



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년06월10일
 (11) 등록번호 10-1628883
 (24) 등록일자 2016년06월02일

- | | |
|---|---|
| (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 71/68 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0115925
(22) 출원일자 2014년09월02일
심사청구일자 2014년09월02일
(65) 공개번호 10-2015-0051137
(43) 공개일자 2015년05월11일
(30) 우선권주장
1020130129216 2013년10월29일 대한민국(KR)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020090133108 A*
KR1020130093997 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌 | (73) 특허권자
경희대학교 산학협력단
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)
(72) 발명자
이용택
경기 성남시 분당구 양현로166번길 20, 901동 1202호 (이매동, 이매촌동신9단지아파트)
김재성
부산 북구 화명신도시로 48, 201동 1702호 (화명동, 현대2차아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 대아 |
|---|---|

전체 청구항 수 : 총 15 항

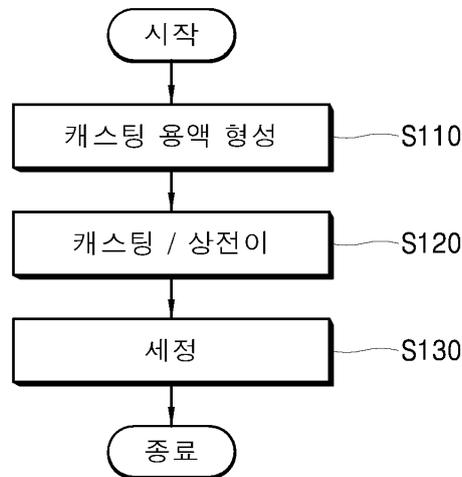
심사관 : 한승수

(54) 발명의 명칭 수처리용 분리막 및 그 제조 방법

(57) 요약

폴리실론 및 다공성 금속-유기 구조 화합물(MOF, Metal-Organic frameworks)를 포함하는 수처리용 분리막 및 이의 제조 방법이 제공된다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

박희민

경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732

지기용

경기 용인시 수지구 진산로 90, 508동 902호 (풍덕
천동, 진산마을삼성래미안5차아파트)

명세서

청구범위

청구항 1

폴리실폰 및 다공성 금속-유기 구조 화합물(MOF, Metal-Organic frameworks)를 포함하고, 상기 다공성 금속-유기 구조 화합물은 산 처리되어 OH기가 활성화된 수처리용 분리막.

청구항 2

폴리실폰 및 다공성 금속-유기 구조 화합물(MOF, Metal-Organic frameworks)를 포함하는 지지층; 및 활성층을 포함하고, 상기 다공성 금속-유기 구조 화합물은 산 처리되어 OH기가 활성화된 수처리용 분리막.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 다공성 금속-유기 구조 화합물은 Cr MIL, IRMOF-1, MAMS, CuBTC(HKUST-1) 및 ZIF 중에서 및 이들의 조합을 포함하는 군으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 수처리용 분리막.

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 다공성 금속-유기 구조 화합물이 폴리실폰에 분산되어 존재하는 수처리용 분리막.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 다공성 금속-유기 구조 화합물은 상기 폴리실폰 100 중량부 대비 0.2 내지 10 중량부의 함량으로 포함된 수처리용 분리막.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 수처리용 분리막은 정밀여과막, 한외여과막, 나노여과막, 역삼투막 또는 정삼투막인

수처리용 분리막.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서,
상기 수처리용 분리막의 두께가 100 μ m 내지 300 μ m인
수처리용 분리막.

청구항 9

(a) 폴리설피온, 다공성 금속-유기 구조 화합물 및 극성 아프로틱(aprotic) 유기용매를 포함하는 캐스팅 용액을 형성하는 단계;
(b) 상기 캐스팅 용액을 지지체에 캐스팅한 후, 비용매에 침지하여 폴리설피온을 고형화시키는 단계; 및
(c) 상기 고형화된 폴리설피온을 세정하는 단계;를 포함하고,
상기 (a) 단계에서 다공성 금속-유기 구조 화합물은 산처리되어 상기 캐스팅 용액에 포함된 것인 수처리용 분리막의 제조 방법.

청구항 10

제9항에 있어서,
(d) 상기 세정된 폴리설피온을 다관능성 아민 용액과 다관능성 아실할라이드 용액에 의해 계면 중합반응시키는 단계를 추가로 포함하는
수처리용 분리막의 제조 방법.

청구항 11

제10항에 있어서,
상기 다관능성 아민 용액의 농도는 1.5 중량% 내지 3 중량%이고, 상기 다관능성 아실할라이드 용액의 농도는 0.075 중량% 내지 0.15 중량%인
수처리용 분리막의 제조 방법.

청구항 12

삭제

청구항 13

제9항에 있어서,
상기 (a) 단계에서 극성 아프로틱 유기용매는 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈, 디메틸술폰 및 이들의 조합을 포함하는 군으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는
수처리용 분리막의 제조 방법.

청구항 14

제9항에 있어서,

상기 (a) 단계에서 캐스팅 용액은 극성 아프로틱(aprotic) 유기용매 100 중량부에 대하여 폴리설피론 10 내지 50 중량부 및 다공성 금속-유기 구조 화합물 0.1 내지 1중량부 포함하는

수처리용 분리막의 제조 방법.

청구항 15

제9항에 있어서,

상기 (a) 단계에서 캐스팅 용액은 친수성 고분자 첨가제 및 유기산 상전이 응고촉매 중 1종 이상을 더 포함하는 수처리용 분리막의 제조 방법.

청구항 16

제9항에 있어서,

상기 (b) 단계에서 지지체는 폴리에스테르, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리아미드 및 폴리이미드 중 1종 이상을 포함하는 필름이거나, 부직포인

수처리용 분리막의 제조 방법.

청구항 17

제9항에 있어서,

상기 (b) 단계는 상기 캐스팅 용액을 상기 지지체에 100 내지 300 μ m 두께로 캐스팅하는

수처리용 분리막의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 수처리용 분리막 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 수처리 분야에 안전하고 친환경적인 기술로 현재 분리막 기술이 주목을 받고 있다.

[0003] 분리막에 친수성을 증가시키기 위해서 Al₂O₃, ZrO₂, TiO₂, CuO, silica, 등의 무기 물질을 함께 고분자 분리막에 넣어서 많은 연구가 되고 있다.

[0004] 일반적으로 분리막이 미생물과 오염물질에 대한 오염 현상이 일어나기 때문에 친수성을 증가시키며 물리 화학적 특성이 강화된 분리막 제작을 필요로 한다.

[0005] 분리막 소재로서 다양한 특징을 지닌 물질을 빠르게 얻을 수 있는 고분자 블렌딩법을 이용하고 있으며 높은 수 투과율과 투과 선택도를 나타내고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 폴리설피온 및 다공성 금속-유기 구조 화합물(MOF, Metal-Organic frameworks)를 포함하는 수처리용 분리막 등을 제공하고자 한다.

[0007] 그러나, 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 이상에서 언급한 과제에 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명은 폴리설피온 및 다공성 금속-유기 구조 화합물(MOF, Metal-Organic frameworks)를 포함하는 수처리용 분리막을 제공한다.

[0009] 본 발명의 일 구현예로, 폴리설피온 및 다공성 금속-유기 구조 화합물(MOF, Metal-Organic frameworks)를 포함하는 지지층; 및 활성층을 포함하는 수처리용 분리막을 제공한다.

[0010] 상기 다공성 금속-유기 구조 화합물은 Cr MIL, IRMOF-1, MAMS, CuBTC(HKUST-1) 및 ZIF 중에서 및 이들의 조합을 포함하는 군으로부터 선택된 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0011] 상기 다공성 금속-유기 구조 화합물은 산 처리되어 OH기가 활성화될 수 있다.

[0012] 상기 다공성 금속-유기 구조 화합물이 폴리설피온에 분산되어 존재할 수 있다.

[0013] 상기 다공성 금속-유기 구조 화합물은 상기 폴리설피온 100 중량부 대비 0.2 내지 10 중량부의 함량으로 포함될 수 있다.

[0014] 상기 수처리용 분리막은 정밀여과막, 한외여과막, 나노여과막, 역삼투막 또는 정삼투막일 수 있다.

[0015] 상기 수처리용 분리막의 두께가 100 μ m 내지 300 μ m일 수 있다.

[0016] 본 발명의 다른 구현예로, (a) 폴리설피온, 다공성 금속-유기 구조 화합물 및 극성 아프로틱(aprotic) 유기용매를 포함하는 캐스팅 용액을 형성하는 단계; (b) 상기 캐스팅 용액을 지지체에 캐스팅한 후, 비용매에 침지하여 폴리설피온을 고형화시키는 단계; 및 (c) 상기 고형화된 폴리설피온을 세정하는 단계;를 포함하는 수처리용 분리막의 제조 방법을 제공한다.

[0017] (d) 상기 세정된 폴리설피온을 다관능성 아민 용액과 다관능성 아실할라이드 용액에 의해 계면 중합반응시키는 단계를 추가로 포함할 수 있다.

[0018] 상기 다관능성 아민 용액의 농도는 1.5 중량% 내지 3 중량%이고, 상기 다관능성 아실할라이드 용액의 농도는 0.075 중량% 내지 0.15 중량%일 수 있다.

[0019] 상기 (a) 단계에서 다공성 금속-유기 구조 화합물은 산처리되어 상기 캐스팅 용액에 포함된 것일 수 있다.

[0020] 상기 (a) 단계에서 극성 아프로틱 유기용매는 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈, 디메틸술폭사이드 및 이들의 조합을 포함하는 군으로부터 선택된 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0021] 상기 (a) 단계에서 캐스팅 용액은 극성 아프로틱(aprotic) 유기용매 100 중량부에 대하여 폴리설피온 10 내지 50 중량부 및 다공성 금속-유기 구조 화합물 0.1 내지 1중량부 포함할 수 있다.

[0022] 상기 (a) 단계에서 캐스팅 용액은 친수성 고분자 첨가제 및 유기산 상전이 응고촉매 중 1종 이상을 더 포함할 수 있다.

[0023] 상기 (a) 단계에서 지지체는 폴리에스테르, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리아미드 및 폴리이미드 중 1종 이상을 포함하는 필름이거나, 부직포일 수 있다.

[0024] 상기 (b) 단계는 상기 캐스팅 용액을 상기 지지체에 100 내지 300 μ m 두께로 캐스팅할 수 있다.

발명의 효과

[0025] 본 발명에 따른 수처리 분리막은 금속-유기 구조체(metal-organic framework, MOF) 및 폴리설피온 고분자를 포함시켰는바, 수처리 분리막의 다공성 및 친수성을 증가시킬 수 있고, 수처리 분리막 표면의 저항을 낮출 수 있어,

소수성 오염 물질들이 수처리용 분리막에 흡착되는 것을 방지하여 수처리용 분리막의 내오염성을 향상시키고, 수투과유량 및 염제거율을 향상시킬 수 있다.

[0026] 또한, 상기 금속-유기 구조체(metal-organic framework, MOF)를 산처리함으로써, 수처리 분리막의 다공성 및 친수성을 더욱 증가시킬 수 있고, 수처리 분리막 표면의 저항을 더욱 낮출 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0027] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 수처리용 분리막의 제조 방법을 개략적으로 나타낸 순서도이다.
 도 2는 실시예 3, 실시예 4, 실시예 2 및 실시예 5의 수처리 분리막에 대하여 수투과유량을 측정한 결과이다.
 도 3은 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1의 수처리 분리막에 대하여 수투과유량을 측정한 결과이다.
 도 4는 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1의 수처리 분리막에 대하여 XPS 분석 결과이다.
 도 5는 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1의 수처리 분리막에 대하여 내오염성을 평가하기 위해 BSA 용액에 대하여 시간에 따른 투과유량을 측정한 결과를 나타낸 그래프이다.
 도 6은 도 5의 결과로부터 계산된 MFI 값을 나타낸 그래프이다.
 도 7은 비교예 2, 실시예 6, 실시예 7 및 실시예 8의 수처리용 분리막 지지층 표면과 물의 접촉각도(θ)를 나타낸 이미지이다.
 도 8은 실시예 7 및 비교예 2의 수처리용 분리막에 대하여 수투과유량 및 염제거율을 측정한 결과이다.
 도 9는 실시예 7 및 비교예 2의 수처리용 분리막 표면에 대하여 감쇠전반사 적외선 분광광도계(ATR-FTIR) 분석 결과이다.
 도 10은 실시예 7 및 비교예 2의 수처리용 분리막 표면에 대하여 전계방사형 주사전자현미경(FE-SEM) 분석 결과이다.
 도 11은 실시예 7 및 비교예 2에 따른 수처리용 분리막 표면의 주사탐침현미경(AFM) 분석 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 이하, 첨부한 도면을 참고로 하여 본 발명의 실시예에 대하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

[0029] 본 발명의 일 구현예에서, 폴리설폰 및 다공성 금속-유기 구조 화합물(MOF, Metal-Organic Frameworks)를 포함하는 수처리용 분리막을 제공한다.

[0030] 본 발명의 다른 구현예에서, 폴리설폰 및 다공성 금속-유기 구조 화합물(MOF, Metal-Organic frameworks)를 포함하는 지지층; 및 활성층을 포함하는 수처리용 분리막을 제공한다. 폴리설폰 (PSF, polysulfone)은 분리막 제조용 재료로서 우수한 물리 화학적 특성을 소지하며, 열적 안정성과 기계적 강도가 매우 우수한 열가소성 수지이다. 상기 수처리용 분리막은 소수성의 폴리설폰과 함께 다공성 금속-유기 구조 화합물(MOF)을 함께 포함하여 친수성이 향상되고, 그에 따라서 수투과유량이 향상시킬 수 있으며, 아울러 우수한 내오염 특성을 갖는다.

[0031] 상기 다공성 금속-유기 구조 화합물(MOF)은 MOF로서 공지된 물질이 제한 없이 사용될 수 있다. 이러한 다공성 금속-유기 구조 화합물(MOF)은 금속이온과 유기 리간드의 연속적인 결합으로 3차원 형태의 일정한 골격을 가지는 결정성 화합물이다. 이런 유기 리간드들은 금속이온과 배위결합을 하고 있어 배위 폴리머 (coordination polymers)라고도 불리며 이렇게 형성된 구조가 대부분 제올라이트의 구조와 성질이 비슷하게 나타난다. 또한, 상기 다공성 금속-유기 구조 화합물(MOF)은 높은 온도에서 변형이 쉽게 일어나지 않으며 단단한 골격을 가지고 있어 화학적 안정성 및 열적 안정성이 우수하다.

[0032] 다공성 금속-유기 구조 화합물(MOF)은 일반적으로 물에 대한 강한 친수성을 가지고 있어서 물에 잘 녹는 구조적 불안정성을 가지고 있기 때문에, 상기 다공성 금속-유기 구조 화합물(MOF)은 산 처리되어 OH기가 활성화된 것을 사용함으로써, 물에 대한 구조적인 안정성을 더욱 향상시킬 수 있다. 즉, 상기 다공성 금속-유기 구조 화합물을 막 형성 전에 미리 산 처리시킴으로써, 전술한 바와 같이 물에 대한 구조적 안정성을 향상시켜 수처리 분리

막으로 사용시 상기 다공성 금속-유기 구조 화합물 내의 금속이 용출을 억제할 수 있게 된다.

- [0033] 또한, 상기 다공성 금속-유기 구조 화합물(MOF)은 산 처리되어 작용기가 도입된 것을 사용함으로써 폴리설편 내 분산 안정성을 향상시킬 수 있다.
- [0034] 한편, 상기 수처리 분리막에 포함된 상기 다공성 금속-유기 구조 화합물(MOF)은 전술한 바와 같이 친수성이어서, 소수성 오염 물질들이 분리막에 흡착되는 것을 방지하여 분리막의 내오염성을 향상시킨다.
- [0035] 상기 다공성 금속-유기 구조 화합물(MOF)의 구체적인 예를 들면, Cr MIL, IRMOF-1, MAMS, CuBTC(HKUST-1), ZIF 등이 있고, 이에 제한되지 않으며, 이들을 조합하여 사용할 수도 있다.
- [0036] 상기 수처리용 분리막은 상기 다공성 금속-유기 구조 화합물(MOF)을 상기 폴리설편 100 중량부 대비 약 0.2 내지 약 10 중량부의 함량으로 포함할 수 있다. 상기 함량 범위의 함량비로 폴리설편과 다공성 금속-유기 구조 화합물(MOF)을 포함하여 분리막을 형성함으로써, 막 재료로서의 폴리설편의 우수한 특성, 즉, 열적 안정성 및 기계적 강도 등을 우수하게 구현하면서도, 동시에 우수한 수투과성, 내오염성 등을 수처리용 분리막에 부여할 수 있다.
- [0037] 상기 수처리용 분리막은 정밀여과막, 한외여과막, 나노여과막, 역삼투막 또는 정삼투막 등으로 제조될 수 있다.
- [0038] 일반적으로 수처리에 사용되는 분리막은 막 기공의 크기 및 구조에 따라 역삼투막, 나노여과막, 한외여과막, 정밀여과막이 있는데 역삼투막은 일가 이온들을 제거하여 최종적으로 순수한 물만을 통과시킬 수 있으며, 나노여과막은 각종 다가의 이온 (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} 등) 과 저분자량의 유기물을 충분히 제거할 수 있다. 또한 한외여과막은 고분자량의 유기물이나 각종 바이러스를 제거할 수 있고 마지막으로 정밀여과막은 탁도를 조절하고 각종 박테리아를 제거할 수 있다.
- [0039] 구체적으로, 상기 수처리용 분리막은 정밀여과막 또는 한외여과막일 수 있다.
- [0040] 상기 수처리용 분리막의 두께는 상기 막의 종류에 따라 용도에 맞게 조절될 수 있고, 예를 들어, 약 100 μ m 내지 약 300 μ m일 수 있다.
- [0041] 또한, 본 발명은 (a) 폴리설편, 다공성 금속-유기 구조 화합물(MOF) 및 극성 아프로틱(aprotic) 유기용매를 포함하는 캐스팅 용액을 형성하는 단계; (b) 상기 캐스팅 용액을 지지체에 캐스팅한 후, 비용매에 침지하여 폴리설편을 고형화시키는 단계; 및 (c) 상기 고형화된 폴리설편을 세정하는 단계;를 포함하는 수처리용 분리막의 제조 방법을 제공한다.
- [0042] (d) 상기 세정된 폴리설편을 다관능성 아민 용액과 다관능성 아실할라이드 용액에 의해 계면 중합반응시키는 단계를 추가로 포함할 수 있다.
- [0043] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 수처리용 분리막의 제조 방법을 개략적으로 나타낸 순서도이다.
- [0044] 상기 수처리용 분리막의 제조 방법은 용매-비용매 치환 상전이법을 이용한 경우로서, 상기 수처리용 분리막은 다른 공지된 막 형성 방법을 적용하여 제조될 수 있다.
- [0045] 이하, 구체적인 상기 수처리용 분리막의 제조 방법에 대하여 예시적으로 상세히 설명한다.
- [0046] 도 1을 참조하면, 상기 수처리용 분리막의 제조 방법은 캐스팅 용액 형성 단계(S110), 캐스팅/상전이 단계(S120) 및 세정 단계(S130)를 포함한다.
- [0047] 우선, 캐스팅 용액 형성 단계(S110)에서는 용해조 내에서, 다공성 금속-유기 구조 화합물(MOF) 및 극성 아프로틱(aprotic) 유기용매를 포함하는 캐스팅 용액을 형성한다.
- [0048] 캐스팅 용액의 조액은 대략 60 $^{\circ}$ C의 질소 분위기 하에서 이루어질 수 있으며, 24시간 이상 완전히 용해시킨 후 초음파 진동과 감압 분위기를 순차적으로 조성하여 캐스팅 용액 내 기포를 충분히 제거하는 것이 바람직하다.
- [0049] 상기 폴리설편은 극성 아프로틱 유기용매 100 중량부에 대하여 약 10 내지 약 50중량부로 사용될 수 있다. 폴리설편이 극성 아프로틱 유기용매 100 중량부에 대하여, 약 10 중량부 미만일 경우 제조되는 한외 여과막의 여재로 작용이 불충분하다. 반대로, 폴리설편이 극성 아프로틱 유기용매 100 중량부에 대하여 약 50 중량부를 초과하는 경우, 점도의 과다한 상승으로 인하여 캐스팅이 어려워질 수 있다.

- [0050] 극성 아프로틱 유기용매는 폴리실폰을 용해하는 역할을 한다. 이러한 극성 아프로틱 유기용매는 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈, 디메틸술폰사이드 등을 1종 이상 이용할 수 있다.
- [0051] 다공성 금속-유기 구조 화합물(MOF)을 극성 아프로틱 유기용매와 착화합물을 형성하여, MOF 폴리실폰 상전이 과정 중 응고시 친수성을 향상시킴으로써 비대칭성을 향상시키는 역할을 한다. 이러한 다공성 금속-유기 구조 화합물(MOF)의 상세한 설명은 전술한 바와 같다.
- [0052] 전술한 바와 같이, 이때, 산 처리된 다공성 금속-유기 구조 화합물(MOF)을 사용할 수 있다.
- [0053] 다공성 금속-유기 구조 화합물(MOF)의 산 처리는 다공성 금속-유기 구조 화합물(MOF)에 구조적 안정성의 증가와 OH기를 활성화시켜 친수성 조건을 형성하기 위해 여러 종류의 산을 첨가하여 OH기가 활성화된 산 처리 MOF를 형성한다.
- [0054] 보다 구체적으로, 다공성 금속-유기 구조 화합물(MOF)의 산 처리는 다공성 금속-유기 구조 화합물(MOF)에 일정량의 산을 넣고 알코올 용매를 일정량 채운 후 실내 온도에서 일정한 시간 동안 교반한 후, 페이퍼 필터로 3회 이상 감압을 수행하여 다공성 금속-유기 구조 화합물(MOF)을 필터링하고, 그 결과물을 오븐에서 약 60℃ 이상의 온도 및 약 24시간 정도의 시간 동안 건조하는 것을 제시할 수 있다.
- [0055] 산 처리에 이용되는 산은 HCl, H₂SO₄, HNO₃, H₂CO₃, HCOOH, CH₃COOH 등을 이용할 수 있다. 구체적으로, 산처리 농도는 MOF의 결정구조가 깨지지 않는 수준 (예를 들어, pH3)으로 진행할 수 있고, 산처리 시간은 약 1 시간 내지 약 6 시간일 수 있다.
- [0056] 상기 알코올의 종류는 메틸알콜, 에틸알콜, 프로판올, 부탄올 등을 이용할 수 있다.
- [0057] 상기 다공성 금속-유기 구조 화합물(MOF)은 극성 아프로틱 유기용매 100 중량부에 대하여, 약 0.1 내지 약 1 중량부로 포함될 수 있다. 상기 다공성 금속-유기 구조 화합물(MOF)의 첨가량이 극성 아프로틱 유기용매 100 중량부에 대하여 약 0.1 중량부 미만일 경우, 그 첨가 효과가 불충분할 수 있다. 반대로, 상기 다공성 금속-유기 구조 화합물(MOF)의 첨가량이 극성 아프로틱 유기용매 100 중량부에 대하여, 약 1 중량부를 초과하는 경우, 용액 안정성을 저해할 수 있다.
- [0058] 상기 수처리용 분리막의 제조 방법은 다공성 금속-유기 구조 화합물(MOF)이 캐스팅 용액에 첨가됨으로써, 용매-비용매 치환 상전이법에 있어 캐스팅 용액이 응고조에 침지되기 전에 예비 응고(pre-emulsifying)를 활성화시켜 다공성 금속-유기 구조 화합물(MOF)와 폴리실폰 간의 분산을 유리하게 할 수 있다.
- [0059] 상기 수처리용 분리막의 제조 방법은 다공성 금속-유기 구조 화합물(MOF) 내의 금속 이온에 의해 친수성이 제고될 수 있고, 따라서, 상기 캐스팅 용액에 산 처리된 다공성 금속-유기 구조 화합물(MOF)을 사용함으로써 캐스팅 용액의 극성을 더욱 향상시킬 수 있다. 이러한 극성의 향상은 예비 응고 과정에서 표면의 수분 흡수 속도의 조절을 가능하게 하며 이에 따른 표면 구조 결정 시기가 당겨지는 결과를 가져온다. 그 결과로 일반 다공성 금속-유기 구조 화합물(MOF)과 산 처리된 다공성 금속-유기 구조 화합물(MOF)을 포함하는 캐스팅 용액의 함량 조절로 기공 크기의 조절 및 비대칭성 조절이 가능하다. 그에 따라 미세 다공성의 정밀 여과막 또는 한외 여과막을 형성할 수 있게 된다.
- [0060] 또한, 상기 다공성 금속-유기 구조 화합물(MOF)이 첨가된 캐스팅 용액은 친수화하는 금속이 이온 상태로 균일계 용액(homogeneous casting solution)을 구현할 수 있어, 균일한 표면 친수화가 가능하게 된다.
- [0061] 캐스팅 용액에는 친수성 향상을 위한 친수성 고분자 첨가제, 상전이를 용이하게 하기 위한 유기산 상전이 응고촉매 등이 더 포함될 수 있다. 이들 친수성 고분자 첨가제, 유기산 상전이 응고촉매 등이 첨가될 경우, 그 첨가량은 제조되는 한외 여과막의 물성을 저하시키지 않도록, 극성 아프로틱 유기용매 100 중량부에 대하여, 각각 약 10중량부 이하로 첨가하는 것이 바람직하다. 캐스팅 후 상기 비용매 침지 전까지 캐스팅 용액의 노출 상대 습도가 약 60 내지 약 80%이고, 노출 시간이 약 5초 내지 약 120초일 수 있다. 상기 노출 습도 및 노출 온도 조건에서 미세 기공 형성이 용이하다.
- [0062] 다음으로, 캐스팅/상전이 단계(S120)에서는 상기 캐스팅 용액을 지지체에 캐스팅한 후, 비용매에 침지하여 폴리실폰을 고형화시킨다.
- [0063] 지지체는 폴리에스테르, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리아미드 및 폴리이미드 중 1종 이상을 포함하는 필름이

거나, 부직포를 이용할 수 있다.

- [0064] 캐스팅 온도, 즉 캐스팅 용액의 온도는 약 5 내지 약 60℃로 유지시킬 수 있다. 캐스팅 용액의 온도가 5℃ 미만이거나 60℃를 초과하는 경우, 기공 크기 조절 및 수축률에 불리하게 영향을 미칠 수 있다.
- [0065] 캐스팅 용액은 지지체에 약 100 μ m 내지 약 300 μ m 두께로 캐스팅될 수 있다. 캐스팅 두께 조절을 위하여, 캐스팅 나이프를 이용할 수 있다. 캐스팅 두께가 약 100 μ m 미만일 경우, 제조되는 한외 여과막의 강도가 저하될 수 있다. 반대로, 캐스팅 두께가 약 300 μ m를 초과하는 경우, 용매-비용매 치환이 완전히 일어나기 어려워질 수 있다.
- [0066] 응고조의 비용매로는 역삼투 분리막을 이용하여 얻어진 정제수를 사용할 수 있다.
- [0067] 비용매 침지에 의한 상전이 시, 비용매의 온도는 약 5 내지 약 40℃일 수 있다. 비용매의 온도가 약 5℃ 미만이거나, 40℃를 초과하는 경우, 폴리설폰의 고형화 효율이 저하될 수 있다.
- [0068] 다음으로, 세정 단계(S130)에서는 세정조에서 고형화된 폴리설폰을 세정한다.
- [0069] 세정조는 3단으로 구성될 수 있으며, 응고조 침수 시간에 비해 약 3 내지 약 16배의 시간 동안 수중에서 진행하게 될 수 있다.
- [0070] 세정은 약 25 내지 약 100℃에서 수행될 수 있고, 구체적으로, 약 40 내지 약 100℃에서 약 5분 이상 수행할 수 있다. 세정 온도가 약 25℃ 미만에서는 세정 효율이 저하될 수 있다. 반대로, 세정 온도가 약 100℃를 초과하여도 세정 비용 상승 대비 더 이상의 세정 효과 향상이 되지 않는다.
- [0071] 다음으로, 계면 중합반응 단계(도면 미도시)에서는 세정된 폴리설폰을 다관능성 아민 용액에 침지시킨 후, 다관능성 아실할라이드 용액에 침지시켜 계면 중합반응시킬 수 있다.
- [0072] 상기 다관능성 아민 용액의 농도는 1.5 중량% 내지 3 중량%이고, 상기 다관능성 아실할라이드 용액의 농도는 0.075 중량% 내지 0.15 중량%일 수 있다.
- [0073] 이때, 상기 다관능성 아민은 2 이상의 반응성 아미노기를 갖는 다관능성 아민으로서, 방향족, 지방족 및 지환식 다관능성 아민을 들 수 있다.
- [0074] 방향족 다관능성 아민으로는, 예컨대, m-페닐렌디아민, p-페닐렌디아민, o-페닐렌디아민, 1,3,5-트리아미노벤젠, 1,2,4-트리아미노벤젠, 3,5-다이아미노벤조산, 2,4-다이아미노톨루엔, 2,6-다이아미노톨루엔, N,N'-다이메틸-m-페닐렌디아민, 2,4-다이아미노아니솔, 아미돌(Amidol), 자일릴렌디아민 등을 들 수 있다. 지방족 다관능성 아민으로는, 예컨대, 에틸렌디아민, 프로필렌디아민, 트리스(2-아미노에틸)아민, n-페닐-에틸렌디아민 등을 들 수 있다. 지환식 다관능성 아민으로는, 예컨대, 1,3-다이아미노사이클로헥세인, 1,2-다이아미노사이클로헥세인, 1,4-다이아미노사이클로헥세인, 피페라진, 2,5-다이메틸피페라진, 4-아미노메틸피페라진 등을 들 수 있다. 이러한 다관능성 아민은 1종으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 병용할 수도 있다. 높은 염 저지 성능의 활성층을 얻기 위해서는, 방향족 다관능성 아민을 사용하는 것이 바람직하나, 이에 한정되는 것은 아니다. 또한, 보다 조밀한 활성층을 제조하기 위해서는 3 관능성 아민을 사용하는 것이 바람직하나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0075] 상기 다관능성 아민 용액은 물에 다관능성 아민을 용해시켜 제조하는데, 이때 다관능성 아민의 함량은 다관능성 아민 용액의 총 중량을 기준으로 1.5 중량% 내지 3 중량%일 수 있다.
- [0076] 상기 다관능성 아실할라이드는 반응성 카보닐기를 2개 이상 갖는 다관능성 아실할라이드로서, 방향족, 지방족 및 지환식 다관능성 아실할라이드를 들 수 있다.
- [0077] 방향족 다관능성 아실할라이드로는, 예컨대, 트라이메신산트라이클로라이드, 테레프탈산다이클로라이드, 아이소프탈산다이클로라이드, 바이페닐다이카복실산다이클로라이드, 나프탈렌다이카복실산다이클로라이드, 벤젠트라이설폰산트라이클로라이드, 벤젠다이설폰산다이클로라이드, 클로로설폰일벤젠다이카복실산다이클로라이드 등을 들 수 있다. 지방족 다관능성 아실할라이드로는, 예컨대, 프로페인다이카복실산다이클로라이드, 뷰테인다이카복실산다이클로라이드, 펜테인다이카복실산다이클로라이드, 프로페인트라이카복실산트라이클로라이드, 뷰테인트라이카복실산트라이클로라이드, 펜테인트라이카복실산트라이클로라이드, 글루타릴할라이드, 아디포일할라이드 등을

들 수 있다. 지환식 다관능성 아실할라이드로는, 예컨대, 사이클로프로페인트라이카복실산트라이클로라이드, 사이클로뷰테인테트라카복실산테트라클로라이드, 사이클로펜테인트라이카복실산트라이클로라이드, 사이클로펜테인테트라카복실산테트라클로라이드, 사이클로헥세인트라이카복실산트라이클로라이드, 테트라하이드로퓨란테트라카복실산테트라클로라이드, 사이클로펜테인다이카복실산다이클로라이드, 사이클로뷰테인다이카복실산다이클로라이드, 사이클로헥세인다이카복실산다이클로라이드, 테트라하이드로퓨란다이카복실산다이클로라이드 등을 들 수 있다.

[0078] 이러한 다관능성 아실할라이드는 1종으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 병용할 수도 있다. 높은 염 저지 성능의 활성층을 얻기 위해서는, 방향족 다관능성 아실할라이드를 사용하는 것이 바람직하나, 이에 한정되는 것은 아니다. 또한, 이온에 대한 높은 배제율을 얻기 위해서는 조밀한 3차원 가교 구조를 형성하기 위해서는 다관능성 아실할라이드 성분의 적어도 일부에 3가 이상의 다관능성 아실할라이드를 사용하는 것이 바람직하나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0079] 상기 다관능성 아실할라이드 용액은 용매에 다관능성 아실할라이드를 용해시켜 제조하는데, 이때 다관능성 아실할라이드의 함량은 다관능성 아실할라이드 용액의 총 중량을 기준으로 0.075 중량% 내지 0.15 중량%일 수 있다.

[0080] 구체적으로, 본 발명에서는 활성층의 제조를 위한 다관능성 아민 단량체로는 m-페닐렌디아민을, 다관능성 아실할라이드로는 트리메소일 클로라이드를, 다관능성 아실할라이드의 용매로는 n-헥산을 사용하였다. 계면 중합반응 후 표면에 존재하는 미반응 물질들은 NaHCO₃용액을 사용하여 제거하였다.

[0081] 이하 본 발명의 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러한 하기한 실시예는 본 발명의 일 실시예일뿐 본 발명이 하기한 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0082] **실시예**

[0083] 제조예 1: 산 처리된 MOF 준비

[0084] MOF는 HKUST-1 [Cu₃(btc)₂] (Basolite C300, Sigma Aldrich 제조)을 준비하였다. HKUST-1은 Cu를 기본으로 하며 paddle-wheel 단위체로 벤젠트리카복실산(benzenetricarboxylic acid, btc)에 의해 링크되어 있다. 상기 화합물은 3D 채널로 구멍 크기가 1 nm 이며 높은 열적 안정성과 다른 MOF에 비해 높은 물의 내구성을 가지고 있다. HKUST-1은 지름이 ~9 Å 의 교차하는 3차원 채널을 가지며 그 주위로 지름이 ~5 Å 의 사면체 사이드 포켓으로 둘러 쌓여있다. 그리고 이 채널과 사이드 포켓을 이어 주는 ~3.5 Å 의 기공을 가진다.

[0085] 상기 HKUST-1에 대하여 황산 (98wt%)을 이용하여 희석하여 pH3으로 산처리를 하였다. 황산의 농도를 pH 3으로 희석시켜 일정량의 HKUST-1을 둥근 플라스크에 첨가하여 에탄올과 함께 4시간 동안 교반하였다. 그 후 MOF를 중이필터를 이용하여 감압하고 50 °C 의 오븐에서 24시간 동안 진공 상태로 건조시키면 산 처리된 MOF(HKUST-1)를 얻을 수 있다.

[0086] 실시예 1

[0087] PSF (UDEL P-3500 LCD, Solvay 제조 (미국))에 있는 미반응된 불순물을 제거하기 위하여 100 °C에서 24시간 동안 건조한 후, PSF 16wt%, MOF로서 HKUST-1 [Cu₃(btc)₂] (Basolite C300, Sigma Aldrich 제조) 0.5wt% 및 DMF 83.5wt%의 조성비로 캐스팅 용액을 제조하였다. 완전히 혼합시켜 미세기포를 발생시키지 않기 위하여 질소분위기에서 교반 속도를 30 rpm, 상온에서 24시간 이상 교반하였다. 그리고 캐스팅 용액의 응집을 막기 위하여 완성 후 바로 제막하여, 수처리 분리막을 제조하였다.

[0088] 실시예 2

[0089] PSF (UDEL P-3500 LCD, Solvay 제조 (미국))에 있는 미반응된 불순물을 제거하기 위하여 100 °C에서 24시간 동안 건조한 후, PSF 16wt%, 제조예 1에서 산처리된 MOF 0.5wt% 및 DMF 83.5wt%의 조성비로 캐스팅 용액을 제조하였다. 완전히 혼합시켜 미세기포를 발생시키지 않기 위하여 질소분위기에서 교반 속도를 30 rpm, 상온에서

24시간 이상 교반하였다. 그리고 캐스팅 용액의 응집을 막기 위하여 완성 후 바로 제막하여, 수처리 분리막을 제조하였다.

[0090] **실시예 3**

[0091] MOF의 함량을 0.1wt%로 하고, DMF의 함량을 83.9wt%로 한 점을 제외하고, 실시예 2에서의 동일한 방법으로 수처리 분리막을 제조하였다.

[0092] **실시예 4**

[0093] MOF의 함량을 0.25wt%로 하고, DMF의 함량을 83.75wt%로 한 점을 제외하고, 실시예 2에서의 동일한 방법으로 수처리 분리막을 제조하였다.

[0094] **실시예 5**

[0095] MOF의 함량을 1.0wt%로 하고, DMF의 함량을 83wt%로 한 점을 제외하고, 실시예 2에서의 동일한 방법으로 수처리 분리막을 제조하였다.

[0096] **실시예 6**

[0097] PSF (UDEL P-3500 LCD, Solvay 제조 (미국))에 있는 미반응된 불순물을 제거하기 위하여 100 °C에서 24시간 동안 건조한 후, PSF 18wt%, 제조예 1에서 산처리된 MOF 0.25wt% 및 DMF 81.75wt%의 조성비로 캐스팅 용액을 제조하였다. 완전히 혼합시켜 미세기포를 발생시키지 않기 위하여 질소분위기에서 교반 속도를 30 rpm, 상온에서 24시간 이상 교반하였다. 그리고 캐스팅 용액의 응집을 막기 위하여 완성 후 바로 제막하여 지지층을 제조하였다.

[0098] 상온 하에서 지지층을 2 wt% m-페닐렌디아민 용액에 아민 단량체가 지지층의 기공에 충분히 흡수될 수 있도록 2분 동안 침지시킨 후, 롤러를 사용하여 표면에 존재하는 과잉의 용액을 제거하였다. 테프론 프레임(Taflon Flame)과 실리콘 프레임(Silicon Flame)을 사용하여 지지층을 고정시킨 후 0.05 wt% 트리메소일 클로라이드 용액에 침지하여 계면 중합반응하였고, 이를 회수하여 상온에서 1분 동안 건조한 후 미반응 단량체를 제거하기 위해 2000ppm NaHCO₃ 용액에 1시간 동안 침지시킨 후 24 시간 동안 증류수에 보관하였다.

[0099] **실시예 7**

[0100] PSF의 함량을 18wt%로 하고, MOF의 함량을 0.5wt%로 하고, DMF의 함량을 81.5wt%로 한 점을 제외하고, 실시예 6에서의 동일한 방법으로 수처리 분리막을 제조하였다.

[0101] **실시예 8**

[0102] PSF의 함량을 18wt%로 하고, MOF의 함량을 0.75wt%로 하고, DMF의 함량을 81.25wt%로 한 점을 제외하고, 실시예 6에서의 동일한 방법으로 수처리 분리막을 제조하였다.

[0103] **비교예 1**

[0104] PSF (UDEL P-3500 LCD, Solvay 제조 (미국))에 있는 미반응된 불순물을 제거하기 위하여 100 °C에서 24시간 동안 건조한 후, PSF 16wt% 및 DMF 84wt%의 조성비로 캐스팅 용액을 제조하였다. 완전히 혼합시켜 미세기포를 발생시키지 않기 위하여 질소분위기에서 교반 속도를 30 rpm, 상온에서 24시간 이상 교반하였다. 그리고 캐스팅 용액의 응집을 막기 위하여 완성 후 바로 제막하여, 수처리 분리막을 제조하였다.

[0105] **비교예 2**

[0106] PSF의 함량을 18wt%로 하고, MOF의 함량을 0wt%로 하고, DMF의 함량을 82wt%로 한 점을 제외하고, 실시예 6에서와 동일한 방법으로 수처리 분리막을 제조하였다.

[0107] **평가**

[0108] **실험예 1**

[0109] 실시예 3, 실시예 4, 실시예 2 및 실시예 5(MOF 함량 0.1wt%, 0.25 wt%, 0.5 wt% 및 0.1 wt% 순서)에 제조된 수처리 분리막에 대하여 하기 수학적 식 1에 의해 수투과유량(water flux)를 측정하여 도 2에 나타내었다.

[0110] [수학적 식 1]

[0111]
$$Water\ flux\ (LMH) = \left(\frac{permeate\ volume(\ell)}{area(m^2) \times time(hour)} \right)$$

[0112] 도 2에서 세로축 단위인 LMH에서 상기 L은 막을 통과하는 물의 양(리터), 상기 M은 막의 면적(m²), 상기 H는 통과하는 시간(hour)이다. 즉, 1m²의 막 면적에 1시간 동안 몇 리터의 물이 통과하였는지에 대한 평가 단위이다.

[0113] 0.1wt%에서 0.5wt%로 첨가량이 증가할수록, 즉, 실시예 3, 실시예 4 및 실시예 2의 순서대로 분리막의 수투과유량이 증가하였으나 1.0wt%를 넣은 실시예 5의 분리막에서는 수투과유량이 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 그 이유는 다량의 첨가된 첨가제들 간에 서로 응집이 일어나 수투과유량이 감소 되었기 때문이다.

[0114] **실험예 2**

[0115] 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1의 수처리 분리막에 대하여 하기 수학적 식 1에 의해 수투과유량을 측정하고, 그 결과를 도 3에 나타내었다.

[0116] [수학적 식 1]

[0117]
$$Water\ flux\ (LMH) = \left(\frac{permeate\ volume(\ell)}{area(m^2) \times time(hour)} \right)$$

[0118] 도 3에서 LMH는 단위시간당 통과하는 물의 양을 의미한다. 상기 L은 막을 통과하는 물의 양(리터), 상기 M은 막의 면적(m²), 상기 H는 통과하는 시간(hour)이다. 즉, 1m²의 막 면적에 1시간 동안 몇 리터의 물이 통과하였는지에 대한 평가 단위이다.

[0119] 도 3의 결과로부터, 비교예 1 대비하여 MOF를 포함한 실시예 1 및 실시예 2에서 각각 33%, 72%의 수투과도가 향상됨을 확인할 수 있다.

[0120] **실험예 3**

[0121] 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1의 수처리 분리막에 대하여 분리막의 친수성 증가와 화학적 구조 변화를 확인하기 위하여 XPS (X-ray photoelectron spectrometer, K-Alpha, Thermo Electron)를 사용하여 분석하였다. 도 4는 XPS 분석 결과이다.

[0122] 도 4에서 비교예 1에서는 Cu에 해당하는 피크가 없고, 실시예 1에서는 CuO에 해당하는 피크가 결합에너지 933.36eV에서 나타나고, 실시예 2에서는 Cu, CuO 및 Cu(OH)₂에 해당하는 피크가 각각 931.98 eV, 933.38 eV 및 934.78 eV에서 나타났다. 산처리된 MOF를 사용한 실시예 2에 OH 피크가 존재하여 실시예 1 보다 더욱 우수한 친수성을 가지게 될 것으로 예상된다.

[0123] **실험예 4**

[0124] 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1의 수처리 분리막에 대하여 접촉각을 측정 (FTA-200, First Ten Angstroms 제조) 하여 친수성 특성을 평가하여 하기 표 1에 기재하였다. 표 1의 결과로부터, 실시예 1 및 실시예 2의 접촉각이 비교예 1 대비 감소됨에 따라 친수성이 증가되었음을 확인하였다.

[0125] **실험예 5**

[0126] 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1의 수처리 분리막이 사용된 후, 투과 수량에 있는 용출된 MOF 내의 Cu 금속을 확인하기 위하여 ICP(inductively coupled plasma) (제조사: LEEMAN, 모델명: Direct Reading Echelle) 측정을 하였고, 그 결과를 하기 표 1에 기재하였다. 표 1의 결과로부터 산처리된 MOF를 사용하는 실시예 2에서는 Cu 이온이 측정되지 않아 용출되지 않았음을 확인하였다.

표 1

	비교예 1	실시예 1	실시예 2
접촉각(°)	72.7	66.9	59.0
Cu 이온 농도 (ppm)	검출되지 않음	0.053±0.001	검출되지 않음

[0128] **실험예 6**

[0129] 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1의 수처리 분리막의 내오염성을 하기 방법에 의해 평가하였다.

[0130] dead-end 방식의 투과 장비를 사용하여 1 kg_f/cm²의 압력으로 BSA(bovin serum albumin) 100 ppm을 투입하였다. 그리고 1시간 이상 여과하여 투과유량 감소 평가한 결과를 도 5에 나타내었다.

[0131] 실시예 1 및 실시예 2가 비교예 1 대비 높은 투과유량을 나타내었다. 이는 분리막 안에 친수성 MOF가 존재하기 때문에 표면에 BSA 분자들이 흡착하는 것을 방지하여주기 때문으로 이해된다.

[0132] 실시예 1 및 실시예 2의 내오염성 증가를 보다 자세하게 평가하기 위하여 MFI 지수를 도입하여 계산한 결과로도 도 6에 나타내었다. MFI 값은 일정한 압력에서 V와 t/V의 그래프에서 선형의 기울기를 가지는 값으로 작은 값을 나타낼수록 막의 오염성이 향상된다고 할 수 있다. 계산한 결과 비교예 1 보다 실시예 1 및 실시예 2의 MFI 값이 작아지는 결과를 얻을 수 있었으며 이를 통해 MOF와 산 처리된 MOF를 첨가함으로써 기존의 PSF 막의 내오염성을 향상시킬 수 있음을 알 수 있다.

[0133] **실험예 7**

[0134] 비교예 2, 실시예 6, 실시예 7 및 실시예 8의 수처리용 분리막 표면의 친수성(hydrophilicity)을 알아보기 위하여 지지층 표면과 물의 접촉각도(θ)를 (FTA-200, First Ten Angstroms)을 이용하여 막 표면 변화를 측정하였다.

[0135] 도 7에 나타난 바와 같이, 비교예 2에 따른 수처리용 분리막의 지지층 표면과 물의 접촉각도(θ)는 68.5° 인 반면, 실시예 6~8에 따른 수처리용 분리막의 지지층 표면과 물의 접촉각도(θ)는 58.8~64.7° 인바, 실시예 6~8의 경우, 비교예 2에 비해, 수처리용 분리막의 지지층 표면의 친수성이 높음을 확인할 수 있었고, 이는 산처리된 MOF로 인한 결과이다.

[0136] **실험예 8**

[0137] 실시예 7 및 비교예 2의 수처리용 분리막에 대하여 수투과유량 및 염체거울을 측정하고자, 27.01cm²의 면적을 가지는 수처리용 분리막을 준비하고, 19.5bar 공급압력, 25℃의 수온 조건에서 2000ppm의 NaCl 수용액을 공급하여 실험을 진행하였다. 이때, 수투과유량 측정은 지지층을 2시간 동안 안정화시킨 후, 30분 동안 투과부피(permeate volume)를 측정하였고, 수처리용 분리막의 수투과유량은 하기 수학적 식 2로 계산하였다.

[0138] [수학식 2]

$$Water\ flux\ (GFD) = \left(\frac{permeate\ volume\ (gallon)}{area\ (ft^2) \times time\ (day)} \right)$$

[0140] 또한, 염제거율 평가는 Conductivity meter(Istek, 460CP)를 사용하여 측정하였고, 수처리용 분리막의 염제거율은 하기 수학식 3으로 계산하였다.

[0141] [수학식 3]

$$Salt\ rejection\ (\%) = \left(1 - \frac{C_{permeate}}{C_{feed}} \right) \times 100$$

[0143] 도 8에 나타난 바와 같이, 실시예 7의 수처리용 분리막은 수투과유량이 27.65 GFD이고, 염제거율이 95.7%인 것으로, 비교예 2의 수처리용 분리막 보다 수 투과유량 및 염제거율 모두 최종적으로 우수함을 확인할 수 있었다.

[0144] **실험예 9**

[0145] 실시예 7 및 비교예 2의 수처리용 분리막 표면을 감쇠전반사 적외선 분광광도계(ATR-FTIR)으로 화학적 결합에 대해 분석하였다. 구체적으로, 시료에 적외선을 주사하면 각각의 화학적 결합이 고유한 영역의 파장을 흡수하여 스펙트럼이 발생하게 되는데, 이를 해석함으로써 화학적 결합에 대해 분석하였다.

[0146] 도 9에 나타난 바와 같이, 실시예 7 및 비교예 2의 수처리용 분리막 표면을 분석한 결과 450 ~ 2000cm⁻¹ 범위에서 같은 패턴의 피크가 나타나는데, 이는 전형적인 폴리설폰 고분자의 스펙트럼인 것을 확인할 수 있었다. 또한, 1660, 1609, 1547cm⁻¹ 범위에서 같은 패턴의 피크가 나타나는데, 이는 폴리아미드 고분자의 스펙트럼인 것으로 확인할 수 있었다. 구체적으로, 1660cm⁻¹의 피크는 Amide I 밴드로서 C=O stretching, C-N stretching, C-C-N deformation vibration을 나타내고, 1609cm⁻¹의 피크는 Aromatic amide 밴드로서 N-H deformation vibration, C=C ring stretching vibration을 나타내며, 1547cm⁻¹의 피크는 Amide II 밴드로서 N-H와 -CO-NH- 그룹에서의 N-C stretching vibration을 나타낸다.

[0147] 즉, ATR-FTIR을 통해 수처리용 분리막 표면의 화학적 결합을 관찰한 결과 폴리아미드 결합이 뚜렷하게 발견되는 것으로 보아, 계면 중합반응을 통해 수처리용 분리막이 형성된 것을 확인할 수 있었다. 이는 실시예 7에서 지지층의 증가된 친수성으로 하여금, m-페닐렌디아민이 쉽게 지지층에 확산, 흡착되어 얇은 폴리아미드 고분자를 포함하는 활성층이 형성된 결과이다.

[0148] **실험예 10**

[0149] 실시예 7 및 비교예 2의 수처리용 분리막 표면에 대하여 전계방사형 주사전자현미경(FE-SEM)으로 분석하였다.

[0150] 도 10에 나타난 바와 같이, 실시예 7 및 비교예 2의 수처리용 분리막에서는 공통적으로 ridge and vally 구조가 나타났으며 amide 결합의 cross-link 구조가 선명하게 관찰되었다. 비교예 2에 따른 수처리용 분리막 표면은 ridge and vally 구조를 보이나, 실시예 7은 매끄러운 형태의 ridge and vally 구조를 확인할 수 있었으며 MOF가 포함된 역삼투막은 기본적인 폴리아미드 특징을 나타내는 것을 알 수 있었다. 이는 실시예 7에서 지지층의 증가된 친수성으로 하여금, m-페닐렌디아민이 쉽게 지지층에 확산, 흡착되어 균일한 폴리아미드 고분자를 포함하는 활성층이 형성된 결과이다.

[0151] **실험예 11**

[0152] 실시예 7 및 비교예 2에 따른 수처리용 분리막 표면의 주사탐침현미경(AFM)으로 분석하였다.

[0153] 도 11에 나타난 바와 같이, 실시예 7의 경우, 지지층에 산처리된 MOF를 포함시킨 결과, 지지층의 다공성 및 친수성을 증가시켜 수처리용 분리막 표면의 거칠기 인자에 영향을 준 것이다. 즉, 실시예 7에 따른 수처리용 분리막 표면의 경우, 비교예 2에 따른 수처리용 분리막 표면에 비해 거칠기 인자 즉, 표면조도 수치가 감소 하였다.

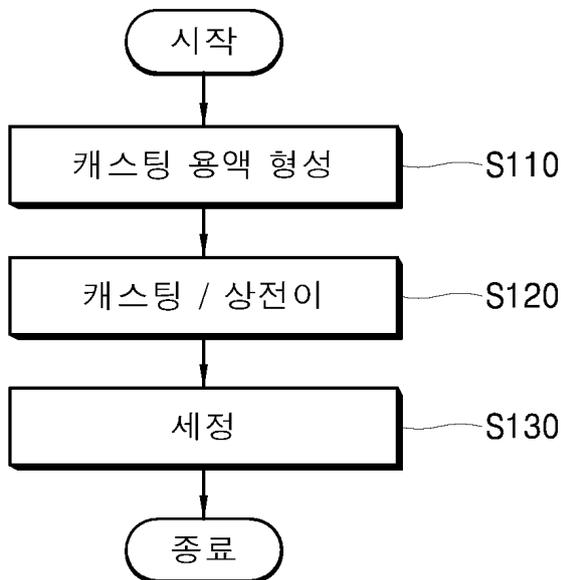
이는 실시예 7의 경우, 지지층에 산처리된 MOF를 포함시킨 결과, 지지층의 다공성 및 친수성을 증가시켜 수처리용 분리막 표면의 거칠기 인자에 영향을 준 것이다. 즉, 실시예 7에 따른 수처리용 분리막 표면은 지지층의 친수성과 다공성 증가에 의해 m-페닐렌디아민 용액이 쉽게 지지층에 확산, 흡착되어 얇은 폴리아미드 고분자를 포함하는 활성층이 형성되었기 때문에 거칠기 인자가 감소 했다고 볼 수 있으며 수처리용 분리막의 수투과유량을 증가 시킬 수 있다.

[0154]

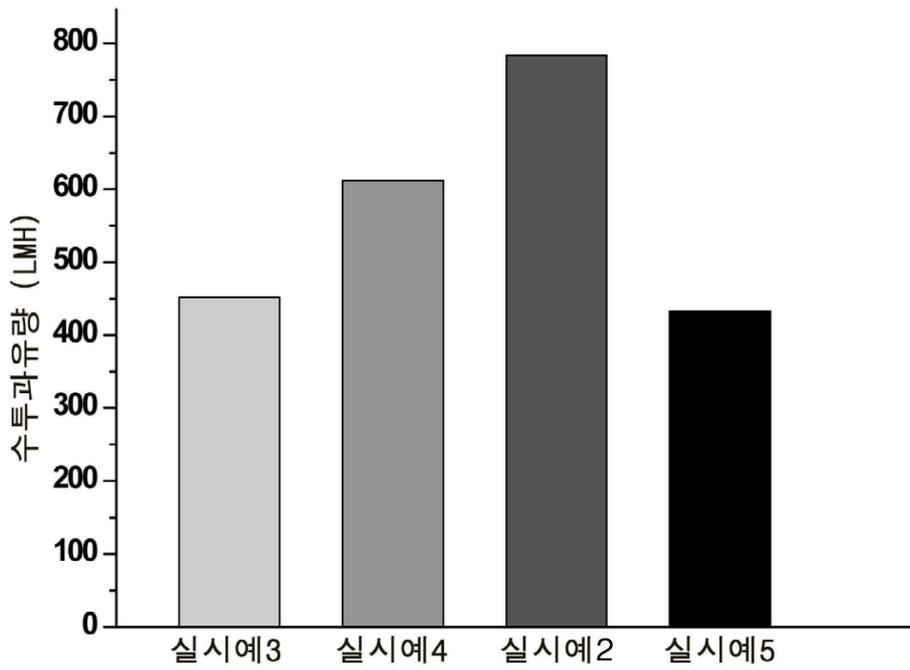
전술한 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

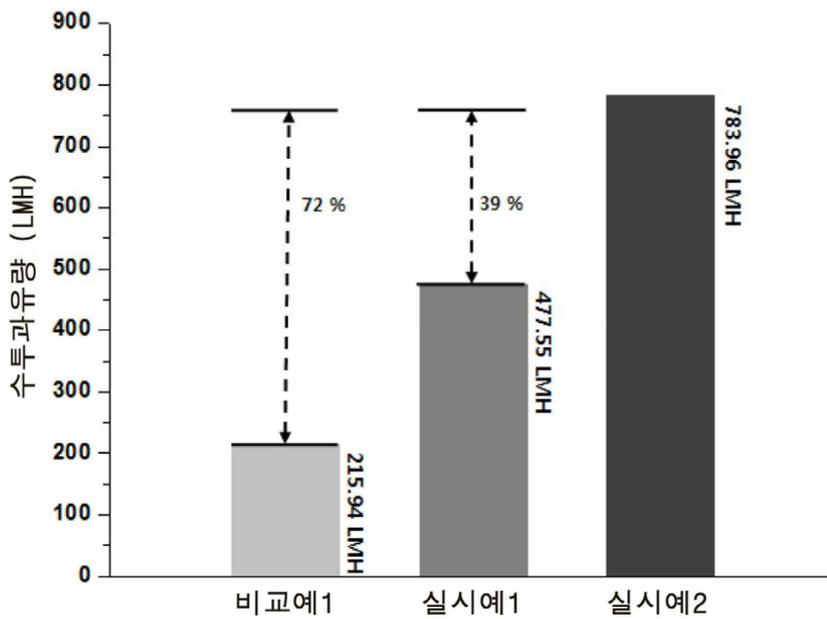
도면1



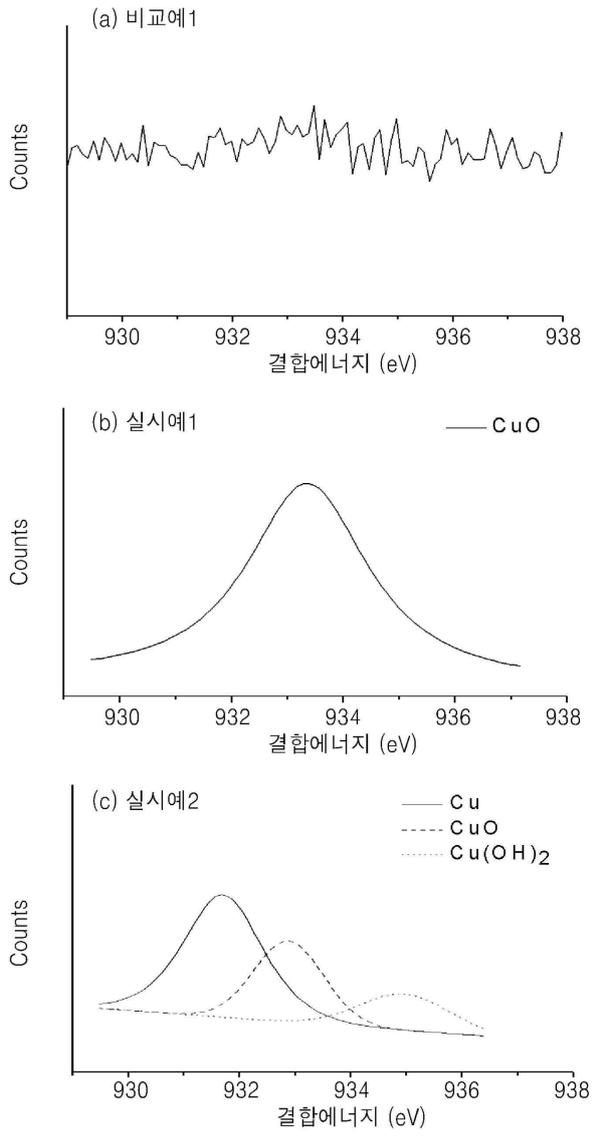
도면2



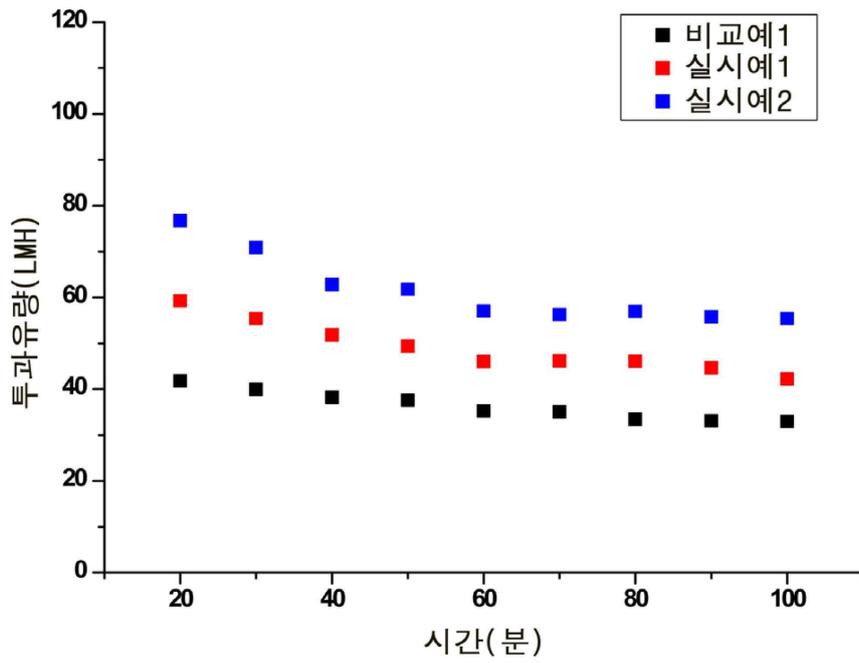
도면3



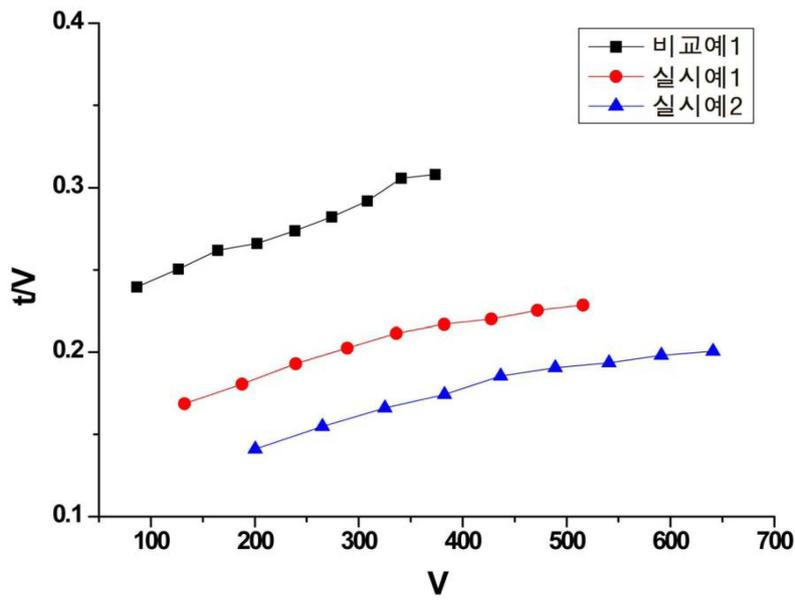
도면4



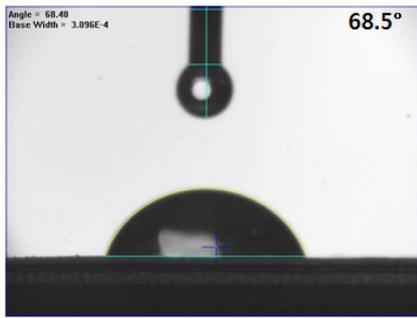
도면5



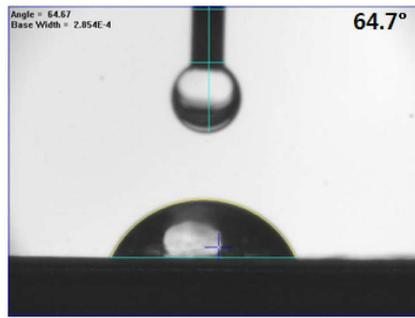
도면6



도면7



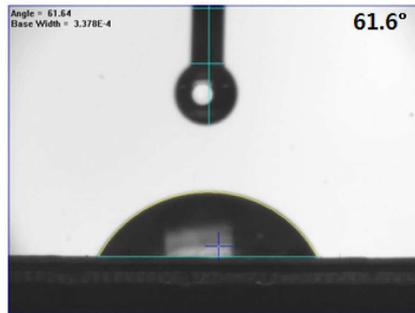
(a) 비교예 2



(b) 실시예 6

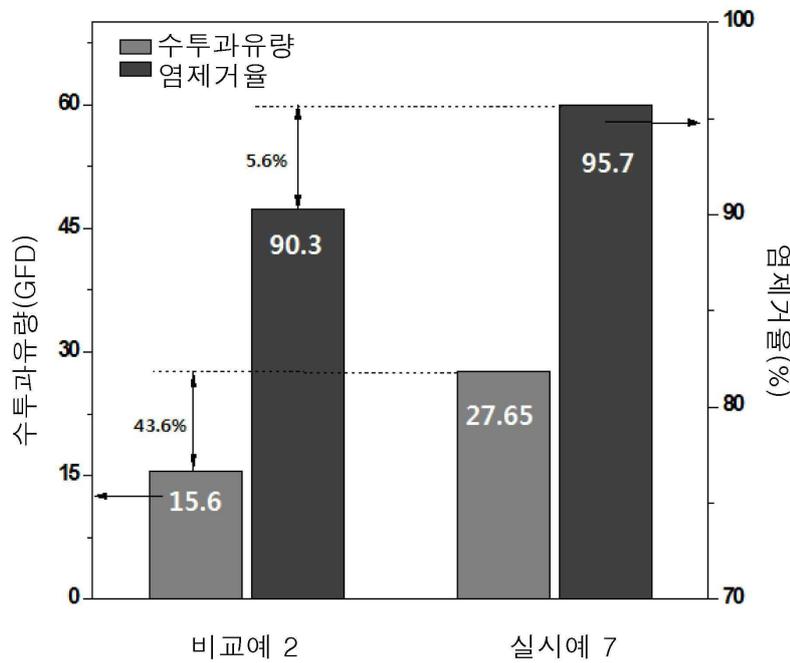


(c) 실시예 7

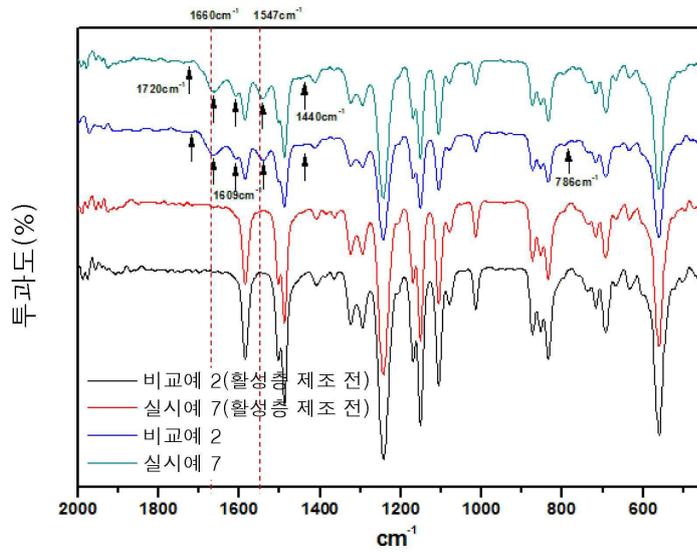


(d) 실시예 8

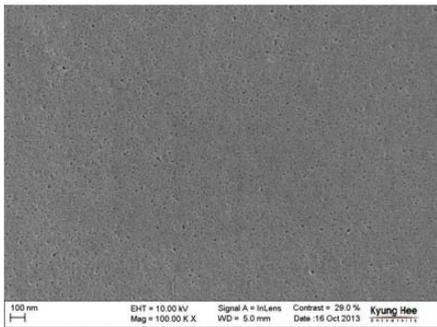
도면8



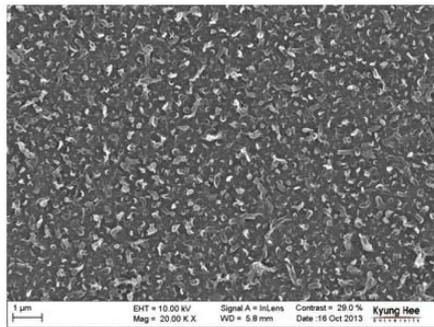
도면9



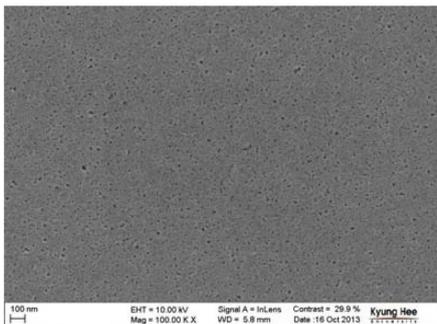
도면10



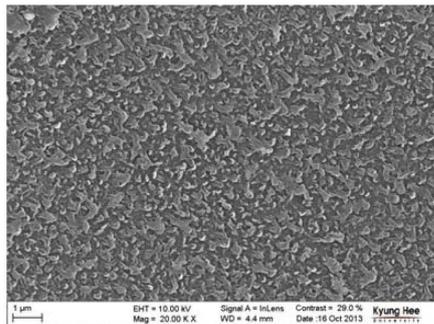
(a)비교예 2(활성층 제조 전)



(b) 비교예 2

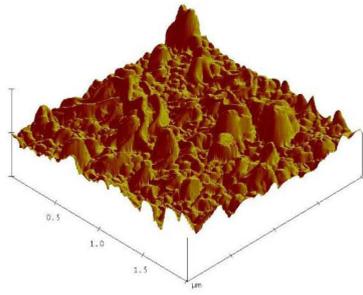


(c) 실시예 7(활성층 제조 전)

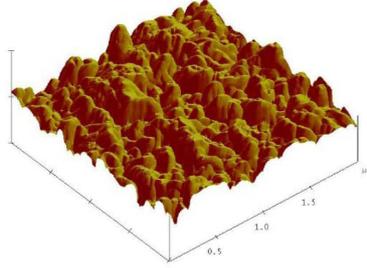


(d) 실시예 7

도면11



(a) 비교예 2



(b) 실시예 7

거칠기 인자

	RMS (nm)	Ra (nm)	Rmax (nm)	표면적(μm^2)
(a) 비교예 2	80.7	61.4	501.8	8.5
(b) 실시예 7	61.4	50.3	381.9	7.2