



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년09월25일
 (11) 등록번호 10-1781604
 (24) 등록일자 2017년09월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 B01D 67/00 (2006.01) B01D 63/02 (2006.01)
 B01D 69/08 (2006.01) B01D 71/34 (2006.01)
 (52) CPC특허분류
 B01D 67/0027 (2013.01)
 B01D 63/021 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2016-0023415
 (22) 출원일자 2016년02월26일
 심사청구일자 2016년02월26일
 (65) 공개번호 10-2017-0100920
 (43) 공개일자 2017년09월05일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020080069933 A*
 KR1020140029799 A*
 MEMBRANE JOURNAL(2014)
 LANGMUIR(2008)
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
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 수지구 문인로31번길 10-7, 402호 (풍덕천동)
 (74) 대리인
특허법인 하나

전체 청구항 수 : 총 12 항

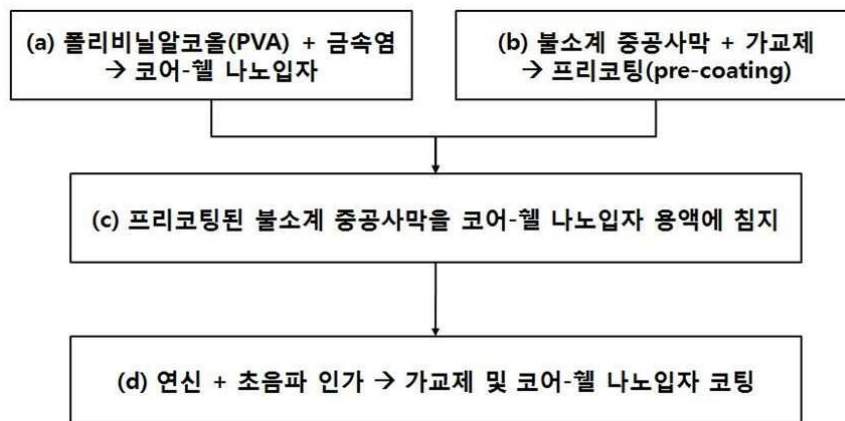
심사관 : 김대영

(54) 발명의 명칭 **항균성이 우수한 증공사막의 제조방법**

(57) 요약

본 발명의 일 실시예는 (a) 폴리비닐알코올(PVA) 용액 및 금속염 용액을 혼합하여 금속 입자에 폴리비닐알코올이 코팅된 코어-셸 나노입자 용액을 제조하는 단계; (b) 불소계 증공사막을 가교제 용액에 침지시켜 프리코팅(pre-coating)하는 단계; (c) 프리코팅된 상기 불소계 증공사막을 상기 코어-셸 나노입자 용액에 침지시키는 단계; 및 (d) 상기 불소계 증공사막을 연신하면서 초음파를 인가하는 단계;를 포함하는, 증공사막의 제조방법을 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01D 67/0088 (2013.01)

B01D 69/08 (2013.01)

B01D 71/34 (2013.01)

B01D 2323/28 (2013.01)

B01D 2325/20 (2013.01)

B01D 2325/24 (2013.01)

B01D 2325/48 (2013.01)

공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

- (a) 폴리비닐알코올(PVA) 용액 및 금속염 용액을 혼합하여 금속 입자에 폴리비닐알코올이 코팅된 코어-셸 나노입자 용액을 제조하는 단계;
- (b) 불소계 중공사막을 가교제 용액에 침지시켜 프리코팅(pre-coating)하는 단계;
- (c) 프리코팅된 상기 불소계 중공사막을 상기 코어-셸 나노입자 용액에 침지시키는 단계; 및
- (d) 상기 불소계 중공사막을 50~80℃의 온도에서 연신하면서 초음파를 인가하는 단계;를 포함하는, 중공사막의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 폴리비닐알코올의 중량평균분자량(Mw)이 10,000~15,000인 것을 특징으로 하는, 중공사막의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 금속염은 질산 은(silver nitrate), 아세트산 은(silver acetate), 염화 은(silver chloride), 황산 은(silver sulfate), 브롬화 은(silver bromide), 및 요오드화 은(silver iodide)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는, 중공사막의 제조방법.

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 금속염 용액 중 상기 금속염의 농도가 0.05~0.15M인 것을 특징으로 하는, 중공사막의 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 코어-셸 나노입자의 평균 입경이 30~100nm인 것을 특징으로 하는, 중공사막의 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 셸의 평균 두께가 1~5nm인 것을 특징으로 하는, 중공사막의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 불소계 중공사막은 폴리불화비닐리덴(PVDF)계 중공사막인 것을 특징으로 하는, 중공사막의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 가교제는 글루타르알데히드(glutaraldehyde)인 것을 특징으로 하는, 중공사막의 제조방법.

청구항 9

제4항에 있어서,

상기 가교제 용액 중 상기 가교제의 농도가 0.5~1.5wt%인 것을 특징으로 하는, 중공사막의 제조방법.

청구항 10

삭제

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 연신 비율이 1.2~2.5배인 것을 특징으로 하는, 중공사막의 제조방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 초음파는 200~800watt 강도로 30~90초 동안 인가되는 것을 특징으로 하는, 중공사막의 제조방법.

청구항 13

제1항에 있어서,

(e) 상기 중공사막을 어닐링(annealing)하는 단계;를 더 포함하는 것을 특징으로 하는, 중공사막의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 항균성이 우수한 중공사막의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 중공사막을 연신하면서 초음파를 인가하여 은(Ag) 입자 및 폴리비닐알코올(PVA)을 코팅함으로써 항균성 및 수투과도가 우수한 중공사막의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 폴리불화비닐리덴(PVDF)계 고분자는 반결정성을 나타내는 물질로 내열성, 화학적 안정성 및 기계적 강도가 우수하여 펄프나 종이 관련 산업, 화학 공정 및 내열, 내산성이 요구되는 제품에 이용되고 있다.

[0003] 이러한 폴리불화비닐리덴계 고분자의 특징을 이용한 중공사막(Hollow fiber membrane)은 비표면적이 넓어 투과유량이 높고, 내오염성이 우수하여 오수, 폐수, 정수 등의 수처리용으로 사용되고 있다.

[0004] 폴리불화비닐리덴계 중공사막을 제조하는 대표적인 화학적 방법으로는 용매 회석법이 있으며, 구체적으로, 고-액 상분리(solid-liquid phase separation) 공정을 이용하여 구정 형태(spherulitic morphologies type)의 중공사막을 제조할 수 있고, 액-액 상분리(liquid-liquid phase separation) 공정을 이용하여 이연속상 구조(bicontinuous structure type)의 중공사막을 제조할 수 있다.

[0005] 폴리불화비닐리덴계 중공사막은 소수성을 띠므로 친수성 물질에 대해서는 비교적 우수한 내오염성을 나타내나, 수처리 과정에서 유기물질, 박테리아 등으로 인한 오염은 불가피하게 발생한다.

[0006] 이러한 유기물질, 박테리아 등에 의한 오염은 투과유량 감소에 따른 막 성능 저하를 유발할 뿐만 아니라, 세척 내지 교체 주기를 단축시켜 경제적 손실을 초래하므로 유기물에 대한 내오염성을 향상시키는 기술에 대한 관심이 고조되고 있다.

[0007] 관련하여, 종래 염소계 또는 산·알칼리계 물질을 사용하거나, 이산화티탄(TiO₂) 흡착, 원자 이동 라디칼 중합(atomic transfer radical polymerization) 등의 방법이 제안된 바 있으나, 이들은 고가의 비용이 요구될 뿐만 아니라 중공사막 고유의 기계적, 화학적 물성을 저하시키는 문제가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 전술한 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 목적은 중공사막의 기계적 강도, 수 투과도, 내오염성 및 항균성을 향상시킬 수 있는 중공사막의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명의 일 측면은 (a) 폴리비닐알코올(PVA) 용액 및 금속염 용액을 혼합하여 금속 입자에 폴리비닐알코올이 코팅된 코어-셸 나노입자 용액을 제조하는 단계; (b) 불소계 중공사막을 가교제 용액에 침지시켜 프리코팅(pre-coating)하는 단계; (c) 프리코팅된 상기 불소계 중공사막을 상기 코어-셸 나노입자 용액에 침지시키는 단계; 및 (d) 상기 불소계 중공사막을 연신하면서 초음파를 인가하는 단계;를 포함하는, 중공사막의 제조방법을 제공한다.

[0010] 일 실시예에 있어서, 상기 폴리비닐알코올의 중량평균분자량(Mw)이 10,000~15,000일 수 있다.

[0011] 일 실시예에 있어서, 상기 금속염은 질산 은(silver nitrate), 아세트산 은(silver acetate), 염화 은(silver chloride), 황산 은(silver sulfate), 브롬화 은(silver bromide), 및 요오드화 은(silver iodide)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상일 수 있다.

[0012] 일 실시예에 있어서, 상기 금속염 용액 중 상기 금속염의 농도가 0.05~0.15M일 수 있다.

[0013] 일 실시예에 있어서, 상기 코어-셸 나노입자의 평균 입경이 30~100nm일 수 있다.

[0014] 일 실시예에 있어서, 상기 셸의 평균 두께가 1~5nm일 수 있다.

[0015] 일 실시예에 있어서, 상기 불소계 중공사막은 폴리불화비닐리덴(PVDF)계 중공사막일 수 있다.

[0016] 일 실시예에 있어서, 상기 가교제는 글루타르알데히드(glutaraldehyde)일 수 있다.

[0017] 일 실시예에 있어서, 상기 가교제 용액 중 상기 가교제의 농도가 0.5~1.5wt%일 수 있다.

[0018] 일 실시예에 있어서, 상기 연신은 50~80℃의 온도에서 수행될 수 있다.

[0019] 일 실시예에 있어서, 상기 연신 비율이 1.2~2.5배일 수 있다.

[0020] 일 실시예에 있어서, 상기 초음파는 200~800watt 강도로 30~90초 동안 인가될 수 있다.

[0021] 일 실시예에 있어서, (e) 상기 중공사막을 어닐링(annealing)하는 단계;를 더 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0022] 본 발명의 일 측면에 따르면, 중공사막을 연신하여 결정성을 증가시킴으로써 막의 강도를 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라, 기공의 크기를 증가시킴으로써 수투과도를 향상시킬 수 있다.

[0023] 또한, 중공사막을 연신함과 동시에 폴리비닐알코올(PVA) 및 금속 입자를 코팅하여 수투과도 및 내오염성 뿐만 아니라 항균성 또한 향상시킬 수 있다.

[0024] 본 발명의 효과는 상기한 효과로 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 상세한 설명 또는 청구범위에 기재된 발명의 구성으로부터 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

도면의 간단한 설명

[0025] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 중공사막의 제조방법을 도식화한 것이다.

도 2는 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 중공사막의 주사전자현미경(SEM) 이미지를 나타낸 것이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 중공사막에 포함된 코어-셸 나노입자의 투과전자현미경(TEM) 이미지를 나타낸 것이다.

도 4는 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 중공사막의 투과유량(LMH, l/m²h)을 나타낸 그래프이다.

도 5는 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 중공사막을 단백질유(BSA, Bovine Serum Albumin)가 함유된 물에 대한 시간 별 투과유량을 나타낸 그래프이다.

도 6은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 중공사막의 막오염지수(MFI, Membrane Fouling Index)를 나타낸 그래프이다.

도 7은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 중공사막의 박테리아에 대한 항균띠(clear zone) 형성 여부를 나타낸 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0026] 이하에서는 첨부한 도면을 참조하여 본 발명을 설명하기로 한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며, 따라서 여기에서 설명하는 실시예로 한정되는 것은 아니다.
- [0027] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 구비할 수 있다는 것을 의미한다.
- [0028] 이하, 첨부된 도면을 참고하여 본 발명의 실시예를 상세히 설명하기로 한다.
- [0029] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 중공사막의 제조방법을 도식화한 것이다. 도 1을 참고하면, 본 발명의 일 측면에 따른 중공사막의 제조방법이 (a) 폴리비닐알코올(PVA) 용액 및 금속염 용액을 혼합하여 금속 입자에 폴리비닐알코올이 코팅된 코어-셸 나노입자 용액을 제조하는 단계; (b) 불소계 중공사막을 가교제 용액에 침지시켜 프리코팅(pre-coating)하는 단계; (c) 프리코팅된 상기 불소계 중공사막을 상기 코어-셸 나노입자 용액에 침지시키는 단계; 및 (d) 상기 불소계 중공사막을 연신하면서 초음파를 인가하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0030] 상기 (a) 단계와 상기 (b) 단계는 각각 독립적인 단계로, 상기 (a) 단계를 상기 (b) 단계에 선행하여 수행할 수 있는 반면에, 상기 (b) 단계를 상기 (a) 단계에 선행하여 수행할 수도 있다.
- [0031] 상기 (a) 단계는 상기 불소계 중공사막의 항균성 및 수투과도를 향상시키기 위해 중공사막에 코팅되는 물질을 제조하는 단계로, 항균성을 향상시키기 위한 물질은 항균성 금속 입자, 구체적으로 타 물질에 비해 저항성을 나타내는 미생물의 수가 적고 우수한 항균성을 나타내는 은(Ag) 입자일 수 있고, 수투과도를 향상시키기 위한 물질은 친수성 고분자인 폴리비닐알코올(PVA)일 수 있다.
- [0032] 상기 금속 입자를 형성하기 위해 사용할 수 있는 금속염은 질산 은(silver nitrate), 아세트산 은(silver acetate), 염화 은(silver chloride), 황산 은(silver sulfate), 브롬화 은(silver bromide), 및 요오드화 은(silver iodide)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상일 수 있고, 바람직하게는 질산 은일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 또한, 상기 금속염 용액 중 상기 금속염의 농도가 0.05M 미만이면 중공사막에 우수한 항균성이 부여되지 않을 수 있고, 0.15M 초과이면 상기 코어-셸 나노입자로부터 과량의 금속 이온이 용출되어 중공사막의 기공을 폐쇄시킬 수 있으므로, 바람직하게는 상기 금속염 용액 중 상기 금속염의 농도가 0.05~0.15M인 것을 사용할 수 있다.
- [0033] 상기 폴리비닐알코올은 각 단량체마다 친수성의 하이드록실기를 함유하고 주쇄가 탄소-탄소 결합으로 이루어진 고분자로, 소수성인 상기 불소계 중공사막에 친수성, 화학적 안정성, 및 유기물에 대한 내오염성을 부여할 수 있다.
- [0034] 상기 (a) 단계의 생성물은 상기 금속 입자에 상기 폴리비닐알코올이 코팅된 코어-셸 형태의 나노입자일 수 있다. 상기 (a) 단계의 생성물이 코어-셸 나노입자로 형성됨으로써 중공사막에 코팅된 후, 과량의 금속 입자가 탈리되는 것을 방지하면서도 상기 중공사막의 항균 효과를 구현하기 위한 적정량의 금속 이온을 용출시킬 수 있다.
- [0035] 즉, 상기 금속 입자가 코팅된 중공사막이 수처리 공정에 사용되는 경우, 중공사막을 투과하는 물의 압력 등에 의해 금속 입자가 탈리되어 항균성이 저하될 수 있다. 이 때, 상기 폴리비닐알코올이 금속 입자에 코팅되어 이를 보호함으로써 중공사막의 성능이 저하되는 것을 방지할 수 있다.
- [0036] 또한, 상기 코어-셸 나노입자로부터 금속 이온이 용출되어 중공사막을 투과하는 물에 분산됨으로써, 이에 포함된 유기물질, 박테리아 등의 제거 및 막 표면의 생물막(biofilm) 형성 억제 작용을 할 수 있고, 상기 폴리비닐알코올이 이러한 금속 이온의 용출 및 소모를 적절하게 제어함으로써 장기 항균성을 향상시킬 수 있다.
- [0037] 나아가, 이러한 중공사막을 투과하여 정수된 물을 보관하는 저장용기 등으로 유기물질, 박테리아 등의 침투를 억제하여 수질을 더욱 효과적으로 개선할 수 있다.
- [0038] 상기 코어-셸 나노입자의 형성을 용이하게 하기 위해, 상기 (a) 단계에서 폴리비닐알코올 용액과 금속염 용액을 혼합한 후 환원제를 첨가할 수 있다. 이 때, 사용할 수 있는 환원제로는 하이드라진 수화물(hydrazine hydrate)을 예시할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0039] 상기 환원제를 사용함으로써 금속염으로부터 금속 이온이 환원되고, 환원된 금속 입자가 콜로이드 상태에서 응집된 후, 응집된 금속 입자의 표면에 폴리비닐알코올이 흡착 및 코팅됨으로써 상기 코어-셸 나노입자가 제조될 수 있다.

[0040] 한편, 상기 중공사막의 수투과도 향상뿐만 아니라, 기계적 강도를 향상시키기 위해 상기 폴리비닐알코올은 분자량이 적절한 범위 내로 조절된 것을 사용할 수 있다. 구체적으로, 상기 폴리비닐알코올의 중량평균분자량(Mw)이 10,000~15,000일 수 있다.

[0041] 상기 폴리비닐알코올의 중량평균분자량이 10,000 미만이면 폴리비닐알코올 자체의 기계적 물성이 미흡하여 중공사막의 강도 향상 효과가 구현되지 않거나 후술할 가교제와 견고한 가교 결합을 형성할 수 없어 부착력이 저하될 수 있고, 15,000 초과이면 금속 입자의 코팅이 원활하게 이루어지지 않을 수 있다.

[0042] 상기 범위 내로 중량평균분자량이 조절된 폴리비닐알코올을 중공사막에 코팅하는 경우, 유속이 빠르거나 유압이 높은 환경에 설치되는 수처리 시설에도 상기 중공사막을 적용할 수 있다.

[0043] 상기와 같은 방법을 통해 상기 (a) 단계에서 제조된 상기 코어-셸 나노입자는 평균 입경이 30~100nm일 수 있다. 상기 코어-셸 나노입자의 평균 입경이 30nm 미만이면 나노입자를 구성하는 금속 입자 또는 폴리비닐알코올(PVA)의 함량이 적어 항균성 또는 수투과도 향상 효과가 미약할 수 있고, 100nm 초과이면 상기 중공사막의 기공 및 내부까지 상기 코어-셸 나노입자가 코팅되지 않을 수 있다.

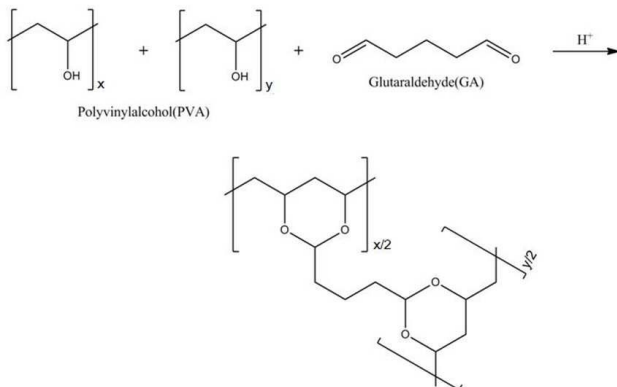
[0044] 또한, 상기 코어-셸 나노입자에서 상기 셸, 구체적으로 폴리비닐알코올 셸의 평균 두께가 1~5nm일 수 있다. 상기 셸의 평균 두께가 1nm 미만이면 폴리비닐알코올의 셸의 강도가 낮아 용이하게 파손될 뿐만 아니라 단시간에 과량의 금속 이온이 용출되어 상기 중공사막에 장기 항균성을 부여할 수 없고, 5nm 초과이면 상기 코어-셸 나노입자로부터 금속 이온의 용출이 원활하지 않아 항균성이 미약할 수 있다.

[0045] 상기 셸의 평균 두께는 상기 코어를 이루는 금속 입자의 평균 입경에 따라 달라질 수 있다. 구체적으로, 상기 (a) 단계의 반응 온도를 용매의 끓는점까지 승온시켜 금속 입자의 농도를 증가시키면 금속 입자 표면의 응집력이 증가하게 되고, 이에 따라 상기 셸의 평균 두께가 증가할 수 있다.

[0046] 한편, 상기 (b) 단계에서는 상기 중공사막에 상기 코어-셸 나노입자를 코팅하기에 앞서 가교제를 프리코팅(pre-coating)함으로써 중공사막에 대한 상기 코어-셸 나노입자, 구체적으로 폴리비닐알코올의 부착력을 향상시킬 수 있다. 상기 가교제는 상기 폴리비닐알코올과 가교 결합을 형성할 수 있는 화합물로, 견고한 가교 결합을 형성할 수 있는 글루타르알데히드(glutaraldehyde)일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0047] 상기 가교제로 글루타르알데히드를 사용하는 경우 폴리비닐알코올과 가교 결합을 형성하는 반응은 하기 반응식 1로 표시될 수 있다.

[0048] [반응식 1]



[0049]

[0050] 상기 반응식 1에서, x 와 y 는 각각 1분자의 폴리비닐알코올을 구성하는 단량체의 개수를 의미한다.

[0051] 상기 반응식 1을 참고하면, 상기 폴리비닐알코올이 함유하는 하이드록실기와 상기 글루타르알데히드의 양 말단에 존재하는 알데히드기 간 반응에 의해 안정한 고리형 아세탈(acetal) 구조가 형성되어 견고한 가교 결합이 형성될 수 있다.

[0052] 따라서, 상기 중공사막에 상기 가교제를 프리코팅한 후, 상기 코어-셸 나노입자를 코팅함으로써 폴리비닐알코올

과 중공사막 간 부착력을 향상시킬 수 있고, 이에 따라 코팅이 완료된 후, 상기 폴리비닐알코올의 탈리를 억제함으로써 중공사막의 장기 수투과도, 기계적 강도 및 내오염성을 우수하게 유지할 수 있다.

- [0053] 상기 가교제를 코팅하는 방법으로는 후술할 (d) 단계의 초음파를 인가하는 방법을 사용할 수 있고, 이 때 200~800watt 강도의 초음파를 30~90초 동안 인가할 수 있다.
- [0054] 상기 폴리비닐알코올과 가교 결합을 효과적으로 형성하기 위해 가교제의 농도를 일정 범위 내로 조절하여 사용할 수 있고, 구체적으로, 상기 가교제 용액 중 상기 가교제의 농도가 0.5~1.5wt%일 수 있다. 상기 가교제의 농도가 0.5wt% 미만이면 가교 결합을 형성하기 위한 가교제의 분자수가 적어 폴리비닐알코올의 부착력 및 중공사막의 강도가 향상되지 않을 수 있고, 1.5wt% 초과이면 필요 량 이상의 가교제를 사용하게 되어 경제적 손실이 발생할 수 있다.
- [0055] 한편, 상기 불소계 중공사막은 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)계 중공사막, 테트라플루오로에틸렌-퍼플루오로알킬 비닐 에테르 공중합체(PFA)계 중공사막, 테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌 공중합체(FEP)계 중공사막, 테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌-퍼플루오로알킬 비닐 에테르 공중합체(EPE)계 중공사막, 테트라플루오로에틸렌-에틸렌 공중합체(ETFE)계 중공사막, 폴리클로로트리플루오로에틸렌(PCTFE)계 중공사막, 클로로트리플루오로에틸렌-에틸렌 공중합체(ECTFE)계 중공사막, 또는 폴리불화비닐리덴(PVDF)계 중공사막일 수 있고, 바람직하게는 상대적으로 내오염성 및 기계적 강도가 우수한 폴리불화비닐리덴(PVDF)계 중공사막일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0056] 상기 폴리불화비닐리덴계 중공사막을 구성하는 폴리불화비닐리덴계 고분자는 불화비닐리덴의 단독 중합체(homopolymer), 또는 불화비닐리덴 및 이와 공중합 가능한 단량체의 공중합체(copolymer)일 수 있다.
- [0057] 또한, 불화비닐리덴과 공중합 가능한 단량체는 사불화 에틸렌, 육불화 프로필렌, 삼불화 프로필렌, 삼불화 에틸렌, 삼불화 염화에틸렌, 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0058] 상기 (c) 단계에서 상기 (a) 단계의 생성물인 코어-셸 나노입자 용액에 상기 (b) 단계의 생성물인 가교제가 프리코팅된 불소계 중공사막을 침지시킨 후, 상기 (d) 단계에서 상기 코어-셸 나노입자를 코팅할 수 있다.
- [0059] 구체적으로, 상기 코어-셸 나노입자 용액 내에 침지된 불소계 중공사막을 연신하면 상대적으로 기계적 강도가 취약한 비결정 영역이 결정 영역으로 재배열되면서 중공사막의 결정성이 증가하고, 이 때, 초음파를 인가하여 상기 코어-셸 나노입자를 코팅할 수 있다. 상기 초음파를 인가함으로써 진동에 의해 열 및 음압(sound pressure)이 발생하고, 이에 따라 상기 코어-셸 나노입자가 상기 중공사막에 코팅될 수 있다.
- [0060] 상기 연신은 중공사막의 결정성을 증가시켜 기계적 강도를 향상시킬 뿐만 아니라, 중공사막에 존재하는 기공의 평균 직경을 증가시켜 수투과도 또한 향상시킬 수 있다.
- [0061] 상기 코어-셸 나노입자의 셸을 형성하는 폴리비닐알코올은 중공사막의 비결정 영역 및 프리코팅된 가교제와 결합함으로써 보다 견고한 가교 결합을 형성할 수 있고, 이에 따라 중공사막의 기계적 강도 및 수투과도가 향상될 수 있다.
- [0062] 상기 중공사막의 결정성 및 폴리비닐알코올의 부착력을 효과적으로 향상시키기 위해, 상기 연신은 50~80℃, 바람직하게는 60℃의 온도에서 수행될 수 있고, 상기 연신 비율이 1.2~2.5배, 바람직하게는 1.4배일 수 있다.
- [0063] 상기 연신 온도가 50℃ 미만이거나 상기 연신 비율이 1.2배 미만이면 중공사막의 비결정 영역의 재배열이 원활하게 이루어지지 않을 수 있고, 연신 온도가 80℃ 초과이거나 연신 비율이 2.5배 초과이면 중공사막 자체의 변형 내지 손상을 유발할 수 있으므로, 상기 범위 내로 조절하는 것이 바람직하다.
- [0064] 또한, 상기 초음파는 200~800watt 강도로 30~90초 동안 인가될 수 있다. 상기 초음파의 강도가 200watt 미만이거나 인가 시간이 30초 미만이면 코어-셸 나노입자의 코팅 효율이 저하될 수 있고, 초음파의 강도가 800watt 초과이거나 인가 시간이 90초 초과이면 초음파 인가에 소모되는 에너지 대비 코팅 효율이 향상되지 않아 경제성이 저하될 수 있다.
- [0065] 한편, 상기 (d) 단계가 완료된 후 제조된 중공사막을 안정화시키기 위해, (e) 상기 중공사막을 어닐링(annealing)하는 단계;를 더 포함할 수 있다. 본 명세서에서 사용된 용어 “어닐링(annealing)”은, 금속의 연화, 결정조직의 조정, 또는 내부응력의 제거를 위해 적당한 온도로 가열한 후 서서히 냉각하는 조작을 의미하는 것으로, 상기 어닐링을 추가로 수행함으로써 중공사막의 결정조직을 안정화시킬 수 있다.

- [0066] 이 때, 상기 어닐링이 저온에서 즉시 수행되는 경우, 급격한 온도 변화에 따라 중공사막의 결정조직이 손상될 수 있으므로, 바람직하게는 상기 어닐링은 50~70℃의 온도에서 1~3시간 수행된 후, 20~30℃의 온도에서 21~23시간 수행될 수 있다.
- [0067] 이하, 첨부된 도면을 참고하여 본 발명의 실시예를 더욱 상세히 설명하기로 한다.
- [0068] 실시예 1
- [0069] (1) 코어-셸 나노입자 용액 제조
- [0070] 둥근 플라스크에 3차 증류수를 투여하고 중량평균분자량(Mw)이 13,000인 폴리비닐알코올(PVA) 분말을 완전히 용해시켜 1.0wt% 농도의 용액을 제조하였다. 제조된 용액을 질소 분위기 하에서 25℃로 감온한 후, 질산 은(0.10M) 수용액을 적가하고 15분 동안 교반하였다. 이후, 하이드라진 수화물(7.8M, 0.04g)을 적가하고 20분 동안 교반하여 은 입자에 폴리비닐알코올이 코팅된 코어-셸 나노입자 용액을 제조하였다.
- [0071] (2) 코팅된 중공사막 제조
- [0072] 폴리불화비닐리덴(PVDF)계 중공사막을 1.5wt% 농도의 글루타르알데히드(GA) 용액에 침지시킨 후 상온에서 60초 동안 500watt 강도의 초음파를 인가하여 글루타르알데히드가 프리코팅(pre-coating)된 중공사막을 제조하였다.
- [0073] 프리코팅된 중공사막을 상기 코어-셸 나노입자 용액에 침지시킨 후 60℃에서 60초 동안 상기 중공사막을 1.4배까지 연신하면서 500watt 강도의 초음파를 인가하였다.
- [0074] 이후, 상기 중공사막을 항온건조기로 옮긴 후, 60℃에서 3시간 및 상온에서 21시간 동안 어닐링(annealing)함으로써 글루타르알데히드 및 코어-셸 나노입자가 코팅된 중공사막을 제조하였다.
- [0075] 실시예 2
- [0076] 1.0 wt% 농도의 글루타르알데히드를 사용한 것을 제외하면, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 중공사막을 제조하였다.
- [0077] 실시예 3
- [0078] 0.5 wt% 농도의 글루타르알데히드를 사용한 것을 제외하면, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 중공사막을 제조하였다.
- [0079] 비교예 1
- [0080] 중량평균분자량(Mw)이 9,000인 폴리비닐알코올(PVA) 분말을 사용한 것을 제외하면, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 중공사막을 제조하였다.
- [0081] 비교예 2
- [0082] 중량평균분자량(Mw)이 9,000인 폴리비닐알코올(PVA) 분말을 사용한 것을 제외하면, 상기 실시예 2와 동일한 방법으로 중공사막을 제조하였다.
- [0083] 비교예 3
- [0084] 중량평균분자량(Mw)이 9,000인 폴리비닐알코올(PVA) 분말을 사용한 것을 제외하면, 상기 실시예 3과 동일한 방법으로 중공사막을 제조하였다.
- [0085] 비교예 4
- [0086] 중량평균분자량(Mw)이 9,000인 폴리비닐알코올(PVA) 분말 및 0.05M 농도의 질산 은 수용액을 사용한 것을 제외하면, 상기 실시예 2와 동일한 방법으로 중공사막을 제조하였다.
- [0087] 비교예 5
- [0088] 질산 은 수용액을 사용하지 않은 것을 제외하면, 상기 실시예 2와 동일한 방법으로 중공사막을 제조하였다.
- [0089] 비교예 6
- [0090] 중량평균분자량(Mw)이 9,000인 폴리비닐알코올(PVA) 분말을 사용하고, 질산 은 수용액을 사용하지 않은 것을 제외하면, 상기 실시예 2와 동일한 방법으로 중공사막을 제조하였다.

[0091] 비교예 7
 [0092] 연신 및 코팅이 이루어지지 않은 폴리불화비닐리덴(PVDF)계 중공사막을 사용하였다.

[0093] 비교예 8
 [0094] 폴리불화비닐리덴(PVDF)계 중공사막을 1.4배까지 연신한 후, 상기 중공사막을 항온건조기로 옮기고, 60℃에서 3시간 및 상온에서 21시간 동안 어닐링(annealing)함으로써 연신만이 이루어진 중공사막을 제조하였다.

[0095] 실험예 1 : 제조 조건에 따른 폴리비닐알코올의 가교도 및 중공사막의 기계적 물성 평가

[0096] 상기 실시예 1~3 및 비교예 1~8에 따라 제조된 중공사막에서 폴리비닐알코올(PVA)의 가교도를 평가하기 위해 PVA 용해도 및 총유기탄소(TOC)를 측정하였고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[0097] 특히, 상기 PVA 용해도는 각각의 중공사막을 15cm*20cm의 시편으로 제작한 후, 상온에서 24시간 동안 물에 침지시켜 무게 변화를 측정하였고, 하기 수학적 식 1에 따라 그 값을 도출하였다.

[0098] [수학적 식 1]

$$\text{용해도}(\%) = \frac{\text{Weight 1} - \text{Weight 2}}{\text{Weight 1}} \times 100$$

[0099]
 [0100] 상기 수학적 식 1에서, Weight 1은 초기 시편의 무게를 의미하고, Weight 2는 24시간 동안 물에 침지시킨 후 표면의 수분을 제거하고 40℃에서 24시간 동안 건조한 후 시편의 무게를 의미한다.

[0101] 상기 총유기탄소는 각각의 중공사막을 투과한 물을 대상으로 총유기탄소 분석기를 이용하여 측정하였다.

[0102] 상기 PVA 용해도 및 총유기탄소 값이 높을수록 중공사막으로부터 다량의 폴리비닐알코올이 탈리되는 것을 의미한다.

[0103] 또한, 각각의 중공사막의 기계적 물성을 평가하기 위해 4468 machine(Instron)을 이용하여 인장강도를 측정하였고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

구분	용해도 (%)	TOC (mg/L)	인장강도 (MPa)
실시예 1	1.9	20	13
실시예 2	1.1	20	12
실시예 3	4.8	24	14
비교예 1	18	19	10
비교예 2	19	23	9
비교예 3	42	28	8
비교예 4	19	28	9
비교예 5	1.1	33	11
비교예 6	19	35	10
비교예 7	-	49	8
비교예 8	-	44	11

[0105] 상기 표 1을 참고하면, 분자량이 9,000인 폴리비닐알코올을 사용한 중공사막(비교예 1~3)에 비해 분자량이 13,000인 폴리비닐 알코올을 사용한 중공사막(실시예 1~3)이 PVA 용해도 또는 TOC 값이 현저하게 감소되어 폴리비닐알코올이 중공사막 내에서 가교 결합을 통해 견고하게 부착되어 있음을 확인하였다.

[0106] 또한, 중공사막을 연신하는 것만으로도 인장강도가 증가하고(비교예 7, 8), 이는 폴리비닐알코올을 코팅하는 경우(실시예 1~3, 비교예 7~8)에 더욱 증가되는 것을 확인하였다.

[0107] 이러한 결과는 중공사막을 연신함에 따라 결정성이 증가하고, 이와 동시에 폴리비닐알코올이 중공사막의 비결정 영역에 견고하게 가교 결합함으로써 중공사막의 강도를 더욱 증가시키는 것으로 분석된다.

[0108] 실험예 2 : 제조 조건에 따른 중공사막의 주사전자현미경(SEM) 이미지 및 코어-셸 나노입자의 투과전자현미경(TEM) 이미지 분석

[0109] 상기 실시예 2 및 비교예 7-8에 따른 중공사막의 구조를 확인하기 위해 주사전자현미경(SEM) 이미지를 분석하였고, 그 결과를 도 2에 나타내었다.

[0110] 도 2의 (a)~(c)는 비교예 7에 따른 중공사막, (d)~(f)는 비교예 8에 따른 중공사막, (g)~(i)는 실시예 2에 따른 중공사막의 단면, 외부 표면, 및 내외부 경계면을 순차적으로 나타낸 것이다.

[0111] 도 2를 참고하면, 연신 전의 중공사막(비교예 7)은 외경이 1.44mm, 내경이 898 μ m인 반면에, 연신 후의 중공사막(비교예 8)은 외경이 1.31mm, 내경이 771 μ m로 감소한 것을 확인하였다.

[0112] 또한, 연신 전의 중공사막(비교예 7)의 표면 기공의 직경과 비교하여 연신 후의 중공사막(비교예 8)의 표면 기공의 평균 직경이 0.02 μ m에서 최대 0.06 μ m까지 증가한 것을 확인하였다. 이러한 표면 기공의 평균 직경 증가는 중공사막의 수투과도를 향상시킬 것으로 분석된다.

[0113] 한편, 도 3을 참고하면, 중공사막에 코팅된 코어-셸 나노입자(실시예 2)의 평균 입경이 30~100nm이고, 폴리비닐알코올 셸의 평균 두께가 1~5nm인 것을 확인하였다.

[0114] 실험예 3 : 제조 조건에 따른 중공사막의 수투과도 평가

[0115] 상기 실시예 1~3, 비교예 1~3, 및 비교예 8에 따른 중공사막의 수투과도를 측정하기 위해 각각의 중공사막에 0.1MPa의 압력으로 물을 투과시키면서 하기 수학적 2에 따라 투과유량(Water flux)을 측정하였고, 그 결과를 도 4에 나타내었다.

[0116] [수학적 2]

$$\text{투과유량 (LMH)} = \frac{\text{중공사막을 투과한 물의 부피 (l)}}{\text{막면적 (m}^2\text{)} \times \text{측정시간 (h)}}$$

[0117]

[0118] 도 4를 참고하면, 어떠한 코팅도 하지 않고 연신만을 수행한 중공사막(비교예 8)이 약 1,180의 투과유량을 나타내는 것에 비해 중량평균분자량이 9,000인 폴리비닐알코올을 사용한 중공사막(비교예 1-3)은 투과유량이 750~970으로 현저히 감소한 것을 확인하였다.

[0119] 이러한 결과는 상대적으로 결합력이 약한 저분자량의 폴리비닐알코올이 정수 과정에서 유압에 의해 분자 간 결합이 절단되고, 이에 따라 은 입자가 중공사막으로부터 탈리되어 중공사막의 기공을 폐쇄시키기 때문인 것으로 분석된다.

[0120] 반면, 중량평균분자량이 13,000인 폴리비닐알코올을 사용한 중공사막(실시예 1~3)은 코팅이 이루어지지 않은 중공사막(비교예 8)과 유사하거나 다소 향상된 투과유량을 나타내고, 특히 1.0wt%의 가교제를 사용한 중공사막(실시예 2)에서 1,400 정도로 가장 높은 투과유량을 나타내는 것을 확인하였다.

[0121] 이를 통해, 연신과 폴리비닐알코올의 코팅을 동시에 수행함으로써 중공사막의 수투과도를 향상시킬 수 있고, 나아가 중량평균분자량이 10,000 이상인 폴리비닐알코올을 사용함으로써 견고한 가교 결합을 통해 수투과도를 더욱 향상시킬 수 있음을 알 수 있다.

[0122] 실험예 4 : 제조 조건에 따른 중공사막의 내오염성 평가

[0123] 상기 실시예 2, 비교예 2, 및 비교예 8에 따른 중공사막의 내오염성을 평가하기 위해 시간에 따른 투과유량(Water flux) 변화 및 막오염지수(MFI, Membrane Fouling Index)를 측정하였고, 그 결과를 도 5 및 도 6에 나타내었다.

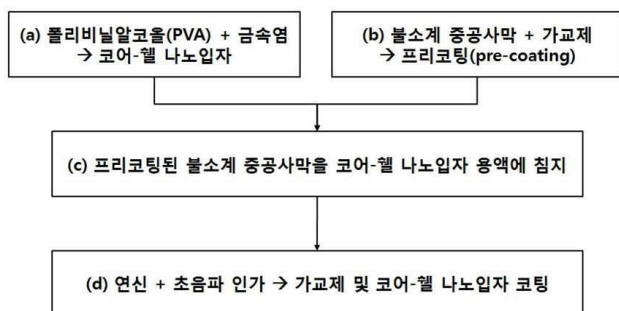
[0124] 이 때, 막오염지수는 단백질유의 일종인 BSA(Bovine Serum Albumin) 100ppm이 함유된 물을 각각의 중공사막에 투과시키고, 투과된 물의 누적 부피(V)를 x축, 측정 시간을 물의 누적 부피로 나눈 값(t/V)을 y축으로 설정하여 선형 회귀법(Linear fit)으로 기울기 값을 산출하면 막오염지수를 측정할 수 있다. 기울기 값이 낮을수록 막의 오염도가 낮은 것을 의미한다.

[0125] 도 5를 참고하면, 중량평균분자량이 13,000인 폴리비닐알코올 및 은 입자가 코팅된 중공사막(실시예 2)이 중량평균분자량이 9,000인 폴리비닐알코올이 코팅된 중공사막(비교예 2) 및 어떠한 코팅 없이 연신만을 수행한 중공사막(비교예 8)에 비해 초기 투과유량은 저조하나, 4시간이 경과한 시점부터는 가장 높은 투과유량을 나타내는 것을 확인하였다.

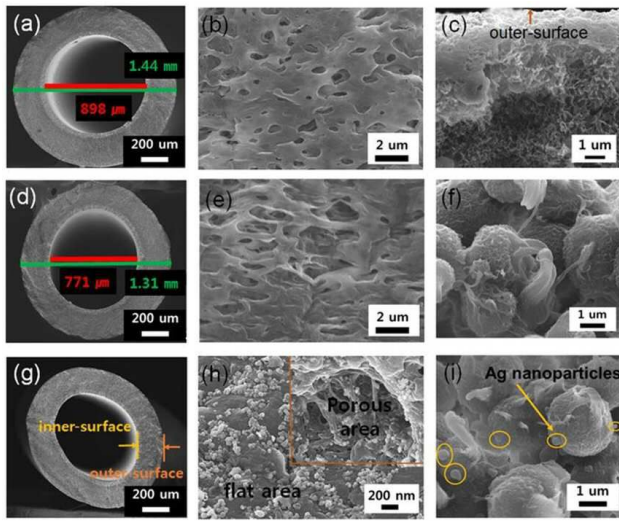
- [0126] 또한, 도 6을 참고하면, 중량평균분자량이 13,000인 폴리비닐알코올 및 은 입자가 코팅된 중공사막(실시예 2)의 기울기 값이 가장 낮아 막오염지수가 가장 낮은 것을 확인하였다.
- [0127] 이를 통해, 중량평균분자량이 10,000 이상인 폴리비닐알코올 및 은 입자가 코팅된 중공사막에서 폴리비닐알코올이 효과적으로 은 입자를 보호할 뿐만 아니라, 은 이온의 용출을 적절하게 제어하고 있음을 알 수 있다.
- [0128] 실시예 4
- [0129] 0.05M 농도의 질산 은 수용액을 사용한 것을 제외하면, 상기 실시예 2와 동일한 방법으로 중공사막을 제조하였다.
- [0130] 실험예 5 : 제조 조건에 따른 중공사막의 항균성 평가
- [0131] 상기 실시예 4, 비교예 2, 비교예 4-5, 및 비교예 8에 따른 중공사막의 항균성을 평가하기 위해 LB agar medium(90mm round disk)에 0.02g/L의 E. coli 균주를 도포하고 각각의 중공사막을 영역별로 위치시킨 후, 37 °C에서 24시간 동안 균주를 배양하여 항균띠(clear zone) 형성 여부를 관찰하였고, 그 결과를 도 7에 나타내었다.
- [0132] 이 때, 코어-셸 나노입자가 적용된 소재의 재질에 따른 항균성을 비교하기 위해, 각각의 중공사막과는 별도로 코어-셸 나노입자 수용액을 침지시킨 여과지를 사용하였다.
- [0133] 도 7을 참고하면, 은 입자가 코팅된 중공사막(실시예 4, 비교예 2, 4) 전부 주변에 원형의 선명한 항균띠가 형성된 것을 확인하였다. 이 때, 항균띠의 평균 직경은 3.1mm이었다.
- [0134] 반면, 은 입자가 코팅되지 않은 중공사막(비교예 5, 8)은 막의 주변으로 항균띠가 전혀 형성되지 않았고, 코어-셸 나노입자 수용액이 침지된 여과지는 불투명한 항균띠가 형성됨을 확인하였다.
- [0135] 이러한 결과는 여과지를 형성하는 기공 구조와 재질은 용출되는 은 이온을 신속하게 주변으로 전달할 수 없는 반면에, 중공사막에 형성된 기공 및 폴리비닐알코올은 은 이온을 신속하게 주변으로 전달하기 때문인 것으로 분석된다.
- [0136] 전술한 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.
- [0137] 본 발명의 범위는 후술하는 청구범위에 의하여 나타내어지며, 청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

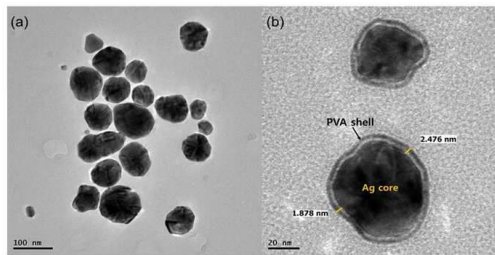
도면1



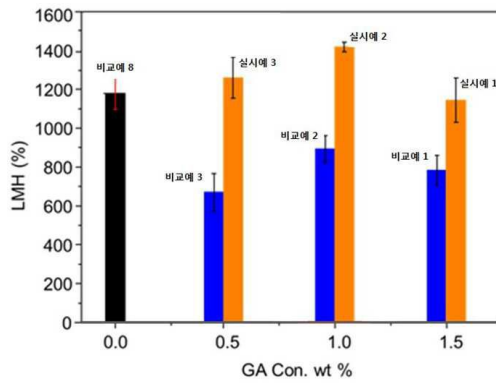
도면2



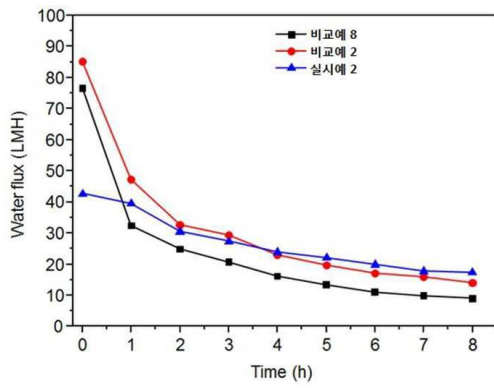
도면3



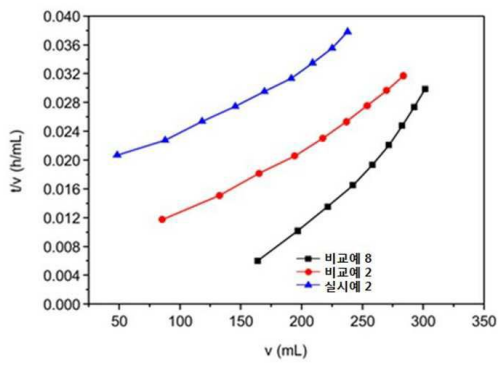
도면4



도면5



도면6



도면7

