



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0145594
(43) 공개일자 2022년10월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01D 69/12 (2006.01) B01D 61/36 (2006.01)
B01D 67/00 (2006.01) B01D 71/34 (2006.01)
B01D 71/36 (2006.01) C02F 1/44 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01D 69/12 (2022.08)
B01D 61/364 (2022.08)

(21) 출원번호 10-2021-0052353

(22) 출원일자 2021년04월22일

심사청구일자 2021년04월22일

(71) 출원인

울산과학기술원

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(72) 발명자

권영남

울산 울주군 언양읍 유니스트길 50

이형개

울산 울주군 언양읍 유니스트길 50

(74) 대리인

김종석

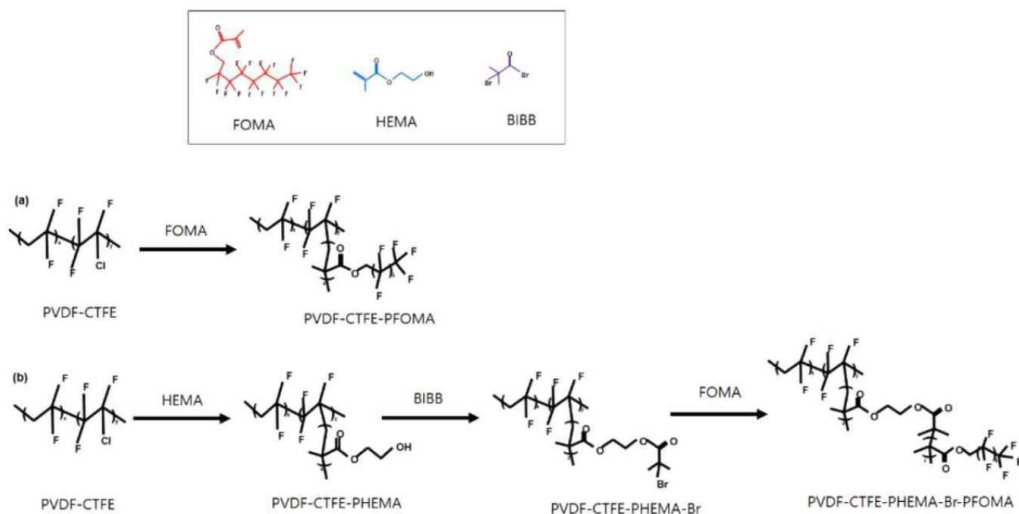
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 패턴이 형성된 소수성 복합막 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 패턴이 형성된 소수성 복합막 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로 폴리비닐리덴플루오라이드-클로로트리플루오로에틸렌 공중합체(PVDF-CTFE)막에 물리적 패턴을 형성하고, 표면을 화학적으로 개질하여 초소수성의 복합막을 제작하는 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도11



(52) CPC특허분류

B01D 67/0086 (2013.01)
B01D 67/0093 (2022.08)
B01D 71/34 (2013.01)
B01D 71/36 (2013.01)
C02F 1/447 (2013.01)
B01D 2323/04 (2013.01)
B01D 2325/08 (2013.01)
B01D 2325/38 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345314764
과제번호	2018R1D1A1B07043609
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(교육부)(R&D)
연구과제명	하이드레이트 기반 급속냉동법과 증발막을 활용한 슬러지의 cell lysis 및 탈수율 향상 연구
기 여 율	1/1
과제수행기관명	울산과학기술원
연구기간	2020.03.01 ~ 2021.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

표면에 패턴이 형성된 폴리비닐리덴플루오라이드-클로로트리플루오로에틸렌 공중합체(PVDF-CTFE)막을 포함하는 패턴이 형성된 소수성 복합막.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 PVDF-CTFE막은,

1H, 1H, 2H, 2H-퍼플로로데실메타크릴레이트(FDMA) 또는 1H, 1H-퍼플루오로옥틸 메타크릴레이트(FOMA) 중 적어도 어느 하나로 개질된 것을 특징으로 하는 패턴이 형성된 소수성 복합막.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 PVDF-CTFE막은,

히드록시알킬메타크릴레이트로 화학적 개질되고,

α -브로모이소부틸 브로마이드(BiBB) 또는 2-브로모프로피오닐 브로마이드(2-bromopropionyl bromide)를 결합점으로

1H, 1H, 2H, 2H-퍼플로로데실메타크릴레이트(FDMA) 또는 1H, 1H-퍼플루오로옥틸 메타크릴레이트(FOMA) 중 적어도 하나가 공유결합된 것을 특징으로 하는 패턴이 형성된 소수성 복합막.

청구항 4

폴리비닐리덴플루오라이드-클로로트리플루오로에틸렌 공중합체(PVDF-CTFE)막에 주형에 의해 패턴이 형성되는 단계를 포함하는 패턴이 형성된 소수성 복합막의 제조 방법.

청구항 5

제 4항에 있어서,

상기 PVDF-CTFE막이 1H, 1H, 2H, 2H-퍼플로로데실메타크릴레이트(FDMA) 또는 1H, 1H-퍼플루오로옥틸 메타크릴레이트(FOMA) 중 적어도 하나로 원자이동 라디칼 중합(ATRP) 되는 단계;를 더 포함하는 소수성 복합막의 제조 방법.

청구항 6

제 4항에 있어서,

상기 PVDF-CTFE막이 히드록시알킬메타크릴레이트로 화학적 개질되고,

α -브로모이소부틸 브로마이드(BiBB) 또는 2-브로모프로피오닐 브로마이드(2-bromopropionyl bromide)를 결합점으로

1H, 1H, 2H, 2H-퍼플로로데실메타크릴레이트(FDMA) 또는 1H, 1H-퍼플루오로옥틸 메타크릴레이트(FOMA) 중 적어도 하나가 원자이동 라디칼 중합(ATRP) 되는 단계를 더 포함하는

소수성 복합막의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 패턴이 형성된 소수성 복합막 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로 복합막에 물리적 패턴을 형성하고, 표면을 화학적으로 개질하여 초소수성의 복합막을 제작하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 막 증류법이란 서로 다른 온도의 두 용액을 막의 양쪽 면으로 흐르게 할 때 한 쪽의 뜨거운 용액이 증발하여 막을 통과한 뒤 반대쪽의 차가운 용액에서 응결시키는 분리법으로, 현재 해수담수화, brine treatment, 그리고 폐수 정수에 사용되고 있는 기술이다.

[0003] 막 증류법은 운전 중 증발된 증기만이 막의 기공을 통과하는 특징으로 인해 높은 염 제거율을 가진 방법이다. 혼합용액은 투과하지 못하고 증기만 막을 통과시켜 분리하는 특성으로 인해, 막 증류법에 사용되는 막은 소수성을 가지는 재료를 사용하여 만들게 된다. 대표적으로 막 증류법에 적용되는 소수성 재료로는 폴리프로필렌(Polypropylene, PP), 폴리에틸렌(Polyethylene, PE), 폴리테트라플루오로에틸렌(Polytetrafluoroethylene, PTFE), 폴리비닐리덴 플루오라이드(Polyvinylidene fluoride, PVDF) 등이 있다.

[0004] 증기가 막을 투과할 때 기공 내에서 응결되어 기공이 막히고 젖게 되면 초기에는 증기의 이동이 저해되지만 그 정도가 심하게 되면 혼합용액이 분리막을 투과하기 시작하여 더 이상 막으로써 역할을 하지 못하는 문제점을 가지고 있다.

[0005] 막의 소수성을 높이기 위한 방법으로 코팅(coating), 혼합(mixing), 전자방사(electrospinning), 겔화(gelation) 등의 다양한 방법들을 이용한 초소수성 표면에 대한 연구가 진행되었다.

[0006] 그러나, 겔화(gelation)를 통한 막 제조의 경우 겔화와 건조(drying) 과정에서 기공의 변화를 초래하는 문제점을 가지고 있다. 또한 소수성 입자를 용매에 분산시켜 스프레이로 뿌리는 방법의 경우, 긴 시간 운영시 뿌려진 입자와 막 표면간의 안정성이 떨어져 운영 도중 소수성을 잃을 수 있는 문제점을 가지고 있다. 전기 방사의 경우, 방사하는 동안 전압이 걸리는 stage나 주변의 습도나 전도도에 의해 방사되는 막의 형상이 크게 달라질 수 있다는 문제점을 가지고 있다.

[0007] 이와 같은 문제점을 해결하기 위해 장시간 운전시에도 소수성을 유지하고 우수한 안정성을 나타내는 막 증류 공정용 분리막을 제조하기 위한 연구개발이 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허공보 제10-2017-0033073호
(특허문헌 0002) 대한민국 공개특허공보 제10-2014-0005426호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명에 따른 패턴이 형성된 소수성 복합막 및 이의 제조방법은 상기한 문제점을 해결하고자 하는 것으로,

[0010] 본 발명은 막 증류 공정 중에 발생하는 분리막의 젖음 현상을 방지하여 막 증류 공정의 장시간 운전 시에도 우수한 안정성을 나타내는 초소수성 분리막을 제공하기 위한 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명에 의한 패턴이 형성된 소수성 복합막은, 표면에 패턴이 형성된 폴리비닐리덴플루오라이드-클로로트리플루오로에틸렌 공중합체(PVDF-CTFE)막을 포함한다.

[0012] 또한, 본 발명의 상기 패턴이 형성된 PVDF-CTFE막은 1H, 1H, 2H, 2H-퍼플로로테실메타크릴레이트(FDMA) 또는 1H, 1H-퍼플루오로옥틸 메타크릴레이트(FOMA) 중 적어도 어느 하나로 화학적 개질될 수 있다. 가장 바람직하게는 상기 패턴이 형성된 PVDF-CTFE막은 1H, 1H-퍼플루오로옥틸 메타크릴레이트(FOMA)로 화학적 개질될 수 있다.

[0013] 또한, 본 발명의 상기 패턴이 형성된 PVDF-CTFE막은 히드록시알킬메타크릴레이트로 화학적 개질되고,

- [0014] α -브로모이소부틸 브로마이드(BiBB) 또는 2-브로모프로피오닐 브로마이드(2-bromopropionyl bromide)를 결합점으로 1H, 1H, 2H, 2H-퍼플로로데실메타크릴레이트(FDMA) 또는 1H, 1H-퍼플루오로옥틸 메타크릴레이트(FOMA) 중 적어도 하나가 공유결합된 것일 수 있다.
- [0015] 본 발명에 의한 패턴이 형성된 소수성 복합막의 제조 방법은, 폴리비닐리덴플루오라이드-클로로트리플루오로에틸렌 공중합체(PVDF-CTFE)막에 주형에 의해 패턴이 형성되는 단계를 포함한다.
- [0016] 또한, 본 발명의 상기 패턴이 형성된 소수성 복합막의 제조 방법은 상기 PVDF-CTFE막이 1H, 1H, 2H, 2H-퍼플로로데실메타크릴레이트(FDMA) 또는 1H, 1H-퍼플루오로옥틸 메타크릴레이트(FOMA) 중 적어도 하나로 원자이동 라디칼 중합(ATRP) 되는 단계;를 더 포함할 수 있다.
- [0017] 또한, 본 발명의 상기 패턴이 형성된 소수성 복합막의 제조 방법은 상기 PVDF-CTFE막이 히드록시알킬메타크릴레이트로 화학적 개질되고,
- [0018] α -브로모이소부틸 브로마이드(BiBB) 또는 2-브로모프로피오닐 브로마이드(2-bromopropionyl bromide)를 결합점으로 1H, 1H, 2H, 2H-퍼플로로데실메타크릴레이트(FDMA) 또는 1H, 1H-퍼플루오로옥틸 메타크릴레이트(FOMA) 중 적어도 하나가 원자이동 라디칼 중합(ATRP) 되는 단계를 더 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [0019] 본 발명의 패턴이 형성된 PVDF-CTFE막은 패턴이 없는 PVDF-CTFE막보다 표면의 패턴에 의한 거칠기로 인해 CA값이 높으며 소수성이 높았다. 젖음 현상으로 인한 Flux 감소 정도는 패턴이 없는 PVDF-CTFE막에 비해 패턴이 형성된 PVDF-CTFE막이 낮았다. 이를 통해 패턴이 없는 PVDF-CTFE막에 비해 오랜 시간 운전 시에도 소수성을 유지하고 우수한 안정성을 나타내는 막 종류 공정용 분리막을 제조할 수 있다.
- [0020] 본 발명의 패턴이 형성된 PVDF-CTFE막이 FOMA로 개질된 (PVDF-CTFE-PFOMA) 소수성 복합막은 화학적 개질에 의한 낮은 표면 에너지로 인해 140° 이상의 소수성을 나타내며 DCMD 공정에 오랜 시간 노출되어도 복합막의 젖음성이 낮아 Flux의 큰 감소는 관찰되지 않았다. 이를 통해 장시간 운전 시에도 소수성을 유지하고 우수한 안정성을 나타내는 막 종류 공정용 분리막을 제조할 수 있는 것을 알 수 있다.
- [0021] 본 발명의 패턴이 형성된 PVDF-CTFE막이 HEMA로 화학적 개질되고, BiBB를 결합점으로 1H, 1H-퍼플루오로옥틸 메타크릴레이트(FOMA)가 공유결합된(PVDF-CTFE-PHEMA-BiBB-PFOMA) 소수성 복합막은 화학적 개질에 의한 낮은 표면 에너지로 인해 150° 이상의 초소수성을 나타내며 DCMD 공정에 오랜 시간 노출되어도 복합막의 젖음성이 낮아 Flux의 큰 감소는 관찰되지 않았다. 이를 통해 장시간 운전 시에도 소수성을 유지하고 우수한 안정성을 나타내는 막 종류 공정용 분리막을 제조할 수 있는 것을 알 수 있다.
- [0022] 본 발명의 효과들은 이상에서 언급한 효과들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 효과들은 청구범위의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0023] 도 1은 패턴이 형성된 막 제조의 개략도이다.
- 도 2는 패턴이 형성된 막 연속 제조의 개략도이다.
- 도 3는 패턴이 형성된 PVDF-CTFE-PFOMA막의 구조이다.
- 도 4는 패턴이 형성된 PVDF-CTFE-PHEMA-BiBB-PFOMA막의 구조이다.
- 도 5은 제조된 PVDF-CTFE막들의 표면 구조이다.
- (a): 패턴이 형성된 PVDF-CTFE막 표면 이미지
- (b): (a)의 확대 이미지
- (c): 패턴이 형성된 PVDF-CTFE막의 단면 이미지
- (d): 패턴이 없는 PVDF-CTFE막 표면 이미지
- (e): (d)의 확대 이미지
- (f): 패턴이 없는 PVDF-CTFE막 단면 이미지

도 6는 제조된 막의 FT-IR 스펙트럼이다.

도 7는 제조된 막의 C1 및 O1 피크의 XPS 이미지이다.

도 8는 제조된 막의 소수성 평가 그래프이다.

도 9는 제조된 막의 수투과도, 염투과도를 나타낸 그래프이다.

도 10은 제막된 복합막에 100ppm의 HA, BSA 또는 AA용액을 공급 용액으로 사용한 오염 실험 그래프이다.

도 11은 (a)FOMA 로의 PVDF-CTFE의 화학적 개질 및 (b) HEMA, BIBB, 및 FOMA로의 PVDF-CTFE의 화학적 개질의 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0024] 본 발명은 막 종류 공정에서 분리막의 젖음을 방지할 수 있을 뿐만 아니라 우수한 안정성을 나타내는 패턴이 형성된 소수성 복합막 및 이의 제조방법에 관한 것이다.
- [0025] 본 명세서에서 사용되는 용어는 본 발명에서의 기능을 고려하면서 가능한 현재 널리 사용되는 일반적인 용어들을 선택하였으나, 이는 당 분야에 종사하는 기술자의 의도 또는 판례, 새로운 기술의 출현 등에 따라 달라질 수 있다. 또한, 특정한 경우는 출원인이 임의로 선정한 용어도 있으며, 이 경우 해당되는 발명의 설명 부분에서 상세히 그 의미를 기재할 것이다. 따라서 본 발명에서 사용되는 용어는 단순한 용어의 명칭이 아닌, 그 용어가 가지는 의미와 본 발명의 전반에 걸친 내용을 토대로 정의되어야 한다.
- [0026] 본 명세서에서 사용된 용어 ‘패턴이 형성된 폴리비닐리덴플루오라이드-클로로트리플루오로에틸렌 공중합체(PVDF-CTFE)막’, ‘패턴이 형성된 PVDF-CTFE막’, ‘P-PVDF-CTFE막’ 및 ‘P-CTFE막’은 모두 동의어이며 상호교환적으로 사용될 수 있다.
- [0027] 본 명세서에서 사용된 용어 ‘패턴이 없는 폴리비닐리덴플루오라이드-클로로트리플루오로에틸렌 공중합체(PVDF-CTFE)막’, ‘패턴이 없는 PVDF-CTFE막’, ‘F-PVDF-CTFE막’ 및 ‘F-CTFE막’은 모두 동의어이며 상호교환적으로 사용될 수 있다.
- [0028] 본 명세서에서 사용된 용어 ‘패턴이 형성된 PVDF-CTFE막이 1H,1H-perfluorooctyl methacrylate(FOMA)로 화학적 개질된 막’, ‘패턴이 형성된 PVDF-CTFE-PFOMA막’, ‘P-PVDF-CTFE-PFOMA막’은 모두 동의어이며 상호교환적으로 사용될 수 있다.
- [0029] 본 명세서에서 사용된 용어 ‘패턴이 형성된 PVDF-CTFE막이 2-hydroxyethyl methacrylate(HEMA)로 화학적 개질된 막’, ‘패턴이 형성된 PVDF-CTFE-PHEMA막’, ‘P-PVDF-CTFE-PHEMA막’, ‘P-PVDF-CTFE-PHEMA막’, ‘P-CTFE-PHEMA막’ 및 ‘PVDF-CTFE-PHEMA막’은 모두 동의어이며 상호교환적으로 사용될 수 있다.
- [0030] 본 명세서에서 사용된 용어 ‘패턴이 형성된 PVDF-CTFE막이 2-hydroxyethyl methacrylate(HEMA)로 화학적 개질되고, 상기 2-hydroxyethyl methacrylate(HEMA)에 α-브로모이소부틸 브로마이드(BiBB)가 결합된 막’, ‘패턴이 형성된 PVDF-CTFE-PHEMA-BiBB막’, ‘P-PVDF-CTFE-PHEMA-BiBB막’, ‘P-PVDF-CTFE-PHEMA-Br막’은 모두 동의어이며 상호교환적으로 사용될 수 있다.
- [0031] 본 명세서에서 사용된 용어 ‘패턴이 형성된 PVDF-CTFE막이 HEMA로 화학적 개질되고, BiBB를 결합점으로 1H,1H-퍼플루오로옥틸 메타크릴레이트(FOMA)가 공유결합된 막’, ‘패턴이 형성된 PVDF-CTFE-PHEMA-BiBB-PFOMA막’, ‘P-PVDF-CTFE-PHEMA-BiBB-PFOMA막’, ‘P-PVDF-CTFE-PHEMA-Br-PFOMA막’, ‘PVDF-CTFE-PHEMA-BiBB-PFOMA막’ 및 ‘PVDF-CTFE-PHEMA-Br-PFOMA막’은 모두 동의어이며 상호교환적으로 사용될 수 있다.
- [0032] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하지만 실시예가 본 발명의 범위를 제한하는 것은 아니며, 이는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것으로 해석되어야 한다.
- [0033] 본 발명은 패턴이 형성된 소수성 복합막을 제공한다. 본 발명의 패턴이 형성된 소수성 복합막은 패턴이 형성된 폴리비닐리덴플루오라이드-클로로트리플루오로에틸렌 공중합체 (Polyvinylidene fluoride-chlorotrifluoroethylene, PVDF-CTFE) 막을 포함한다.
- [0034] 상기 폴리비닐리덴플루오라이드-클로로트리플루오로에틸렌 공중합체(PVDF-CTFE)는 폴리비닐리덴플루오라이드와 클로로트리플루오로에틸렌을 공중합함으로써 얻어지며, 공중합시 불소계 수지의 결정성을 적당한 범위로 제어할 수 있기 때문에, 활성층이 유동하는 것을 억제할 수 있다. 이로 인해 계면 어긋남이 발생하지 않아 냉열 충격

특성이 향상된다. 또한, 불소계 수지는 통상, 유화 중합 또는 현탁 중합에 의하여 얻어진다. 불소계 수지의 중량 평균 분자량은 0.6×10^6 내지 2.5×10^6 일 수 있다. 불소계 수지의 중량 평균 분자량이 이 범위에 있을 때, 냉열 시의 팽창과 수축이 작아지므로 냉열 충격 특성이 양호하다고 볼 수 있다.

- [0035] 상기 불소계 수지, 즉 PVDF-CTFE 공중합체는 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF) 100중량부에 대한 클로로트리플루오로에틸렌(CTFE) 2 내지 25 중량부를 포함할 수 있다. CTFE 함유량이 2중량부 이상이면 해당 불소계 수지의 결정화의 고도화를 억제하고, CTFE 함유량이 25중량부 이하이면, 불소계 수지의 결정화가 적절히 발현되고, 열에 의한 냉창과 수축이 적어져 냉열 충격 특성을 확보하기 쉽기 때문에 바람직하다.
- [0036] 본 발명의 패턴이 형성된 소수성 복합막은 상기 패턴이 형성된 PVDF-CTFE막에 1H, 1H, 2H, 2H-퍼플로로데실메타크릴레이트(FDMA) 또는 1H, 1H-퍼플루오로옥틸 메타크릴레이트(FOMA) 중 적어도 어느 하나로 화학적 개질된 것을 포함한다. 가장 바람직하게는 상기 1H, 1H-퍼플루오로옥틸 메타크릴레이트(FOMA)가 화학적 개질된 것일 수 있다.
- [0037] 본 발명의 패턴이 형성된 소수성 복합막은 상기 패턴이 형성된 PVDF-CTFE막이 히드록시알킬메타크릴레이트로 화학적 개질되고, α -브로모이소부틸 브로마이드(BiBB) 또는 2-브로모프로피오닐 브로마이드(2-bromopropionyl bromide)를 결합점으로, 1H, 1H, 2H, 2H-퍼플로로데실메타크릴레이트(FDMA) 또는 1H, 1H-퍼플루오로옥틸 메타크릴레이트(FOMA) 중 적어도 하나가 공유결합된 것일 수 있다.
- [0038] 상기 히드록시알킬메타크릴레이트는 히드록시메틸 메타크릴레이트(HMMA), 히드록시에틸 메타크릴레이트(HEMA), 히드록시프로필 메타크릴레이트(HPMA) 및 히드록시부틸 메타크릴레이트(HBMA) 중 어느 하나가 선택될 수 있지만, 이에 제한되지 않는다.
- [0039] 가장 바람직하게는 상기 히드록시알킬메타크릴레이트는 히드록시에틸 메타크릴레이트(HEMA), 상기 결합점에 사용되는 고분자는 α -브로모이소부틸 브로마이드(BiBB), 상기 공유결합에 사용되는 고분자는 1H, 1H-퍼플루오로옥틸 메타크릴레이트(FOMA)일 수 있다.
- [0040] 본 발명에 의한 패턴이 형성된 소수성 복합막의 제조 방법은 폴리비닐리덴플루오라이드-클로로트리플루오로에틸렌 공중합체(PVDF-CTFE) 막에 주형에 의해 패턴이 형성되는 단계를 포함한다.
- [0041] 본 발명의 패턴이 형성된 소수성 복합막의 패턴 제작에 사용되는 주형은 판상형 또는 롤형일 수 있다.
- [0042] 본 발명의 일 실시예에 따른 패턴의 제작에 사용된 주형은 판상형일 수 있다. 일 실시예에서는 실험 공간의 한계에 의해 적용된 것이며, 패턴이 형성된 PVDF-CTFE막은 롤형 주형을 이용해 롤투롤 공정으로도 제작될 수 있다. 롤투롤 공정은 고속 연속 공정이 가능하므로 생산성이 높아 패턴이 형성된 소수성 복합막의 대량 생산에 적합한 방법일 수 있다.
- [0043] 상기 패턴은 아령 모양 패턴일 수 있다.
- [0044] 본 발명의 일 실시예에 따른 아령 모양 패턴의 크기는 아령의 병목 부분 내부 폭은 $50\mu\text{m}$ 내지 $70\mu\text{m}$, 병목을 제외한 부분의 내부 폭은 $200\mu\text{m}$ 내지 $250\mu\text{m}$, 패턴의 길이는 $700\mu\text{m}$ 내지 $1000\mu\text{m}$, 패턴의 선 두께는 $70\mu\text{m}$ 내지 $100\mu\text{m}$ 이고, 각 패턴과 패턴 사이의 거리는 $50\mu\text{m}$ 내지 $70\mu\text{m}$ 및 패턴의 높이는 $20\mu\text{m}$ 내지 $40\mu\text{m}$ 다.
- [0045] 본 발명의 패턴이 형성된 PVDF-CTFE막은 PVDF-CTFE 공중합체를 용해시킨 유기용매로 제작될 수 있다.
- [0046] 상기 유기용매는 메탄올, 에탄올, 이소프로필알콜, 아세톤, 테트라하이드로퓨란(Tetrahydrofuran, THF), 디메틸포름아마이드(Dimethylformamide, DMF), 디클로로메테인(Dichloromethane, DCM), 톨루엔(Toluene), 메틸에틸케톤(Methyl ethyl ketone, MEK), 포름알데히드(Formaldehyde, FA), 디에틸포름아미드(N,N-Diethyl Formamide, DEF), 디메틸아세트아미드(Dimethylacetamide, DMA), 1-메틸-2-피롤리디논(1-Methyl-2-pyrrolidinone, NMP), 디메틸설폭사이드(Dimethyl Sulfoxide, DMSO), 다이에틸 에테르(Diethyl Ether), 자일렌(xylene), 벤젠(benzene) 및 N,N-디메틸아세트아미드(N,N-dimethylacetamide, DMAc) 중 어느 하나가 선택될 수 있지만, 이에 제한되지 않는다. 가장 바람직하게는 DMAc일 수 있다.
- [0047] 본 발명의 상기 패턴이 형성된 PVDF-CTFE막을 알코올에 담근다.
- [0048] 상기 알코올은 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 부탄올, 펜탄올, 헥산올 중 어느 하나가 선택될 수 있지만, 이에 제한되지 않는다.
- [0049] 본 발명에 의한 패턴이 형성된 소수성 복합막의 제조 방법은 상기 PVDF-CTFE막이 1H, 1H, 2H, 2H-퍼플로로데실메타크릴레이트(FDMA) 또는 1H, 1H-퍼플루오로옥틸 메타크릴레이트(FOMA) 중 적어도 하나로 원자이동 라디칼 중합

(ATRP) 되는 단계;를 더 포함한다.

- [0050] 본 발명의 패턴이 형성된 PVDF-CTFE막을 FOMA로 화학적 개질을 시키기 위해 촉매와 리간드가 사용될 수 있다.
- [0051] 상기 촉매는 Cu 계 촉매인 CuBr, CuBr₂ 중 어느 하나가 선택될 수 있지만, 이에 제한되지 않는다.
- [0052] 상기 리간드는, 1,4,7,10,10-헥사메틸트리에틸렌테트라아민 (1,1,4,7,10,10-hexamethyltriethylenetetramine, HMTETA), 2,2'-바이피리딜 (2,2'-bipyridyl, bpy), 4,4'-디메틸-2,2'-디피리딜 (4,4'-dimethyl-2,2'-dipyridyl, DMDP) 및 N,N,N',N'',N''-펜타메틸디에틸렌트리아민 (N,N,N',N'',N''-pentamethyldiethylenetriamine, PMDETA) 중 어느 하나가 선택될 수 있지만, 이에 제한되지 않는다.
- [0053] 상기 촉매와 리간드를 첨가후, 10시간 내지 15시간 동안 교반될 수 있고, 바람직하게는 12시간 내지 15시간 동안 교반될 수 있다.
- [0054] 상기 교반시 온도는 50 내지 70 °C 범위일 수 있고, 바람직하게는 55 내지 65 °C 범위일 수 있다.
- [0055] 본 발명에 의한 패턴이 형성된 소수성 복합막의 제조 방법은 상기 패턴이 형성된 PVDF-CTFE막이 히드록시알킬메타크릴레이트로 화학적 개질되고, α-브로모이소부틸 브로마이드(BiBB) 또는 2-브로모프로피오닐 브로마이드(2-bromopropionyl bromide)를 결합점으로 1H,1H,2H,2H-피플로로데실메타크릴레이트(FDMA) 또는 상기 1H,1H-피플루오로옥틸 메타크릴레이트(FOMA) 적어도 하나와 원자이동 라디칼 중합(ATRP)되는 단계를 더 포함한다.
- [0056] 본 발명의 패턴이 형성된 PVDF-CTFE막을 HEMA와 결합시킬 때 촉매와 리간드가 사용될 수 있다.
- [0057] 상기 촉매는 Cu 계 촉매인 CuBr, CuBr₂ 중 어느 하나가 선택될 수 있지만, 이에 제한되지 않는다.
- [0058] 상기 리간드는, 1,4,7,10,10-헥사메틸트리에틸렌테트라아민 (1,1,4,7,10,10-hexamethyltriethylenetetramine, HMTETA), 2,2'-바이피리딜 (2,2'-bipyridyl, bpy), 4,4'-디메틸-2,2'-디피리딜 (4,4'-dimethyl-2,2'-dipyridyl, DMDP) 및 N,N,N',N'',N''-펜타메틸디에틸렌트리아민 (N,N,N',N'',N''-pentamethyldiethylenetriamine, PMDETA) 중 어느 하나가 선택될 수 있지만, 이에 제한되지 않는다.
- [0059] 상기 촉매와 리간드를 첨가후, 실온에서 방치할 수 있다.
- [0060] 본 발명의 패턴이 형성된 PVDF-CTFE-PHEMA막의 HEMA와 BiBB를 결합시키기 위해 알킬아민(alkyl amine) 개질제가 사용될 수 있다.
- [0061] 상기 알킬아민 개질제는 메틸아민(methylamine), 디메틸아민(dimethylamine), 트리메틸아민(trimethylamine), 에틸아민(ethylamine), 디에틸아민(diethylamine), 트리에틸아민 (triethylamine), 에탄올아민(ethanolamine), 디에탄올아민(diethanolamine), 트리에탄올아민(triethanolamine), 사이클로펜틸아민(cyclopentylamine) 및 사이클로헥실아민(cyclohexylamine)중 어느 하나가 선택될 수 있지만, 이에 제한되지 않는다. 가장 바람직하게는 트리에탄올아민일 수 있다.
- [0062] 본 발명의 패턴이 형성된 PVDF-CTFE-PHEMA-BiBB막을 FOMA와 공유결합 시키기 위해 촉매와 리간드가 사용될 수 있다.
- [0063] 상기 촉매는 Cu 계 촉매인 CuBr, CuBr₂ 중 어느 하나가 선택될 수 있지만, 이에 제한되지 않는다.
- [0064] 상기 리간드는, 1,4,7,10,10-헥사메틸트리에틸렌테트라아민 (1,1,4,7,10,10-hexamethyltriethylenetetramine, HMTETA), 2,2'-바이피리딜 (2,2'-bipyridyl, bpy), 4,4'-디메틸-2,2'-디피리딜 (4,4'-dimethyl-2,2'-dipyridyl, DMDP) 및 N,N,N',N'',N''-펜타메틸디에틸렌트리아민 (N,N,N',N'',N''-pentamethyldiethylenetriamine, PMDETA) 중 어느 하나가 선택될 수 있지만, 이에 제한되지 않는다.
- [0065] 상기 촉매와 리간드를 첨가후, 10시간 내지 15시간 동안 교반될 수 있고, 바람직하게는 12시간 내지 15시간 동안 교반될 수 있다.
- [0066] 상기 교반시 온도는 50 내지 70 °C 범위일 수 있고, 바람직하게는 55 내지 65 °C 범위일 수 있다.
- [0067] 이하, 본 발명의 실시예를 상세히 기술하나, 하기 실시예에 의해 본 발명이 한정되지 아니함은 자명하다.
- [0068] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나, 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있으며, 단지 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하고, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상

의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려 주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0069] **재료:**

[0070] PVDF-CTFE: Solvay사로부터 구입하였다.

[0071] 디메틸아세트아미드(DMAc): 다정사로부터 구입하였다.

[0072] 2-하이드록시 에틸메타크릴레이트(HEMA, 99%): Sigma-Aldrich(중국제)사로부터 구입하였다.

[0073] FOMA(97%): Alfa aesar(미제)사로부터 구입하였다.

[0074] 1,4-dioxane(99.5%): Sigma-Aldrich(중국제)사로부터 구입하였다.

[0075] α -Bromoisobutyryl bromide (BiBB): Sigma-Aldrich(중국제)사로부터 구입하였다.

[0076] 트리에탄올아민(TEA, 99 %): Sigma-Aldrich(중국제)사로부터 구입하였다.

[0077] 디클로로메탄(DCM, 99.5%): Sigma-Aldrich(중국제)사로부터 구입하였다.

[0078] 브롬화구리(CuBr): Sigma-Aldrich(중국제)사로부터 구입하였다.

[0079] 1,1,4,7,7-펜타메틸디에틸렌트리아민(PMDETA, 99%): Sigma-Aldrich(중국제)사로부터 구입하였다.

[0080] HA: Sigma-Aldrich(중국제)사로부터 구입하였다.

[0081] AA: Sigma-Aldrich(중국제)사로부터 구입하였다.

[0082] BSA: Sigma-Aldrich(중국제)사로부터 구입하였다.

[0083] NaCl(99%): Alfa aesar(미제)사로부터 구입하였다.

[0084] **실시예 1 - 패턴이 형성된 PVDF-CTFE막의 제조**

[0085] 디메틸아세트아미드 (DMAc, 99.5%) 용제 85wt%에 PVDF-CTFE 공중합체를 25wt%를 녹였다. PVDF-CTFE 공중합체를 균일한 용액이 되게 녹이고, 패턴이 새겨진 알루미늄 판상형 주형에 용액을 부은 다음 직물을 깔고, 캐스팅 나이프를 이용하여 일정한 두께로 캐스팅하였다. 폴리머가 도포된 직물은 즉시 에탄올 용액에 담가 실온에서 24시간 동안 보관하였다. 이후 n-헥산에 2시간 동안 보관하였다. 폴리머가 도포된 직물을 꺼낸 후 실온에서 24시간 동안 건조하여 패턴이 형성된 PVDF-CTFE막을 제조하였다.

[0086] **실시예 2 - 패턴이 형성된 PVDF-CTFE-PFOMA막의 제조**

[0087] 상기 실시예 1에 의해 제조된 패턴이 형성된 PVDF-CTFE막과 1H,1H-perfluorooctyl methacrylate(FOMA)를 원자 이동 라디칼 중합반응을 시켰다. 상기 패턴이 형성된 PVDF-CTFE막을 1,4-dioxane 49.5wt%, DI water 49.5wt%의 혼합 용액에 넣었다. 그 후, 1,1,4,7,7-펜타메틸디에틸렌트리아민(PMDETA, 99%) 0.5wt%를 추가하고 질소로 퍼징 하였다. 온도를 60° C로 올린 후 CuBr 0.5wt%를 첨가하여 12시간 동안 반응시켰다. 이후 패턴이 형성된 PVDF-CTFE막이 1H,1H-perfluorooctyl methacrylate(FOMA)로 화학적 개질된 소수성 복합막(패턴이 형성된 PVDF-CTFE-PFOMA막)을 DI water로 세척한다.

[0088] **실시예 3 - 패턴이 형성된 PVDF-CTFE-PHEMA-BiBB-PFOMA막의 제조**

[0089] 상기 실시예 1에 의해 제조된 패턴이 형성된 PVDF-CTFE막의 C1 작용기와 2-hydroxyethyl methacrylate(HEMA)의 C=C 결합 사이에서 반응이 일어나 결합되도록 상기 패턴이 형성된 PVDF-CTFE막을 2-hydroxyethyl methacrylate(HEMA)가 용해된 용액에 넣었다. 먼저 1,1,4,7,7-펜타메틸디에틸렌트리아민(PMDETA, 99%) 0.5wt%, DI water 99wt% 혼합 용액에 패턴이 형성된 PVDF-CTFE막을 넣었다. 상기 제조된 용액에 CuBr 0.5wt%를 첨가한 후, 혼합물은 질소로 퍼징하고 실온에서 2시간 동안 방치하였다. 그 후, 막을 꺼내어 DI water로 세척하였다. 이 과정에서 상기 패턴이 형성된 PVDF-CTFE막의 염소 위치에 2-hydroxyethyl methacrylate(HEMA)가 결합되어 -OH 작용기가 형성되었다. 이 때 막 표면은 친수성이며, 패턴이 형성된 소수성 복합막이 2-hydroxyethyl methacrylate(HEMA)로 화학적 개질되어 패턴이 형성된 PVDF-CTFE-PHEMA막이 되었다.

[0090] 상기 패턴이 형성된 PVDF-CTFE-PHEMA막의 -OH 작용기를 α -Bromoisobutyryl Bromide(BiBB)로 결합시켰다. 상기 패턴이 형성된 PVDF-CTFE-PHEMA막을 dichloromethane(DCM, 99.5%) 99wt%에 넣고, trietanolamine(TEA, 99%) 0.5wt%를 추가하고 혼합물은 0° C에서 교반하였다. 다음으로, α -Bromoisobutyryl Bromide(BiBB) 0.5wt%를 추

가하고 1시간 동안 반응시켰다. 그 후, 용액의 온도를 실온에 맞추어 12시간 동안 더 반응시키고 상기 패턴이 형성된 PVDF-CTFE-PHEMA막을 꺼내 메탄올로 세척하였다. 이 때, 반응의 결과로 패턴이 형성된 PVDF-CTFE-PHEMA-BiBB막이 생성된다. 상기 패턴이 형성된 PVDF-CTFE-PHEMA-BiBB막을 1H,1H-perfluorooctyl methacrylate(FOMA)에 넣어 라디칼 중합반응을 시켰다. 상기 패턴이 형성된 PVDF-CTFE-PHEMA-BiBB막을 1,4-dioxane 49.5wt%, DI water 49.5wt%의 혼합 용액에 넣었다. 그 후, 1,1,4,7,7-펜타메틸디에틸렌트리아민(PMDETA, 99%) 0.5wt%를 추가하고 질소로 퍼징하였다. 온도를 60° C로 올린 후 CuBr 0.5wt%를 첨가하여 12시간 동안 반응시켰다. 이후 패턴이 형성된 PVDF-CTFE-PHEMA-BiBB막이 1H,1H-perfluorooctyl methacrylate(FOMA)로 화학적 개질된 소수성 복합막(PVDF-CTFE-PHEMA-BiBB-PFOMA막)을 DI water로 세척하였다.

[0091] **비교예 1 - 패턴이 없는 PVDF-CTFE막의 제조**

[0092] 패턴이 새겨진 알루미늄 주형을 대신해 표면에 패턴이 없는 유리를 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 패턴이 없는 PVDF-CTFE막을 제조하였다.

[0093] **실험예 1 - 제조된 막의 SEM**

[0094] 실시예 2와 비교예 1에서 제조된 패턴이 형성된 PVDF-CTFE막과 패턴이 없는 PVDF-CTFE막의 표면 구조를 도 5에 나타냈다. (a),(b),(c)는 패턴이 형성된 PVDF-CTFE막의 표면 이미지다. 일반적으로 표면의 미세 구조는 인터페이스에서 공기층을 생성함으로써 표면에 소수성을 증가시킨다. 선 패턴을 가진 구조는 표면이 파동처럼 형성되므로 아령모양의 패턴을 가진 구조에 비해 거친 부분이 적다. 이러한 이유로 주형의 패턴은 아령 모양의 패턴을 본 발명에서 선택했다. (d),(e),(f)는 패턴이 없는 PVDF-CTFE막의 표면 이미지다. 실시예 2와 비교예 1에서 제조된 PVDF-CTFE막은 동일한 농도의 폴리머 용액을 사용했기 때문에 유사한 모공 크기를 가진 스폰지 같은 구조가 형성되었다. 이 스폰지 같은 구조는 에탄올을 응고 용액으로 사용한 결과이다.

[0095] **실험예 2 - 제조된 막의 FT-IR**

[0096] 실시예 1, 실시예 2, 실시예 3에서 제조된 패턴이 형성된 PVDF-CTFE막, 패턴이 형성된 PVDF-CTFE-PFOMA막, 패턴이 형성된 PVDF-CTFE-PHEMA막 및 패턴이 형성된 PVDF-CTFE-PHEMA-BiBB-PFOMA막에 대해 Thermo Fisher사의 푸리에 변환 적외선 분광광도계 FT-IR Nicolet 6700 모델을 이용하여 화학 구조에 대해 분석하였고, 준비된 막은 diamond ATR crystal이다. 스펙트럼은 4 cm^{-1} 해상도에서 $1000 \sim 1800\text{ cm}^{-1}$ 범위이며, 측정 결과를 도 6에 나타냈다. 패턴이 형성된 PVDF-CTFE-PFOMA막은 1750 cm^{-1} 에서 새로운 피크를 형성하였다. 패턴이 형성된 PVDF-CTFE-PHEMA막은 1720 cm^{-1} 에서 HEMA의 C=O결합에 해당하는 피크를 나타냈고, 패턴이 형성된 PVDF-CTFE-PHEMA-BiBB막은 C=O피크가 1730 cm^{-1} 로 이동하였다. 이는 α -Bromoisobutyryl Bromide(BiBB)의 카르보닐 그룹과 2-hydroxyethyl methacrylate(HEMA)의 에스테르 그룹이 함께 있기 때문이다. 피크가 이동한 것을 통해 막이 개질된 것을 확인할 수 있었다. 패턴이 형성된 PVDF-CTFE-PHEMA-BiBB-PFOMA막은 C=O 피크가 1750 cm^{-1} 로 이동하였다. 패턴이 형성된 PVDF-CTFE-PFOMA막과 달리 패턴이 형성된 PVDF-CTFE-PHEMA-BiBB-PFOMA막은 1720 cm^{-1} 에서 1750 cm^{-1} 까지 광범위한 피크를 가졌다. 이는 패턴이 형성된 PVDF-CTFE-PHEMA-BiBB-PFOMA 막이 2-hydroxyethyl methacrylate(HEMA), α -Bromoisobutyryl Bromide(BiBB), 1H,1H-perfluorooctyl methacrylate(FOMA)에서 비롯되는 다양한 C=O 결합을 가지고 있기 때문에 관찰되는 현상이다.

[0097] **실험예 3 - 제조된 막의 XPS**

[0098] 실시예 1, 실시예 2, 실시예 3에서 제조된 패턴이 형성된 PVDF-CTFE막, 패턴이 형성된 PVDF-CTFE-FOMA막 및 패턴이 형성된 PVDF-CTFE-PHEMA-BiBB-PFOMA막의 화학적 성질은 X선 광전자 분광법(XPS, Thermo Fisher)을 사용하여 확인하였다. 이는 도 7에 나타냈다. 패턴이 형성된 PVDF-CTFE막의 경우, CF_2 , CH_2 , C-Cl 결합만 확인이 가능하였다. 패턴이 형성된 PVDF-CTFE-PFOMA막의 경우 개질 후 C=O결합에 해당하는 새로운 피크가 288eV 및 532eV로 나타났다. 이는 FOMA에 카르보닐 작용기가 있으며 FOMA와 함께 패턴이 형성된 PVDF-CTFE막을 성공적으로 개질하였기 때문이다. 또한 패턴이 형성된 PVDF-CTFE-PHEMA-BiBB-PFOMA 막의 경우, C=O와 CF_3 의 피크 강도가 증가하였다. 이는 FOMA가 PHEMA의 끝에서 Br과 성공적으로 합성되었음을 알 수 있다. 또한 패턴이 형성된 PVDF-CTFE-PFOMA막과 패턴이 형성된 PVDF-CTFE-PHEMA-BiBB-PFOMA막을 비교할 때 산소 피크가 532eV에서 533eV로 이동하였다. 이는 FOMA의 C결합 때문이며, XPS 결과로 패턴이 형성된 PVDF-CTFE막이 HEMA, BiBB, FOMA로 성공적으로 개질했음을 알 수 있다.

[0099] **실험예 4 - 제조된 막의 CA측정**

[0100] 실시예 1, 실시예 2, 실시예 3 및 비교예 1에서 제조된 패턴이 형성된 PVDF-CTFE막, 패턴이 형성된 PVDF-CTFE-FOMA막, 패턴이 형성된 PVDF-CTFE-PHEMA막, 패턴이 형성된 PVDF-CTFE-PHEMA-BiBB-FOMA막 및 패턴이 없는 PVDF-CTFE막의 표면 소수성을 평가하기 위해 접촉각(CA) 측정 장치를 사용하여 비교하였다. 먼저 세실드롭 방식으로 5 μ l의 물방울을 막 표면에 놓았다. 물방울을 복합막 표면에 30분 동안 방치한 후 접촉각(CA) 값의 변화를 피닉스 300 플러스(Surface & Electro Optics Co.)로 측정하였다. 이 실험은 평균값을 얻기 위해 각 표본에 대해 10번씩 수행하였다. 측정 결과는 도 8과 표 1에 나타났다.

[0101] **[표 1]**

	접촉각 [CA, °]	
	초기	30분 경과
F-PVDF-CTFE (패턴이 없는 PVDF-CTFE막)	120	60 (소수성 상실)
P-PVDF-CTFE (패턴이 형성된 PVDF-CTFE막)	130	90
P-PVDF-CTFE-PHEMA (패턴이 형성된 PVDF-CTFE-PHEMA막)	110	0
P-PVDF-CTFE-PHEMA-Br (패턴이 형성된 PVDF-CTFE-PHEMA-BiBB막)	120	88
P-PVDF-CTFE-PFOMA (패턴이 형성된 PVDF-CTFE-PFOMA막)	140	120
P-PVDF-CTFE-PHEMA-Br-PFOMA (패턴이 형성된 PVDF-CTFE-PFOMA-BiBB-PFOMA막)	155	140

[0102]

[0103] 패턴이 형성된 PVDF-CTFE막이 패턴이 없는 PVDF-CTFE막보다 CA값이 높으며 높은 안정성을 보였다. 이는 표면의 패턴에 의해 표면 조도가 증가했기 때문이며, 소수성이 증가한 결과이다. 패턴이 형성된 PVDF-CTFE-PFOMA막은 소수성 측면에서 안정적이지만, 패턴이 형성된 PVDF-CTFE-PHEMA막은 친수성기인 -OH 작용기에 의해 5분 내에 접촉각이 0°가 되었다. 패턴이 형성된 PVDF-CTFE-PHEMA-BiBB막은 패턴이 형성된 PVDF-CTFE막과 비슷한 경향을 보였지만, 조금 더 낮은 수치를 나타냈다. 패턴이 형성된 PVDF-CTFE-PFOMA-BiBB-PFOMA막은 초기 접촉각이 150° 이상이며 30분간 노출된 뒤에도 약 15°만 감소했고, PHEMA에 대한 PFOMA의 분기형 성장으로 인해 패턴이 형성된 PVDF-CTFE-PFOMA막보다 높은 초소수성 특징을 보였다. 이러한 CA결과는 패턴이 형성된 PVDF-CTFE막의 패턴이 높은 조도를 갖기 때문에 물방울에 노출되었을 때 패턴이 없는 PVDF-CTFE막보다 높고 안정적인 CA값을 가지고 있음을 알 수 있다. 또한 패턴이 형성된 PVDF-CTFE-PFOMA막 또는 패턴이 형성된 PVDF-CTFE-PHEMA-BiBB-PFOMA막은 소수성 향상으로 인해 안정적인 CA값을 보였다. 이러한 결과는 DCMC 공정에 적용됐을 때, 패턴이 형성된 PVDF-CTFE-PFOMA막 또는 패턴이 형성된 PVDF-CTFE-PHEMA-BiBB-PFOMA막이 패턴이 없는 PVDF-CTFE막보다 늦게 습기가 발생할 것으로 유추할 수 있다.

[0104] **실험예 5 - 제조된 막의 Long-term DCMD 성능**

[0105] 실시예 1, 실시예 2, 실시예 3, 비교예 1에서 제조된 패턴이 형성된 PVDF-CTFE막, 패턴이 형성된 PVDF-CTFE-FOMA막, 패턴이 형성된 PVDF-CTFE-PHEMA-BiBB-FOMA막 및 패턴이 없는 PVDF-CTFE막의 Long-term DCMD 성능을 도 9에 나타냈다. H₂O 100중량부에 대해 NaCl 용액(99%) 3.5중량부를 피드 용액으로 사용하여 성능 실험을 하였다. 젖음 방지 특성을 평가하기 위해 막이 젖을 때까지 DCMD를 수행하였다. 패턴이 없는 PVDF-CTFE막은 하루 만에 SF가 빠르게 증가했다. 본 발명에서는 SF가 급격히 증가할 때 막이 젖은 것으로 결정되었다. SF에 비해 Flux 변화는 없지만, SF의 증가는 막의 기공 젖음으로 인해 염류가 투과류로 직접 이동하는 것을 나타낸다. 패턴이 형성된 PVDF-CTFE막은 물에 젖는데 이틀이 넘게 걸렸다. 패턴이 형성된 PVDF-CTFE막이 패턴이 없는 PVDF-CTFE막보다 성능이 좋은 것은 표면의 패턴으로 인해 소수성이 향상되었기 때문이다. 또한, 패턴이 형성된 PVDF-CTFE막은 막표면의 패턴으로 인해 표면적이 넓어 패턴이 없는 PVDF-CTFE막보다 높은 Flux를 보였다. 패턴이 형성된 PVDF-CTFE-PFOMA막의 경우 표면에 긴 FOMA 체인이 형성되어 젖음 방지 특성이 강화되어 소수성이 향상되었다. 패턴이

형성된 PVDF-CTFE-PFOMA 막은 소수성 때문에 별다른 SF 변화 없이 약 5일간 안정적인 성능을 보였다. 이는 패턴화된 표면에 의한 표면 거칠기와 FOMA를 이용한 화학적 개질로 인해 표면 에너지가 낮아졌기 때문이다. 패턴이 형성된 PVDF-CTFE-PHEMA-BiBB-PFOMA막은 화학적 개질 후 다공성이 72.3%에서 67.9%로 감소하여 패턴이 형성된 PVDF-CTFE막보다 약간 낮은 Flux를 보였다. 고온으로 인해 막 모공이 약간 작아져 Flux 감소로 이어졌다. 다만 패턴이 형성된 PVDF-CTFE-PHEMA-BiBB-PFOMA막은 초기 CA 값이 150°를 넘는 초소수성 표면 때문에 7일 이상 안정적인 Flux와 SF를 보였다. DCMD 프로세스 동안 모든 막에서 Flux가 약간 감소하였는데, 이는 DCMD 프로세스 동안 부분적인 기공 젖음에 의한 것이다. 젖음으로 인한 Flux 감소 정도는 패턴이 없는 PVDF-CTFE막에 비해 패턴이 형성된 PVDF-CTFE 막이 낮았다. 패턴이 형성된 PVDF-CTFE-PFOMA막이나 패턴이 형성된 PVDF-CTFE-PHEMA-BiBB-PFOMA막의 경우 큰 Flux 감소는 없는데, 이는 DCMD 프로세스 동안 젖음을 방지할 수 있는 표면 조도와 낮은 표면 에너지 때문이다.

[0106] **실험예 6 - 실시예 1, 실시예 2, 실시예 3, 비교예 1에서 제조된 막의 오염 실험**

[0107] 실시예 1, 실시예 2, 실시예 3, 비교예 1에서 제조된 패턴이 형성된 PVDF-CTFE막, 패턴이 형성된 PVDF-CTFE-FOMA막, 패턴이 형성된 PVDF-CTFE-PHEMA-BiBB-PFOMA막 및 패턴이 없는 PVDF-CTFE막의 오염도를 파악하기 위해 HA, BSA, AA 용액이 공급 용액으로 사용된 오염 실험을 진행하였다. 표면의 조도가 클수록 막 오염에 더 민감해진다는 것은 잘 알려져 있다. 본 발명에서, 패턴이 형성된 PVDF-CTFE막 표면의 패턴 구조로 인해 소수성이 증가했다. 또한 FOMA로 표면을 개질하여 소수성 표면을 구현하였으며, 복합막의 오염 특성을 분석하기 위하여 100ppm의 불순물을 공급용액으로 사용하여 DCMD를 수행하였다. 500ml의 투과물이 수집될 때까지 Flux의 감소를 관찰했으며, Flux 감소량을 비교하기 위해 표준화된 Flux를 계산하였다.

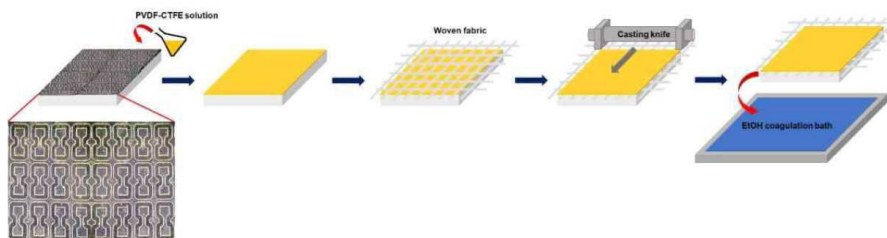
[0108] [표 2]

	Flux [%]		
	HA	BSA	AA
F-PVDF-CTFE	80	85	91
P-PVDF-CTFE	73	63	83

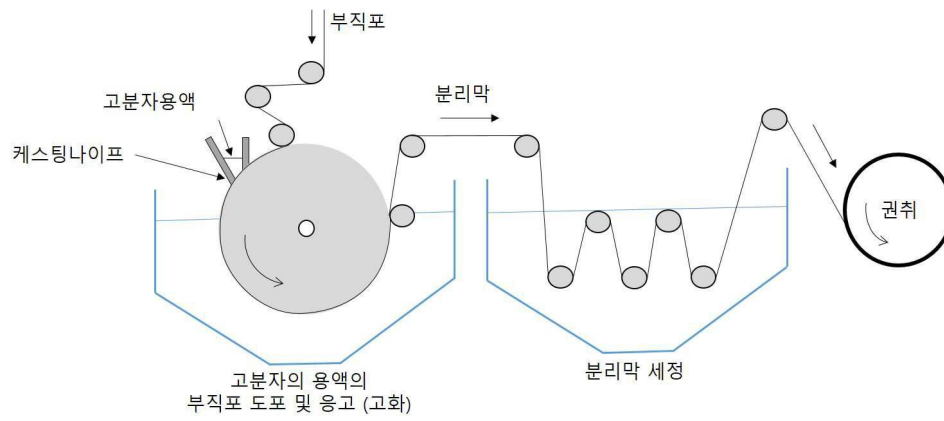
[0109] 표 2와 같이 패턴이 없는 PVDF-CTFE막과 패턴이 형성된 PVDF-CTFE 소수성 복합막은 Flux 감소가 확인되었다. 두 막의 Flux 차이가 나는 것은 거친 표면의 위에 오염층이 형성되었기 때문이다. 그러나 패턴이 형성된 PVDF-CTFE-PHEMA-BiBB-PFOMA 소수성 복합막은 500ml의 투과물을 채취하는 동안 일정한 흐름(18, 15, 17 LMH)을 보였다. 이는 막 표면에 코팅된 FOMA의 소수성 특성으로 인해 오염물질이 표면에 부착될 수 있는 낮은 표면 에너지를 제공하기 때문이다. 패턴이 형성된 복합막은 조도가 높지만, Flux 데이터는 DCMD 공정에서 불순물이 있는 동안 유의미한 감소를 보였다.

도면

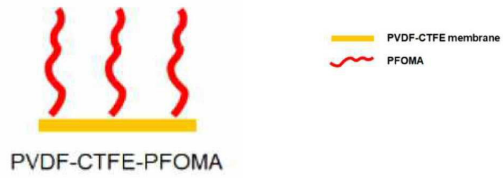
도면1



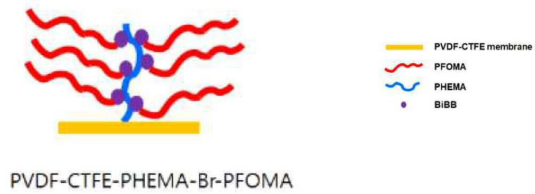
도면2



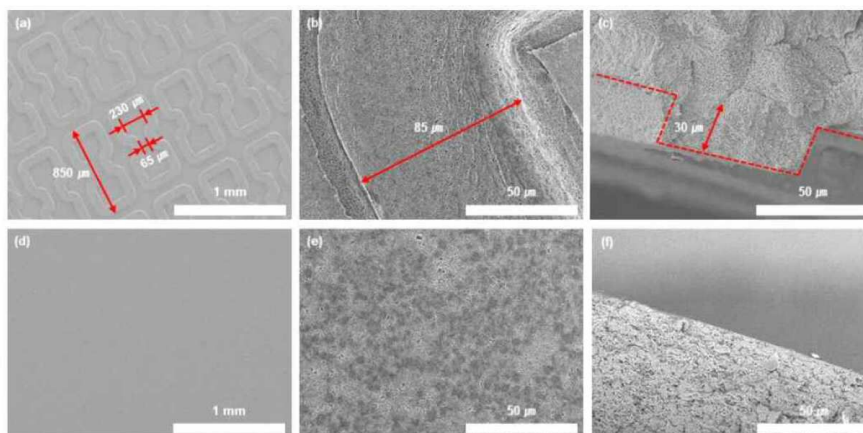
도면3



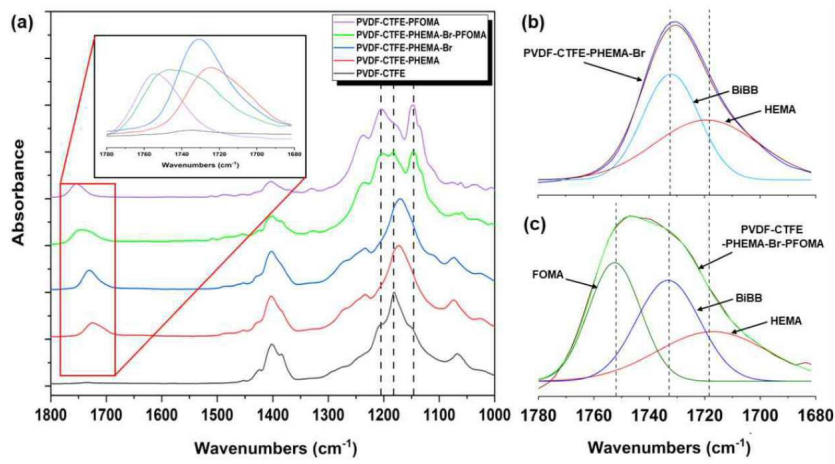
도면4



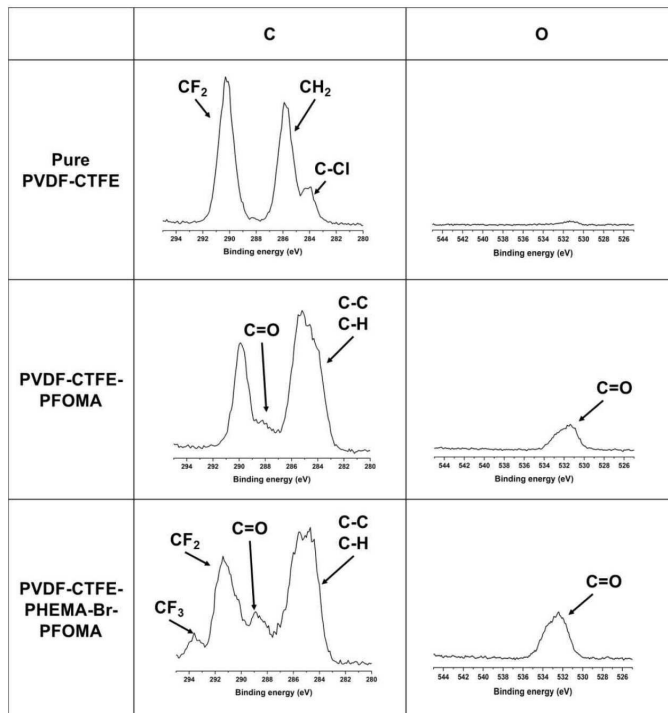
도면5



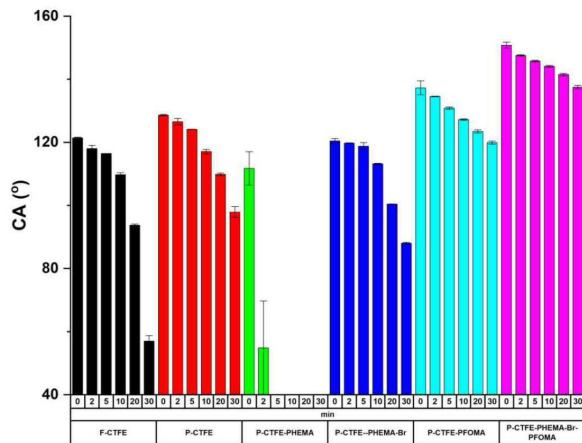
도면6



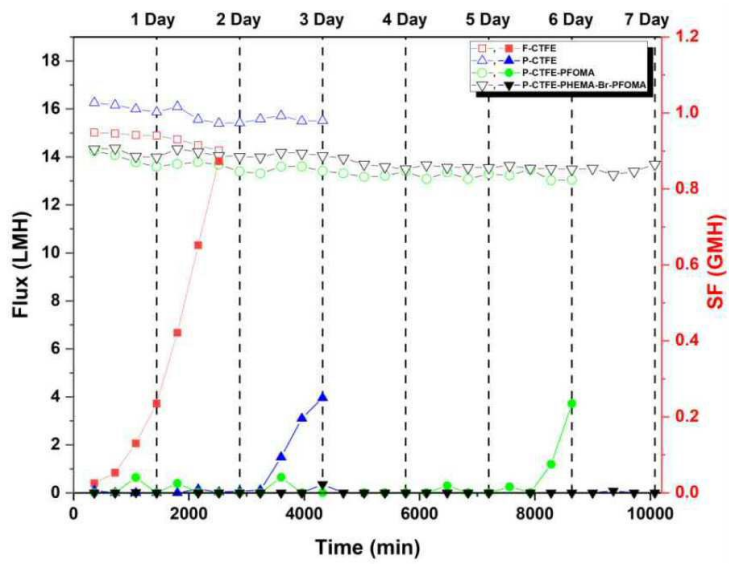
도면7



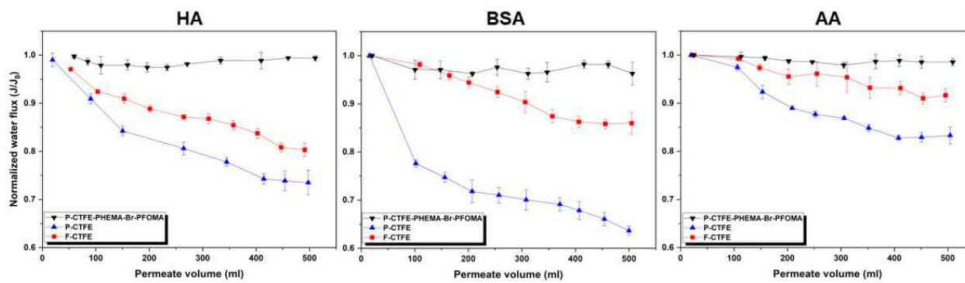
도면8



도면9



도면10



도면11

