



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년10월01일

(11) 등록번호 10-1556466

(24) 등록일자 2015년09월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

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

B01D 69/02 (2006.01) B01D 71/02 (2006.01)

B01D 71/06 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0018553

(22) 출원일자 2014년02월18일

심사청구일자 2014년02월18일

(65) 공개번호 10-2015-0097257

(43) 공개일자 2015년08월26일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020140007236 A*

KR1020130047424 A*

KR1019990014412 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

전북대학교산학협력단

전라북도 전주시 덕진구 백제대로 567 (덕진동1가)

(72) 발명자

김철생

전라북도 전주시 덕진구 안덕원로 251 한신휴플러스아파트 110동 1002호

김한주

전라북도 전주시 완산구 서원로 202, A동 205호 (효자동1가, 세강연립)

(74) 대리인

특허법인 다해

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 한승수

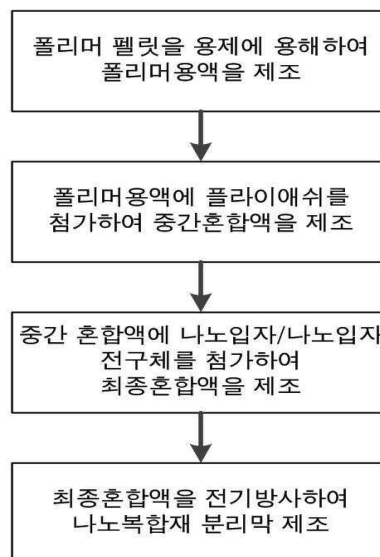
(54) 발명의 명칭 수처리용 나노복합재 분리막 및 그 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 정수처리를 위한 나노복합재 분리막 및 그 제조 방법에 관한 것이다. 수처리용 분리막에 요구되는 제반 성질이 우수하면서도, 용이하게 저비용으로 제조할 수 있는 수처리용 나노복합재 분리막 및 그 제조 방법을 제공한다.

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



본 발명의 일 실시예에 따르면, 수처리용 나노복합재 분리막이 나노섬유 거미줄망 구조와 섬유 가지 상에 퇴적된 나노입자를 포함하는 것을 특징으로 한다. 상기 나노섬유 거미줄망 구조는 폴리머와 플라이애쉬를 포함하며, 직경 100 내지 1000nm의 1차 섬유 가지와 직경 5 내지 50nm의 2차 섬유 가지를 가진다. 또한 섬유 가지 상에는 은 (Ag), 구리(Cu), 산화티타늄(TiO₂) 등의 나노입자가 퇴적되어 형성된다.

본 발명에서 제공하는 분리막은, 수처리막에 요구되는 제반 성질이 우수하면서도, 친환경소재를 활용하여 용이하고 저비용으로 제조가 가능하다.

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1301000401
부처명	교육부
연구관리전문기관	한국연구재단
연구사업명	산학공동연구개발과제
연구과제명	임플란트 코팅용 생체활성 FGM 바이오나노 멤브레인 제조기술 개발
기여율	1/1
주관기관	전북대학교산학협력단
연구기간	2013.04.10 ~ 2013.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

수처리용 나노복합재 분리막에 있어서,
상기 나노복합재 분리막은,
나노섬유 거미줄망 구조; 그리고
상기 나노섬유 거미줄망 구조를 구성하는 섬유 가지 상에 퇴적된 나노입자;를 포함하며,
상기 나노섬유 거미줄망 구조는,
직경 100 내지 1000nm의 1차 섬유 가지; 그리고
직경 5 내지 50nm의 2차 섬유 가지;를 포함하는 것을 특징으로 하는 수처리용 나노복합재 분리막.

청구항 2

제 1항에 있어서,
상기 나노섬유 거미줄망 구조의 구성 성분으로 폴리머와 플라이애쉬를 포함하는 수처리용 나노복합재 분리막.

청구항 3

제 2항에 있어서,
상기 폴리머는, 폴리락트산(PLA), 폴리프로필렌(PP), 폴리아세트산비닐(PVAc), 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리부틸렌 테레프탈레이트(PBT), 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN), 폴리아미드(PA), 폴리우레탄(PU), 폴리비닐알콜(PVA), 폴리에테르이미드(PEI), 폴리카프로락톤(PCL), 폴리락트산글리콜산(PLGA), 실크, 셀룰로스, 키토산 중에서 1종 이상 선택되는 수처리용 나노복합재 분리막.

청구항 4

삭제

청구항 5

제 1항에 있어서 상기 나노입자는 은(Ag), 구리(Cu), 산화티타늄(TiO₂) 중에서 1종 이상 선택되는 수처리용 나노복합재 분리막.

청구항 6

수처리용 나노복합재 분리막의 제조 방법에 있어서,
폴리머 펠릿, 플라이애쉬 분말, 나노입자 첨가물을 용제에 혼합하여 최종혼합액을 제조하는 단계;
상기 최종혼합액을 원료로 사용하여 전기방사방법으로 나노복합재 분리막을 제조하는 단계;를 포함하며,
상기 최종혼합액을 제조하는 단계는,
상기 폴리머 펠릿을 상기 용제에 용해하여 폴리머용액을 제조하는 단계;

상기 플라이애쉬 분말을 상기 폴리머용액에 첨가하여 중간혼합액을 제조하는 단계; 및
 상기 나노입자 첨가물을 상기 중간혼합액에 첨가하여 상기 최종혼합액을 제조하는 단계;를 포함하는 수처리용
 나노복합재 분리막의 제조 방법.

청구항 7

삭제

청구항 8

제 6항에 있어서,
 상기 폴리머 펠릿은 상기 폴리머용액의 5 내지 15 중량%를 차지하는 수처리용 나노복합재 분리막의 제조 방법.

청구항 9

제 6항에 있어서,
 상기 플라이애쉬 분말은 상기 폴리머 펠릿에 대하여 10 내지 70 중량%를 차지하는 수처리용 나노복합재 분리막
 의 제조 방법.

청구항 10

제 6항에 있어서,
 상기 용제는 N,N-디메틸포름아미드(DMF)와 메틸에틸케톤(MEK)가 혼합된 용액인 수처리용 나노복합재 분리막의
 제조 방법.

청구항 11

제 6항에 있어서,
 상기 나노입자 첨가물은 나노입자 전구체인 $AgNO_3$, $Cu(NO_3)_2$, 그리고 나노입자 형태의 TiO_2 로 이루어지는 그룹
 중에서 1종 이상 선택될 수 있으며, 나노입자 첨가물의 첨가량은 상기 폴리머 펠릿에 대하여 3 내지 7 중량%을
 차지하는 수처리용 나노복합재 분리막의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 정수처리를 위한 나노복합재 분리막 및 그 제조에 관한 것이다.

배경 기술

폐수 내의 오염물질을 제거하기 위하여 전기방사법(electrospinning)으로 제조된 나노섬유구조의 분리막이 주목
 받고 있다. 정수처리에 사용되는 분리막은 (1) 마이크로 수준에서 나노 수준에 이르는 입자 범위의 불순물 입자
 여과 기능, (2) 유독성 중금속의 흡착, (3) 유독성 유기 염료의 제거, (4) 병원성 미생물의 파괴 및, (5) 향상
 된 막오염(fouling) 방지 효과 등의 성질을 가지는 것이 필수적이다. 이러한 성질을 충족하기 위하여 금속, 반
 도체, 탄소나노튜브, 그래핀 그리고 기타 다양한 재료들로 형성된 나노구조를 분리막에 도입하고 있다. 그러나
 다양한 요구조건을 효율적으로 충족하는 분리막을 제조하기 위해서는, 고비용의 시약을 사용하거나 다단계의 처
 리 과정을 거쳐야한다. 뿐만 아니라 전술한 요구 성질들을 모두 효과적으로 충족하지는 못하고 있다. 이에 따라

제조가 용이하고, 저비용이면서도 우수한 처리 효율을 갖는 수처리용 분리막의 개발이 요구되고 있다.

[0003] [문헌 1] KR 10-2013-0102884 A(한국과학기술연구원) 2013.09.23.에 전기방사법에 의해 제조된, 나노섬유구조의 분리막 및 그 제조 방법이 개시되어 있다. [문헌 1]의 발명에 따르면, 이온성 고분자와 비이온성 고분자를 용제에 혼합한 용액을 전기방사하여, 표면전하를 가지는 나노섬유구조의 분리막을 제조한다. 섬유구조에 생성된 표면 전하가 전기적 반발력으로 막이 오염되는 것을 방지함으로써, 제조된 분리막이 우수한 막오염 방지 성능을 갖는 것이 [문헌 1]에 개시된 발명의 특징이다. [문헌 1]의 발명은 용이하고, 저비용의 제조 방법을 제공하고 있으나, 분리막에 요구되는 성질 중 막오염 방지 성질만을 개선하고 있을 뿐, 수처리 분리막에 요구되는 다른 성질에 대한 개선사항은 포함하고 있지 않다.

[0004] [문헌 2] JP 10-2010-253449 A(HOKUETSU KISHU PAPER CO LTD)2010.11.11.에 전기방사법에 의해 제조된, 나노섬유구조의 기체 분리막 및 그 제조 방법이 개시되어 있다. [문헌 2]의 발명에 따르면, 폴리머 용액 중에 소량의 입자를 분산시키고 이를 전기방사하여, 나노섬유구조의 충전 비율이 낮고, 충전 균일성이 향상된 기체 분리막을 제조한다. 폴리머 용액에 혼합되는 소량의 입자는 형성되는 나노섬유구조의 충전 비율과 균일성 개선에 기여할 뿐, 혼합되는 입자 자체가 불순물 흡착을 개선하는 성질은 가지지 않는다. 또한 섬유구조의 개선 기구(mechanism)는 형성되는 섬유의 직경 및 배열에 관련되며, 기존의 섬유구조에 추가로 2차적인 연결 구조를 갖는 등의 구조 형태에 대한 개선은 포함하고 있지 않다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 상술한 바와 같이 수처리용 분리막에 요구되는 제반 성질이 우수하면서도, 용이하게 저비용으로 제조할 수 있는 수처리용 나노복합재 분리막 및 그 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0006] 본 발명의 일 실시예는 나노섬유 거미줄망 구조; 그리고
- [0007] 상기 나노섬유 거미줄망 구조를 구성하는 섬유 가지 상에 퇴적된 나노입자;를 포함하는 수처리용 나노복합재 분리막일 수 있다.
- [0008] 본 발명의 일 실시예는 상기 나노섬유 거미줄망 구조가 폴리머와 플라이에쉬를 포함하는 수처리용 나노복합재 분리막일 수 있다.
- [0009] 본 발명의 일 실시예로 상기 나노섬유 거미줄망 구조는,
- [0010] 직경 100 내지 1000nm의 1차 섬유 가지; 그리고
- [0011] 직경 5 내지 50nm의 2차 섬유 가지;를 포함하는 수처리용 나노복합재 분리막일 수 있다.
- [0012] 본 발명의 일 실시예로 상기 나노입자는 은(Ag), 구리(Cu), 산화티타늄(TiO2) 중에서 1종 이상 선택되는 수처리용 나노복합재 분리막일 수 있다.

발명의 효과

- [0013] 본 발명의 일 실시예에 따르면,
- [0014] 플라이에쉬를 포함하고, 1차 및 2차 섬유 가지를 가지는 나노섬유 거미줄망 구조를 가지며, 섬유 가지 상에 나노입자를 가지는 분리막은;
- [0015] 1) 거미줄망 구조에 의하여 기계적 강도가 향상되고, 수투과성이 우수하면서도 나노 수준 크기의 미세 불순물

입자를 여과하는 성능이 개선된다.

- [0016] 2) 플라이애쉬를 첨가함에 따라 중금속 흡착 성능, 염료 제거 성능 및 항 박테리아 성능이 향상된다.
- [0017] 3) 나노입자를 첨가함에 따라 염료 제거 성능과 항 박테리아 성능이 더욱 향상되고, 오염 방지 성능이 개선된다.
- [0018] 이상과 같이 본 발명의 일 실시예에 따른 분리막은, 수처리막에 요구되는 제반 성질이 우수하면서도, 전기방사법을 활용하여 용이하고 저비용으로 제조가 가능하다.

도면의 간단한 설명

- [0019] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 분리막의 제조 공정이다.
- 도 2a는 불밀 처리된 플라이애쉬 입자의 FE-SEM 사진이며, 하단 삽입도는 불밀 처리전의 FE-SEM 사진이다.
- 도 2b는 PU 펠릿을 DMF와 MEK (50:50 중량비) 혼합용제에 용해한 폴리머용액을 전기방사하여 제조한 나노섬유의 FE-SEM 사진이다.
- 도 2c, 2d, 2e, 2f는 PU 용액에 플라이애쉬만을 PU에 대하여 각각 10, 30, 50, 70 중량% 첨가한 중간혼합액을 전기방사하여 제조한 나노섬유의 FE-SEM 사진이다.
- 도 3a, 3b는 일 실시예인 M1 최종혼합액의 각기 다른 배율에서의 FE-SEM 사진이다.
- 도 3c, 3d는 일 실시예인 M2 최종혼합액의 각기 다른 배율에서의 FE-SEM 사진이다.
- 도 4는 전기방사법에 의하여 폴리머 나노섬유를 제조하는 공정의 개략도이다.
- 도 5a는 0wt%-FAP 중간혼합액(즉, 순수한 PU 용액)을 전기방사하여 제조한 분리막의 염료흡착시험 자외선-가시광선 분광분석 결과를 나타낸다.
- 도 5b는 30wt%-FAP 중간혼합액을 전기방사하여 제조한 분리막의 염료흡착시험 자외선-가시광선 분광분석 결과를 나타낸다.
- 도 5c는 M1 최종혼합액을 전기방사하여 제조한 분리막의 염료흡착시험 자외선-가시광선 분광분석 결과를 나타낸다.
- 도 6은 비교예 1, 비교예 2, 실시예 1에 해당하는 분리막의 중금속 As 흡착 시험 결과, 여과후 잔류 As농도를 나타낸다.
- 도 7은 비교예 1(Pristine PU), 비교예 2(FA/PU), 실시예 1(M1), 실시예 2(M12) 분리막의 자외선 조사(UV radiation) 시험 결과를 나타낸다.
- 도 8a, 8b, 8c, 8d는 각각 비교예 1(Pristine PU), 비교예 2(FA/PU), 실시예 1(M1), 실시예 2(M12) 분리막의 박테리아 증식저지시험(inhibition test) 결과를 나타낸다.
- 도 9는 비교예 1(Pristine PU), 비교예 2(FA/PU), 실시예 1(Ag-FA/PU) 분리막의 투과율 시험 결과를 나타낸다.
- 도 10a는 실시예 1 분리막을 사용하여 TiO₂ 나노입자 여과 실험을 시행한 후, 분리막 저면의 FE-SEM 사진이다. 삽입도는 분리막 상면의 FE-SEM 사진이다.
- 도 10b는 실시예 1 분리막을 사용하여 TiO₂ 나노입자 여과 실험을 시행한 후, 분리막의 단면 FE-SEM 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0020] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명에 따른 수처리용 나노복합재 분리막의 실시 형태를 상세히 설명한다.
- [0021] 이하의 실시 형태는 본 발명의 이해를 돕기 위한 상세한 설명이며, 본 발명의 권리 범위를 제한하는 것은 아니다.
- [0022] 도 1은 본 발명의 일 실시 형태 따른 수처리용 나노복합재 분리막의 제조 공정을 개략적으로 나타낸다. 도 1을

참조하여 수처리용 나노복합재 분리막의 제조 과정을 설명한다.

- [0023] 첫 단계로 폴리머 펠릿을 용제에 용해시키고 교반하여 폴리머용액을 제조한다. 폴리머는 제조된 분리막의 섬유질 매트릭스의 구성 성분이 되며, 전기방사법을 적용할 수 있는 폴리머인 경우, 그 종류가 특별히 제한되지는 않는다. 전기방사법을 적용하고 있는 폴리머로는 폴리락트산(PLA), 폴리프로필렌(PP), 폴리아세트산비닐(PVAc), 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리부틸렌 테레프탈레이트(PBT), 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN), 폴리아미드(PA), 폴리우레탄(PU), 폴리비닐알콜(PVA), 폴리에테르이미드(PEI), 폴리카프로락톤(PCL), 폴리락트산글리콜산(PLGA), 실크, 셀룰로스, 키토산 등을 예로 들 수 있다.
- [0024] 용해되는 폴리머의 중량%는 전기방사가 가능한 정도의 점도를 유지하는 한 특별히 제한되지 않으나, 폴리머의 중량%가 폴리머용액에 대하여 5 내지 20 중량% 범위를 가지는 것이 바람직하다.
- [0025] 폴리머를 용해하는데 사용하는 용제로는 N,N-디메틸포름아미드(DMF)와 메틸에틸케톤(MEK)을 혼합하여 사용한다.
- [0026] 다음 단계에서는 첫 단계에서 제조한 상기 폴리머용액에 플라이애쉬를 첨가하고 교반한다. 플라이애쉬의 첨가량에 따라 생성되는 섬유질 구조의 섬유 직경 및 섬유 직경 분포의 균일한 정도가 달라진다. 첨가되는 플라이애쉬는 섬유질 구조를 조절하여 분리막의 강도를 개선할 뿐만 아니라, 중금속 흡착 성능, 염료 제거 성능 및 항 박테리아 성능 등을 개선한다.
- [0027] 플라이애쉬는 화력발전소의 부산물로서 기공성의 불규칙한 입자로 구성된다. 플라이애쉬는 전형적인 삼성분계(SiO₂-Al₂O₃-CaCO₃)를 가지며, 구성 성분은 C, O, Al, Si 그리고 Cl 등이다. 플라이애쉬는 적절히 처리되지 않을 경우, 대기 오염원이 되어왔으나 경량, 고강도, 무독성 등의 유용한 성질을 가진다. 플라이애쉬를 폴리머용액에 첨가하기 전에, 불활 과정 등을 통해 더욱 미세하게 분쇄할 수 있다.
- [0028] 첨가되는 플라이애쉬의 중량%는 폴리머 펠릿에 대하여 10 내지 70 중량% 이며, 첨가량은 전기방사로 제조되는 섬유질 구조의 섬유 가지 직경이 최소화되고 균일하게 되도록 조절한다. 플라이애쉬의 첨가량이 10 중량% 보다 적을 경우, 섬유 가지의 직경 감소 효과가 불충분하며, 70%를 넘어갈 경우 혼합액의 점도 증가로 인하여 전기방사가 곤란해지고 제조된 섬유질 구조상에 플라이애쉬 응집체가 발생하게 된다. 플라이애쉬를 혼합하고 교반하기 전에, 균질한 혼합을 위하여 초음파처리를 해줄 수 있다.
- [0029] 폴리머용액에 플라이애쉬를 첨가한 용액에 나노입자 첨가물을 더욱 첨가하여 전기방사의 원료가 되는 최종 혼합액을 제조한다. 나노입자 첨가물은 Ag와 Cu의 나노입자 전구체인 AgNO₃와 Cu(NO₃)₂ 이거나, 나노입자 형태의 TiO₂ 중에서 1종 이상 선택될 수 있다. 나노입자 첨가물의 첨가량은 폴리머 펠릿에 대하여 3 내지 7 중량%이다. 이보다 적은 양을 포함할 경우 나노입자 첨가에 의한 효과가 충분하지 못하며, 더 많은 양을 첨가할 경우 생성되는 나노섬유 구조에 과대한 응집체가 형성되어 분리막의 성능저하를 가져온다.
- [0030] 첨가된 나노입자는 분리막의 섬유질 구조 상에 퇴적된 형태로 형성되어, 그 종류에 따라 중금속 흡착 성능, 염료 제거 성능과 항 박테리아 성능 및 막오염 방지 성능을 더욱 향상 시킨다. 또한 나노입자를 첨가함으로써 분리막의 섬유구조가 변화한다. 도 2d 는 PU 폴리머용액에 플라이애쉬만을 PU 대비 30 중량% 첨가한 중간혼합액을 전기방사하여 제조한 나노섬유 구조의 FE-SEM 사진이다. 도 2d를 참조하면 직경 215~322nm의 섬유 가지가 무작위로 얽힌 나노섬유 구조이며, 편의상 이러한 구조를 그물망 구조로 명칭한다. 도 3b는 PU 폴리머용액에 플라이애쉬를 PU 대비 30 중량% 첨가한 중간혼합액에, Ag의 나노입자 전구체인 AgNO₃를 400mg 첨가한 최종혼합액을 전기방사하여 제조한 나노섬유 구조의 FE-SEM 사진이다. 도 3b를 참조하면 직경 202~332nm의 섬유 가지(편의상 이하 1차 섬유 가지로 칭함)에 추가로 직경 11~24nm의 섬유 가지(편의상 이하 2차 섬유 가지로 칭함)가 생성됨을 확인할 수 있다.
- [0031] 2차 섬유 가지는 그물망 구조를 이루는 1차 섬유 가지 사이를 추가로 연결하거나 자체적으로 망연결을 형성한다. 2차 섬유 가지는 1차 섬유 가지에 비하여 직경의 단위 차원이 10⁻¹배 감소한 차원을 가진다. 편의상 1차 섬유 가지와 2차 섬유 가지를 모두 가지는 나노섬유 구조를 거미줄망 구조로 명칭한다.
- [0032] 최종 혼합액을 제조하는 전술한 과정은 설명의 편의상 단계별로 나누어 설명하였을 뿐, 첨가 요소인 폴리머 펠릿, 플라이애쉬, 나노입자/나노입자 전구체 등을 동시에 또는 순차적으로 혼합하고 교반할 수 있다.

[0033] 다음 단계로 전술한 과정에서 제조한 최종 혼합액을 원료로 전기방사법을 활용하여 나노섬유 거미줄망 구조의 수처리용 나노복합재 분리막을 제조한다. 도 4에 전기방사법을 활용하여 폴리머 나노섬유를 제조하는 공정의 개략도를 나타내었으며, 전기방사법은 당업계에 잘 알려진 공정이므로 구체적인 설명은 생략한다.

[0034] 이하 본 발명에 따른 실험을 기초로 본 발명을 설명한다. 하지만, 하기 실시예는 본 발명에 대한 이해를 돕고자 제공되는 것으로, 하기의 예에 따라 본 발명의 범위가 제한되지 않는다.

[0035] 실시예

[0036] N,N-디메틸포름아미드(DMF)와 메틸에틸케톤(MEK)을 50:50 중량비로 혼합한 용제에 건조 PU(Polyurathane) 펠릿을 10 중량% 만큼 용해하여 폴리머용액을 제조하였다. 폴리머용액에 PU 중량 대비 각각 0, 10, 30, 50 그리고 70 중량%의 플라이애쉬 분말(FAP, Fly ash particle)을 첨가하고, 균질한 혼합을 위하여 2시간 동안 초음파처리를 시행하고, 2시간 동안 더욱 자기교반(magnetic stirring)하여 중간혼합액을 제조하였다.

[0037] 본 실시예에서는 상용의 플라이애쉬 분말을 사용하였으며, 플라이애쉬의 전형적인 성분인 C, O, Al, Si, Ca, Fe와 Cl로 구성되었다(TEM EDX법으로 분석). 플라이애쉬 분말은 첨가 전에 직경 3mm 지르코니아 불을 사용하여 불밀처리 하여, 제공된 플라이애쉬 분말에 비하여 입자 직경을 충분히 감소시켰다. 도 2a에 불밀처리된 플라이애쉬 분말의 FE-SEM 사진을 나타내었으며, 하단 삽입도는 불밀처리 전의 플라이애쉬 분말의 FE-SEM 사진이다.

[0038] 비교예로서 플라이애쉬 분말의 중량%가 다른 5 가지 중간혼합액들을 전기방사하여 나노섬유 분리막을 제조하였다. 전기방사는 상온에서 실시하였으며 적용 전압은 15kV, 노즐팁으로부터 컬렉터 까지의 거리는 18cm로 하였다. 비교예로 플라이애쉬 분말을 PU 중량 대비 각각 0, 10, 30, 50, 70 중량% 포함한 중간혼합액들로 생성된 5 가지 나노섬유 분리막의 FE-SEM 사진을 도 2b, 2c, 2d, 2e, 2f에 각각 나타내었다. 도 2b, 2c, 2d, 2e, 2f를 참조하면, 각각의 나노섬유 분리막은 직경이 165-620nm 범위인 섬유 가지가 무작위로 얽힌 그물망 구조를 가지는 것을 확인할 수 있다. 표 1에 각 중간혼합액별로 점도, 전도도, 생성된 나노섬유 직경, 나노섬유 분리막의 인장 강도 등을 나타내었다. 표 1을 참조하면, 플라이애쉬 분말을 0 중량% 포함한 중간혼합액(즉, 순수한 PU 용액)으로 생성된 나노섬유보다, 30 중량% 포함한 중간혼합액으로 생성된 분리막의 나노섬유 가지의 직경이 더 작고 균일하며, 나노섬유 분리막의 인장강도 또한 증가하였다. 포함된 플라이애쉬가 50, 70 중량%로 늘어날 수록 다시 나노섬유 가지의 직경이 증가하고, 직경 균일도 및 인장 강도가 급격히 감소하는 것을 확인할 수 있다. 특히 플라이애쉬를 70 중량% 포함한 경우, 나노섬유 구조에 플라이애쉬 응집체가 과도하게 생성되는 것을 도 2f에서 확인할 수 있으며, 이 경우 점도 상승으로 인하여 전기방사가 용이하지 않았다.

표 1

[0039]

플라이애쉬 중량%별 중간혼합액	점성(cP)	전도도(mS/m)	나노섬유 직경(nm)	나노섬유 분리막 인장 강도(MPa)
PU+FAP 0%	412	0.157	245-620	6.7±1.8
PU+FAP 10%	422	0.248	217-507	8.1±0.9
PU+FAP 30%	462	0.336	215-322	7.2±1.3
PU+FAP 50%	508	0.445	165-436	4.1±2.1
PU+FAP 70%	539	0.52	196-432	—

[0040] 따라서, 본 실시예에서는 수처리용 분리막으로서 최적의 성질을 갖는 것으로 판단되는, 플라이애쉬 분말을 PU 중량 대비 30중량% 포함한 중간혼합액을 사용하여 최종혼합액을 제조하였다. 플라이애쉬를 30 중량% 첨가한 중간혼합액에, Ag의 나노입자 전구체인 AgNO₃를 400mg 첨가한 후, 1시간 자기교반하여 M1 최종혼합액을 제조하였다. 또한 플라이애쉬를 30 중량% 첨가한 중간혼합액에, Ag의 나노입자 전구체인 AgNO₃를 400mg 첨가한 후, 12시간 자기교반하여 M12 최종혼합액을 제조하였다. 제조된 M1, M12 최종혼합액을 전기방사하여 제조된 나노섬유 분리막의 FE-SEM 사진을 도 3에 나타내었다. 전기방사는 상온에서 실시하였으며 적용 전압은 15kV, 노즐팁으로부터 컬렉터 까지의 거리는 18cm로 하였다.

[0041] 도 3a와 3b는 M1 최종혼합액에 의한 분리막의 나노섬유 구조를 각기 다른 배율로 나타낸다. 도 3c와 3d는 M12 최종혼합액에 의한 분리막의 나노섬유 구조를 각기 다른 배율로 나타낸다. 도 3b와 3d를 참조하면, M1, M12 최종혼합액으로 생성된 나노섬유 구조는 직경 202~332nm의 1차 섬유 가지에, 직경 9~32nm의 2차 섬유 가지가 추가로 생성됨을 확인할 수 있다. 2차 섬유 가지는 그물망 구조를 이루는 1차 섬유 가지 사이를 추가로 연결하거나 자체적으로 망연결을 형성하며, 1차 섬유 가지와 2차 섬유 가지는 함께 거미줄망 구조를 형성한다. 표 2에 M1, M12 최종혼합액의 점도, 전도도 및 이를 전기방사하여 생성한 분리막의 나노섬유 직경을 나타내었다.

표 2

최종혼합액 종류	점성(cP)	전도도(mS/m)	나노섬유 직경(nm)	
			1차 섬유 가지	2차 섬유 가지
M1 최종혼합액	412	0.157	202-332	11-24
M12 최종혼합액	422	0.248	209-328	9-32

[0043] 이러한 2차 섬유 가지의 생성기구는, Ag 나노입자에 의해 생성되는 전기적인 응력을 해소하기 위하여, 전기방사 과정에서 방사액의 부가적인 흐름이 생성되기 때문으로 판단된다.

[0044] 도 3a와 3c를 참조하면, Ag 나노입자가 나노섬유 구조의 섬유 가지 상에 퇴적되어 생성됨을 확인할 수 있다. M1 최종혼합액에 의한 분리막의 경우 생성된 Ag 나노입자의 직경은 5nm이하였으며, M12 최종혼합액에 의한 분리막의 경우, Ag 나노입자의 직경이 40nm에 이를 정도로 조대한 퇴적물이 생성되기도 하였다. 따라서 생성되는 나노입자의 크기를, 나노입자/나노입자 전구체를 혼합한 후 교반시간에 따라 조절할 수 있음을 확인할 수 있다.

[0045] 본 실시예에서 제조한 분리막의 제반 성능을 확인하기 위하여, 0%-FAP 중간혼합액(즉, 순수한 PU 용액), 30%-FAP 중간혼합액을 전기방사하여 제조한 분리막을 각각 비교예 1, 비교예 2로 하고, M1, M12 최종혼합액을 전기방사하여 제조한 분리막을 각각 실시예 1, 실시예 2로 하여 아래와 같은 시험을 진행하였다.

[0046] 1) 분리막의 염료흡착시험

[0047] 시험대상 분리막으로는 0 wt%-FAP 중간혼합액(즉, 순수한 PU 용액), 30 wt%-FAP 중간혼합액, M1 최종혼합액을 전기방사하여, 유효면적 13.4cm²를 가지는 지름 44.5mm의 원형 분리막을 각각 제조하였다.

[0048] 염료흡착시험은 5ppm 농도의 메틸렌블루(MB) 수용액 50ml를 제조된 분리막을 사용하여 직접여과방식으로 상온에서 진행하였다. 여과 과정은 Amicon 교반셀 모델 8050을 사용하였다. 여과된 염료의 농도는 자외선-가시광선 분광분석기(HP 8453 UV-vis spectroscopy system, Germany)를 사용하여, 665nm에서의 흡수량을 기록함으로써 측정하였다. 도 5a와 도 5b는 각각 비교예 1, 0 wt%-FAP 중간혼합액과 비교예 2, 30 wt%-FAP 중간혼합액을 전기방

사하여 제조한 분리막의 염료흡착시험의 자외선-가시광선 분광분석 결과를 나타낸다. 도 5c는 본 발명의 실시예 1로서, M1 최종혼합액을 전기방사하여 제조한 분리막의 염료흡착시험의 자외선-가시광선 분광분석 결과를 나타낸다.

[0049] 도5 를 참조하면, 비교예 1(즉, 순수한 PU로 형성된 분리막), 비교예 2의 분리막에 비하여, 실시예 1의 분리막의 경우 메틸렌블루의 여과 효과가 우수하다는 것을 확인할 수 있다. 또한 비교예 2와 실시예 1을 비교하면, 실시예 1의 경우에 여과횟수에 따른 성능 저하가 감소함을 확인할 수 있다.

[0050] 2) 중금속 As 흡착시험

[0051] 비교예 1, 비교예 2 그리고 실시예 1의 분리막들로서 유효면적 13.4cm²를 가지는 지름 44.5mm의 원형 분리막을 각각 제조하였다. As 흡착시험에는 나트륨아르세네이트 7수화물(Na₂HAsO₄)를 탈이온수에 용해하여 제조한, 200 ppb농도의 비소 용액을 사용하였다. 비소 용액 35ml를 제조된 분리막을 사용하여 직접여과방식으로 상온에서 진행하였다. 여과 과정은 Amicon 교반셀 모델 8050을 사용하였다. 잔류 비소의 농도는 유도결합 플라즈마 질량분석기(ICP-MS; Agilent 7500a, USA)를 사용하여 측정하였다.

[0052] 도 6을 참조하면 비교예 1에 비하여, 플라이애쉬가 첨가된 비교예 2와 플라이애쉬와 나노입자가 첨가된 실시예 1의 흡착성능이 훨씬 우수하다는 것을 확인할 수 있다. 또한 실시예 1의 분리막은 섬유 가지 상에 형성된 Ag 나노입자로 인하여 더 큰 표면적을 가지며, FAP 표면에 존재하는 Ag 나노입자가 양전하를 가져 수용액 중의 As를 끌어당기는 역할을 하므로, 비교예 2보다도 조금 우수한 As 흡착성질을 가진다.

[0053] 3) 항 박테리아 시험

[0054] 분리막의 항 박테리아 시험은 저장도 자외선조사시험(UV irradiation)과 증식저지시험(zone inhibition method) 두 가지 방식으로 진행하였다.

[0055] a) 자외선조사시험

[0056] 대장균 현탁액 50ml를 멸균된 100ml 비커에 담았으며, 초기 박테리아 농도는 10⁷ CFU/ml 이었다. 자외선 램프로는 수은증기램프(OmniCure, EXFO)를 사용하였고, 자외선 강도는 1.1W/cm² 이었으며, 시험 비커는 램프에 연결된 광가이드로부터 5cm 거리에 위치하였다. 일정 시간 간격으로 시험 대상 현탁액을 수거하여, 증류수에 연속 희석하고, 배양액에 48시간 배양하여 집락계수기(colony counter)로 집락 수를 측정하였다.

[0057] 도 7에 비교예 1(0 wt%-FAP), 비교예 2(30 wt%-FAP), 실시예 1(M1), 실시예 2(M12) 분리막의 자외선 조사(UV radiation) 시험 결과를 나타내었다. 도 7을 참조하면 실시예 1의 분리막이 가장 우수한 항 박테리아 효과를 가지는 것을 확인할 수 있다.

[0058] b) 증식저지시험

[0059] 증식저지시험은 확산평판법(spread plate method)을 사용하여 진행하였다. 대략 10⁶ CFU/ml의 농도를 갖는, 1ml의 대장균 현탁액을 한천평판(agar plate)에 배양하고, 각 분리막을 위치시킨 후 37°C에서 24 시간 배양하였다.

[0060] 도 8a, 8b, 8c, 8d 에 비교예 1(0 wt%-FAP), 비교예 2(30 wt%-FAP), 실시예 1(M1), 실시예 2(M12) 분리막의 증식저지시험 결과를 각각 나타내었다. 도 8을 참조하면 실시예 1 분리막의 경우 증식저지영역이 가장 크게 나타나 박테리아 증식저지 효과가 우수함을 확인할 수 있다. 또한 실시예 1의 우수한 박테리아 파괴능력은 우수한 막오염 방지 능력을 잠재적으로 의미한다.

[0061] 4) 수투과율 시험

[0062] 수투과율 시험은 주입용량 50ml, 최대 동작 압력 75psig를 가지는 Amicon 교반셀 모델 8050을 사용하여 진행하였다. 질소가스를 사용하여 주입수를 가압하였으며, 동일한 체적의 순수한 물을 투과시키는데 걸리는 시간으로 각 분리막의 수투과율을 비교하였다.

[0063] 도 9에 비교예 1, 비교예 2, 실시예 1 분리막의 시험 결과를 나타내었다. 시험결과를 살펴보면, 비교예 1> 비교예 2> 실시예 1 순으로 수투과율이 우수한 것을 확인할 수 있다. 비록 실시예 1의 수투과율이 미소하게 저하되

었으나 이는 실시예 1이 가지는 다른 우수한 성질에 의해 상쇄될 수 있을 것이다.

[0064]

5) 나노입자 여과 시험

[0065]

나노수준 입자의 여과 성능을 시험하기 위하여, 50ml의 물에 TiO₂ 나노입자를 첨가한 현탁액을 사용하였다. TiO₂ 나노입자는 평균 직경이 21nm이었고 비표면적이 50±15m²g⁻¹이었다. TiO₂ 현탁액을 지름 44.5mm이고, 13.4cm²의 유효면적을 가지는 실시예 1(M1)의 원형 분리막에 통과시켰다.

[0066]

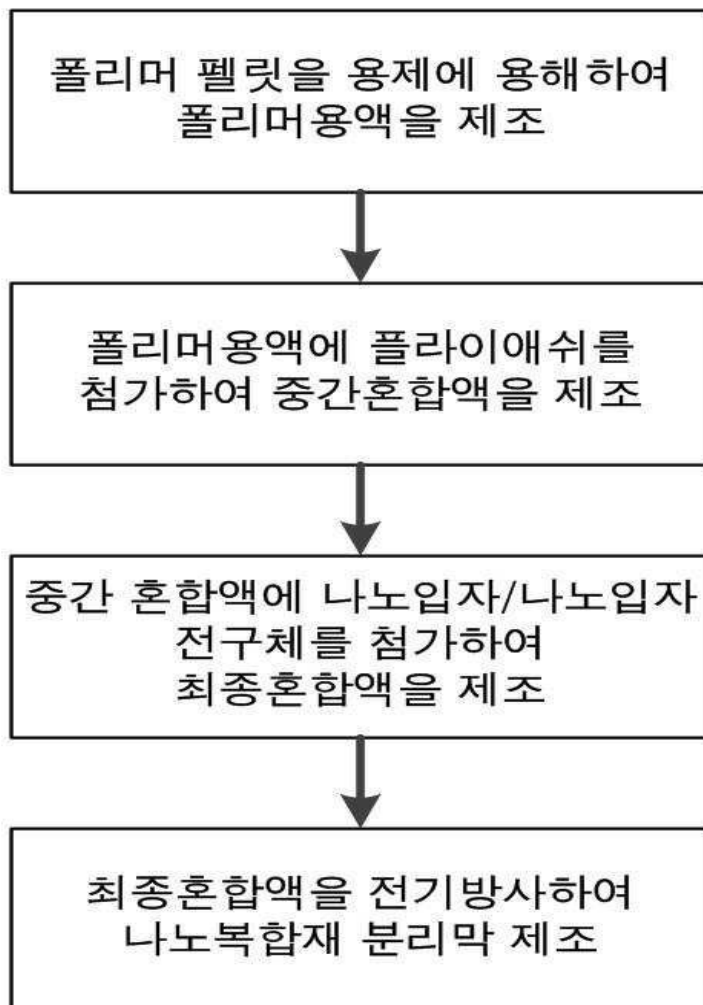
여과 후 분리막의 상면, 저면, 단면의 FE-SEM 사진을 도 10에 나타내었다. 도 10을 참조하면 대부분의 TiO₂ 나노입자가 분리막을 통과하지 못하고, 분리막의 상면에 걸러진 것을 확인할 수 있다. 분리막의 저면에서는 TiO₂ 나노입자가 발견되지 않았다. 이것은 실시예 1의 분리막이 매우 작은 나노입자 뿐만 아니라 바이러스 까지도 여과할 수 있다는 것을 보여준다.

[0067]

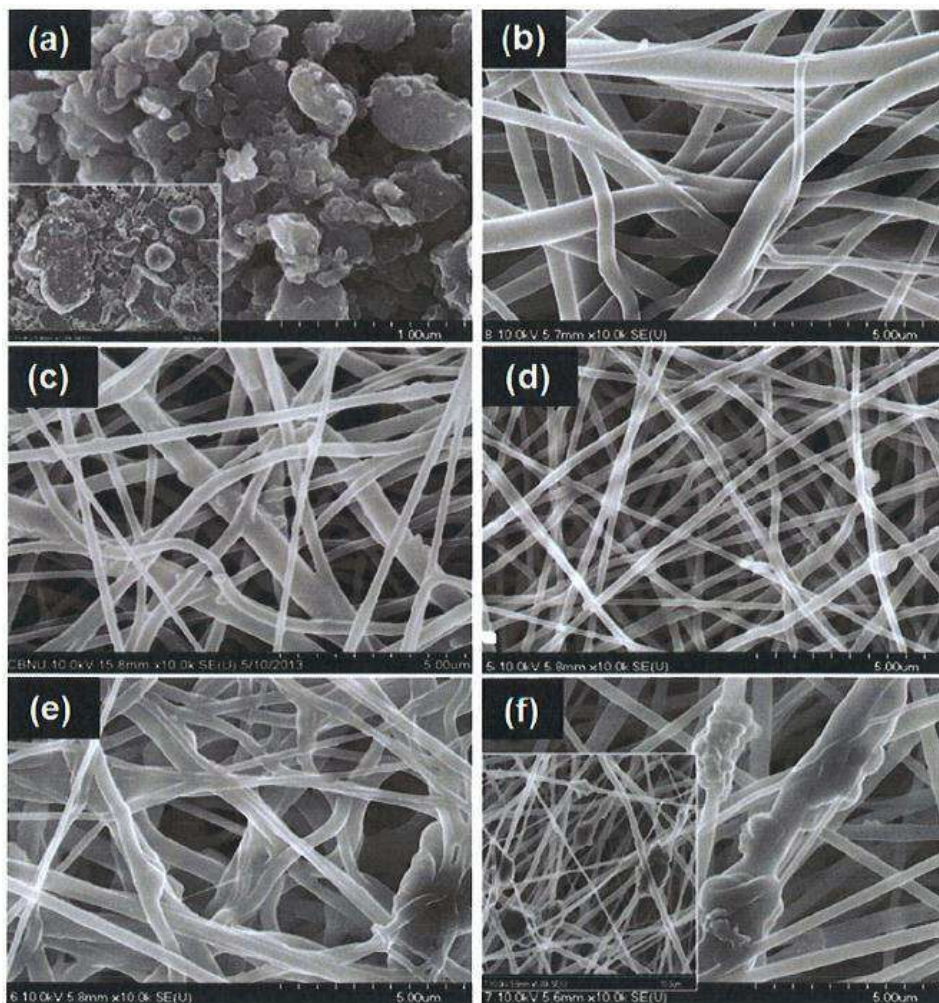
전술한 시험 결과에서 볼 수 있듯이 본 발명의 실시예에 해당하는 분리막은 그 제조 방법이 용이하고, 비용이 저렴하면서도, 수처리 분리막에 요구되는 제반 성질이 매우 우수함을 확인할 수 있다.

도면

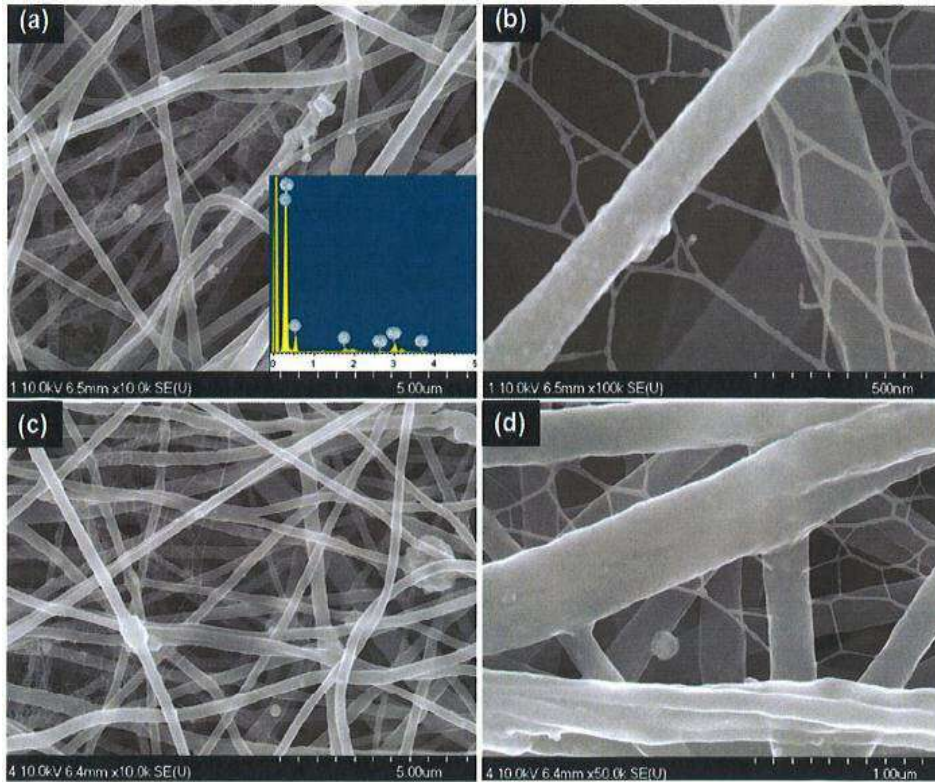
도면1



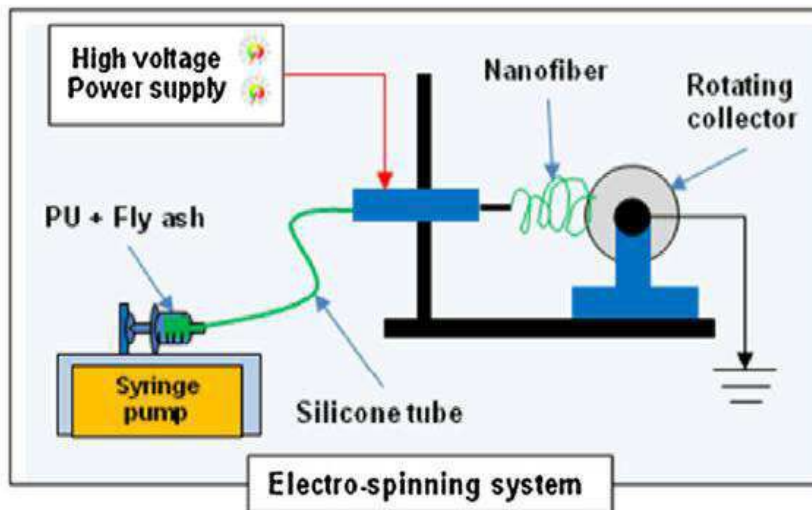
도면2



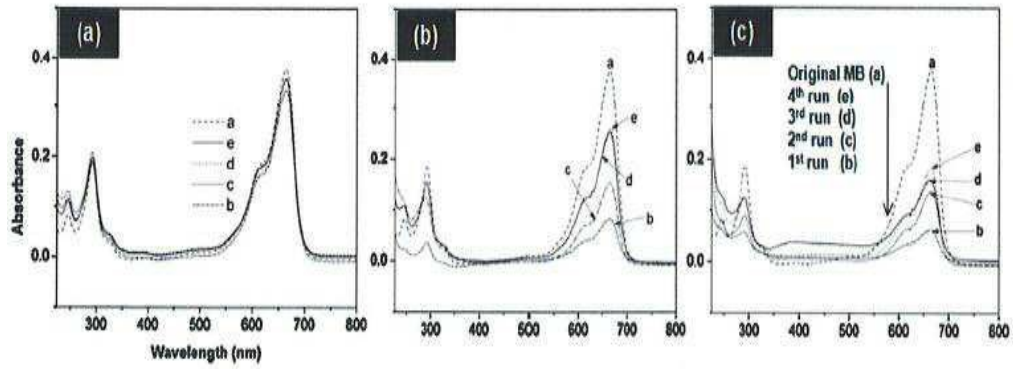
도면3



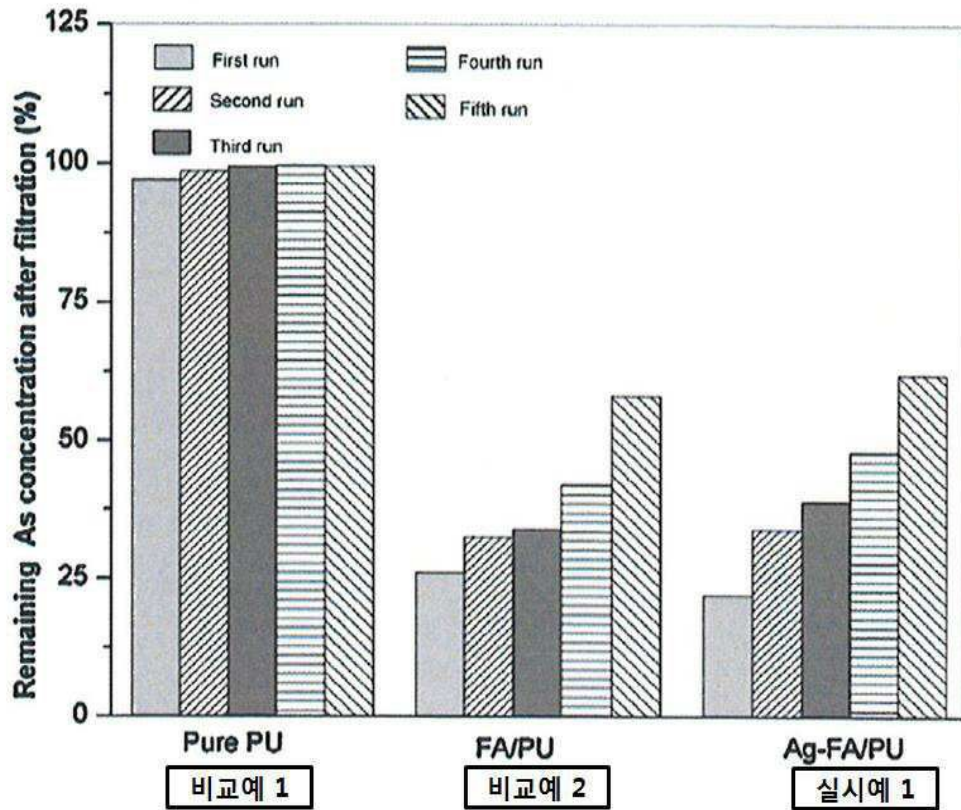
도면4



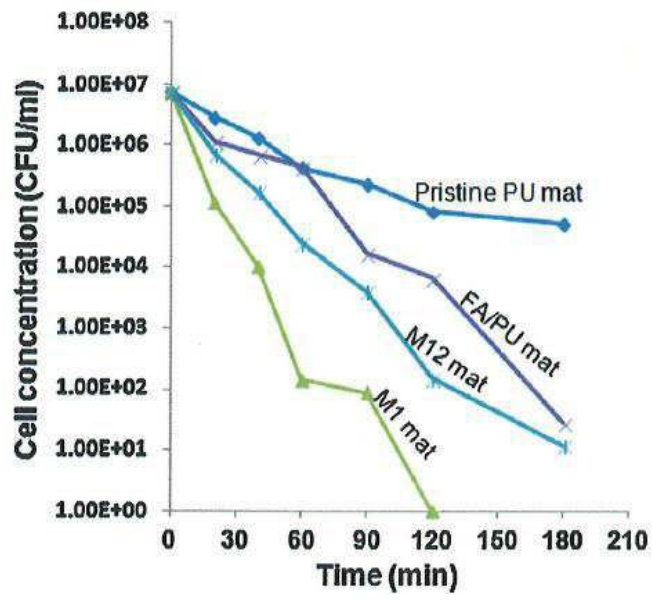
도면5



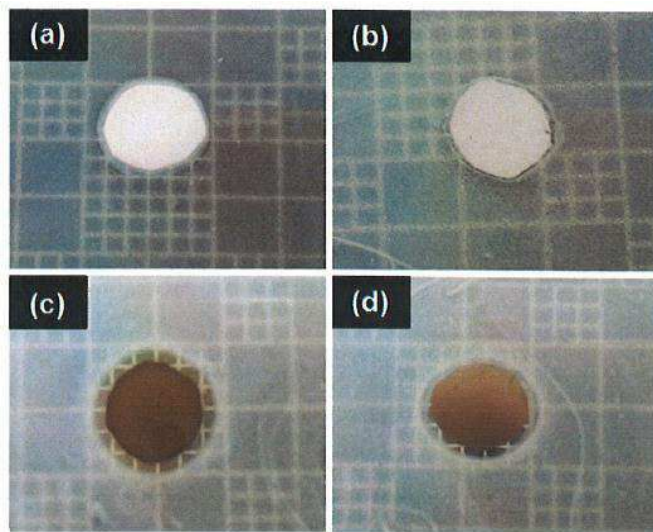
도면6



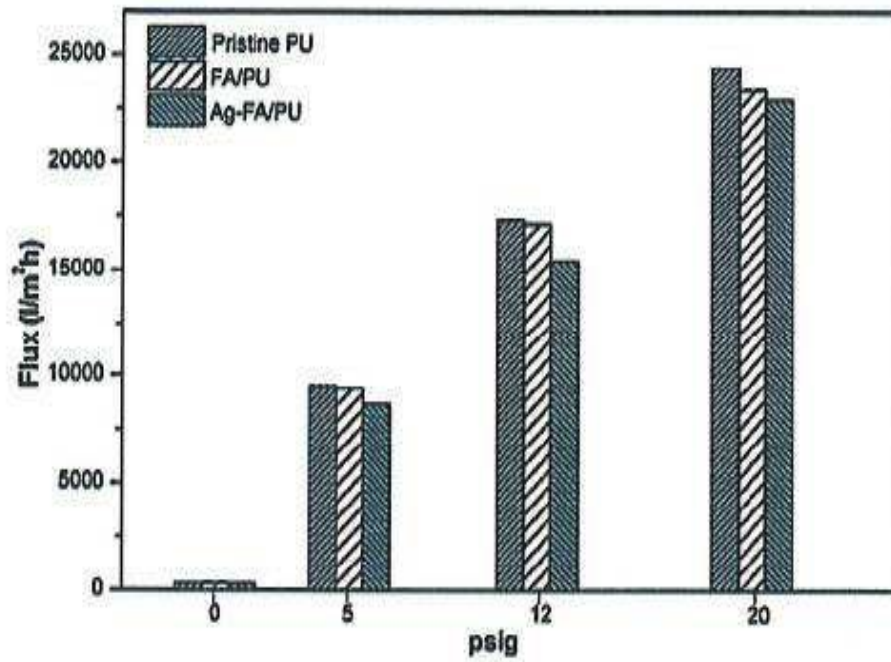
도면7



도면8



도면9



도면10

