

물을 사용한 ZIF-8/폴리우레탄 멤브레인의 제조

이예찬 · 정윤경 · 이연식[†]

전북대학교 화학공학부

(2022년 7월 29일 접수, 2022년 8월 24일 수정, 2022년 9월 16일 채택)

Water-based Preparation of ZIF-8/Polyurethane Membranes

Ye-Chan Lee, Yun-Gyeong Jeong, and Youn-Sik Lee[†]

Division of Chemical Engineering, Jeonbuk National University, 567 Baekje-Daero, Deokjin-gu, Jeonju, Jeonbuk 54896, Korea

(Received July 29, 2022; Revised August 24, 2022; Accepted September 16, 2022)

초록: 최근에 금속-유기 구조체(MOF)의 응용범위 확대와 가공성 향상을 위하여 MOF/고분자 하이브리드 멤브레인 에 대한 연구들이 활발하게 진행되고 있는데, 멤브레인들은 일반적으로 고분자 용액과 MOF 입자로부터 제조된다. 본 연구에서는 MOF의 일종인 zeolitic imidazolate framework-8(ZIF-8)를 선택하여 유기용매를 사용하지 않는 방법으로 ZIF-8/고분자 하이브리드 멤브레인을 제조하고자 하였다. 먼저 ZIF-8 나노입자의 분산성을 향상시키기 위하여 Zn^{2+} , 2-methylimidazole 및 술폰산화 폴리스티렌(PSS) 수용액으로부터 PSS@ZIF-8 나노입자를 합성한 후, 분산제와 함께 폴리우레탄(PU) 에멀전에 분산시키고 폴리스티렌 기판 위에 캐스팅함으로써, 투명한 ZIF-8/PU 멤브레인을 성공적으로 제조하였으며 멤브레인의 인장특성과 흡수율을 고찰하였다(PSS@ZIF-8 함량: 최대 41 wt%).

Abstract: In order to extend application field and improve processability of crystalline metal-organic frameworks (MOFs), recently MOF/polymer hybrid membranes have been actively studied. Such membranes are generally prepared from polymer solutions and MOF particles. In this research, we chose zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8), one of MOF families, and attempted to prepare ZIF-8/polymer hybrid membranes without using any organic solvent. In order to improve dispersibility of ZIF-8 particles, ZIF-8 was prepared from an aqueous solution containing Zn^{2+} , 2-methylimidazole and polystyrene sulfonate (PSS). Through dispersion of PSS@ZIF-8 particles along with a dispersing agent into a polyurethane (PU) emulsion and casting on a polystyrene substrate, transparent ZIF-8/PU membranes were successfully prepared (PSS@ZIF-8 content: maximum 41 wt%), and characterized with respect to their tensile properties and water uptakes.

Keywords: metal-organic framework, zeolitic imidazolate framework-8, polyurethane emulsion, zeolitic imidazolate framework-8/polyurethane hybrid membrane.

서 론

금속-유기 구조체(metal-organic framework, MOF)는 금속 이온이 유기 리간드와 결합하여 형성된 2차원 혹은 3차원 결정체인데, 금속이온과 리간드의 조합에 따라 다양한 형태를 형성하며 현재 20000여 종 이상이 문헌에 발표되었다.¹ 특히 Zn 이온과 2-methylimidazole(Hmim)로부터 제조되는 ZIF-8는 지올라이트와 유사한 구조를 갖는데 제법이 매우 간단하고 가공 창의 직경이 작을뿐만 아니라 열적 화학적 안정성이 매우 우수하기 때문에 촉매, 센서 또는 기체의 분리와 저장

을 위한 멤브레인 형태로 많이 활용된다.² 그러나 이러한 MOF 멤브레인들은 제조단가가 너무 높고 대면적으로 제조하기가 어려우며 유연성이 결핍되어 쉽게 부서지기 때문에 상업화가 어렵다는 단점이 있다.³ 이러한 문제점들을 극복할 수 있는 한 방법은 MOF 나노입자들이 고분자 매트릭스에 균일하게 분산된 MOF/고분자 하이브리드 멤브레인을 제조하여 사용하는 것이다.⁴

MOF/고분자 멤브레인 제조에서 중요한 것은 기체 분자나 이온들에 대한 선택성을 높이기 위해서 MOF 함량을 충분히 높이는 것이다.³ 그러나 대부분의 무기 나노입자들과 마찬가지로 MOF 입자들은 응집력이 높고 고분자와 친화도가 낮아서 일반적으로 고분자 매트릭스에 잘 분산되지 않는다. 이러한 문제를 해결할 수 있는 방법은 고분자에 금속이온과 리간드를 첨가하여 고분자 매트릭스 표면에서 MOF 입자가 생성

[†]To whom correspondence should be addressed.
yosklear@jbnu.ac.kr, ORCID[®] 0000-0002-5709-3928
©2022 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

되도록 하거나, MOF 초기 결정체를 고분자에 흡착시킨 후 성장시키는 것이다. 또는 중합 개시제나 중합반응을 일으킬 수 있는 작용기가 결합된 MOF와 단량체의 중합반응을 통하여 고분자로 코팅된 MOF를 제조함으로써, 입자의 분산성을 향상시킬 수 있다. 예를 들면, Shahid 등은 폴리이미드 계열인 Matrimid® 용액을 물에 투하하여 고분자 입자를 형성시키고, (3-aminopropyl) imidazole을 첨가하여 입자 표면에 이미다졸 리간드를 도입하였다.⁵ 표면의 화학구조가 개질된 고분자 분산액에 Zn²⁺와 Hmim을 첨가하여 ZIF-8을 생성시킨 후, 유리 기판에 캐스팅(casting)하여 하이브리드 멤브레인을 제조하였다(ZIF-8 함량: 최대 40%). 그러나 이러한 방법들은 제조과정이 복잡하여 상업적 생산에 적용하기에는 한계가 있다. 가장 단순하고 경제적인 방법은 이미 제조된 MOF 입자를 고분자와 직접 혼합하여 멤브레인을 제조하는 것이다. Ordonez 등은 *N,N*-dimethylformamide(DMF)를 사용하여 ZIF-8 입자를 제조하고 클로로포름에 분산시켰으며 폴리이미드 일종인 Matrimid®이 용해된 클로로포름 용액과 혼합한 후, 캐스팅법으로 하이브리드 멤브레인을 제조하였다.³ ZIF-8 함량이 60 wt% 보다 높으면 유연성이 감소하여 다루기 어려웠으며, 하이브리드 멤브레인에 존재하는 ZIF-8 함량이 50 wt%일 때 ZIF-8에 의한 기체분자들의 분리효과가 관찰되었다. Yang과 Chung은 분산성을 개선하기 위하여 ZIF-8 입자를 DMF를 사용하여 제조하고 젖은 상태로 polybenzimidazole (PBI) 용액에 첨가한 후 캐스팅하여 ZIF-8/PBI 하이브리드 멤브레인을 제조하였다.⁶ 제조한 멤브레인에 대하여 H₂/CO₂ 분리실험을 수행한 결과, ZIF-8 부피함량이 63.6%에 도달하면 ZIF-8 입자가 PBI 매트릭스에 균일하게 분산되지 않았다.

지금까지 문헌에 발표된 ZIF-8를 포함한 다양한 MOF/고분자 하이브리드에 대한 연구에서는 대부분이 고분자를 유기용매에 용해시키고 MOF 나노입자를 첨가한 후 캐스팅하여 멤브레인을 제조하기 때문에, 제조 환경이 유해한 유기용매에 노출되어 있다. 따라서 MOF/고분자 하이브리드 멤브레인을 공업적으로 생산하기 위해서는 유기용매를 사용하지 않는 제법 개발이 절실히 요구된다.

본 연구에서는 Zn²⁺, Hmim 및 술폰산화 폴리스티렌(polystyrene sulfonate, PSS)을 수용액에서 반응시킴으로써 PSS 사슬이 꿰어진(threaded) PSS@ZIF-8 나노입자를 합성하였다. PSS@ZIF-8 입자들은 소량의 분산제와 함께 폴리우레탄(polyurethane, PU) 에멀전(emulsion)에 분산시키고 캐스팅함으로써 투명한 ZIF-8/PU 멤브레인을 성공적으로 제조하였으며, 멤브레인의 흡수율과 인장강도를 고찰하였다.

실 험

실험재료. Hmim(99%)은 Acros organics(USA)에서 구입하였고, poly(sodium 4-styrenesulfonate), sodium dodecyl sulfate

(SDS) 및 zinc nitrate hexahydrate(Zn(NO₃)₂·6H₂O, 98%)는 Sigma-Aldrich(USA)에서 구입하였다(고형분 함량: 35 wt%). 우레탄 경화제 CARBODILITE(V-02-L2)는 Nisshinbo Chemical Inc(Japan)에서 구입하였다. 연질 PU(SPU) 에멀전(Shan-Pud-1)은 룩스폴리(주)(Korea)에서 제공하였으며, 경질 PU(HPU) 에멀전(YJ-350H)은 영진텍스켄(Korea)에서 구입하였다. 모든 시약과 용매는 정제하지 않고 사용하였다.

ZIF-8의 제조. Zn²⁺/Hmim/H₂O의 비율이 1/60/2228이 되도록 바이알에 0.744 g의 zinc nitrate hexahydrate(2.5 mmol)을 10 mL 증류수에 용해시키고, 플라스크에 12.3 g의 Hmim(0.15 mol)을 90 mL의 증류수에 용해시켰다.⁷ Hmim이 완전히 용해되면 바이알 수용액을 Hmim 수용액에 천천히 혼합하였다. 반응액이 뿌옇게 변한 상태에서 1시간 동안 300 rpm으로 교반하고, 24시간 방치하여 입자를 성장시켰다. 4000 rpm으로 20분 동안 원심분리한 후 메탄올 세척을 3회 반복하고 40 °C에서 24시간 건조하여 ZIF-8 입자를 제조하였다(수율: zinc nitrate hexahydrate 기준 20%).

PSS@ZIF-8의 합성. Zn²⁺/Hmim/H₂O의 비율이 1/60/2228이 되도록 바이알에 0.744 g의 zinc nitrate hexahydrate(2.5 mmol)을 10 mL 증류수에 용해시키고, 플라스크에 12.3 g의 Hmim(0.15 mol)과 poly(sodium 4-styrenesulfonate)을 90 mL의 증류수에 용해시킨 후, 두 수용액을 천천히 혼합하였다. 반응액이 뿌옇게 변한 상태에서 1시간 동안 300 rpm으로 교반하고, 24시간 방치하여 입자를 성장시켰다. 4000 rpm으로 20분 동안 원심분리한 후 메탄올로 3회 세척하고, 40 °C에서 24시간 건조하여 PSS@ZIF-8 입자를 합성하였다(수율: zinc nitrate hexahydrate 기준 35%).

PU 멤브레인의 제조. SPU 에멀전과 HPU 에멀전의 무게비가 100/0, 30/70, 50/50, 70/30, 0/100가 되도록 혼합하였다. 바이알에 증류수 11.2 g과 PU 에멀전 1.25 g을 넣은 후 볼텍스 믹서(WiseMix, VM-10, Germany)를 사용하여 분산시키고, PU 경화제(CARBODILITE) 0.0125 g(PU 고형분 대비 1 wt%)을 용액에 투입하였다. 용액이 잘 분산되면 폴리스티렌(polystyrene, PS) 살레에 붓고 65 °C에서 24시간 건조 후 110 °C에서 1시간 건조하여 멤브레인을 제조하였다.

PSS@ZIF-8/PU 멤브레인의 제조. 바이알에 증류수 11.2 g과 함께 PSS@ZIF-8를 PU 에멀전의 고형분(SPU/HPU=70/30, 35 wt%) 대비 각각 10, 20, 30, 50, 70, 80 wt%가 되도록 넣고 SDS를 투입한 후(PU 에멀전 고형분 대비 5 wt%), 30 분간 초음파분쇄기로 처리하였다. PU 에멀전 1.25 g을 넣은 후 믹서를 사용하여 분산시키고, PU 경화제를 0.0125 g(PU 대비 1 wt%) 투입하였다. 용액이 잘 분산되면 PS 살레에 붓고 65 °C에서 24시간 건조한 후 110 °C에서 1시간 건조하여 하이브리드 멤브레인을 제조하였다.

입자의 원소분석, 결정성 및 표면 분석. 제조한 입자들의 원소조성을 파악하기 위하여 원소분석을 실시하였다(IT/Flash

2000, Thermo Fisher Scientific, USA). 또한 입자들의 결정성을 확인하기 위하여 X-선 회절실험(XRD)을 수행하였다(multi-purpose high performance X-ray diffractometer(MPD-XRD, PANalytical X'PERT-PRO Powder, UK). 40 kV, 300 mA에서 $\text{CuK}\alpha(\lambda=1.54056 \text{ \AA})$ 표적과 Ni 필터를 사용하여 $2\theta=5\text{-}35^\circ$ 범위에서 측정하였다(스캔속도= $10^\circ/\text{min}$). EDS(energy-dispersive X-ray spectroscopy) 기능을 갖는 field emission-scanning electron microscope(FE-SEM, Carl Zeiss-SUPRA 40VP, Germany)를 이용하여 제조된 입자들과 하이브리드 멤브레인(표면/단면)을 분석하였다. FE-SEM 측정 전에 입자 표면에 백금 스퍼터링(sputtering) 전처리 과정을 통하여 전기전도성을 부여하였다.

인장특성 측정. 제조한 멤브레인의 인장특성을 파악하기 위하여 만능시험기(universal testing machine; UTM)를 이용하였다(Shimadzu AGS-500G, Japan). 측정 전에 멤브레인들을 65°C 에서 24시간 그리고 110°C 에서 1시간 건조하였다. 각 시료에 대하여 5개의 시편($50 \text{ mm}\times 10 \text{ mm}$)을 준비하여 측정하고(UTM head speed: $50 \text{ mm}/\text{min}$), 평균값을 계산하였다.

멤브레인의 함수율 측정. 멤브레인을 일정한 크기로 준비하여 110°C 에서 4시간 건조하고, 무게를 측정 한 후(W_{dry}), 25°C 에서 24시간 증류수에 침적시켰다. 멤브레인을 증류수로부터 분리하여 표면을 가볍게 닦아낸 후 막의 무게를 측정하고(W_{wet}), 다음 식을 이용하여 함수율(water uptake, WU)을 계산하였다.

$$\text{WU} = [(W_{\text{wet}} - W_{\text{dry}}) / W_{\text{dry}}] \times 100 \quad (1)$$

결과 및 토론

PU 멤브레인. 최근에는 환경보호가 국제적으로 중요한 이슈이기 때문에, PU를 유기용매에 용해시켜 사용하는 대신 PU 에멀전(수분산액)을 제조하여 코팅분야 등에 광범위하게 사용하고 있다.^{8,9} 본 연구에서는 SPU와 HPU 에멀전을 다양한 비율로 혼합하여 멤브레인을 제조하고 인장특성을 측정하였으며, 그 결과는 Figure 1에 나타났다. SPU/HPU(100/0) 멤브레인은 인장강도(2.7 MPa)가 너무 낮고 신장율(450%)은 너무 크기 때문에 멤브레인으로 활용하기 어렵다. HPU 함량이 증가함에 따라서 멤브레인 신장율은 서서히 감소하지만 인장강도는 증가하였다. 예를 들면, SPU/HPU(0/100) 멤브레인은 높은 인장강도와 낮은 신장율을 나타냈는데, 그 이유는 HPU 제조 시에 하이드록시 그룹(hydroxy group)이 많은 폴리올(polyol)을 사용하여 고분자의 가교 밀도가 높기 때문이다. SPU/HPU 블렌드에서 HPU 함량이 높을수록 멤브레인이 PS 지지체에 강하게 부착되어 분리가 어려웠다. SPU/HPU(70/30) 멤브레인의 인장강도는 3.3 MPa이고 신장율은 345%였으며 PS 지지체로부터 쉽게 분리되기 때문에, 가장 적합하다고

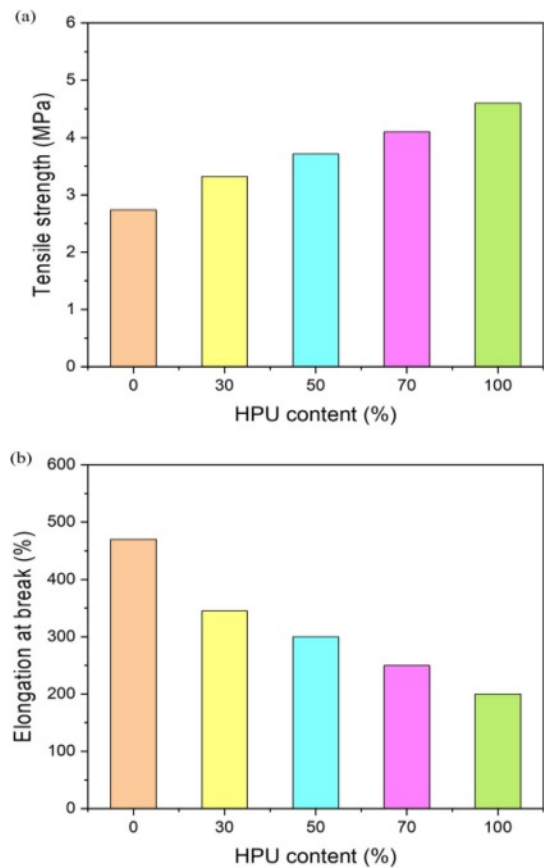


Figure 1. (a) Tensile strength and (b) elongation at break of PU membranes with different HPU contents.

판단되어 이후 모든 ZIF-8/PU 멤브레인 제조를 위해서 동일한 혼합비율(SPU/HPU=70/30)을 사용하였다.

PSS@ZIF-8 합성. 처음에는 단순히 ZIF-8 나노입자를 PU 에멀전(SPU/HPU=70/30)에 분산시켜 ZIF-8/PU 하이브리드 멤브레인을 제조하고자 하였으나, ZIF-8 입자가 PU 매트릭스에 균일하게 분산되지 않았다. 이러한 결과는 소수성 ZIF-8 입자와 PU의 친화도가 너무 낮고 입자 응집력이 너무 강하여 PU 매트릭스에서 ZIF-8 입자들이 응집하여 상분리를 일으키기 때문이다. 만일 PSS(수용성 고분자)를 반응액(수용액)에 첨가하여 ZIF-8를 제조한다면(PSS@ZIF-8), ZIF-8 입자에 PSS 사슬이 꿰어지고 입자 밖으로 노출된 사슬의 음전하로 인하여 ZIF-8 입자들 사이에 반발력이 발생함으로써 입자 응집력이 감소될 것으로 예측하였다. 따라서 본 실험에서는 PSS 농도가 다양한 반응수용액으로부터 PSS@ZIF-8를 합성하였다(PSS 첨가량: zinc nitrate hexahydrate 대비 20, 40, 70, 80 wt%). 제조된 PSS@ZIF-8 입자들에 대하여 FE-SEM 실험을 수행하였으며, 그 결과를 Figure 2에 나타났다. 입자들의 형태와 크기(직경: 200-250 nm)는 문헌에 발표된 실험 결과와 잘 일치하였다.¹⁰ PSS 첨가량이 증가할수록 PSS@ZIF-8 입자는 점점 작아져서 PSS 첨가량이 zinc nitrate hexahydrate

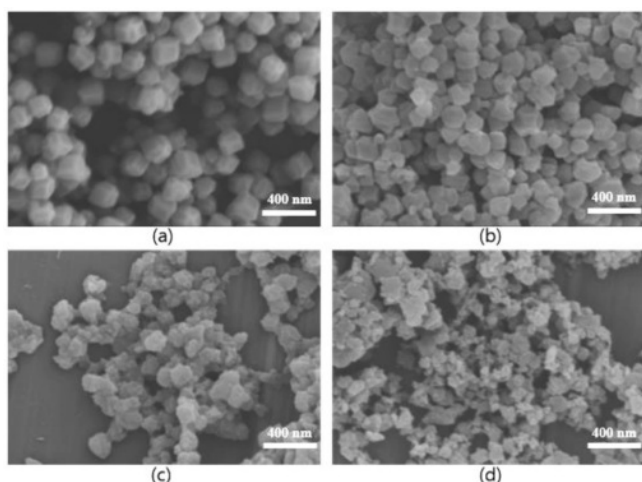


Figure 2. FE-SEM images of PSS@ZIF-8 particles synthesized in the presence of PSS (0, 60, 70, and 80 wt% with respect to zinc nitrate hexahydrate): (a) ZIF-8; (b) PSS60@ZIF-8; (c) PSS70@ZIF-8; (d) PSS80@ZIF-8.

70 wt%일 때에 160 nm로 감소하며, PSS 첨가량이 80 wt% 일때에는 입자의 특징적인 형태가 거의 사라졌다. 이러한 결과는 반응물에 존재하는 PSS가 ZIF-8 결정의 형성과 성장에 영향을 주기 때문에 너무 높은 농도로 존재하면, Zn²⁺ 이온과 리간드(Hmim)의 결합반응이 억제되어 ZIF-8 결정입자가 잘 형성되지 않기 때문이다.

제조된 입자들에 대하여 원소분석을 수행하였고 그 결과를 Table 1에 나타냈다. 순수한 ZIF-8에서는 황(S) 원소가 존재하지 않지만, PSS가 존재하는 반응수용액에서 생성된 PSS@ZIF-8 입자에서는 S 원소가 관찰되었다. PSS 첨가량이 zinc nitrate hexahydrate 대비 20 wt%에서 70 wt%까지 증가할수록 입자에 존재하는 S 함량이 증가하지만, 80 wt%에서 제조된 입자에서는 오히려 S 함량이 감소하였다. 이러한 결과는 PSS가 너무 높은 농도로 존재하면 ZIF-8 결정의 형성과 성장이 너무 많이 억제됨으로써 시료에 결정입자와 함께 불순물이 많이 존재하기 때문이라고 판단된다.

PSS 농도가 다양한 반응수용액으로부터 합성된 PSS@ZIF-

Table 1. Elemental Analysis Data of Various PSS@ZIF-8 Particles

Sample	Element composition (%)			
	C	H	N	S
ZIF-8	42.2	4.3	23.8	0.0
PSS20@ZIF-8	42.9	4.4	22.2	0.8
PSS40@ZIF-8	43.3	4.4	21.4	1.4
PSS70@ZIF-8	44.5	4.4	20.1	2.4
PSS80@ZIF-8	43.6	4.4	21.0	1.8

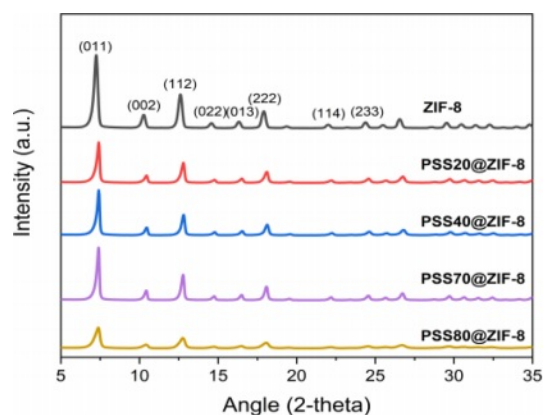


Figure 3. XRD patterns of PSS@ZIF-8 particles prepared using different amounts of PSS.

8 입자들의 결정성을 파악하기 위하여 XRD 실험을 수행하였으며, 그 결과를 Figure 3에 나타냈다. PSS@ZIF-8에 대한 X선 회절 피크들의 위치는 문헌에 발표된 결과와 잘 일치하였다.¹¹ PSS 첨가량이 70 wt%까지는 회절 피크들의 높이 (intensity)가 크게 감소하지 않았는데, 이러한 결과는 PSS 존재가 ZIF-8 결정성에는 큰 영향을 미치지 않는다는 것을 나타낸다. 한편 PSS 농도가 높을수록 ZIF-8 입자의 성장속도가 서서히 둔화되어 입자크기는 점차 작아지는 것으로 판단된다. 그러나 PSS 첨가량이 80 wt%일 때에는 결정입자의 성장속도가 너무 느려져서 시편에 미확인 비결정성 고체 불순물들이 많이 존재하기 때문에 회절 피크 높이가 현저히 감소되었다. 원소분석, FE-SEM 및 XRD 데이터에 기초하여, ZIF-8/PU 하이브리드 멤브레인을 제조하는데 있어서 ZIF-8 결정입자가 잘 생성되면서 동시에 입자에 꿰어진 PSS 함량이 최대인 PSS70@ZIF-8을 사용하였다. Guo 등은 PSS와 copper hydroxide nanostrand로부터 PSS 사슬이 결정입자에 꿰어진 PSS@HKUST-1 멤브레인을 합성하여 알칼리금속 이온들의 투과도를 측정된 결과, 술폰산기와 Li⁺ 이온의 낮은 결합력 (binding affinity)으로 인하여 Li⁺ 이온에 대한 투과선택성이 순수한 HKUST-1에 비하여 매우 현저하게 향상되었다.¹² 따라서 본 연구에서 PSS@ZIF-8로부터 제조된 멤브레인들도 알칼리금속 이온들의 투과특성 측면에서 매우 흥미로운 것으

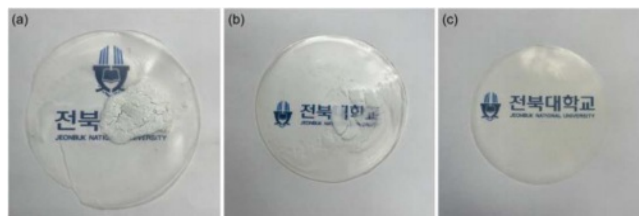


Figure 4. Photographs of ZIF-8/PU hybrid membranes prepared from (a) ZIF-8 and PU emulsion; (b) PSS@ZIF-8 and PU emulsion; (c) PSS@ZIF-8 and PU emulsion along with SDS.

로 기대된다.

ZIF-8/PU 하이브리드 멤브레인. PU 에멀전에 ZIF-8 입자를 분산시킨 후(ZIF-8 첨가량: 에멀전 고형분 대비 70 wt%) PS 살레에 캐스팅하고 건조하여 멤브레인을 제조한 결과, 멤브레인 중심부에 존재하는 하나의 큰 백색 덩어리가 관찰되었다(Figure 4(a)). 이런 결과는 ZIF-8 입자와 PU의 인력(친화력)이 입자 응집력에 비하여 현저히 낮아서 용매(물)가 증발하는 과정에서 ZIF-8 입자들이 응집했기 때문이다. PU 에멀전에 ZIF-8 입자를 투입하고 분산제로서 SDS를 첨가하였으나, 입자의 분산은 크게 개선되지 않았다.

한편, PSS70@ZIF-8 입자들을 PU 에멀전에 분산시키고 PS 살레에 캐스팅하여 건조한 결과, ZIF-8 입자들에 비해 분산 정도가 약간 개선되었다. 이러한 결과는 예상한 바와 같이 PSS 사슬이 ZIF-8입자에 켜어진 상태로 존재하기 때문에 입자 표면이 음전하를 띄게 되어 입자들 사이에 반발력이 발생했기 때문이라고 판단된다. 분산제 SDS를 에멀전의 고형분 대비 5 wt% 첨가한 경우에는, PSS@ZIF-8 입자들의 분산성이 더욱 개선되어 투명한 멤브레인이 제조되었다(Figure 4(c)), 이러한 결과는 PSS@ZIF-8 입자가 PU 매트릭스에 매우 균일하게 분산되었음을 의미한다. 소수성과 친수성을 함께 갖는 SDS는 소수성 부분으로 PSS@ZIF-8 입자 표면에 흡착하고 친수성 부분으로 입자 표면의 음전하 밀도를 증가시키기 때문에, 입자 응집력은 더욱 감소되어 결국 입자들이 PU 매트릭스에 균일하게 분산된 것으로 판단된다.

PSS@ZIF-8/PU 멤브레인에서 PSS@ZIF-8가 균일하게 분산되었는지를 확인하기 위하여 EDS 실험을 실시하였고, 그 결과를 Figure 5에 나타냈다. Zn²⁺와 S 원자를 나타내는 보라

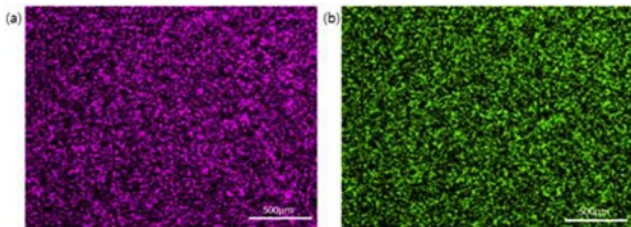


Figure 5. EDS elemental mappings of PSS@ZIF-8/PU membrane for (a) Zn²⁺ (purple); (b) S atom (green).

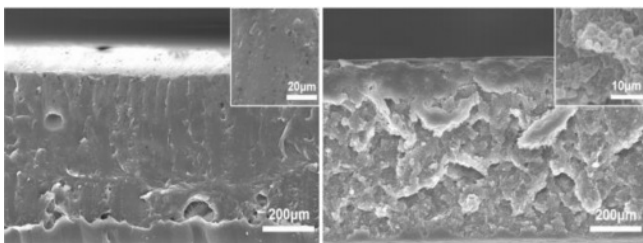


Figure 6. SEM images for cross-sections of membranes: (a) PU; (b) PSS@ZIF-8/PU.

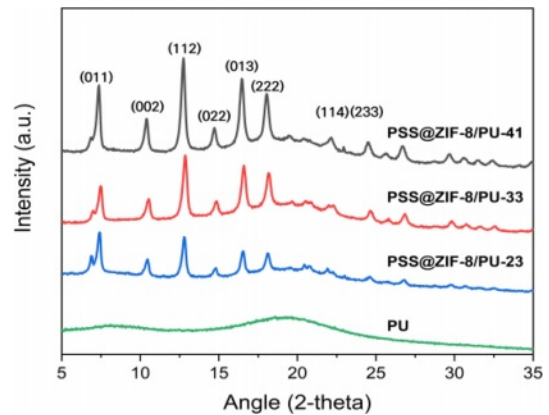


Figure 7. XRD patterns of PSS@ZIF-8/PU membranes with different PSS@ZIF-8 contents.

색과 녹색 반점들이 멤브레인 매트릭스에 조밀하고 균일하게 존재하는 것으로 관찰되었다. Figure 6는 순수한 PU 멤브레인과 PSS@ZIF-8/PU 멤브레인의 단면에 대한 SEM 이미지를 나타낸다. 하이브리드 멤브레인 내부에서 PSS@ZIF-8 입자들이 모여있는 덩어리가 관찰되지 않는다. 이러한 결과들은 모두 PSS@ZIF-8 입자들이 PU 매트릭스에 균일하게 분산되어 있다는 것을 나타낸다.

PSS@ZIF-8/PU에서 PSS@ZIF-8 함량이 각각 0, 23, 33, 41 wt%인 멤브레인을 제조하고 XRD 실험을 수행하였으며, 그 결과는 Figure 7에 나타내었다. 세 가지 멤브레인들이 보여준 X선 회절 피크들은 모두 순수 ZIF-8 입자가 나타내는 X선 회절 피크들과 모두 잘 일치하였다. 회절 피크들의 높이는 예상한 바와 같이 멤브레인에 존재하는 PSS@ZIF-8 함량이 증가할수록 더 높게 증가하였다. 이러한 결과는 PSS@ZIF-8 입자들이 실험 조건하에서 충분히 안정하기 때문에 멤브레인의 제조 과정에서 입자들의 결정성이 유지된다는 것을 의미한다.

PSS@ZIF-8/PU 멤브레인의 인장특성. PSS@ZIF-8 함량이 0, 9, 17, 23, 33, 41 wt%인 PSS@ZIF-8/PU 멤브레인에 대하여 인장강도와 파단 신장율을 측정하였으며, 그 결과를 Figure 8에 나타냈다. PSS@ZIF-8 함량이 증가할수록 멤브레인의 인장강도와 신장율은 점차 감소하는 경향을 보였다. 예를 들면, 입자 함량이 9 wt%일 때에는 인장강도와 신장율이 각각 2.8 MPa과 290%로 측정되었는데, 41 wt%일 때에는 0.08 MPa과 15%로 크게 감소되었다. 일반적으로 멤브레인에 나노입자가 균일하게 분산되면 계면에서 고분자 사슬의 유연성이 감소하기 때문에 인장강도는 증가하지만 신장율은 감소하는데, 본 실험에서는 신장율 감소와 함께 인장강도 역시 감소하는 경향이 관찰되었다. 이러한 결과는 PSS@ZIF-8 입자와 PU의 친화도(인력)가 매우 약하다는 것을 의미한다. 즉, 멤브레인에 가해지는 스트레스(stress)가 곧바로 PU와 PSS@ZIF-8 계면에 집중되기 때문에 PSS@ZIF-8 함량이 증

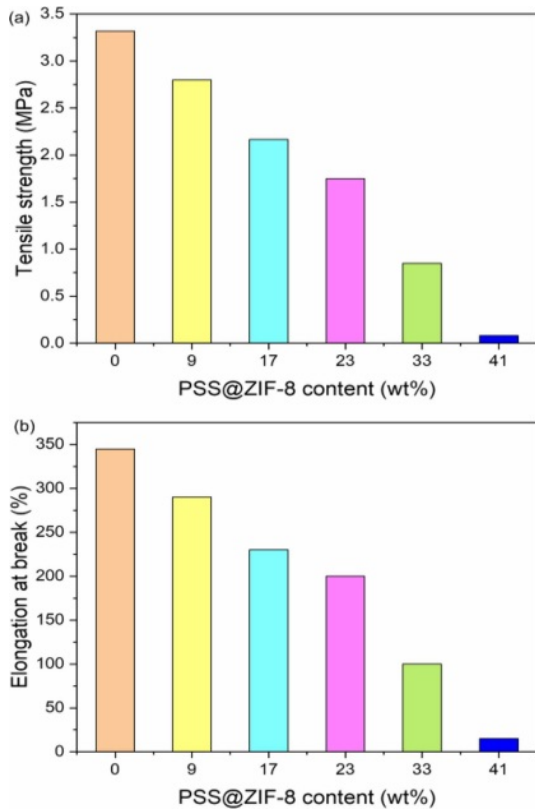


Figure 8. (a) Tensile strength; (b) elongation at break of PSS@ZIF-8/PU membranes with different PSS@ZIF-8 contents.

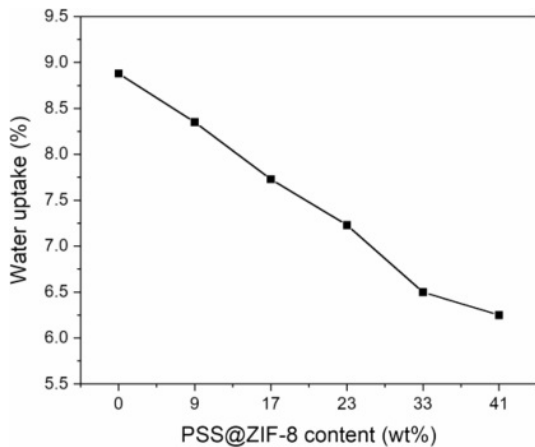


Figure 9. Water uptakes of PSS@ZIF-8/PU membranes with different PSS@ZIF-8 contents.

가할수록 멤브레인이 쉽게 절단되는 것으로 판단된다. 따라서 멤브레인을 이용하는 목적에 따라 요구되는 인장강도와 신장율을 충족시키는 범위 내에서 PSS@ZIF-8 함량이 최대가 되도록 멤브레인을 제조해야 할 것으로 사료된다.

PSS@ZIF-8/PU 멤브레인의 함수율. PSS@ZIF-8/PU 멤브레인에 대하여 함수율을 측정하였으며, 그 결과를 Figure 9

에 나타냈다. 순수한 PU 멤브레인은 9%의 함수율을 보였으며, PSS@ZIF-8 함량이 증가할수록 함수율이 서서히 감소하여 PSS@ZIF-8 함량이 41 wt%일 때에는 함수율이 6%로 측정되었다. 이러한 결과는 소수성을 띄는 ZIF-8 입자에 켜어진 친수성 PSS가 매우 소량이기 때문에 PSS@ZIF-8 입자가 전체적으로 여전히 소수성을 띄기 때문이다.¹³

결론

본 연구에서는 ZIF-8 입자들이 PU 매트릭스에 균일하게 분산된 하이브리드 멤브레인을 환경친화적으로 제조하고 인장특성과 함수율을 측정하였다.

1. SPU와 HPU 에멀전을 70:30로 혼합하여 제조한 멤브레인이 가장 우수한 인장강도와 신장율을 나타냈기 때문에, 두 에멀전의 70:30 혼합물을 하이브리드 멤브레인의 매트릭스를 형성하는 물질로 선택하였다.

2. 순수한 ZIF-8 입자들은 강한 응집력으로 인하여 PU 하이브리드 멤브레인을 형성하지 못하였다.

3. 반응수용액에 PSS를 첨가하여 PSS 사슬이 켜어진 PSS@ZIF-8 입자를 합성하였다. PSS 첨가량이 증가할수록 결정성장이 방해되었으나, zinc nitrate hydrate 대비 70 wt%까지는 결정입자들이 잘 합성되었다.

4. PSS@ZIF-8를 소량의 SDS와 함께 PU 에멀전에 분산시킴으로써, 투명한 PSS@ZIF-8/PU 멤브레인을 성공적으로 제조하였다(PSS@ZIF-8 함량: 최대 41 wt%).

5. PSS@ZIF-8 입자와 PU의 친화도가 낮아서 PSS@ZIF-8/PU 멤브레인의 인장강도는 PSS@ZIF-8 함량이 증가함에 따라 신장율과 함께 감소하였다.

6. PSS@ZIF-8 입자는 소수성을 갖기 때문에 PSS@ZIF-8 함량이 0에서 41 wt%로 증가하면, 멤브레인의 함수율은 9%에서 6%로 감소하였다.

7. 본 연구에서 개발된 ZIF-8/PU 멤브레인 제법은 다양한 종류의 MOF/고분자 멤브레인 제조에도 적용될 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글: 본 연구는 한국연구재단 이공분야기초연구사업-기본연구(NRF-2020R1F1A1048755)에 의해 지원되었음.

이해상충: 저자들은 이해상충이 없음을 선언합니다.

참고 문헌

1. Furukawa, H.; Müller, U.; Yaghi, O. M. Heterogeneity within Order in Metal-organic Frameworks. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 3417-3430.
2. Bergaoui, M.; Khalfou, M.; Awadallah-F, A.; Al-Muhtaseb, S.

- A. A Review of the Features and Applications of ZIF-8 and its Derivatives for Separating CO₂ and Isomers of C3- and C4-Hydrocarbons. *J. Nat. Gas. Sci. Eng.* **2021**, 96, 1042891.
3. Ordonez, M. J. C.; Balkus Jr, K. J.; Ferraris, J. P.; Musselman, I. H. Molecular Sieving Realized with ZIF-8/Matrimid® Mixed-matrix Membranes. *J. Membr. Sci.* **2010**, 361, 28-37.
 4. Schmidt, B. V. Metal-organic Frameworks in Polymer Science: Polymerization Catalysis, Polymerization Environment, and Hybrid Materials. *Macromol. Rapid Commun.* **2020**, 41, 1900333.
 5. Shahid, S.; Nijmeijer, K.; Nehache, S.; Vankelecom, I.; Deratani, A.; Quemener, D. MOF-mixed Matrix Membranes: Precise Dispersion of MOF Particles with Better Compatibility via a Particle Fusion Approach for Enhanced Gas Separation Properties. *J. Membr. Sci.* **2015**, 492, 21-31.
 6. Yang, T.; Chung, T. S. High Performance ZIF-8/PBI Nanocomposite Membranes for High Temperature Hydrogen Separation Consisting of Carbon Monoxide and Water Vapor. *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, 38, 229-239.
 7. Kida, K.; Okita, M.; Fujita, K.; Tanaka, S.; Miyake, Y. Formation of High Crystalline ZIF-8 in an Aqueous Solution. *CrystEngComm.* **2013**, 15, 1794-1801.
 8. Pilati, F.; Toselli, M.; Messori, M. Polyester Design Consideration. In *Waterborne and solvent-based saturated polyesters and their end user applications*; Sanders, D., Ed.; Wiley: New York, 1999; Vol. 4, pp 75-176.
 9. Song, S.-C. A Study on the Synthesis and Applications of Waterborne Polyurethane Dispersions for Surface Coating. Ph.D. Dissertation, Pukyong National University, Korea, **2021**.
 10. Lai, L. S.; Yeong, Y. F.; Che Ani, N.; Lau, K. K.; Azmi, M. S. Effect of the Solvent Molar Ratios on the Synthesis of Zeolitic Imidazolate Framework 8 (ZIF-8) and its Performance in CO₂ Adsorption. *Appl. Mech. Mater.* **2014**, 625, 69-72.
 11. Pan, Y.; Liu, Y.; Zeng, G.; Zhao, L.; Lai, Z. Rapid Synthesis of Zeolitic Imidazolate Framework-8 (ZIF-8) Nanocrystals in an Aqueous System. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 2071-2073.
 12. Guo, Y.; Ying, Y.; Mao, Y.; Peng, X.; Chen, B. Polystyrene Sulfonate Threaded Through a Metal-organic Framework Membrane for Fast and Selective Lithium-ion Separation. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 15120-15124.
 13. Sann, E. E.; Pan, Y.; Gao, Z.; Zhan, S.; Xia, F. Highly Hydrophobic ZIF-8 Particles and Application for Oil-water Separation. *Sep. Purif. Technol.* **2018**, 206, 186-191.
- 출판자 공지사항:** 한국고분자화학회는 게재된 논문 및 기관 소속의 관할권 주장과 관련하여 중립을 유지합니다.