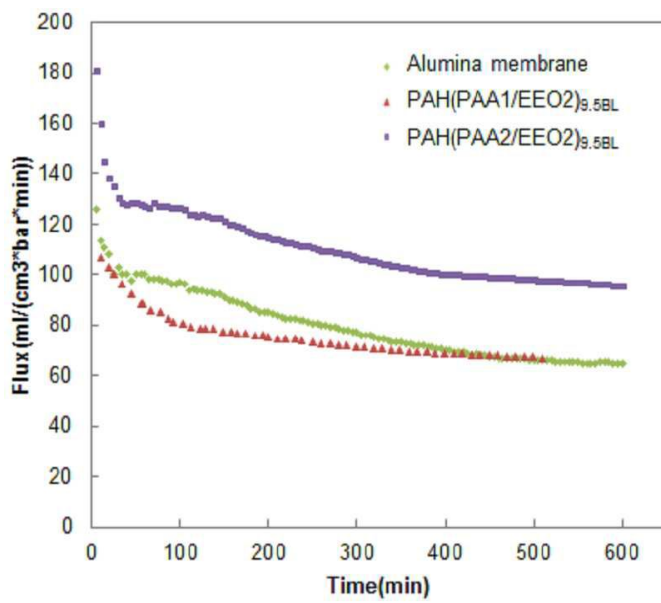
도면10



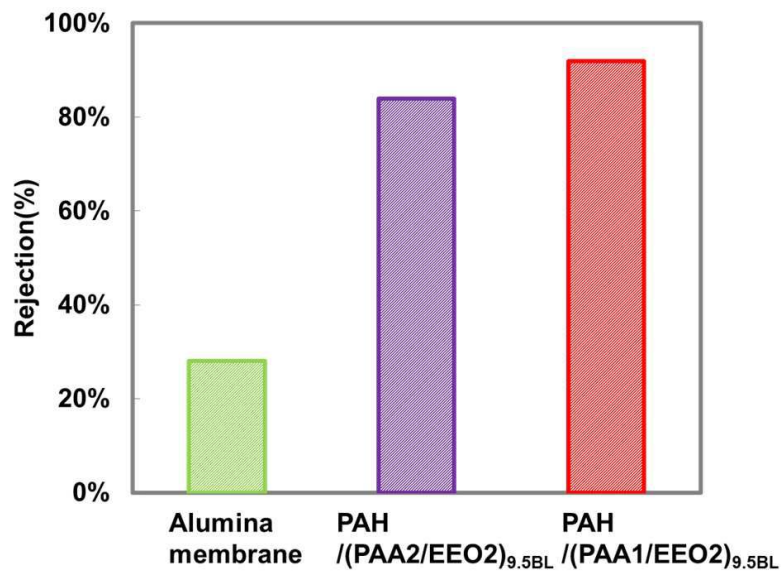
도면11



도면12



도면13



도면14

