

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0160892

(43) 공개일자 2022년12월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01D 71/02 (2006.01) B01D 61/36 (2006.01)

B01D 67/00 (2006.01) B01D 69/10 (2006.01)

B01D 69/12 (2006.01) B01D 71/34 (2006.01)

C01G 39/06 (2006.01) C02F 1/44 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01D 71/02 (2022.08)

B01D 61/364 (2022.08)

(21) 출원번호 10-2021-0069099

(22) 출원일자 2021년05월28일

심사청구일자 2021년05월28일

(71) 출원인

경희대학교 산학협력단

경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)

(72) 발명자

고은주

경기 용인시 기흥구 중부대로55번길 10-12 202호

이용택

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

홍승희

경기 수원시 영통구 매영로393번길 26 305호

(74) 대리인

특허법인 천지

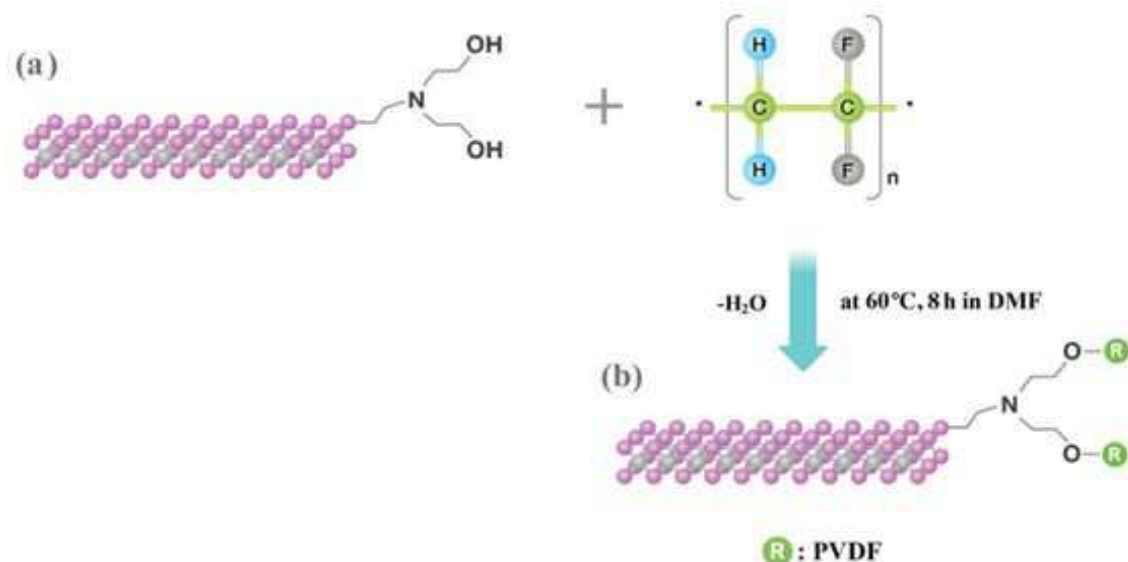
전체 청구항 수 : 총 21 항

(54) 발명의 명칭 음이포빅 멤브레인 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 음이포빅 멤브레인 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 멤브레인 지지체를 이황화몰리브덴(MoS_2)이폴리플루오르화비닐리덴(PVDF)에 그래프팅된(grafted) 소수성 이황화몰리브덴 복합체(MoS_2 -g-PVDF)로 표면개질하여 우수한 내오염성, 낮은 습윤성, 높은 수투과도 및 높은 안정성으로 피드용액에서 오일성 유기물질을 효과적으로 제거할 수 있는 음이포빅 멤브레인 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

B01D 67/0093 (2022.08)
B01D 69/10 (2022.08)
B01D 69/12 (2022.08)
B01D 71/34 (2013.01)
C01G 39/06 (2013.01)
C02F 1/447 (2013.01)
B01D 2323/04 (2013.01)
B01D 2325/20 (2013.01)
B01D 2325/38 (2013.01)

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

이황화몰리브덴(MoS_2)이 폴리플루오르화비닐리덴(PVDF)에 그래프팅된(grafted), 소수성 이황화몰리브덴 복합체.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 이황화몰리브덴은 박리된 것을 특징으로 하는, 소수성 이황화몰리브덴 복합체.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 폴리플루오르화비닐리덴 100 중량부에 대하여, 상기 이황화몰리브덴 0.02 내지 0.5 중량부가 그래프팅된, 소수성 이황화몰리브덴 복합체.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 따른 소수성 이황화몰리브덴 복합체; 및
지지체;를 포함하며,

상기 지지체는 상기 소수성 이황화몰리브덴 복합체로 표면개질된, 옴니포빅(Omniphobic) 멤브레인.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 지지체는 나노섬유 멤브레인인, 옴니포빅 멤브레인.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 지지체는 폴리아마이드6(PA6), 폴리아마이드66(PA66) 폴리아마이드666(PA666), 폴리에틸렌(PE), 폴리에스테르(PET), 폴리이미드(PI) 및 폴리프로필렌(PP) 중 하나 이상의 고분자를 포함하는, 옴니포빅 멤브레인.

청구항 7

제4항에 있어서,

다공성(Porosity)이 65 내지 78 %인, 옴니포빅 멤브레인.

청구항 8

제4항에 있어서,
평균 기공 크기가 100 내지 300 nm인, 옴니포빅 멤브레인.

청구항 9

제4항에 있어서,
두께가 195 내지 250 μm인, 옴니포빅 멤브레인.

청구항 10

제4항의 옴니포빅 멤브레인을 분리막으로 사용한, 분리정제 방법.

청구항 11

제10항에 있어서,
상기 옴니포빅 멤브레인을 막증류법(Membrane Distillation)에 사용한, 분리정제 방법.

청구항 12

제4항의 옴니포빅 멤브레인을 분리막으로 사용한, 분리정제 시스템.

청구항 13

제12항에 있어서,
상기 옴니포빅 멤브레인을 막증류법(Membrane Distillation)에 사용한, 분리정제 시스템.

청구항 14

제12항에 있어서,
상기 옴니포빅 멤브레인을 오일성 유기물질과 순수한 물의 분리막으로 사용한, 분리정제 시스템

청구항 15

(S1) 박리된 이황화몰리브덴(Exfoliated MoS₂)를 트리에탄올아민(triethanolamine)과 함께 60 내지 80 °C에서, 20 내지 30 시간 화학반응시켜, 이황화몰리브덴 중간유도체를 형성하는 단계; 및
(S2) 상기 이황화몰리브덴 중간유도체를 폴리플루오르화비닐리덴(PVDF)과 함께 50 내지 70 °C에서, 6 내지 10 시간 화학반응시키는 단계;를 포함하는, 소수성 이황화몰리브덴 복합체 제조방법.

청구항 16

(S10) 이황화몰리브덴(MoS₂) 표면 상에 폴리플루오르화비닐리덴(PVDF)을 화학적으로 결합시키는 단계; 및
(S20) 지지체 표면을 상기 (S10) 단계의 결과물로 표면개질하는 단계;를 포함하는, 옴니포빅 멤브레인

제조방법.

청구항 17

제16항에 있어서,

상기 (S10) 단계 전,

(S0) 이황화몰리브덴을 화학적으로 박리하는 단계;를 더 포함하는, 옴니포빅 멤브레인 제조방법.

청구항 18

제16항에 있어서,

상기 (S10) 단계는, 이황화몰리브덴을 폴리플루오르화비닐리덴(PVDF)에 그래프팅(grafting)시키는 단계인, 옴니포빅 멤브레인 제조방법.

청구항 19

제16항에 있어서,

상기 (S10) 단계는, 이황화몰리브덴과 트리에탄올아민(triethanolamine)을 합성한 후, 폴리플루오르화비닐리덴(PVDF)에 그래프팅(grafting)시키는 단계인. 옴니포빅 멤브레인 제조방법.

청구항 20

제16항에 있어서,

상기 지지체는 나노섬유 멤브레인인, 옴니포빅 멤브레인 제조방법.

청구항 21

제16항에 있어서,

상기 지지체는 폴리아마이드6(PA6), 폴리아마이드66(PA666), 폴리에틸렌(PE), 폴리에스테르(PET), 폴리이미드(PI) 및 폴리프로필렌(PP) 중 하나 이상의 고분자를 포함하는, 옴니포빅 멤브레인 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 표면 장력이 낮은 오일성 유기 물질과 순수한 물의 정제 및 분리를 위한 옴니포빅 멤브레인 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 옴니포빅(Omniphobic) 멤브레인이란 발수 특성과 발유 특성을 모두 가진 멤브레인을 의미한다.

[0003] 막증류법(Membrane Distillation, MD)은 피드용액(Feed solution)과 냉각 용액 간의 온도 차이를 사용하여 피드용액에서 증발한 물이 옴니포빅 멤브레인을 통과하여 냉각 용액의 멤브레인 표면에 응축시키는 방법이다.

[0004] MD 시스템은 막증류법을 이용하여 오염수를 정제 및 분리하는 공정이다. MD 시스템은 단순한 공정을 통하여 폐기되고 있는 자원을 재활용함으로써 에너지 소비를 줄일 수 있으므로 정밀 화학 산업에 유용하게 사용할 수 있다.

[0005] 기존의 MD(Membrane Distillation) 시스템은 표면장력이 낮은 액체를 정화할 수 있는 공정으로 주로 사용되었다. 종래 MD 시스템에 사용되던 멤브레인은 소수성 및 양친매성 오염 물질로 인해 멤브레인의 열화가 나타나며, 구체적으로 습윤 또는 오염으로 인해 내구성이 떨어지고, 제품 사용 시간이 길어지면 옴니포빅 성능이 떨어져 습윤성이 증가하는 문제가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 본 발명의 목적은 초소수성과 발유성이 우수한 소수성 이황화몰리브덴 복합체를 제공하는 것이다.
- [0007] 본 발명의 다른 목적은 상기 소수성 이황화몰리브덴 복합체로 표면개질되어 습윤저항성과 오일성 유기물질의 제거율이 높은 옴니포빅 멤브레인을 제공하는 것이다.
- [0008] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 옴니포빅 멤브레인을 사용한 분리정제 방법을 제공하는 것이다.
- [0009] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 옴니포빅 멤브레인을 사용한 분리정제 시스템을 제공하는 것이다.
- [0010] 본 발명의 또 다른 목적은 소수성 이황화몰리브덴 복합체의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0011] 본 발명의 또 다른 목적은 옴니포빅 멤브레인의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0012] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 실시예에 따른 소수성 이황화몰리브덴 복합체는 이황화몰리브덴(MoS_2)이 폴리플루오르화비닐리덴(PVDF)에 그래프팅된(grafted) 것이다.
- [0013] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 옴니포빅 멤브레인은 지지체가 상기 소수성 이황화몰리브덴 복합체로 표면개질된 것이다.
- [0014] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따른 분리정제 방법은 상기 옴니포빅 멤브레인을 분리막으로 사용한 방법이다.
- [0015] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따른 분리정제 시스템은 상기 옴니포빅 멤브레인을 분리막으로 사용한 시스템이다.
- [0016] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따른 소수성 이황화몰리브덴 복합체 제조방법은 (S1) 박리된 이황화몰리브덴(MoS_2)를 트리에탄올아민(triethanolamine)과 함께 60 내지 80 °에서, 20 내지 30 시간 화학반응시켜, 이황화몰리브덴 중간유도체를 형성하는 단계; 및 (S2) 상기 이황화몰리브덴 중간유도체를 폴리플루오르화비닐리덴(PVDF)과 함께 50 내지 70°C에서, 6 내지 10 시간 화학반응시키는 단계;를 포함한다.
- [0017] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따른 옴니포빅 멤브레인 제조방법은 (S10) 이황화몰리브덴(MoS_2) 표면 상에 폴리플루오르화비닐리덴(PVDF)을 화학적으로 결합시키는 단계; 및 (S20) 지지체 표면을 상기 (S10) 단계의 결과물로 표면개질하는 단계;를 포함한다.

발명의 효과

- [0018] 본 발명의 소수성 이황화몰리브덴 복합체(MoS_2 -g-PVDF)를 표면개질제로 사용되어, 지지체의 옴니포빅 특성을 크게 향상시키는 효과가 있다.
- [0019] 본 발명의 옴니포빅 멤브레인은 소수성과 발유성이 우수하면서, 내오염성이 우수하고, 습윤성이 낮으며, 높은 수투과도를 가지고, 멤브레인의 안정성이 우수하다.
- [0020] 본 발명의 옴니포빅 멤브레인의 젖음방지 특성은 MD 시스템의 안정성을 향상시킬 수 있다. 비휘발성 물질은 피드용액(Feed solution)에 남게 되는 원리를 적용하여 염수의 담수화, 화장품 제조용 에멀전 용액 생산, 표면 장력이 낮은 다양한 약품의 분리정제공정 등 정밀 화학 산업에서 사용할 수 있다.
- [0021] 특히 본 발명의 옴니포빅 멤브레인을 통하여 피드용액에서 표면장력이 낮은 오일성 유기물질과 순수한 물을 효과적으로 분리할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0022] 본 발명의 소수성 이황화몰리브덴 복합체($\text{MoS}_2\text{-g-PVDF}$)를 표면개질제로 사용되어, 지지체의 옴니포빅 특성을 크게 향상시키는 효과가 있다.

본 발명의 옴니포빅 멤브레인은 소수성과 발유성이 우수하면서, 내오염성이 우수하고, 습윤성이 낮으며, 높은 수투과도를 가지고, 멤브레인의 안정성이 우수하다.

본 발명의 옴니포빅 멤브레인의 젖음방지 특성은 MD 시스템의 안정성을 향상시킬 수 있다. 비휘발성 물질은 피드용액(Feed solution)에 남게 되는 원리를 적용하여 염수의 담수화, 화장품 제조용 에멀전 용액 생산, 표면 장력이 낮은 다양한 약품의 분리정제공정 등 정밀 화학 산업에서 사용할 수 있다.

특히 본 발명의 옴니포빅 멤브레인을 통하여 피드용액에서 표면장력이 낮은 오일성 유기물질과 순수한 물을 효과적으로 분리할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 이하, 도면을 참고하여 본 발명을 상세하게 설명한다.

[0024] 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.

[0025] 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.

[0026] 이황화몰리브덴(MoS_2) 입자는 표면 장력이 낮은 특성을 가진다. 따라서 본 발명의 표면개질제에 포함된 이황화몰리브덴(MoS_2)은 멤브레인의 수투과도(Water permeability)를 향상시키고, 발유 및 소수 특성을 증가시킬 수 있다.

[0027] 본 발명의 일 측면에 따른 소수성 이황화몰리브덴 복합체는 이황화몰리브덴(MoS_2)이 폴리플루오르화비닐리덴(PVDF)에 그래프팅되어(grafted) 일반적인 이황화몰리브덴보다 수투과도와 내오염성 특성이 더욱 향상된 특징이 있다.

[0028] 이때 상기 폴리플루오르화비닐리덴의 높은 소수성 특성으로 인해 본 발명의 소수성 이황화몰리브덴 복합체의 오일성 유기 물질 및 NaCl의 제거율이 향상되는 효과가 있다.

[0029] 이황화몰리브덴은 폴리플루오르화비닐리덴에 용이하게 그래프팅되고, 표면적 향상과 표면 개질의 용이성을 위하여, 화학적으로 박리된 이황화몰리브덴(Exfoliated MoS_2)이 바람직하다. 이황화몰리브덴은 1mm 두께당 약 1,630 개의 층(Layer)으로 적층된 구조를 가진다. 이황화몰리브덴의 각 층은 몰리브덴(Mo) 원자와 황(S) 원자가 1:2의 몰비로 육방정(hexagonal crystal) 구조로 이루어져 있으며, 이황화몰리브덴의 각 층은 반데르발스힘(Van der Waals force)으로 단단히 연결되어 있어 쉽게 박리되기 어려운 특징이 있다. 하지만, 도 1을 참고하면, n-부틸리튬 용액을 이용하면, 벌크(bulk)형 이황화몰리브덴의 박리가 가능하며, 유연성을 갖는 나노 구조의 박리된 이황화몰리브덴을 제조할 수 있으며, 이외에도 공지된 방법에 의해 박리된 이황화몰리브덴을 형성할 수 있다.

[0030] 상기 소수성 이황화몰리브덴 복합체는 $\text{MoS}_2\text{-g-PVDF}$ 로 표기될 수 있다.

[0031] 이황화몰리브덴과 폴리플루오르화비닐리덴을 직접 결합할 수도 있으나, 도 2를 참고하면, 트리에탄올아민을 이용하여 이황화몰리브덴과 폴리플루오르화비닐리덴을 결합시킬 수 있다. 트리에탄올아민의 2개의 하이드록시기 각각 이황화몰리브덴의 황(S) 원자와 폴리플루오르화비닐리덴의 수소(H) 원자와 화학반응하여, 소수성의 무기물인 이황화몰리브덴과 유기물인 폴리플루오르화비닐리덴의 결합을 용이하게 할 수 있다.

[0032] 상기 폴리플루오르화비닐리덴 100 중량부에 대하여 이황화몰리브덴은 0.02 내지 0.5 중량부가 그래프팅된 것이 바람직하다. 폴리플루오르화비닐리덴 100 중량부에 대하여 이황화몰리브덴이 0.02 중량부 미만으로 그래프팅된 경우 수투과도 향상이나 내오염성 향상이 미미한 문제가 발생할 수 있으며, 0.5 중량부를 초과하는 경우 코팅 물질의 내구성 감소하는 문제가 발생할 수 있다.

- [0033] 본 발명의 다른 측면인 옴니포빅(Omniphobic) 멤브레인(Membrane)은 폴리플루오르화비닐리덴(Polyvinylidene fluoride, PVDF)에 이황화몰리브덴이 그래프팅된(grafted) 소수성 이황화몰리브덴 복합체 및 지지체를 포함하며, 상기 지지체는 상기 소수성 이황화몰리브덴 복합체로 표면개질된 특징을 가진다.
- [0034] 상기 지지체는 일반적으로 멤브레인의 지지체로 사용되는 지지체를 사용할 수 있으며, 효과적인 정제가 가능하도록, 나노섬유 멤브레인인 것이 바람직하다.
- [0035] 또한, 상기 지지체는 소수성 고분자로 이루어진 것이 옴니포빅 특성을 향상시키는데 바람직하며, 예를 들어 폴리아마이드6(PA6), 폴리아마이드66(PA66), 폴리아마이드666(PA666), 폴리에틸렌(PE), 폴리에스테르(PET), 폴리이미드(PI) 및 폴리프로필렌(PP) 중 하나 이상의 고분자를 포함할 수 있다. 본 발명의 일 실시예는 폴리아마이드(PA6)를 전기방사기를 사용하여 평막 형태의 나노 섬유로 제조하여 지지체를 형성하였으나, 상기 예시에 한정되는 것은 아니다.
- [0036] 본 발명의 일 실시예에 따른 옴니포빅 멤브레인은 지지체의 표면개질을 통하여 다공성(Porosity)은 65 내지 78% 일 수 있으며, 표면개질을 통한 옴니포빅 특성으로 인해 높은 다공성에도 불구하고 효과적인 분리정제가 가능하다.
- [0037] 본 발명의 일 실시예에 따른 옴니포빅 멤브레인은 지지체의 표면개질을 통하여 평균 기공 크기는 100 내지 300 nm일 수 있다. 기공 크기는 기공의 최대 직경을 기준으로 한다. 본 발명의 멤브레인은 상기 표면개질을 통한 우수한 옴니포빅 특성으로 인해, 종래의 멤브레인에 비하여 큰 평균 기공 크기에도 불구하고 오일성 유기물질의 제거능력이 우수하게 유지되면서, 높은 수투과도를 확보하여, 높은 분리정제의 효율을 가진다.
- [0038] 본 발명의 일 실시예에 따른 옴니포빅 멤브레인은 지지체 표면의 이황화몰리브덴 입자로 인해 두께가 195 내지 250 nm일 수 있다.
- [0039] 본 발명의 다른 일 측면에 따른 분리정제 방법은 상기 옴니포빅 멤브레인을 사용하여 분리정제하는 방법으로, 구체적으로 상기 옴니포빅 멤브레인을 분리막으로 사용하여 표면장력이 낮은 오일성 유기물질과 순수한 물을 분리 정제하는 방법일 수 있다.
- [0040] 분리정제 방법은 예를 들어 막증류법(Membrane Distillation)일 수 있으며, 옴니포빅 멤브레인의 일면에는 상대적으로 높은 온도의 오일성 유기물질이 포함된 피드용액(Feed solution)을 공급하고, 옴니포빅 멤브레인의 타면에는 상대적으로 낮은 온도의 냉각용액을 공급하여, 피드용액과 냉각용액의 온도차이로 인해 피드용액에서 증발한 수증기가 옴니포빅 멤브레인을 통과하여 냉각용액에서 응축되면서, 피드용액의 오일성 유기물질과 순수한 물을 분리정제하는 방법일 수 있다.
- [0041] 본 발명의 다른 일 측면에 따른 분리정제 시스템은 상기 옴니포빅 멤브레인을 분리막으로 사용한 분리정제 시스템으로, 분리정제 시스템에서 상기 옴니포빅 멤브레인을 사용하면 특별히 제한되지 않는다. 상기 분리정제 시스템은 예를 들어, 헥사데카논계와 같은 석유화학계 유기 물질의 분리정제, 에틸렌글리콜(EG)와 같은 표면장력이 낮은 오일성 유기 고분자의 분리정제, 폴리에틸렌 합성 후 분리정제, 정밀화학 산업 생산물의 분리정제, 바이오의약품 소모성 부품 분리정제, 바이러스 필터 등에 사용될 수 있으나, 상기 예시에 한정되는 것은 아니다.
- [0042] 분리정제 시스템은 예를 들어 막증류법(Membrane Distillation)일 수 있으며, 도 9 및 도 10을 참조하면, 분리정제 시스템(100)에서, 공급 탱크(20)에서 상대적으로 높은 온도, 예를 들어 약 60℃의 오일성 유기물질이 포함된 혼합 용액이 멤브레인 모듈(10)로 공급되고, 냉각수 탱크(30)에서 상대적으로 낮은 온도, 예를 들어 약 20℃의 냉각용액이 멤브레인 모듈(10)로 공급된다.
- [0043] 멤브레인 모듈(10)에서 옴니포빅 멤브레인(1)을 기준으로 피드용액부(2)와 냉각용액부(3)로 나뉘며, 멤브레인의 옴니포빅(Omniphobic) 특성으로 인해 피드용액과 냉각용액이 액체상태로 멤브레인을 통과하지 못한다.
- [0044] 피드용액의 흐름(5)과 냉각용액의 흐름(6)은 같은 방향으로 흐를 수 있으나, 효율적인 분리정제를 위하여 피드용액의 흐름(5)과 냉각용액의 흐름(6)이 도 9 내지 도 10과 같이 서로 상반된 방향인 것이 바람직하다. 멤브레인 모듈(10)에서 피드용액과 냉각용액의 사이에 옴니포빅 멤브레인(1)이 위치하며, 옴니포빅 멤브레인(1)을 통하여 피드용액부(2)에서 증발된 수증기가 냉각용액부(3)에서 응축되며, 옴니포빅 멤브레인(1) 내부에서 수증기 흐름(4)이 발생한다. 수증기 흐름(4)에 의해, 피드용액의 오일성 유기물질은 시간이 흐를수록 점점 농도가 높아지고, 피드용액으로부터 순수한 물을 분리할 수 있다.
- [0045] 본 발명의 또 다른 일 측면에 따른 소수성 이황화몰리브덴 복합체 제조방법은, (S1) 박리된 이황화몰리브덴

(Exfoliated MoS₂)를 트리에탄올아민(triethanolamine)과 함께 60 내지 80 °C에서, 20 내지 30 시간 화학반응시켜, 이황화몰리브덴 중간유도체를 형성하는 단계; 및 (S2) 상기 이황화몰리브덴 중간유도체를 폴리플루오르화비닐리덴(PVDF)과 함께 50 내지 70°C에서, 6 내지 10 시간 화학반응시키는 단계를 포함한다.

[0046] 도 1을 참고하면, 본 발명의 상기 (S1) 단계의 일 실시예는 n-리튬부틸을 이용하여 이황화몰리브덴을 화학적으로 박리시킬 수 있으며, 박리 후, 트리에탄올 아민과 함께 70°C에서 24시간 헥산 용매를 이용하여 이황화몰리브덴 중간유도체를 형성할 수 있다.

[0047] 도 2를 참고하면, 본 발명의 상기 (S2) 단계의 일 실시예는 상기 이황화몰리브덴 중간 유도체를 폴리플루오르화비닐리덴(PVDF)과 함께 60°C에서 8시간 DMF(Dimethylformamide) 용매에서 축합반응시켜 소수성 이황화몰리브덴 복합체를 제조할 수 있다.

[0048] 본 발명의 또 다른 일 측면에 따른 옴니포브 멤브레인 제조방법은, (S10) 이황화몰리브덴(MoS₂) 표면 상에 폴리플루오르화비닐리덴(PVDF)을 화학적으로 결합시키는 단계; 및 (S20) 지지체 표면을 상기 (S10) 단계의 결과물로 표면개질하는 단계를 포함한다.

[0049] 상기 (S10) 단계는 이황화몰리브덴(MoS₂)과 폴리플루오르화비닐리덴(PVDF)을 화학적으로 결합할 수 있으면 족하고, 바람직하게는 이황화몰리브덴을 폴리플루오르화비닐리덴(PVDF)에 그래프팅(grafting)시키는 단계일 수 있다. 예를 들어, 전술한 (S1) 단계 및 (S2) 단계와 같이 이황화몰리브덴과 트리에탄올아민(triethanolamine)을 합성한 후, 폴리플루오르화비닐리덴(PVDF)에 그래프팅(grafting)시키는 단계를 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0050] 상기 (S10) 단계 전, 이황화몰리브덴(MoS₂)과 폴리플루오르화비닐리덴(PVDF)을 보다 용이하게 결합시키고, 이후 표면 개질을 용이하게 하기 위하여 도 1의 (a), (b)와 같이 (S0) 이황화몰리브덴을 화학적으로 박리하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0051] 상기 (S20) 단계는 지지체 표면에 상기 (S10) 단계의 결과물로 표면개질하는 단계로서, 상기 지지체는 분리정제에 사용되는 일반적인 막을 이용할 수도 있으나, 오일성 유기물질이 통과하지 못하도록 나노섬유 멤브레인인 것이 바람직하다.

[0052] 상기 지지체는 부직포로 이루어 질 수 있으며, 이때 옴니포브 성질을 위하여 소수성 고분자물질로 이루어 지는 것이 바람직하고, 예를 들어 폴리아마이드6(PA6), 폴리아마이드66(PA666), 폴리에틸렌(PE), 폴리에스테르(PET), 폴리이미드(PI) 및 폴리프로필렌(PP) 중 하나 이상의 고분자로 이루어 질 수 있으나, 상기 예시에 한정되는 것은 아니다.

[0054] 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.

[제조예 1: 소수성 이황화몰리브덴의 제조]

1) 박리된 이황화몰리브덴 제조

[0057] 도 1을 참고하여 설명한다.

[0058] 벌크형 이황화몰리브덴(시그마알드리치코리아社)을 n-부틸리튬이 용해된 헥산 용매에 분산시킨 후, 질소기체 환경에, 70°C로 48시간 동안 반응시킨다(a).

[0059] 상기 (a)반응을 통하여, 벌크형 이황화몰리브덴의 층 사이로, n-부틸리튬이 침투하여, 이황화몰리브덴의 층간 결합력이 약해지며, 층간 화학적 박리가 일어난다. 이후, 용액을 탈이온수에 분산시키고, 질산으로 중화시킨다. 층간 결합력이 약화된 이황화몰리브덴을 35°C에서 4시간 동안 초음파 처리하여 박리된 이황화몰리브덴을 제조한다(b).

2) 이황화몰리브덴 중간유도체 합성

- [0062] 도 1을 참고하여 설명한다.
- [0063] 상기 박리된 이황화몰리브덴(MoS_2)을 탈이온수에 분산시킨 후, 트리에탄올아민(triethanolamine)을 첨가하여 70℃에서 24 시간 반응시킨다(c).
- [0064] 상기 (c)반응을 통하여 박리된 이황화몰리브덴의 황(S)과 트리에탄올아민(triethanolamine)의 하이드록시기(OH)가 결합하여 이황화몰리브덴 중간유도체를 형성한다(d).
- [0066] 3) 소수성 이황화몰리브덴 합성
- [0067] 도 2를 참고하여 설명한다.
- [0068] 폴리플루오르화비닐리덴(PVDF) 2g이 DMF 용매에 용해된 용액 50 mL에 상기 이황화몰리브덴 중간유도체를 0.025 wt%가 되도록 첨가한다(a).
- [0069] 이후 상기 용액을 60℃에서 8시간 동안 교반시킨다.
- [0070] 교반과정에서 PVDF의 하이드록시기와 이황화몰리브덴 중간유도체의 하이드록시기가 축합반응하여 소수성 이황화몰리브덴 복합체(MoS_2 -g-PVDF)를 형성한다(b).
- [0072] **[제조예 2: 옴니포빅 멤브레인 제조]**
- [0073] 1) 지지체 형성
- [0074] 16 wt% 폴리아마이드 6(PA6, $M_w = 80,000\text{g/mol}$, Sunny 社) 용액을, 상대습도 45 %, 25 ~ 35℃에서 전기방사기를 사용하여 평막 형태의 나노섬유로 제조하였다. 사용된 스피너넷 바늘의 직경은 22 G (0.7 mm)를 사용하였고 20 kV의 공급전압(supplied voltage source) 하에서 나노파이버를 방사하였다.
- [0076] 2) 옴니포빅 멤브레인 형성
- [0077] 제조예 1에서 제조된 소수성 이황화몰리브덴 복합체(MoS_2 -g-PVDF)가 포함된 용액을 PA6 나노섬유에 3분간 침지시키고, 60℃에서 4시간 열처리(annealing)하여 옴니포빅 멤브레인을 제조한다.
- [0079] **[실험예 1: 소수성 이황화몰리브덴의 표면 비교]**
- [0080] 도 3은 벌크 MoS_2 , 박리된 MoS_2 및 PVDF가 그래프팅된 박리된 MoS_2 나노구조를 보여주며, 공정에 따른 입자의 크기 및 형상을 순차적으로 나타내고 있다.
- [0081] 일반적으로 벌크 MoS_2 는 1.0 μm 에 약 1,630 개의 층으로 구성되어 있다(a). 벌크 MoS_2 는 TEM 분석 결과 층상의 멀티층으로 구성된 MoS_2 층이 확인된다.
- [0082] 박리공정으로 멀티층상은 여러 층으로 분할되고 쪼개지게 진다(b).
- [0083] MoS_2 나노 구조의 종횡비는 박리 공정 이전에 비해 현저히 감소하고, MoS_2 조각의 가장자리는 벌크 MoS_2 (a1)보다 훨씬 더 부드러운 형상을 보여준다(b1).
- [0084] PVDF를 그래프팅시킨 소수성 이황화몰리브덴을 TEM 분석한 결과, 층간의 거리는 약 0.6 nm로 크게 증가한 것이 확인된다(c). 박리된 MoS_2 중간 유도체의 하이드록시기는 PVDF와 반응하여 소수성 입자를 형성했다(c1).
- [0086] 이하 실험예 2 내지 9에서, 상기 제조예에 따라 제조된 옴니포빅 멤브레인을 실시예 1(MoS_2 -g-PVDF PA6 NM)로 하여, 개질 전 PA6 멤브레인(Pristine PA6 NM)을 비교예 1, PVDF 개질한 PA6 멤브레인(PVDF/PA6 NM)을 비교예 2, PVDF와 합성하지 않고 입자를 혼합한 용액으로 개질한 PA6 멤브레인(MoS_2 /PVDF/PA6 NM)을 비교예 3으로 하여

특성들을 비교하였다.

[실험예 2: 옴니포빅 멤브레인의 표면 특성 비교]

실시예의 표면 형상 및 특성(평균 표면 거칠기)을 SEM 분석으로 관찰하였다.

SEM 이미지 분석 결과인 도 4를 참고하여 설명한다.

(b)는 PA6 나노멤브레인(Nano Membrane, NM) 구조(a)에 PVDF의 불소기가 결합되어 PVDF로 표면개질된 비교예 2의 표면 형상을 보여준다(b).

(c)는 실시예 1의 표면 형상을 나타낸다. (c)에 나타난 멤브레인 표면은 (b)와는 상이하며, F-bead 위에 형성된 MoS₂ 입자를 관찰할 수 있다.

한편, 각 표면 개질 공정마다 AFM 분석을 통해 멤브레인의 표면 거칠기의 변화를 관찰하였다. 특히, MoS₂ 입자로 인한 표면 거칠기의 변화가 관찰되었다. 비교예 1의 거칠기는 1.171 μm (a1)이었지만 PVDF 처리 후 비교예 2는 1.309 μm로 증가했다 (b1). 그 이유는 표면에 형성된 F-bead의 영향으로 인하여 표면 거칠기가 증가하였기 때문이다.

그러나 실시예 1의 표면 거칠기는 0.931 μm로 감소한다. 그 이유는 PA6 멤브레인의 표면과 기공을 MoS₂ 입자가 균일하게 코팅한 효과로 인한 결과로 판단된다. 개질 전에는 멤브레인 표면의 기공과 표면에 형성된 비드(bead) 입자들로 인해 상대적으로 큰 표면 거칠기 결과를 보여주었으나, 소수성 이황화몰리브덴 복합체(MoS₂-g-PVDF)로 표면개질된 본 발명의 실시예 1은 PA6 NM의 표면을 MoS₂ 입자가 균일화시켜 표면 거칠기를 낮추는 효과가 있다 (c1).

MoS₂ 없이 PA6 NM의 표면을 PVDF 만으로 표면개질한 비교예 2의 경우 멤브레인의 소수성은 향상되나, 멤브레인의 평균 표면 거칠기가 1.171 μm에서 1.309 μm 높아져, 수투과도가 떨어지는 문제가 발생한다(b1). 그러나 본 발명에 따른 소수성 이황화몰리브덴 복합체(MoS₂-g-PVDF)는 MoS₂와 PVDF가 결합된 소수성 MoS₂로 PA6 NM의 표면을 표면개질하여 멤브레인의 표면 거칠기를 낮추고 수투과도가 더욱 향상되는 효과가 있다.

[실험예 3 : 멤브레인의 물리적 특성 평가]

하기 표 1은 PA6 나노섬유 멤브레인(비교예 1), PVDF로 표면개질된 PA6 나노섬유 멤브레인(비교예 2) 및 상기 제조예에 따라 제조된 옴니포빅 멤브레인(실시예 1)의 물리적 특성을 비교한 표이다.

표 1

	평균 섬유 직경(nm)	기공률(%)	기공 평균크기(nm)	두께(mm)	팽윤도(%)
비교예 1	72	68	146	150(±30)	NA
비교예 2	72	66	125	194(±20)	0.067
실시예 1	72	74	195	220(±23)	0.0062

PA6 나노섬유 멤브레인은 화학적 개질 공정으로 나노 파이버가 재배열되어 기공 크기와 기공률의 변화를 확인하였다. 비교예 2는 표면개질을 통하여 비교예 1에 비하여 기공률이 2% 감소하는 문제가 있었으나, 실시예 1은 기공률이 크게 향상되는 효과가 있었다.

또한 멤브레인의 평균 기공 크기 또한 실시예 1의 경우 146nm(비교예 1)에서 195 nm로 유의미하게 확장된 것을 확인할 수 있으며, 상기 기공률과 기공크기의 향상은 수투과도 향상에 도움이 될 수 있다.

PA6 멤브레인 표면의 MoS₂ 입자와 F-bead 입자로 인한 물리적인 변형으로 인하여 멤브레인의 두께가 150 mm에서 220 mm로 증가했다.

또한, 비교예 1은 팽윤도가 너무 높아 측정할 수 없었으며, 비교예 2의 팽윤도는 0.067%로 측정되었으나, 실시

예 1의 경우 팽윤도가 0.0062%로 매우 낮게 측정되었다.

[실험예 4 : 멤브레인의 표면개질 FT-IR 스펙트럼 분석]

도 5는 표면 화학적 특성 변화에 의한 재배열된 나노섬유 구조를 FT-IR 스펙트럼으로 비교한 그래프이다. 도 5에서 각 그래프는 (a) MoS₂-g-PVDF를 포함하는 용액으로 표면개질된 PA6 옴니포빅 멤브레인(실시예), (b) MoS₂/PVDF/PA6 NM(비교예 3), (c) PVDF/PA6 NM(비교예 2), (d) 개질하지 않은 PA6 NM(비교예 1) 및 (e) 박리된 MoS₂ 중간유도체, (f) 벌크 MoS₂를 나타낸다.

도 5는 PVDF 및 MoS₂-g-PVDF 표면개질에 따른 옴니포빅 멤브레인의 특성을 보여준다. 도 5를 참고하면, PVDF 및 MoS₂-g-PVDF를 포함하는 용액으로 표면개질된 PA6 NM은 C-F 피크가 1200 cm⁻¹ 및 1111 cm⁻¹에서 FT-IR 스펙트럼이 나타났고 (a-c), PA6 멤브레인의 -NH 그룹은 MoS₂-g-PVDF를 포함하는 용액의 표면개질에 의해 사라졌다.

[실험예 5 : 멤브레인의 특성 변화 및 MoS₂ 입자에 대한 XRD (2θ) 분석]

결정성 고분자인 PVDF의 특성으로 인한 PA6 멤브레인의 특성 변화 및 MoS₂ 입자에 대한 XRD (2θ) 분석을 진행하여 도 6에 나타내었다.

도 6의 (a)를 참고하면, 개질 전 PA6 멤브레인(Pristine PA6 NM, 비교예 1)의 전형적인 피크가 21과 29(2θ)에서 나타났다.

또한, 도 6의 (b)를 참고하면, PVDF로 표면개질된 PVDF/PA6 NM(비교예 2)의 표면에는 PVDF의 전형적인 α-상 피크는 18.2(2θ)에서 확인되었고, PVDF의 β-상 피크는 20.6, 23, 51 (2θ)에서 확인된다.

그러나, 도 6의 (c)를 참고하면, PVDF와 합성하지 않고 MoS₂ 입자를 혼합한 용액으로 표면개질한 PA6 멤브레인(MoS₂/PVDF/PA6 NM, 비교예 3)에서는 PA6의 특성피크가 표면개질로 인해 사라졌다. MoS₂의 결정성 격자 평면구조에 의한 특성피크가 14.1, 27.8, 39.6 (2θ)에서 확인된다.

도 6의 (d)를 참고하면, 본 발명의 실시예인 MoS₂-g-PVDF로 표면개질된 옴니포빅 멤브레인(MoS₂-g-PVDF/PA6 NM, 실시예 1)에서는 PVDF와 MoS₂의 전형적인 XRD분석에 의해 결정성 피크가 나타났다.

[실험예 6 : 멤브레인 표면 조성 비교]

개질 전 PA6 멤브레인(비교예 1), PVDF 개질한 PA6 멤브레인(비교예 2), PVDF와 합성하지 않고 입자를 혼합한 용액으로 개질한 PA6 멤브레인(비교예 3), 그리고 상기 제조예에 따라 제조된 본 발명의 실시예의 화학적 조성 및 함량을 분석하여 하기 표 2에 나타냈다.

표 2

	몰비율(%)					
	C	N	O	F	S	Mo
비교예 1	89.38	0.00	10.39	0.1	0.11	0.00
비교예 2	77.66	0.00	7.01	15.22	0.11	0.00
비교예 3	70.39	0.00	1.71	9.36	12.62	5.92
실시예 1	76.44	0.00	5.48	9.47	5.90	2.71

화학적 조성은 C, N, O, F, S 및 Mo 에 대해 XPS 분석으로 확인하였다. 비교예 2는 PVDF 사슬의 불소 가지에서 유래한 불소기의 응집으로 인하여 개질하지 않은 비교예 1에 비해 불소(F)기의 함량이 증가하였다.

PVDF와 MoS₂ 혼합액으로 개질한 비교예 3에서는 박리된 MoS₂ 입자의 XPS 스펙트럼이 확인된다. 한편 실시예 1이 비교예 3보다 Mo와 S의 몰비율이 감소한 이유는 합성으로 PVDF와 그래프팅(grafting)된 입자 이외의 합성되지

못한 잉여 입자가 제거 되었기 때문이다. 즉, MoS₂ 입자와 PVDF가 화학적으로 반응하여 MoS₂의 함량이 감소했기 때문이다.

[실험예 7 : 멤브레인의 표면 제타 전위 값 측정]

도 7은 비교예 1 내지 비교예 3 및 실시예 1의 pH에 따른 제타전위 값을 비교하여 나타낸 그래프이다. (비교예 1: Pristine PA6 NM, 비교예 2: PVDF/PA6 NM, 비교예 3: MoS₂/PVDF/PA6 NM, 실시예 1: MoS₂-g-PVDF PA NM)

비교예 1 내지 3 및 실시예 1의 제타전위 값은 pH 값이 증가함에 따라 감소한다. 비교예 1은 pH 6.0 ~ 8.0의 구간에 제타전위 값이 -7에서 -26으로 감소했다. PVDF와 MoS₂ 혼합액으로 개질한 비교예 3의 음이온성은 더욱 강해졌고(-20.5 ~ -33.7), PVDF로 개질된 비교예 2의 음이온성은 -25에서 -35로 증가했다. MoS₂-g-PVDF로 표면개질된 실시예 1에서 가장 큰 음이온성 변화가 나타났다. MoS₂의 소수성과 낮은 마찰계수에 따라 pH가 6 ~ 8인 구간에서 제타전위 값은 -28에서 -37로 감소했다. 이러한 음이온 특성은 멤브레인 표면과 유성 액체 표면 사이에 정전기적 반발 영역을 형성하여 공급 용액의 유기 및 유성 오염물질 또는 고분자가 멤브레인 표면에 흡착되거나 기공을 막는 현상을 감소시킬 것으로 기대된다.

[실험예 8 : 멤브레인 표면의 소수성 비교]

본 발명의 실시예 1인 PA6 옴니포빅 멤브레인은 표면개질로 인하여 우수한 소수 특성을 보여준다.

도 8은 표면을 개질하지 않은 PA6 NM(a, 비교예 1), MoS₂와 PVDF 혼합액을 코팅된 PA6 NM(b, 비교예 2), MoS₂-g-PVDF를 처리한 PA6 NM(c, 실시예 1) 표면의 소수성을 확인한 결과이다. 도 8을 참고하면, 개질하지 않은 PA6 NM(비교예 1)의 물 접촉각은 55°로 약한 친수성 특성을 보였으나 소수성 물질인 MoS₂와 PVDF로 처리한 PA6 NM(비교예 2)의 접촉각은 113°로 증가하였다. 또한 소수성이 우수한 고체 윤활제 역할을 하는 MoS₂와 PVDF를 합성하여 무기 MoS₂ 입자를 포함하는 유기 코팅재로 개질한 PA6 옴니포빅 멤브레인(실시예 1)의 표면 접촉각은 103°로 소수화 특성을 나타냈다.

또한 본 발명의 일 실시예인 옴니포빅 멤브레인의 낮은 표면 에너지로 인한 표면 장력을 평가하여 결과를 하기 표 3에 나타냈다. 3μL의 3차 증류수(탈이온수)와 에틸렌 글리콜을 이용하여 멤브레인의 접촉각을 측정하였다. 하기 표 3은 3차 증류수(탈이온수)와 에틸렌 글리콜의 멤브레인의 접촉각(θ) 및 표면장력값(γ)을 측정하여 나타낸 표이다. 하기 표 3에서 비교예 2는 벌크 이황화몰리브덴(Bulk MoS₂)이다.

표 3

샘플	탈이온수 70(mN/m)		에틸렌 글리콜 48(mN/m)	
	θ (°)	γ (mN/m)	θ (°)	γ (mN/m)
비교예 1	55	73	34	98
비교예 2	113	32.5	105	40.3
실시예 1	103	41.9	98	45.1

상기 표 3을 참고하면, 본 발명에 따른 옴니포빅 멤브레인은 소수 특성이 우수한 PVDF와 마찰계수 값이 낮은 MoS₂ 입자의 방류 특성, 더불어, 멤브레인 표면의 MoS₂ 입자의 나노구조체 역할로 인하여 표면의 소수 특성이 크게 증가한다. MoS₂ 입자층은 공급액이 표면에 직접 닿는 것을 방지하고 나노구조체 역할을 하여 멤브레인의 젖음성 방지와 소수성 특성을 크게 향상시키는 것으로 생각된다.

[실험예 9 : 막증류(Membrane distillation, MD) 성능 비교]

도 9 및 도 10을 참고하면, 본 실험예에서 MD 시스템은 고온의 피드용액(hot feed water, 5)과 냉각수(cold

fresh water, 6)를 200 mL/min의 유속으로 스트리밍시킨다. 이때 멤브레인 모듈(10) 안에서는 고온의 피드용액과 냉각수의 온도 차이로 인해, 고온의 피드용액부(2)에서 증발된 순수한 물(수증기)만 옴니포빅 멤브레인(1)을 통해 냉각수가 흐르는 냉각용액부(3) 쪽으로 이동하게 된다.

[0135] 용액의 온도는 피드용액이 60 °C이고 냉각수의 온도는 20 °C로 유지시켰다. 피드용액(feed solution)에는 계면활성제인 로틸황산나트륨(SDS, 240 mg), 에틸렌 글리콜(EG, 2.0 % w/v) 및 1.0 M의 염화나트륨을 3차 증류수에 용해시켜 준비하였다. 뜨거운 피드용액을 증발시켜 순수한 물(수증기)만 멤브레인을 통과시키면 차가운 냉각용액부 측의 멤브레인 계면에서 응축하게 되는 원리이다. 결국 피드용액(feed solution)에는 에틸렌 글리콜(EG)과 염화나트륨의 농축수만 남게 된다. MD 시스템에서 LMH 측정을 위한 물의 유량 (J) 으로 수학식 (1)에 의해 계산하였다.

수학식 1

$$J(LMH) = \frac{\text{permeate volume (L)}}{\text{area (m}^2\text{)} \times \text{time (h)}} \quad (1)$$

[0137] Flux recovery ratio (FRR)는 수학식 (2)에 의해 계산하였다.

수학식 2

$$FRR (\%) = \frac{J_t}{J_i} \times 100 \quad (2)$$

[0139] 초기 수투과도 (J_i), 재사용된 옴니포빅 멤브레인의 수투과도 (J_r)특성 분석을 위해 BSA (200 ppm)를 이용하여 거동을 확인하였다.

[0140] 막증류(Membrane distillation, MD) 공정으로 에틸렌 글리콜 기반의 피드용액을 사용하여 개발된 본 발명의 실시예 1(MoS₂-g-PVDF/PA6)의 수투과도 경향성과 내오염성에 미치는 영향을 관찰하여 도 11 (a)에 나타내었다. 본 발명의 옴니포빅 멤브레인은 물 분자만 선택적으로 투과시키고 에틸렌 글리콜(EG)과 같은 유기성분의 액체는 분리시킨다. 본 발명의 옴니포빅 멤브레인은 계면활성제인 로틸황산나트륨(SDS)과 에틸렌 글리콜(EG) 성분은 배제시켜 물만 통과시키고 미셀형태로 존재하는 SDS와 EG 성분은 피드용액에 남게 된다.

[0141] 도 11의 (a), (b), (c) 및 (d)를 참고하면, 비교예 1(Pristine PA6, 기공 200 nm)의 초기 수투과도는 174 LMH이지만 공정의 시간이 길어지면서 급격하게 떨어져서 8시간 후에는 9 LMH까지 감소하였고(a), EG 배제율(rejection)은 28 %에서 54 %로 증가하였다(b). 또한, NaCl의 전기전도도(conductivity)는 520 μS 에서 점차적으로 증가하여 8시간 후에는 860 μS까지 증가하였다(c). 특히 시간이 지남에 따라 내오염성이 급격히 떨어지며, 수투과도(Water flux)가 초기 120 LMH 에서 7 LMH까지 감소하였다(d).

[0142] 한편, PVDF와 합성하지 않고 입자를 혼합한 용액으로 개질한 PA6 멤브레인인 비교예 3(MoS₂/PVDF/PA6 NM)의 수투과도는 56 LMH 에서 8시간 후에는 17 LMH까지 감소하였고(a), EG의 배제율(rejection)은 16.5 %에서 37%로 증가하였으며(b), NaCl의 전기 전도도(conductivity)는 215 μS 에서 점차적으로 증가하여 8시간 후에는 515 μS까지 상승하였다(c). 또한 내오염성이 시간이 지남에 따라 점차 떨어지며, 수투과도가 초기 50 LMH에서 8 LMH까지 감소하였다(d). 이러한 결과는 멤브레인 표면에 형성된 플루오르 입자와 MoS₂ 입자로 인한 멤브레인의 젖음성 감소와 낮은 표면장력의 영향으로 판단된다.

[0143] 한편, MoS₂-g-PVDF로 개질한 PA6 옴니포빅 멤브레인(MoS₂-g-PVDF/PA6, 실시예 1)의 초기 수투과도는 30 LMH이고, 8시간 후에도 일정하게 낮게 유지되어 28 LMH로 안정적으로 낮은 수치를 나타냈다.

[0144] 또한 실시예 1의 EG 의 배제율(rejection)은 안정적으로 일정하게 0%에 근접한 수치를 보였다. 본 발명의 옴니포빅 멤브레인(실시예 1)은 EG에 대한 내 습윤성이 우수하여 EG 배제율은 100 %를 나타냈다.

[0145] 그리고 실시예 1(MoS₂-g-PVDF/PA6)의 NaCl 전기전도도는 118 μS 에서 점차적으로 증가하여 8시간 후에는 403

μ S까지 증가하였으나, 전 구간에서 비교예 1 및 2에 비하여 낮은 수치를 나타냈다.

[0146] 실시예 1(MoS_2 -g-PVDF/PA6)의 내오염성 측정 평가에서도 시간이 경과하더라도 수투과도가 일정하게 낮은 수준으로 유지되어, 막의 신뢰성을 우수하게 유지할 수 있었다(d).

[0147] 하기 표 4는 비교예 2,3 및 실시예 1을 사용한 MD 시스템의 피드용액을 UV-Vis 분석하여 피드용액 내 계면활성제(SDS)의 함량변화를 나타낸 표이다.

표 4

[0148]

	흡광도(200 nm)			
	초기 피드용액	공정 8시간 후 피드용액	공정 1시간 후 냉각수	공정 8시간 후 냉각수
비교예 2	1.673	2.071	1.576	2.013
비교예 3	1.671	2.703	1.390	1.913
실시예 1	1.673	3.220	1.520	1.557

[0149] (단위: mM)표 4에서는 비교예 2, 3의 공정 8시간 후 냉각수에서는 계면활성제의 농도가 높아진 것을 확인할 수 있으나, 실시예 1의 경우 냉각수의 계면활성제 농도 변화는 미미하게 나타났다. 또한 실시예 1의 피드용액에서 계면활성제 성분이 시간이 지남에 따라 농축되는 효과를 확인하였다. 이로부터 비교예 2, 3에 비하여 실시예 1 멤브레인의 우수한 계면활성제 정제 성능을 확인할 수 있다.

[0150] 본 발명의 옴니포빅 멤브레인의 우수한 습윤 저항성과 제거율은 멤브레인 표면의 소수성과 윤활특성 때문이며, 구체적으로 PVDF의 강한 소수 특성과 MoS_2 입자의 표면 거칠기를 통한 젖음성 방지 효과가 복합적으로 구현되었기 때문이다.

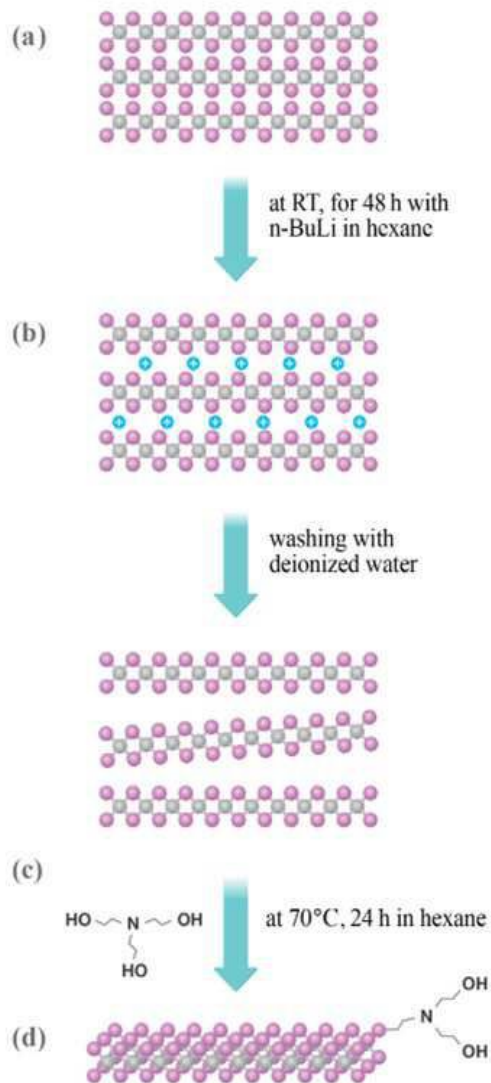
[0151] 이상에서 본 발명의 실시예에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니고, 청구범위에 기재된 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 다양한 수정 및 변형이 가능하다는 것은 당 기술분야의 통상의 지식을 가진 자에게는 자명할 것이다.

부호의 설명

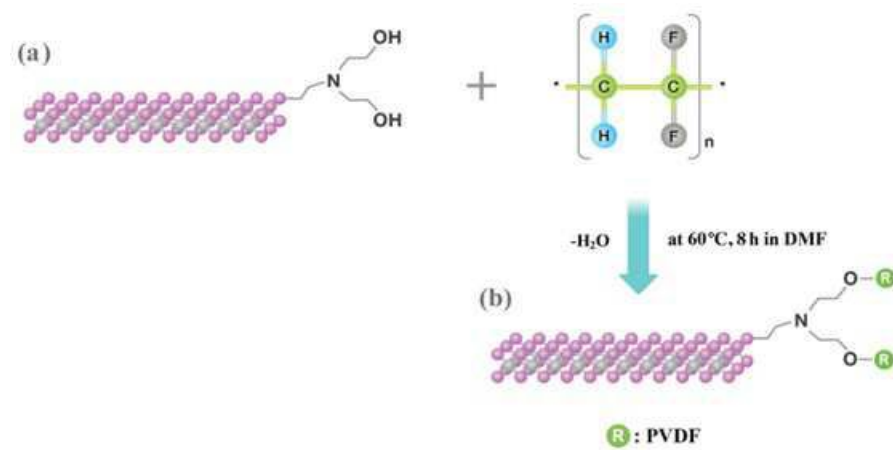
- [0152]
- 1 : 옴니포빅 멤브레인
 - 2 : 피드용액부
 - 3 : 냉각용액부
 - 4 : 수증기 흐름
 - 5 : 피드용액의 흐름
 - 6 ; 냉각용액의 흐름
 - 10 : 멤브레인 모듈
 - 20 : 공급 탱크
 - 30 : 냉각수 탱크
 - 100 : 분리정제 시스템

도면

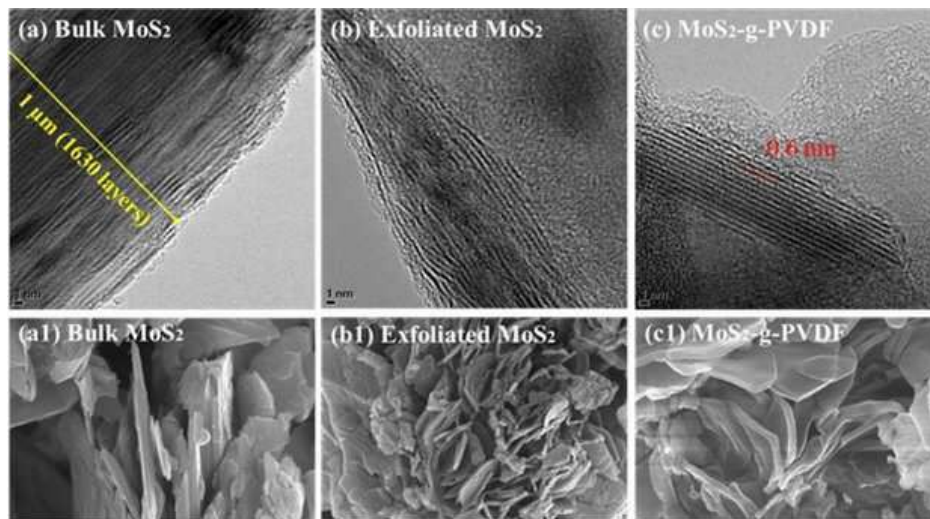
도면1



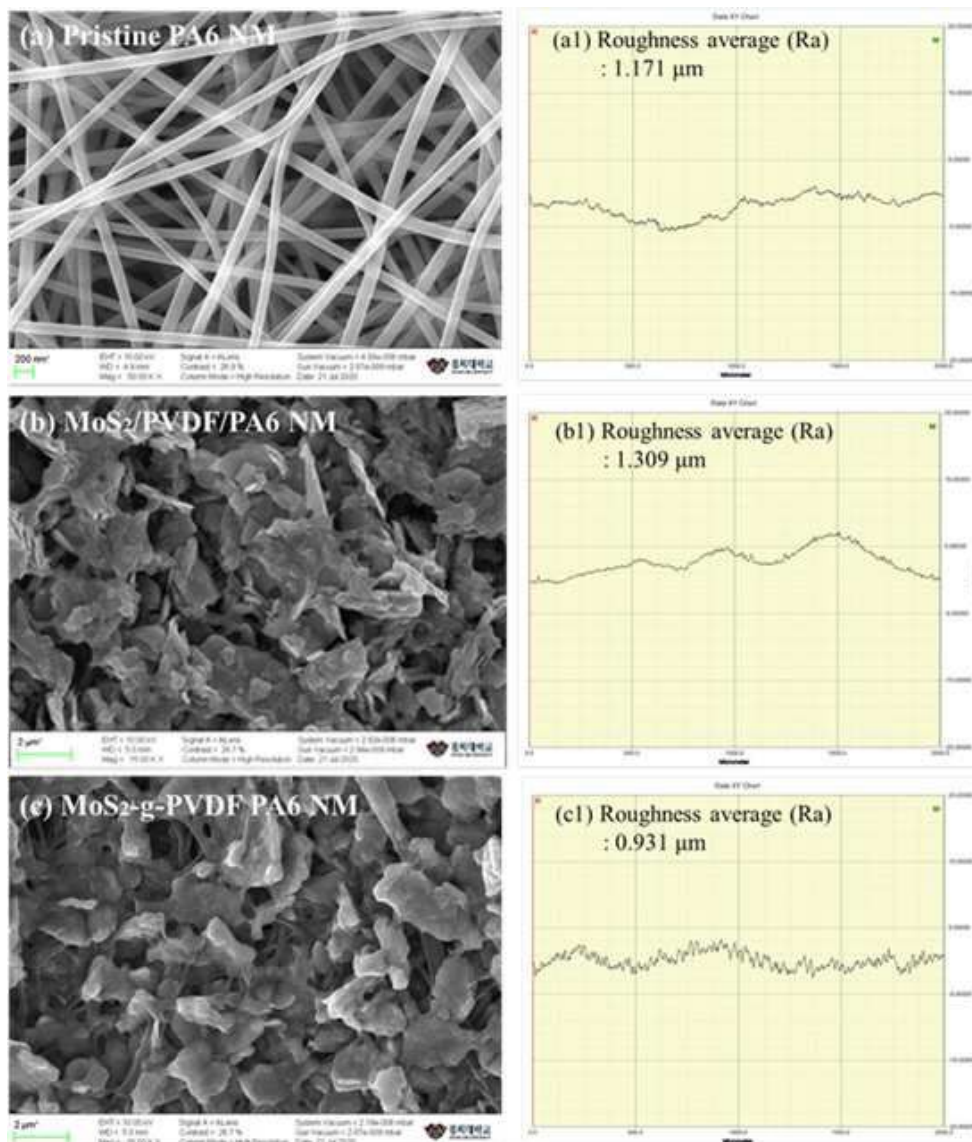
도면2



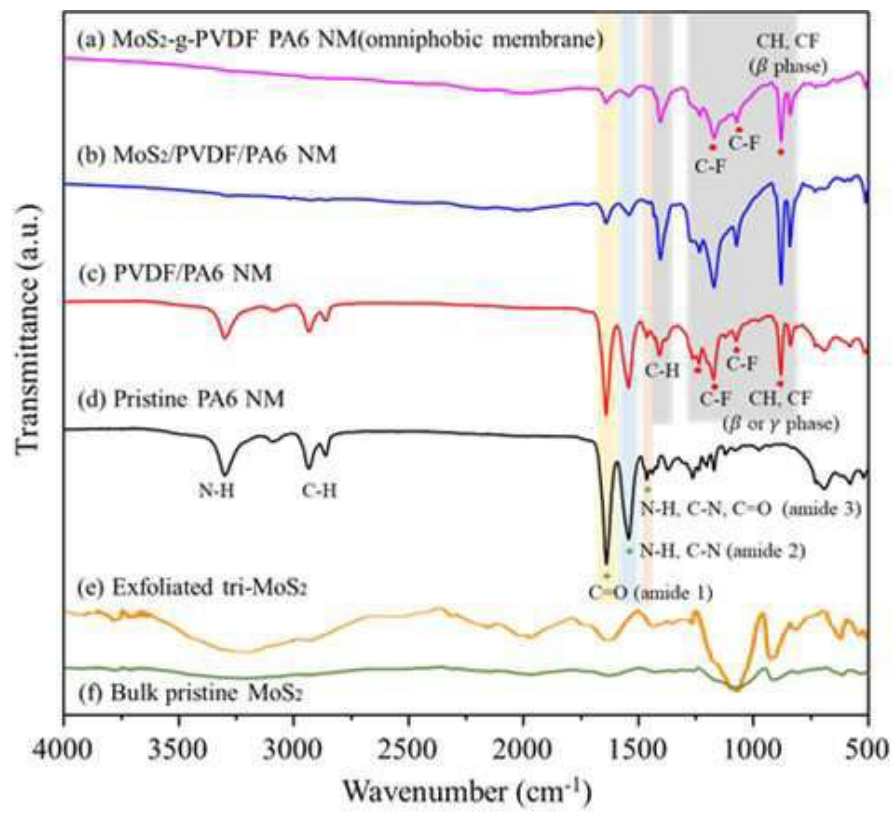
도면3



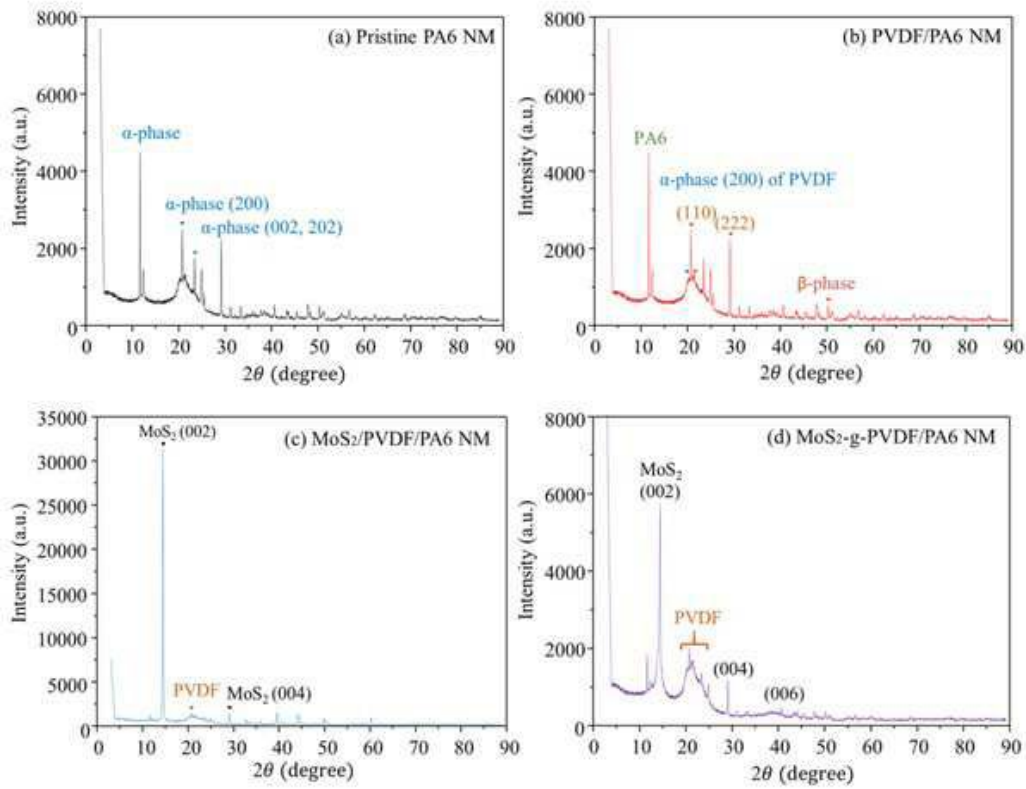
도면4



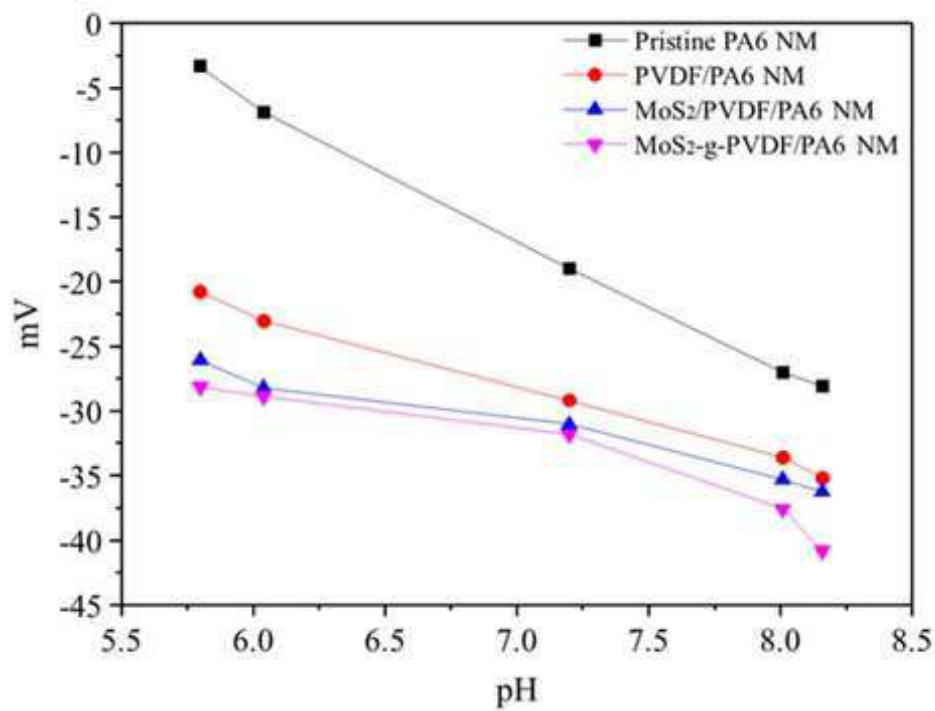
도면5



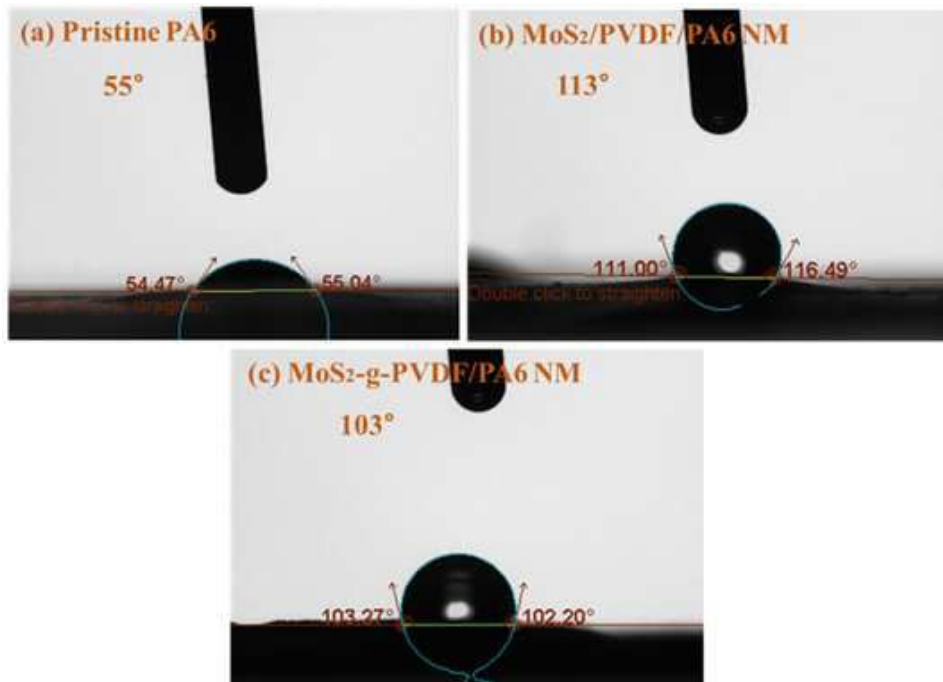
도면6



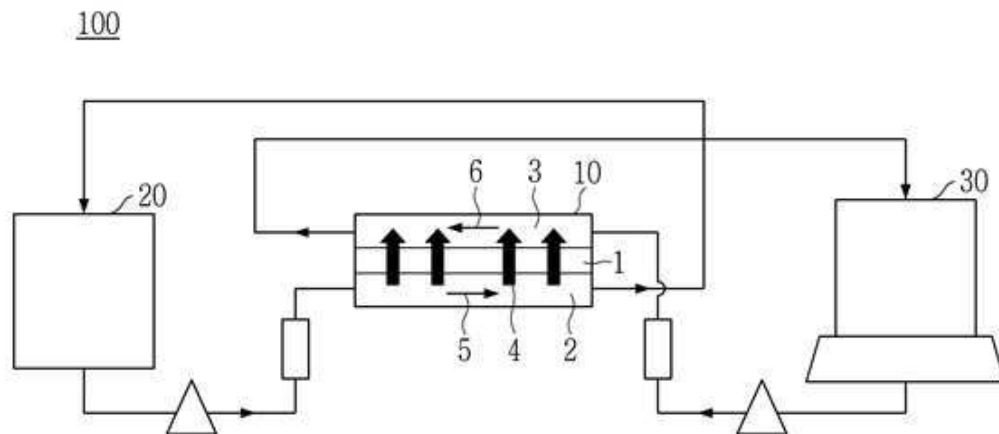
도면7



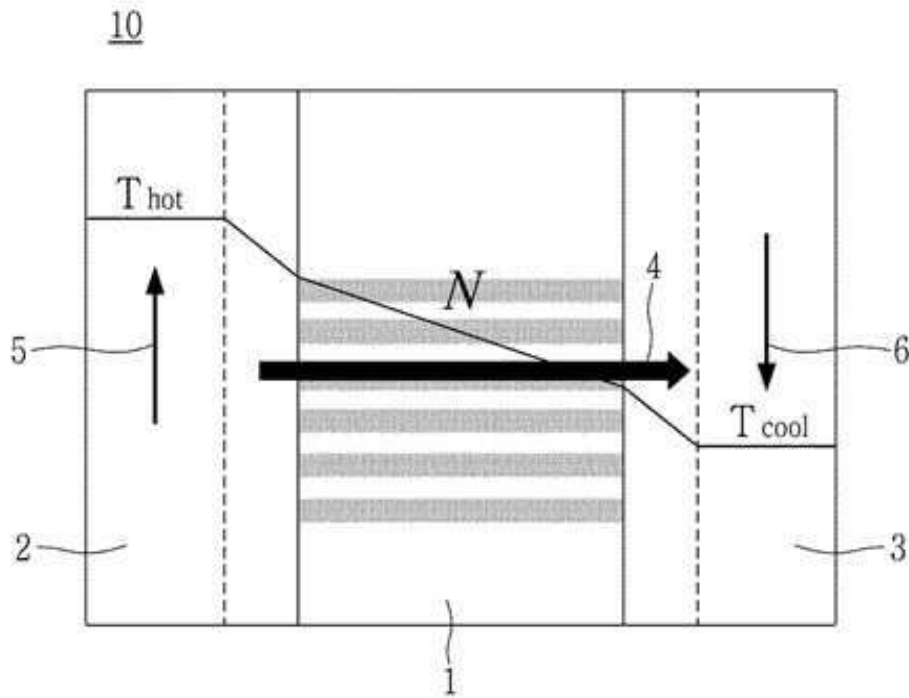
도면8



도면9



도면10



도면11

