



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0108830
(43) 공개일자 2023년07월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01D 71/34 (2006.01) B01D 61/02 (2006.01)
B01D 65/08 (2006.01) B01D 67/00 (2006.01)
B01D 69/08 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01D 71/34 (2013.01)
B01D 61/027 (2022.08)

(21) 출원번호 10-2022-0004409

(22) 출원일자 2022년01월12일

심사청구일자 2022년01월12일

(71) 출원인

경희대학교 산학협력단

경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)

(72) 발명자

이용택

경기도 성남시 분당구 양현로 138, 807동 1101호
(이매동, 이매촌진흥아파트)

고은주

경기도 용인시 기흥구 중부대로55번길 10-12, 20
2호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인 천지

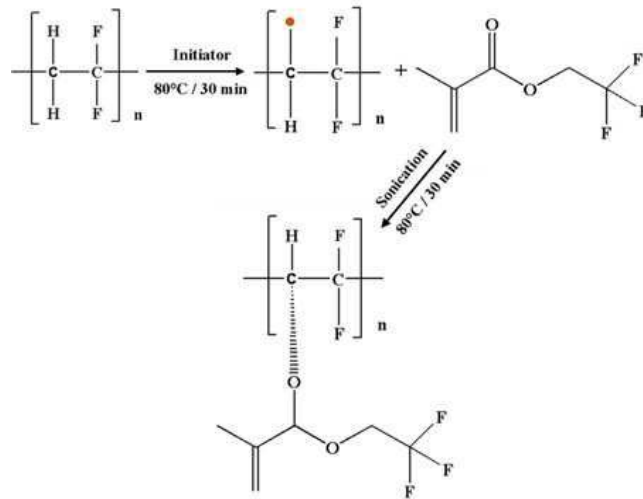
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 소수화 개질된 고분자 화합물, 이를 포함하는 중공사형 멤브레인 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 소수화 개질된 고분자 화합물, 이를 포함하는 중공사형 멤브레인 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 폴리플루오르비닐리덴(PVDF)이 소수성 물질인 2,2,2-트리플루오로에틸 메타크릴레이트로 표면 개질되어 파울링(fouling) 현상으로 인한 유량감소현상이 방지되고, 단백질 회수율이 우수한 중공사형 멤브레인 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01D 65/08 (2022.08)
B01D 67/009 (2013.01)
B01D 67/0093 (2022.08)
B01D 69/08 (2013.01)
B01D 2323/04 (2013.01)
B01D 2325/02 (2022.08)
B01D 2325/20 (2013.01)

(72) 발명자

강지원

경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 경희대학교
 국제캠퍼스 공대 실험동 106호

김성우

경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 경희대학교
 국제캠퍼스 공대 실험동 106호

조나현

경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 경희대학교
 국제캠퍼스 공대 실험동 106호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415169066
과제번호	20010846
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	소재부품기술개발-소재부품패키지형
연구과제명	바이러스 제거용 나노여과급 바이오 여과모듈 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	(주)에코니티
연구기간	2020.04.01 ~ 2024.12.31

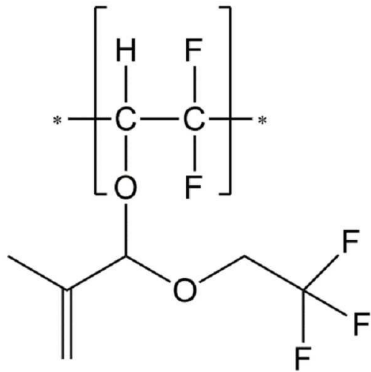
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함하는 고분자 화합물:

[화학식 1]



청구항 2

제1항의 고분자 화합물을 포함하는 중공사형(Hollow Fiber) 멤브레인.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 멤브레인은 중공사형 폴리플루오르화비닐리덴(PVDF) 멤브레인이 표면개질된 것인, 중공사형 멤브레인.

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 멤브레인의 평균 기공 크기는 150 내지 300 nm인, 중공사형 멤브레인.

청구항 5

제2항에 있어서,

상기 멤브레인은 바이오 의약품 정제용 필터인, 중공사형 멤브레인.

청구항 6

제2항에 있어서,

상기 멤브레인은 박테리아 제거용 필터인, 중공사형 멤브레인.

청구항 7

(S1) 중공사형(Hollow Fiber) 폴리플루오르화비닐리덴(PVDF) 멤브레인을 과황산칼륨(potassium persulfate) 용액에 침지하여 상기 멤브레인에 라디칼을 형성하는 단계; 및

(S2) 상기 라디칼이 형성된 멤브레인을 2,2,2-트리플루오로에틸 메타크릴레이트(2,2,2-trifluoroethyl methacrylate) 용액에 침지하여 멤브레인을 개질하는 단계;를 포함하는, 중공사형 멤브레인 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 S2 단계에서, 상기 침지된 멤브레인에 초음파 처리하는 과정을 더 포함하는, 중공사형 멤브레인 제조방법.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 S2 단계에서, 상기 2,2,2-트리플루오로에틸 메타크릴레이트 용액의 농도는 0.5 내지 2.0 중량%인, 중공사형 멤브레인 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 박테리아 제거 및 바이오 의약품의 분리정제에 사용 가능한 나노필터레이션 멤브레인 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 오염된 자연수에는 여러 박테리아들이 포함되어 있다. 오염된 자연수로 인한 사망자 수는 전세계적으로 502000 명에 달한다고 WHO, 2019년 보고서에 발표되었다.

[0003] 박테리아의 종류는 다양하고 이에 적합한 기공특성을 이용한 스케일을 가지는 멤브레인의 개발과 박테리아의 종에 따른 멤브레인의 표면개질이 중요하다. 박테리아 제거를 위한 멤브레인의 소재로는 폴리비닐리덴 플로라이드(PVDF), 폴리에틸렌(PE), 그리고 아세테이트 계열이 널리 사용되고 있으며 특히, PVDF는 멤브레인의 소수성 특성으로 인해 단백질 제거용 멤브레인의 소재로 다양하게 사용되고 있다.

[0004] 하지만 종래 단백질 제거용 멤브레인의 성능을 향상시키기 위한 친수화 개질 방법은 초기 수투과도는 높지만 유기물질로 인한 파울링(fouling) 현상으로 인해 투과가 진행됨에 따라 수투과도가 크게 감소한다는 문제점을 가지고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명의 목적은 단백질 회수율이 우수하면서도, 내오염도가 높은 멤브레인에 적용 가능한 고분자 화합물을 제공하는 것이다.

[0006] 본 발명의 다른 목적은 상기 고분자 화합물을 포함하여, 단백질 회수율 및 내오염도가 우수한 중공사형 멤브레인을 제공하는 것이다.

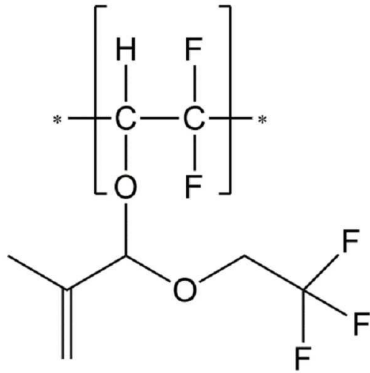
[0007] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 중공사형 멤브레인을 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 목적을 달성하기 위해 본 발명의 일 측면에 따른 고분자 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위를

포함하는 것이다.

[화학식 1]



본 발명의 다른 일 측면에 따른 중공사형(Hollow Fiber) 멤브레인은 상기 고분자 화합물을 포함하는 것이다.

상기 멤브레인은 중공사형 폴리플루오르화비닐리덴(PVDF) 멤브레인이 표면개질된 것일 수 있다.

상기 멤브레인의 평균 기공 크기는 150 내지 300 nm일 수 있다.

상기 멤브레인은 바이오 의약품 정제용 필터 또는 박테리아 제거용 필터 일수 있다.

본 발명의 일 측면에 따른 중공사형 멤브레인 제조방법은 (S1) 중공사형(Hollow Fiber) 폴리플루오르화비닐리덴(PVDF) 멤브레인을 과황산칼륨(potassium persulfate) 용액에 침지하여 상기 멤브레인에 라디칼을 형성하는 단계; 및 (S2) 상기 라디칼이 형성된 멤브레인을 2,2,2-트리플루오로에틸 메타크릴레이트(2,2,2-trifluoroethyl methacrylate) 용액에 침지하여 멤브레인을 개질하는 단계를 포함한다.

상기 S2 단계에서, 상기 침지된 멤브레인에 초음파 처리하는 과정을 더 포함할 수 있다.

상기 S2 단계에서, 상기 2,2,2-트리플루오로에틸 메타크릴레이트 용액의 농도는 0.5 내지 2.0 중량%일 수 있다.

발명의 효과

본 발명의 고분자 화합물이 포함된 중공사형 멤브레인은 바이오의약품 생산용 제조공정에서 제거해야 하는 박테리아 및 단백질 오염원을 분리 정제할 수 있으며, 구체적으로 박테리아(세균) 제거, 바이오 및 의약품의 분리 정제, 단백질 분리 제거, 정밀화학 산업 생산물 분리 및 정제 공정, 바이오의약품 소모성 부품 정제 기술 산업에 적용할 수 있다.

본 발명의 중공사형 멤브레인은 작은 기공 크기를 통해 박테리아 제거율이 우수하다.

본 발명의 중공사형 멤브레인은 소수화 표면 개질을 통해 내오염성(Anti-Fouling)과 수투과도가 우수하며 이에 따라 멤브레인의 안전성과 신뢰성이 우수한 효과가 있다. 구체적으로, 표면개질을 통하여 분리공정 중에 혼합용액 내의 유기 및 단백질성 물질로 인한 기공의 막힘(blockage) 현상이 방지되어, 파울링(fouling) 현상으로 발생하는 유량감소현상이 방지될 수 있으며, 200 나노급의 평균 기공 크기로 인해 우수한 단백질 회수효과를 얻을 수 있다.

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 일 실시예에 따라 폴리플루오르화비닐리덴(PVDF)을 개질하는 화학반응식이다.

도 2는 본 발명의 비교예 및 실시예의 단면을 주사전자현미경(SEM)을 통하여 촬영한 것이다.

도 3은 본 발명의 비교예 및 실시예를 푸리에 변환 적외선 분광법(FTIR)으로 분석하여 성분을 비교한 것이다.

도 4는 본 발명의 비교예 및 실시예를 X선 광전자 분광법(XPS)으로 분석한 결과를 나타낸 것이다.

도 5는 본 발명의 비교예 및 실시예의 물점촉각을 나타낸 것이다.

도 6은 본 발명의 비교예 및 실시예 표면의 제타 전위(Zeta potential)를 나타낸 것이다.

도 7은 본 발명의 비교예 및 실시예의 표면 거칠기를 나타낸 것이다.

도 8은 본 발명의 비교예 및 실시예를 전량여과방식을 이용하여 수투과도를 측정한 결과이다.

도 9는 본 발명의 비교예 및 실시예의 3 wt%(30,000 ppm) BSA(소혈청알부민) 용액으로 수투과도를 측정하여 내오염성(fouling resistance)을 비교한 것이다.

도 10은 본 발명의 비교예 및 실시예의 3 wt%(30,000 ppm) BSA 용액으로 단백질 회수율을 측정한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

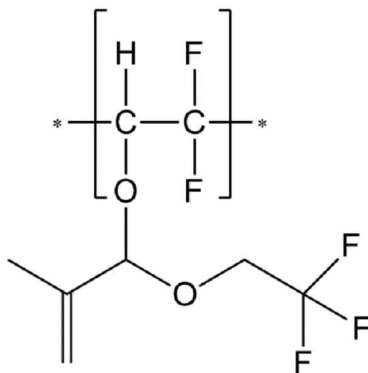
이하, 도면을 참고하여 본 발명을 상세하게 설명한다.

이에 앞서, 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

따라서, 본 명세서에 기재된 실시예와 도면에 도시된 구성은 본 발명의 가장 바람직한 일 실시예에 불과할 뿐이고, 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원시점에 있어서 이들은 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.

본 발명의 일 측면에 따른 고분자 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[화학식 1]



상기 고분자 화합물은 박테리아 제거용으로 일반적으로 사용되는 중공사형(Hollow Fiber) 멤브레인의 소재로 사용되는 폴리플루오르화비닐리덴(PVDF)에서 하나의 수소(H)가 2,2,2-트리플루오로에틸 메타크릴레이트(2,2,2-trifluoroethyl methacrylate)와 반응하여 결합된 폴리플루오르화비닐리덴(PVDF)의 소수성이 향상된 특징이 있다.

본 발명의 일 측면에 따른 멤브레인은, 상기 고분자 화합물의 특성을 활용하여, 폴리플루오르화비닐리덴(PVDF)으로 이루어진 중공사형 멤브레인의 표면을 개질 함으로서, 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함하는 중공사형(Hollow Fiber) 멤브레인이다.

상기 본 발명에 따른 중공사형 멤브레인은 종래의 PVDF 중공사형 멤브레인 구조에서, 작용기를 추가함으로 인하여, 멤브레인의 기공크기를 축소시켜 박테리아 제거 성능 및 단백질 회수율이 향상되는 효과가 있다. 그러나, 멤브레인의 소수성으로 인해, 유량의 안정성과 내오염성이 우수한 효과가 있다.

상기 본 발명에 따른 멤브레인은 특히 박테리아를 제거하는 200 nm 급의 멤브레인으로서 적합하여, 구체적으로 평균 기공 크기가 150 nm 내지 300 nm로 기존의 PVDF 중공사형 멤브레인에 비하여 작은 평균 기공크기를 지니며, 우수한 박테리아 제거 효과 및 단백질 회수율 향상 효과가 있다. 상기 평균 기공 크기는 PVDF 중공사형 멤브레인을 개질하는 과정에서 2,2,2-트리플루오로에틸 메타크릴레이트의 농도를 통하여 조절할 수 있으며, 농도 조절에 따라 평균 기공 크기를 150 내지 200 nm로 더욱 좁힐 수 있다.

상기 본 발명에 따른 멤브레인은 우수한 단백질 회수율을 이용하여, 바이오의약품 정제용 필터로 사용할 수 있으며, 바이오의약품의 수율을 향상시킬 수 있다.

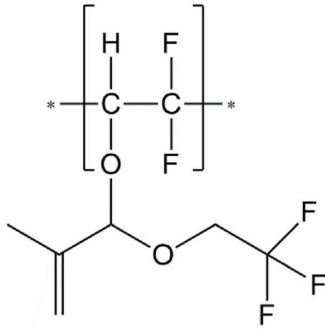
상기 본 발명에 따른 멤브레인은 우수한 단백질 회수율은, 상기 크기가 200nm 급(200~300 nm)의 박테리아를 걸러내는 박테리아 제거용 필터로 사용될 수 있으며, 예를 들어 Brevundimonas diminuta 박테리아 등을 제거하는

필터로 사용될 수 있다.

- [0034] 본 발명의 다른 일 측면에 따른 중공사형 멤브레인 제조방법은 (S1) 중공사형(Hollow Fiber) 폴리플루오르화비닐리덴(PVDF) 멤브레인을 과황산칼륨(potassium persulfate) 용액에 침지하여 상기 멤브레인에 라디칼을 형성하는 단계 및 (S2) 상기 라디칼이 형성된 멤브레인을 2,2,2-트리플루오로에틸 메타크릴레이트(2,2,2-trifluoroethyl methacrylate) 용액에 침지하여 멤브레인을 개질하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다. 도 1은 본 발명의 제조방법의 일 실시예의 화학반응을 나타낸 것으로, 도 1을 참조하면, 상기 (S1) 단계에서 과황산칼륨 용액을 통하여, 폴리플루오르화비닐리덴에 라디칼을 형성시킨 후, 형성된 반응성이 높은 라디칼과 2,2,2-트리플루오로에틸 메타크릴레이트를 반응시켜, PVDF의 측쇄에 2,2,2-트리플루오로에틸 메타크릴레이트가 반응하여 결합되도록 한다. 상기 라디칼 반응은 높은 반응성으로 인하여, 중공사형의 다공성 멤브레인의 외부 표면뿐만 아니라, 내부 표면까지 표면개질이 용이하고 효과적으로 발생할 수 있는 효과가 있다.
- [0035] 상기 2,2,2-트리플루오로에틸 메타크릴레이트(2,2,2-trifluoroethyl methacrylate) 용액은 분자 크기로 인하여, 중공사형 PVDF 멤브레인의 내부 기공으로 원활히 침투하지 못할 수 있으나, 상기 라디칼이 형성된 멤브레인이 2,2,2-트리플루오로에틸 메타크릴레이트(2,2,2-trifluoroethyl methacrylate) 용액에 침지된 상태에서 초음파 처리를 하면, 초음파에 의한 용액의 진동으로 인해, 상기 2,2,2-트리플루오로에틸 메타크릴레이트가 보다 쉽게 멤브레인의 기공으로 침투할 수 있어, 기공 내부 표면의 개질이 더욱 효과적으로 일어날 수 있다.
- [0036] 상기 라디칼이 형성된 멤브레인을 침지하는 2,2,2-트리플루오로에틸 메타크릴레이트 용액의 농도에 따라 표면 개질이 효과가 차이가 나며, 예를 들어, 0.5 내지 2.0 중량%의 용액을 사용할 수 있으나, 0.5 내지 1.5 중량%의 2,2,2-트리플루오로에틸 메타크릴레이트 용액을 사용하는 것이 더욱 우수한 표면 개질 효과를 얻을 수 있다. 0.5 중량% 미만의 2,2,2-트리플루오로에틸 메타크릴레이트 용액을 사용하는 경우, 낮은 농도로 인하여, PVDF 표면이 충분히 개질되지 못하는 문제가 있을 수 있으며, 1.5 중량%를 초과하여, 예를 들어 2.0 중량%의 2,2,2-트리플루오로에틸 메타크릴레이트 용액을 사용하는 경우, PVDF가 지나치게 개질되어, 기공이 오히려 막게 되면서 표면 개질로 인한 효과가 떨어지는 문제가 발생할 수 있다. 가장 바람직하게는 1.0 중량%의 2,2,2-트리플루오로에틸 메타크릴레이트 용액을 사용하여, 표면개질하는 것이 가장 우수한 표면 개질 효과를 얻을 수 있다.
- [0038] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.
- [0039] **[제조예 : 표면개질된 중공사형 멤브레인의 제조]**
- [0040] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따라 폴리플루오르화비닐리덴(PVDF)을 개질하는 화학반응식을 나타낸 것이다. 도 1을 참조하여 설명한다.
- [0041] (PVDF 멤브레인 세척 단계)
- [0042] 10 wt% 에탄올 용액을 초음파 처리(sonication)를 통하여 직경이 1100 μm , 중공의 직경이 630 μm 이고 두께가 250 μm 인 원통형의 폴리플루오르화비닐리덴(PVDF) 중공사형 멤브레인을 1차 세척한 후에 3차 증류수로 린스하여 멤브레인을 준비한다.
- [0044] (라디칼 형성단계)
- [0045] 세척한 PVDF 멤브레인을 0.4 wt% 과황산칼륨(potassium persulfate) 용액에 침지시켜 80℃에서 15분 동안 초음파 처리(Amp: 65%)를 이용하여 PVDF의 하이드록시 그룹 자리에 라디칼을 중간 생성물질로 생성하여 소수성 물질로 대체할 수 있도록 화학적 개질을 준비한다.
- [0047] (개질 단계)
- [0048] 라디칼이 형성된 PVDF 멤브레인을 0.5 내지 2.0 wt%의 2,2,2-트리플루오로에틸 메타크릴레이트(2,2,2-trifluoroethyl methacrylate) 용액에 침지한 후 80℃에서 15분 동안 초음파 처리하여 기공 내부(inner space)까지 개질 물질이 침투하여 상기 라디칼 형성단계에서 생성된 라디칼 부분과 화학적으로 반응하여 하기 화학

식 1의 반복단위를 갖는 표면개질된 멤브레인(실시예)을 제조하였다.

[화학식 1]



(세척 및 건조 단계)

개질을 마친 중공사형 멤브레인을 5분간 증류수에 담그고 증류수로 린스한 후에 진공오븐에서 40℃로 1시간 정도 건조한다.

[실험예 1 : 멤브레인의 표면 형상 분석]

도 2는 표면 소수화 멤브레인의 최적화 개질 조건과 표면 및 기공의 형태 변화를 관찰하기 위해, 상기 제조예에서 PVDF 멤브레인 세척 단계만을 한 표면개질되지 않은 폴리플루오르화비닐리덴(PVDF) 중공사형 멤브레인(Pristine, 비교예 1, a) 및 상기 제조예의 개질 단계에서 2,2,2-트리플루오로에틸 메타크릴레이트의 농도를 각각 0.5 wt%(실시예 1, b), 1.0 wt%(실시예 2, c), 1.5 wt%(실시예 3, d), 2.0 wt%(실시예 4,e)로 달리하여 제조한 표면개질된 멤브레인(실시예)에 대하여, SEM 분석을 한 것으로, 특히, 멤브레인의 외부 표면(outer surface, OS), 중심 표면(center surface, CS), 중공 내부 표면(inner surface, IS)의 형상변화를 관찰하였다.

도 2를 참조하면, 멤브레인의 단면을 관찰한 결과 막의 외부보다는 내부 표면이 치밀한 스폰지와 같은 기공구조를 가지고 있다. 특히, 실시예(b, c, d, e)의 개질한 막의 안쪽 표면과 내부는 비교예(a)의 막보다 다소 치밀한 구조를 보인다. 이는 기존의 막 구조에 소수성 물질이 성공적으로 붙었기 때문이다. 개질 전(비교예, a)과 개질 후(실시예, b, c, d, e) 멤브레인의 외부 표면을 비교했을 때 개질한 멤브레인(실시예)의 외부 표면에 소수성 물질이 성공적으로 화학적인 반응으로 결합되어 기공의 크기가 작아진 결과가 관찰된다. 또한, 개질한 멤브레인의 내부 표면은 개질 전 멤브레인(pristine)보다 기공의 엷지가 부드러워진 형상이 관찰된다.

[실험예 2 : 멤브레인의 표면 성분 분석]

상기 제조예에서 PVDF 멤브레인 세척 단계만을 한 표면개질되지 않은 폴리플루오르화비닐리덴(PVDF) 중공사형 멤브레인(Pristine, 비교예 1, a) 및 상기 제조예의 개질 단계에서 2,2,2-트리플루오로에틸 메타크릴레이트의 농도를 각각 0.5 wt%(실시예 1, b), 1.0 wt%(실시예 2, c), 1.5 wt%(실시예 3, d), 2.0 wt%(실시예 4,e)로 달리하여 제조한 표면개질된 멤브레인(실시예)에 대하여, 소수화 개질을 확인하기 위하여, 외부 및 내부표면과 단면의 성분변화를 푸리에 변환 적외선 분광법(FTIR)으로 분석하여 도 3에 나타내었다.

도 3을 참조하면, 비교예 및 실시예의 플로린 (-F)기의 특성 피크를 관찰한 결과, 비교예의 C-F 피크가 1200 cm^{-1} 및 1111 cm^{-1} 에서 특성 피크가 나타났고, C=O 특성 피크는 1685 cm^{-1} 에서 발견된다. 도 3의 (b)는 내부표면의 FT-IR를 나타내는 것으로 도 3의 (b)를 참조하면, C=O 피크가 비교예 1(Pristine in)에 비하여 개질한 PVDF 멤브레인(1wt% in)의 표면에서 크게 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이는 소수성 물질이 PVDF 멤브레인과 화학적 반응이 일어났음을 의미하며, 도 3의 표면 화학적 특성 피크 분석을 통하여 PVDF 멤브레인의 외부 및 내부 표면과 단면의 우수한 소수화 개질 효과가 관찰되었다.

상기 비교예 1 및 실시예 1 내지 4의 개질 효과를 정량적으로 분석하기 위해, 결정성 고분자인 PVDF 멤브레인의 화학적 성분에 대하여 X선 광전자 분광법(XPS)으로 분석하여 하기 표 1 및 도 3에 나타내었다.

표 1

	C(Atomic %)	O(Atomic %)	F(Atomic %)
비교예 1(Pristine)	65.14	3.6	30.88
실시예 1(0.5 wt%)	52.50	6.49	41.02
실시예 2(1.0 wt%)	54.90	1.32	43.78
실시예 3(1.5 wt%)	51.16	0.36	48.47
실시예 4(2.0 wt%)	52.95	2.31	44.74

표 1을 참조하면, 소수화 개질을 마친 중공사 멤브레인(실시예)들은 개질 전의 멤브레인(비교예 1)보다 구성원소인 F의 함량(Atomic %)이 증가한 것을 확인할 수 있다. 그 이유는 표면 개질 물질인 2,2,2-트리플루오로에틸 메타크릴레이트(2,2,2-trifluoroethyl methacrylate)가 라디칼이 형성된 자리에 화학적으로 결합되었기 때문이다.

구체적으로 표 1을 참조하면 개질 전 PVDF 중공사형 멤브레인의 플로린(-F)기의 외부 표면 함량은 30.88 Atomic %로 측정되었다. 그러나, 소수성물질 농도 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 wt% 농도로 개질한 멤브레인(실시예)의 단면의 플로린(-F)기는 41, 44, 48, 45 Atomic %로 증가하였다. 이 결과는 소수성 물질이 내부 기공터널을 통과해서 내부 기공 표면까지 개질시키는 효과를 의미한다.

보다 자세히 설명하면, 0.5wt%~1.5wt%(실시예 1 내지 3)에서는 소수성 물질의 농도가 높을수록 F의 함량이 증가했다. 그러나, 2.0 wt%일 때는 F의 함량이 소량 감소하는 결과가 나타났다. 또한 2.0 wt% 농도로 개질한 멤브레인의 단면에서는 도리어 분자들에 의해 기공의 막힘 현상으로 개질 효과가 떨어진 결과를 확인하였다.

이를 통하여 중공사형 멤브레인 내부의 성공적인 소수화를 위해서는 단순히 소수성 물질의 농도를 높이는 것이 아니라 2,2,2-트리플루오로에틸 메타크릴레이트 용액의 농도가 0.5 내지 2.0 중량%일 때 우수한 기공크기 제어 효과가 있음을 확인할 수 있다.

[실험예 3 : 멤브레인의 소수화 특성 비교]

상기 제조예에서 PVDF 멤브레인 세척 단계만을 한 표면개질되지 않은 폴리플루오르화비닐리덴(PVDF) 중공사형 멤브레인(Pristine, 비교예 1, a) 및 상기 제조예의 개질 단계에서 2,2,2-트리플루오로에틸 메타크릴레이트의 농도를 각각 0.5 wt%(실시예 1, b), 1.0 wt%(실시예 2, c), 1.5 wt%(실시예 3, d), 2.0 wt%(실시예 4,e)로 달리하여 제조한 표면개질된 멤브레인(실시예)에 대하여, 외부 및 내부 표면의 개질 효과를 측정하기 위해 멤브레인 표면의 물접촉각(water contact angle)을 분석하여 도 5에 나타내었다.

도 5를 참조하면, 외부표면(Outer surface)와 내부표면(Inner surface)에서 각각 비교예 1(Pristine)에 비하여, 실시예 1 내지 4(b, c, d, e)의 접촉각이 더 높게 나타났다. 실험예 3을 통하여, 실시예의 소수성이 비교예에 비하여 유의미하게 높은 것을 알 수 있다.

[실험예 4 : 멤브레인의 기공 크기 비교]

상기 제조예에서 PVDF 멤브레인 세척 단계만을 한 표면개질되지 않은 폴리플루오르화비닐리덴(PVDF) 중공사형 멤브레인(Pristine, 비교예 1, a) 및 상기 제조예의 개질 단계에서 2,2,2-트리플루오로에틸 메타크릴레이트의 농도를 각각 0.5 wt%(실시예 1, b), 1.0 wt%(실시예 2, c), 1.5 wt%(실시예 3, d), 2.0 wt%(실시예 4,e)로 달리하여 제조한 표면개질된 멤브레인(실시예)에 대하여, 멤브레인을 개질 농도에 따른 기공의 크기 제어 효과를 확인하기 위해 멤브레인의 기공크기를 Liquid-liquid porometer(LLP-1100A, Porous Material Inc)로 측정하여 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

	평균 기공크기(μm)	평균 기공크기의 상대적 크기
비교예 1(Pristine)	0.32965	100
실시예 1(0.5 wt%)	0.25400	77.05
실시예 2(1.0 wt%)	0.19665	59.65

실시예 3(1.5 wt%)	0.25135	76.25
실시예 4(2.0 wt%)	0.28450	86.30

[0076] 상기 표 2를 참조하면, 비교예 1에 비하여 실시예 1 내지 4의 평균기공 크기가 모두 작게 측정되었으며, 특히 실시예 2의 평균 기공크기가 가장 작게 측정되었다. 상기 결과를 통하여, 실시예의 평균 기공크기가 비교예의 최대 59.65%까지 줄어드는 효과가 있음을 알 수 있다.

[0078] [실험예 5 : 멤브레인의 제타 전위 비교]

[0079] 멤브레인의 제타 전위는 소수성과 함께 내오염성에 영향을 주는 중요 요인이다. 상기 실험예 4의 비교예 1(PVDF) 및 실시예 2(VF-1.0wt%)에 대하여 제타 전위(zeta potential)를 측정하여 도 6에 나타내었다. 도 6을 참조하면, 비교예 1에 비하여 실시예 2가 모든 pH범위에서 낮은 제타 전위를 보였다. 표면의 전위 값이 음의 방향으로 클수록 소수성물질의 파울링(fouling)이 감소하므로, 이를 통해 비교예 1에 비하여 실시예의 내오염성이 향상됨을 알 수 있다.

[0081] [실험예 6 : 멤브레인의 표면 거칠기 비교]

[0082] 상기 비교예 1(Pristine) 및 실시예 2(1.0 wt%)에 대하여 기공 표면의 소수성 물질의 플로린(-F) 그룹이 결합되었음을 확인하기 위하여 원자력 현미경(Atomic Force Microscope, AFM)을 이용한 막의 거칠기를 원자현미경(NX10, ㈜파크시스템)으로 측정하여 도 7에 나타내었다.

[0083] 도 7을 참조하면, 내부표면과 외부표면의 거칠기가 비교예 1(a, b)와 실시예 2(c, d)에서 상이한 것을 확인 할 수 있으며, 구체적으로 외부 표면의 거칠기는 비교예 1(a)에 비하여 실시예 2(c)에서 높게 측정되었다. 개질 전 멤브레인(비교예 1)의 내부표면은 거칠기(195.427 nm)가 매우 높아 막을 개질함에 따라 소수성 물질이 막의 밸리(valley)를 채워 거칠기가 감소(121.998 nm)하였다. 반면, 개질 전 비교예 1의 외부표면은 내부표면에 비하여 비교적 평탄하여, 개질로 인해 소수성물질이 붙음에 따라 실시예 2의 거칠기(174.551 nm)가 비교예 1에 비하여 증가(147.767 nm)하였다. 상기 결과를 통하여, 실시예의 외부 표면과 내부 표면 모두 개질이 충분히 일어났음을 알 수 있다.

[0085] [실험예 7 : 표면 개질에 따른 멤브레인의 수투과도 및 내오염성 평가]

[0086] 상기 제조예의 개질 단계에서 2,2,2-트리플루오로에틸 메타크릴레이트의 농도를 각각 0.5 wt%(실시예 1), 1.0 wt%(실시예 2), 1.5 wt%(실시예 3), 2.0 wt%(실시예 4)로 달리하여 제조한 표면개질된 멤브레인(실시예)과 함께 상기 제조예에서 PVDF 멤브레인 세척 단계만을 한 표면개질되지 않은 폴리플루오르화비닐리덴(PVDF) 중공사형 멤브레인(Pristine, 비교예 1)에 대하여 하기와 같은 실험을 진행하였다.

[0087] 상기 실시예 1 내지 4 및 비교예 1에 대하여, 투과유량의 3 bar의 압력 하에서 2시간 동안의 안정화 후에 5시간 동안 수투과도를 전량여과방식(dead-end filtration method)으로 진행하여 도 8에 나타내었으며, 단백질 흡착실험은 3 wt%(30,000 ppm) BSA 용액으로 수투과도 운행과 같은 조건으로 시험하여 멤브레인의 파울링 현상과 단백질 회수율을 측정하여 각각 도 9와 도 10에 나타내었다.

[0089] (실험예 7-1 :수투과도 평가)

[0090] 도 8을 참조하면, 소수성 물질인 2,2,2-트리플루오로에틸 메타크릴레이트 농도를 높게 한 실시예 3(1.5wt%)과 실시예 4(2.0wt%)의 수투과도는 소수성 표면개질로 인하여 비교예 1보다 미미하게 떨어지는 경향이 나타났으나, 실시예 1(0.5 wt%)과 실시예 2(1.0 wt%)의 경우 비교예 1(Pristine)에 비하여 우수한 유량 증가가 나타났으며, 특히 실시예 2의 경우 시간이 경과하여도 우수한 수투과도를 유지하는 결과가 관찰되었다.

[0092] (실험예 7-2 : 내오염성 평가)

[0093] 도 9는 실시예 1 내지 4 및 비교예 1의 시간에 따른 파울링(fouling) 현상을 나타낸 것이다. 도 9를 참고하면, 실시예 1 내지 4 (0.5wt%, 1.0wt%, 1.5wt%, 2.0wt%) 모두 비교예 1(Pristine)에 비하여 내오염성(fouling resistance)이 개선된 것으로 나타났다. 특히 실시예 2(1.0wt%)가 가장 안정적인 유량 감소 현상이 나타났으며 90분 이후에는 더욱 안정적인 수투과도 감소 경향이 관찰되어 가장 내오염성이 우수한 것으로 나타났다.

[0095] (실험예 7-3 : 단백질 회수율 비교)

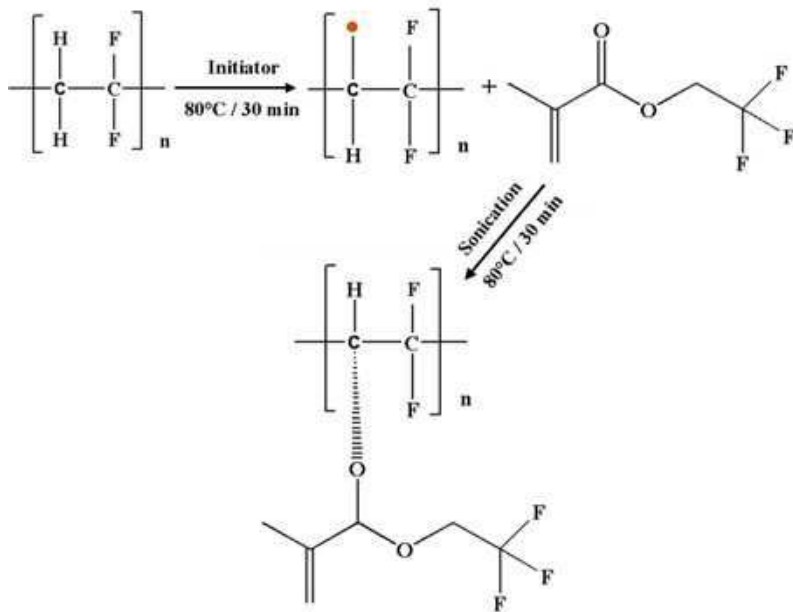
[0096] 실시예 1 내지 4 및 비교예 1의 단백질 회수율을 도 10에 나타냈다. 도 10을 참조하면, 실시예에서 소수성 표면 개질이 되었음에도 불구하고, 비교예 1(Pristine)과 비교할 때 실시예 1 내지 4(0.5 wt%, 1.0 wt%, 1.5 wt%, 2.0 wt%)의 단백질 회수율이 우수하게 유지됨을 알 수 있다. 특히 실시예 3(1.5 wt%)의 단백질 회수율이 가장 우수한 것을 알 수 있으며, 실시예 2(1.0 wt%) 또한 우수한 단백질 회수율이 나타나는 것을 알 수 있다.

[0097] 상기 실험예 7-1 내지 7-3의 결과를 통하여, 수투과도, 파울링 현상, 그리고 단백질 회수율 결과를 종합적으로 고려할 때, 실시예 2(1.0 wt%)가 가장 우수한 성능을 나타내는 것으로 나타났다.

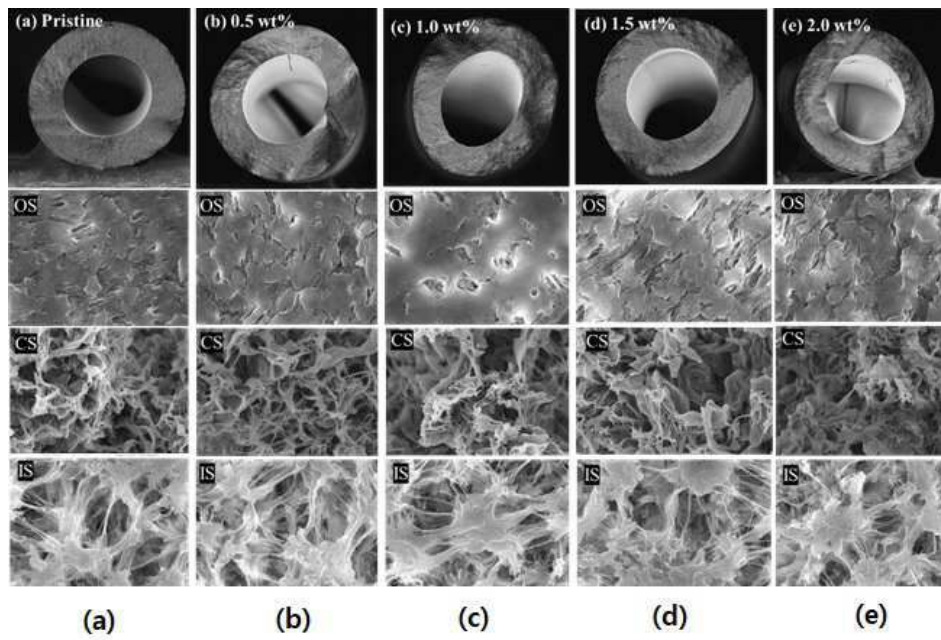
[0099] 이상에서 본 발명의 실시예에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니고, 청구범위에 기재된 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 다양한 수정 및 변형이 가능하다는 것은 당 기술분야의 통상의 지식을 가진 자에게는 자명할 것이다.

도면

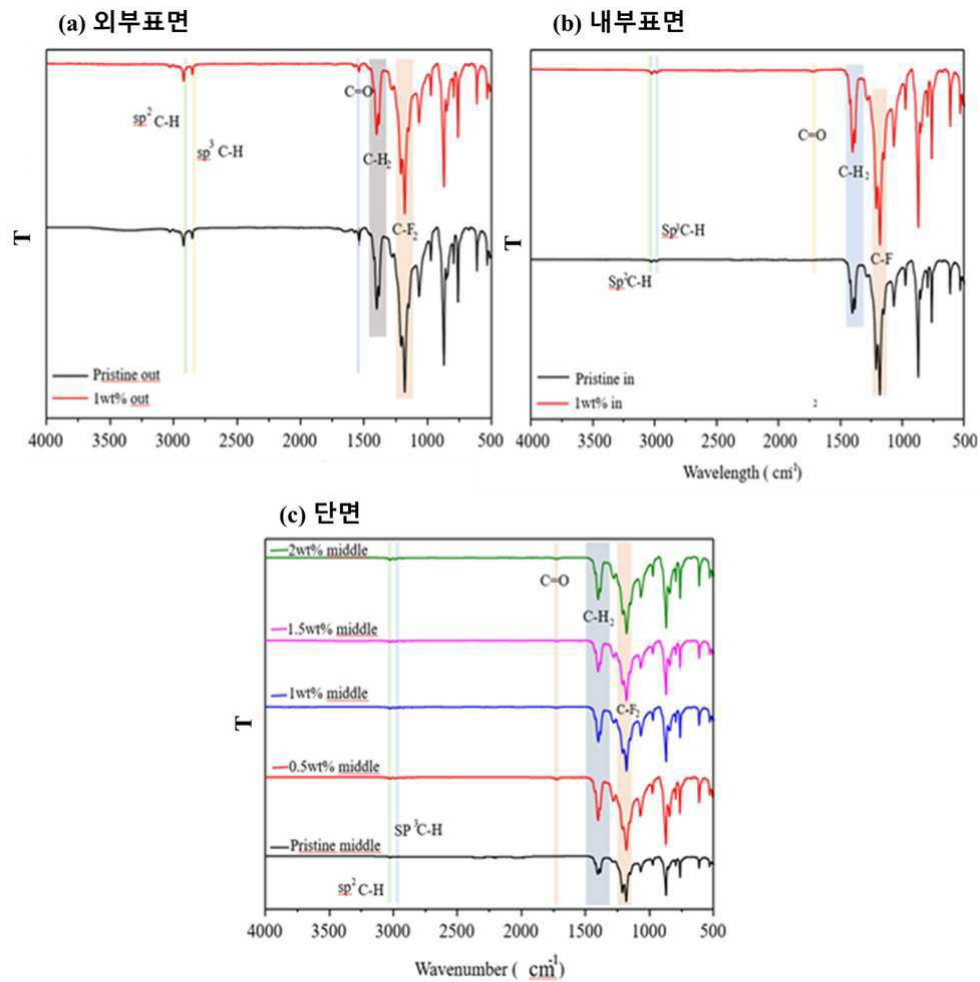
도면1



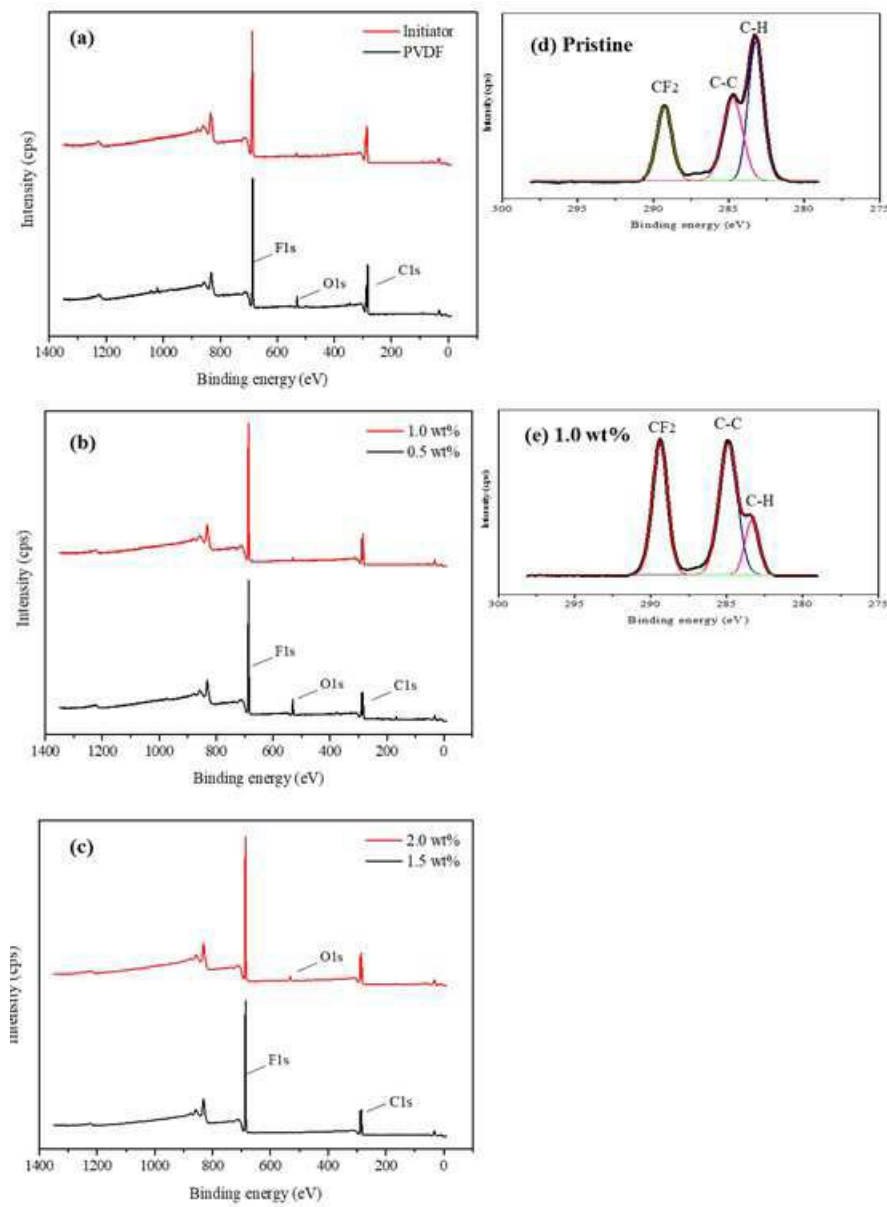
도면2



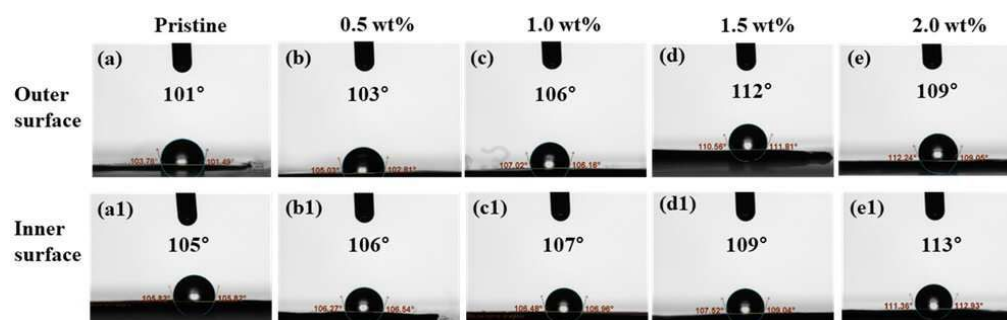
도면3



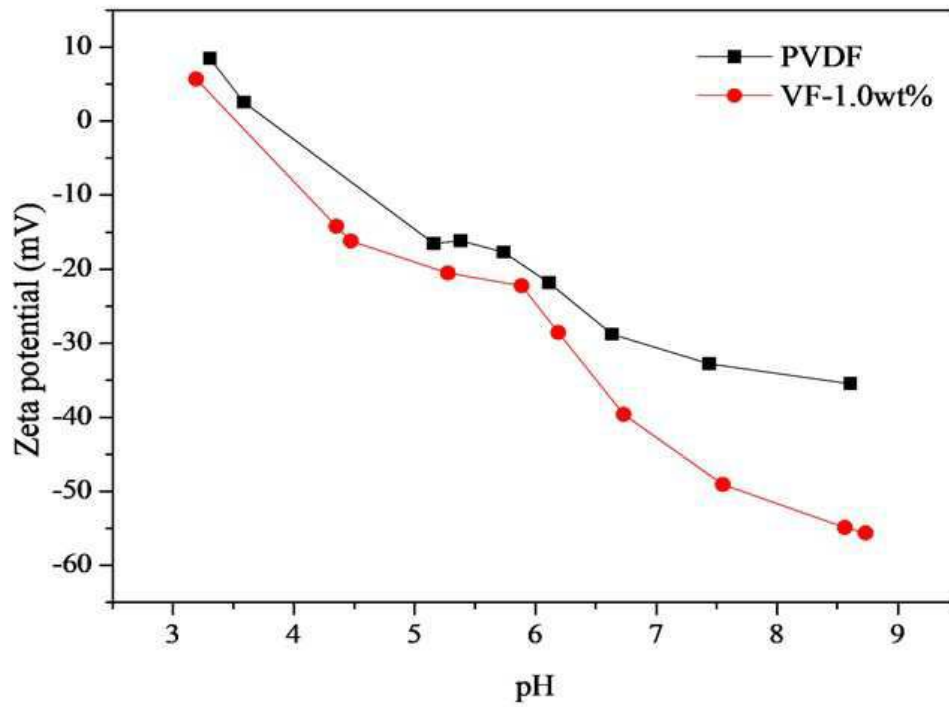
도면4



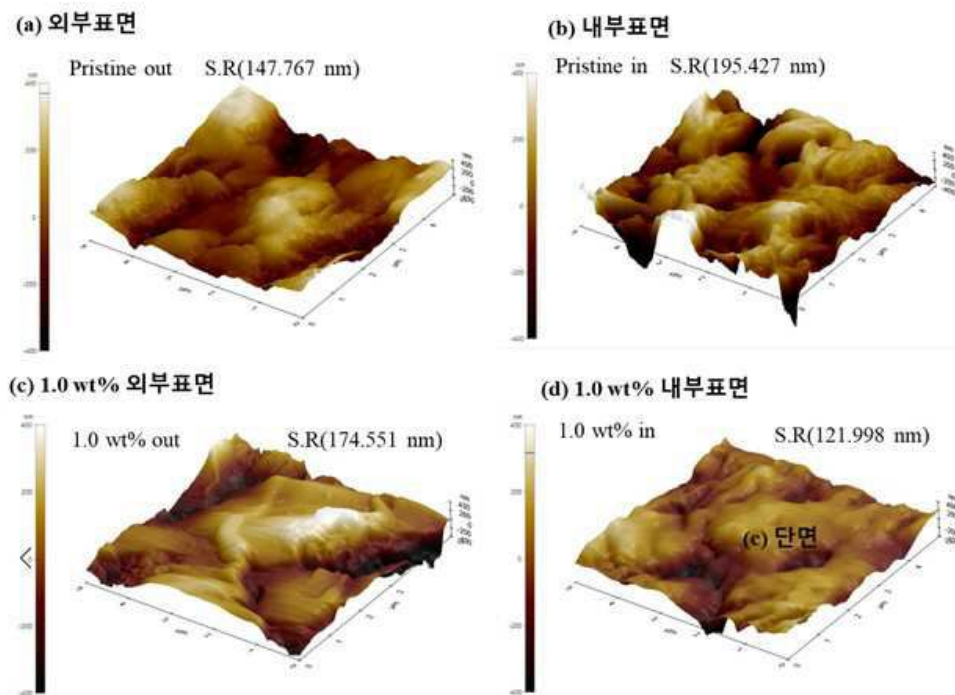
도면5



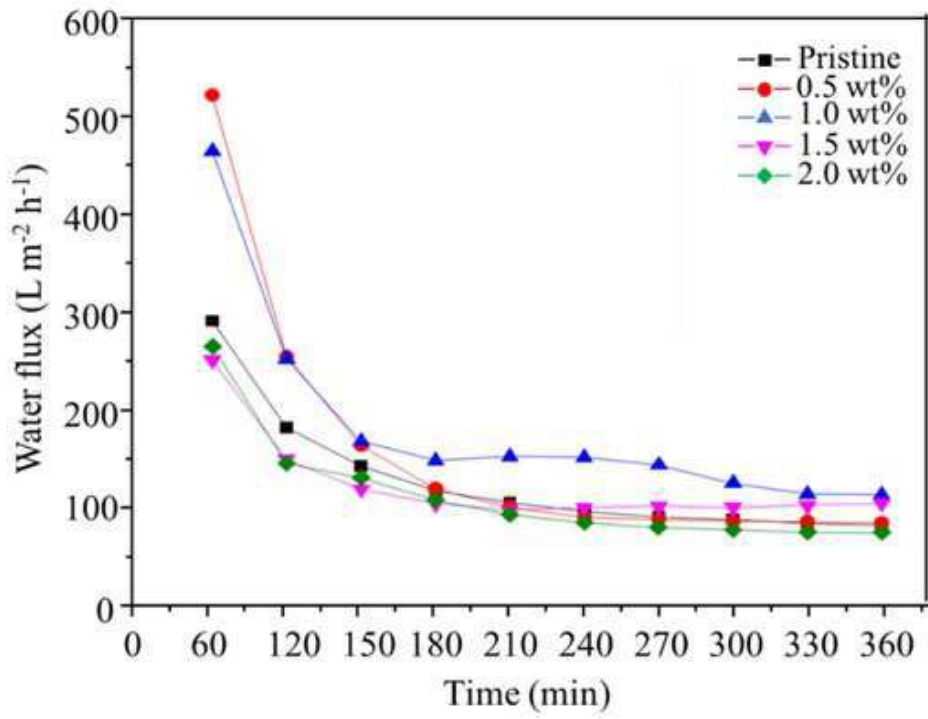
도면6



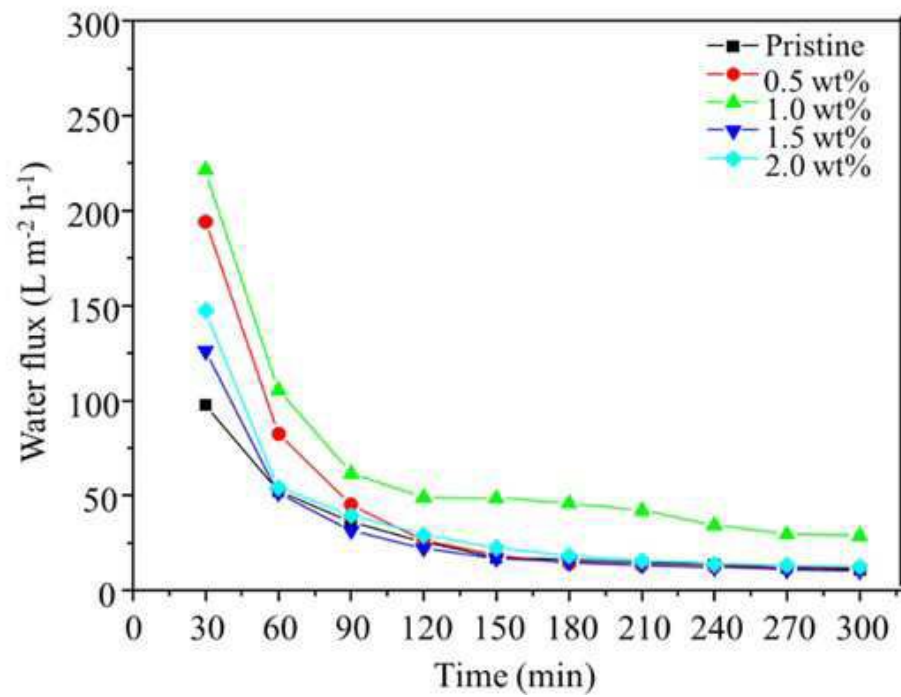
도면7



도면8



도면9



도면10

