



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년03월14일
 (11) 등록번호 10-1374273
 (24) 등록일자 2014년03월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 69/12 (2006.01) *B01D 71/02* (2006.01)
B01D 71/56 (2006.01) *B01D 61/02* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2012-0000556
 (22) 출원일자 2012년01월03일
 심사청구일자 2012년01월03일
 (65) 공개번호 10-2013-0079824
 (43) 공개일자 2013년07월11일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020070059135 A*
 KR1020110098503 A*
 US20110253630 A1
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
한국화학연구원
 대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)
 (72) 발명자
제갈중건
 대전 유성구 엑스포로 448, 106동 1601호 (전민동, 엑스포아파트)
손승희
 충남 아산시 탕정면 탕정면로 37, 301동 3005호 (탕정삼성트라팰리스아파트)
황정은
 대전 유성구 배울2로 24, 308동 1302호 (관평동, 테크노밸리아파트)
 (74) 대리인
제일특허법인

전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 한승수

(54) 발명의 명칭 **탄소나노튜브로 코팅된 역삼투 복합막 및 이의 제조방법**

(57) 요약

폴리아마이드계 또는 폴리에스터계 활성층을 구비한 역삼투막, 및 상기 활성층에 결합된 탄소나노튜브 층을 포함하는 역삼투 복합막은, 높은 투과도와 염 제거율을 지닌 동시에 내오염성 및 내염소성이 우수하여, 해수담수화 공정에 사용되어 우수한 성능을 발휘할 수 있다.

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
 과제고유번호 10035373-2011-02
 부처명 지식경제부
 연구사업명 지식경제기술혁신사업
 연구과제명 차세대 친환경분리막 소재 및 응용기술 개발
 기여율 1/2
 주관기관 한국화학연구원
 연구기간 2011.04.01 ~ 2012.03.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
 과제고유번호 2011K000192
 부처명 교육과학기술부
 연구사업명 21세기프론티어연구개발사업
 연구과제명 내염소성이 우수한 해수담수화용 복합막 개발
 기여율 1/2
 주관기관 한국화학연구원
 연구기간 2011.04.01 ~ 2012.03.31

특허청구의 범위

청구항 1

폴리에스터계 활성층을 구비한 역삼투막; 및 상기 활성층이 에스터 결합에 의해 결합된 탄소나노튜브(CNT) 층을 포함하는, 역삼투 복합막으로서,

상기 역삼투막은 다공성 지지체의 기공의 표면에 가교된 폴리에스터계 활성층이 형성된 것이고, 상기 가교된 폴리에스터계 활성층은 방향족 다가 알콜 및 방향족 다가 아실할라이드가 가교 중합된 폴리에스터계 고분자로 이루어지며, 상기 가교 중합된 폴리에스터계 고분자는 지방족 다가 알콜, 지방족 다가 카르복실산 또는 이들 둘 다를 단위 성분으로서 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는, 역삼투 복합막.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 CNT 층은 다중벽(multi-walled) CNT, 단일벽(single-walled) CNT, 또는 이들 둘 다를 포함하는 것을 특징으로 하는, 역삼투 복합막.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 CNT 층은 폴리비닐알콜(PVA)로 표면개질된 CNT를 포함하는 것을 특징으로 하는, 역삼투 복합막.

청구항 4

삭제

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 다공성 지지체가 다공성 기재 상에 폴리실폰, 폴리이썬, 폴리아크릴로니트릴, 폴리이썬이미드, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리아마이드, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리비닐리덴플루오라이드 및 이들의 혼합 수지 중에서 선택된 고분자의 코팅층이 형성된 것임을 특징으로 하는, 역삼투 복합막.

청구항 6

폴리에스터계 활성층을 구비한 역삼투막을 탄소나노튜브(CNT)로 코팅하여, 상기 역삼투막의 활성층에 에스터 결합에 의해 결합된 CNT 층을 형성하는 단계를 포함하되,

상기 역삼투막은, 폴리에스터계 고분자를 다공성 지지체 상에서 방향족 다가 알콜 용액과 방향족 다가 아실할라이드 용액을 계면중합하여, 다공성 지지체의 기공 표면에 폴리에스터계 활성층을 형성함으로써 제조되며, 상기 계면중합 반응 전에, 상기 방향족 다가 알콜 용액 및 방향족 다가 아실할라이드 용액 중 적어도 하나에 지방족 다가 알콜, 지방족 다가 카르복실산 또는 이들 둘 다를 첨가하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는, 제 1 항의 역삼투 복합막의 제조방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 CNT 코팅 전에, CNT를 산으로 처리한 후 폴리비닐알콜(PVA)와 반응시켜 CNT의 표면을 개질하는 단계를 거

치는 것을 특징으로 하는, 역삼투 복합막의 제조방법.

청구항 8

제 6 항에 있어서,

상기 역삼투막을 CNT로 코팅할 때 가교제로서 알데히드계 화합물을 사용하는 것을 특징으로 하는, 역삼투 복합막의 제조방법.

청구항 9

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 수처리 분야에 사용되는 탄소나노튜브로 코팅된 역삼투 복합막 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 역삼투막은 해수담수화 과정에 사용되고 있으며, 해수에는 다양한 종류의 생물이 존재하고 있으므로 해수를 역삼투막에 적용하기 전에 NaOCl과 같은 강력한 산화제로 처리하여 미생물들을 제거하는 단계를 거치게 되는데, 이 때 제거되지 않은 미생물들과 산화제인 NaOCl은 일부 해수에 잔존하게 된다.

[0003] 현재 시장에서 널리 사용되고 있는 수처리용 역삼투 복합막은 대부분 폴리아마이드계 복합막으로서 우수한 투과도와 염 배제율을 나타내고 있으나, 아마이드 결합이 잔존하는 미생물과 같은 바이오 물질에 대한 내오염성이 상당히 저조하고, 염소 이온의 공격에 매우 취약한 특성으로 인해 NaOCl과 같은 강한 산화제에 쉽게 분해될 수 있어, 장기간 사용시 분리막의 투과 성능이 급격히 떨어지는 문제점을 지니고 있다.

[0004] 따라서, 분리막의 활용도를 높이고 경제성을 더욱 높이기 위해서는 바이오 오염 등에 대한 내오염성이 우수한 역삼투막의 개발이 필요하며, 특히 해수담수화용 역삼투막의 경우는 더욱 그러하다.

선행기술문헌

비특허문헌

(비특허문헌 0001) 김영길 외, 역삼투 분리막의 표면개질을 이용한 내염소성 향상에 관한 연구, 멤브레인, 제 15권, 제4호, 2005, 320-329.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 따라서, 본 발명의 목적은 내오염성 및 내염소성이 우수한 역삼투 복합막, 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 상기 목적에 따라, 본 발명은 폴리아마이드계 또는 폴리에스터계 활성층을 구비한 역삼투막; 및 상기 활성층에 결합된 탄소나노튜브(CNT) 층을 포함하는, 역삼투 복합막을 제공한다.

[0007] 또한, 본 발명은 폴리아마이드계 또는 폴리에스터계 활성층을 구비한 역삼투막을 CNT로 코팅하여 상기 역삼투막

의 활성층에 결합된 CNT 층을 형성하는 단계를 포함하는, 상기 역삼투 복합막의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0008] 본 발명의 CNT로 코팅된 역삼투 복합막은 높은 투과도와 염 제거율을 지닌 동시에 내오염성 및 내염소성이 우수하여, 해수담수화 공정에 사용되어 우수한 성능을 발휘할 수 있다.

[0009]

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0010] 이하 본 발명을 더욱 구체적으로 설명한다.

[0011] 본 발명의 CNT 코팅 역삼투 복합막은 폴리아마이드계 또는 폴리에스터계 활성층을 구비한 역삼투막과, 상기 활성층에 결합된 탄소나노튜브(CNT) 층을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0012] 본 발명의 CNT 코팅 역삼투 복합막에 있어서, 상기 CNT 층은 다중벽(multi-walled) CNT 및/또는 단일벽(single-walled) CNT를 포함할 수 있으며, 이들 중 다중벽 CNT를 포함하는 것이 보다 바람직하다.

[0013] 상기 CNT 층은 폴리비닐알콜(PVA)로 표면개질된 CNT를 포함하며, 표면 개질된 CNT는 그 표면이 에스터 결합 등에 의해 PVA와 화학적으로 결합된 것이 바람직하다. 또한 CNT 층은 PVA가 가교된 상태에서 역삼투막의 활성층과 화학적으로 결합된 형태를 가지며, 이 때 PVA의 가교도는 1 내지 20 %일 수 있으며, 상기 활성층과의 화학적 결합은 아마이드 결합 또는 에스터 결합일 수 있다.

[0014] 또한, 상기 역삼투막의 활성층은 폴리아마이드계 또는 폴리에스터계의 활성층이 가능하며, 다공성 지지체의 미세 기공의 표면에 가교된 폴리아마이드계 또는 폴리에스터계 활성층이 형성되어 역삼투막을 구성한 형태일 수 있다.

[0015] 이 중, 폴리아마이드계 활성층의 경우에는 방향족 다가 아민과 방향족 다가 아실할라이드가 가교 중합된 폴리아마이드계 고분자인 것이 바람직하고, 폴리에스터계 활성층의 경우에는 방향족 다가 알콜과 방향족 다가 아실할라이드가 가교 중합된 폴리에스터계 고분자인 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 상기 단량체들이 다공성 지지체 상에서 계면중합(interfacial polymerization)을 통해 형성된 활성층인 것이 바람직하다.

[0016] 상기 방향족 다가 아민은 m-페닐렌디아민(MPD), p-페닐렌디아민, 2,6-디아미노톨루엔 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이 바람직하고, 이 중 m-페닐렌디아민이 보다 바람직하다.

[0017] 상기 방향족 다가 알콜은 레조시놀, 하이드로퀴논, 바이페놀 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이 바람직하고, 이 중 레조시놀 또는 하이드로퀴논이 보다 바람직하다.

[0018] 상기 방향족 다가 아실할라이드는 트리메소일클로라이드, 테레프탈로일클로라이드 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이 바람직하고, 이 중에서도 트리메소일클로라이드가 보다 바람직하다.

[0019] 또한, 본 발명의 역삼투 복합막에서의 가교 중합된 폴리에스터계 고분자는 방향족 다가 알콜과 방향족 다가 아실할라이드 외에도, 지방족 다가 알콜 및/또는 지방족 다가 카르복실산 등의 추가적인 단위 성분을 포함할 수 있다. 예를 들어, 1,2-헥산디올, 1,6-헥산디올, 및 2-에틸-1,3-헥산디올(EHD) 등의 지방족 다가 알콜 성분과, 숙신산, 아디프산, 수베르산 등의 지방족 다가 카르복실산이 가능하다.

[0020] 또한, 상기 역삼투막의 구성요소인 다공성 지지체는 분리막이 필요로 하는 기계적 강도를 제공하고 투과액이 투과할 때 투과저항을 최소화하기에 적합한 다공성 구조로서, 지상 구조와 스폰지 구조를 지닌 것이 바람직하다. 이러한 다공성 지지체는 다공성 기재 위에 폴리설폰, 폴리이써설폰, 폴리아크릴로니트릴, 폴리이써이미드, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리아마이드, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리비닐리덴플루오라이드 및 이들의 혼합 지지층에서 선택된 고분자의 코팅층이 형성된 것일 수 있으며, 예를 들어 상기 고분자의 용액을 다공성 기재 상에 캐스팅한 후 상전이 공법을 이용하여 미세 기공을 형성시킴으로써 얻어질 수 있다. 얻어진 다공성 지지체는 바

람직하게는 한외여과막일 수 있다.

- [0021] 또한, 상기 다공성 지지체는 분획분자량이 30,000 내지 100,000 g/mol 인 기공을 갖는 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 30,000 내지 50,000 g/mol 인 것이 좋다. 또한, 다공성 지지체의 기공도는 10 내지 30 % 인 것이 좋다. 다공성 지지체의 기공 크기 및 기공도가 상기 범위 내일 경우, 투과도 및 염 제거율 면에서 보다 우수한 성능을 나타낼 수 있다.
- [0022] 상기 다공성 기체는 부직포일 수 있고, 예를 들어 폴리에스터, 폴리프로필렌, 나일론 등의 재질의 부직포일 수 있으며, 이 중 폴리에스터계 부직포가 가장 바람직하고, 나노섬유가 포함될 수 있다.
- [0023] 본 발명의 CNT 코팅 역삼투 복합막에서, CNT 층의 두께는 0.01 내지 1.0 μm 인 것이 바람직하고, 활성층의 두께는 0.01 내지 1.0 μm 인 것이 바람직하며, 상기 범위 내일 때 제거율과 투과율이 보다 우수해질 수 있다.
- [0024] 본 발명의 CNT 코팅 역삼투 복합막은, 우수한 투과도와 염 제거율 및 내염소성을 나타내는 동시에, CNT 층을 구비함으로써 바이오 오염 등에 대한 내오염성이 우수하므로, 해수담수화 과정에서 산화제에 의해 미생물을 제거하는 전처리 단계를 생략하거나 혹은 좀 더 쉬운 조건에서 실시할 수 있어서, 해수담수화 공정의 효율을 향상시킬 수 있을 것으로 기대된다. 또한, 운전압력이 증가할수록 구동력(driving force)이 증가하여 투과도가 증가하고, 용질의 투과도가 압력과 상관없이 일정한 반면에 투과도가 증가하여 운전압력이 증가할수록 투과수 내의 용질함량이 감소하여 제거율이 증가하여, 높은 투과도와 염 배제율을 나타내므로, 효율적인 해수담수화 분리막 시스템에 매우 적합하다. 또한, 본 발명의 역삼투 복합막은 계면중합법을 이용하여 제조함으로써 제조시간을 단축시킬 수 있다.
- [0025] 이하, 본 발명의 CNT 코팅 역삼투 복합막을 제조하는 방법의 일례를 단계별로 구체적으로 설명한다.
- [0026] (1) 다공성 지지체의 제조
- [0027] 본 발명에 사용되는 다공성 지지체는, 다공성 기체에 고분자 용액을 캐스팅한 뒤 상전이 공법을 이용하여 미세 기공을 형성시켜 제조할 수 있다.
- [0028] 이 때, 상기 고분자 용액은, 폴리설폰, 폴리이썬, 폴리아크릴로니트릴, 폴리이썬이미드, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리아마이드, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리비닐리덴플루오라이드 및 이들의 혼합 수지 중에서 선택된 고분자의 용액일 수 있으며, 해당 고분자를 고분자 용액의 총 중량을 기준으로 10 내지 30 중량%의 양으로 함유하는 것이 바람직하다. 용매로는 N,N-디메틸아세트아마이드, N-메틸피롤리돈, 디메틸설폭사이드, 디메틸포름아마이드 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 상기 고분자 용액은 고분자와 용매 외에도 필요에 따라 계면활성제, 무기첨가제, 수용성 유기고분자 등을 고분자 용액의 총 중량을 기준으로 1 내지 30 중량%의 양으로 더 포함할 수 있다. 고분자 용액의 조성이 상기 바람직한 범위 내일 때, 제조되는 다공성 지지체가 적절한 크기의 기공을 지닐 수 있다.
- [0029] 또한 다공성 지지체 제조를 위한 캐스팅 공정 및 상전이 공법은 각각 통상적으로 알려진 방법에 의해 수행될 수 있다.
- [0030] 제조된 다공성 지지체는 기공의 수축을 막기 위하여 사용되기 전까지 건조되지 않은 상태로 보관되어야 하며 사용하기 전에 다시 충분한 증류수로 씻는 것이 바람직하다.
- [0031] (2) 역삼투막의 제조
- [0032] 다음으로, 폴리아마이드계 고분자 또는 폴리에스터계 고분자를 다공성 지지체 상에서 계면중합하여, 다공성 지지체의 기공 표면에 폴리아마이드계 활성층 또는 폴리에스터계 활성층을 형성함으로써 역삼투막을 제조할 수 있

다.

- [0033] 이 중, 폴리에스터계 활성층을 형성할 경우, 다공성 지지체를 방향족 다가 알콜 용액에 침지시켜 다공성 지지체의 기공을 방향족 다가 알콜 용액으로 채운 후 다공성 지지체 표면에 존재하는 방향족 다가 알콜 용액을 제거한 다음, 그 결과 얻은 다공성 지지체를 방향족 다가 아실할라이드 용액에 침지시켜, 방향족 다가 알콜과 방향족 다가 아실할라이드를 계면중합 반응시킴으로써 폴리에스터 활성층을 형성할 수 있다.
- [0034] 여기서, 상기 방향족 다가 알콜 용액은 0.1 내지 5.0 중량%의 농도인 것이 바람직하고, 용매로는 물을 사용할 수 있으며, NaOH, KOH, 알콜 등이 추가로 첨가될 수 있다.
- [0035] 또한, 상기 방향족 다가 아실할라이드 용액은 0.1 내지 5.0 중량%의 농도인 것이 바람직하고, 용매로는 탄소수 8~12개의 알칸올을 포함하는 탄화수소류, 노르말핵산 등을 사용할 수 있으며, 이 중 탄소수 8~12개의 알칸올을 포함하는 탄화수소류를 용매로 사용하는 것이 환경문제를 고려하고 및 비등점으로 인한 화재발생 등을 방지하기 위해 바람직하다.
- [0036] 상기 방향족 다가 알콜 용액 및 방향족 다가 아실할라이드 용액이 상기의 바람직한 조성을 갖출 때, 추후 계면중합법에 의하여 합성되는 폴리에스터계 활성층이 리지앤밸리(ridge and valley) 구조를 가질 수 있다.
- [0037] 또한, 방향족 다가 알콜 용액 및/또는 방향족 다가 아실할라이드 용액에는, 지방족 다가 알콜 및/또는 지방족 다가 카르복실산 성분이 추가로 포함될 수 있고, 계면중합 보조제로서 글리세롤과 같은 알킬계 알콜 화합물이 첨가될 수 있고, 또한 제막을 용이하게 하고 생성된 역삼투막의 투과성능을 향상시키기 위한 첨가제를 첨가할 수 있으며, 예를 들어 캄포설포산, 라우릴황산나트륨, 트리에틸아민, 핵산디올, 테트라부틸암모늄브로마이드 또는 이들의 혼합물이 용액의 총 중량을 기준으로 0.1 내지 20 중량%로 첨가되는 것이 바람직하다.
- [0038] 본 단계에서, 다공성 지지체의 기공을 방향족 다가 알콜로 채우는 방법으로서 침지법 등을 사용할 수 있다. 또한, 다공성 지지체 표면에 방향족 다가 알콜 용액이 남아있지 않도록 제거시키는 방법으로서 예컨대 롤러를 적당한 압력으로 눌러 표면에 존재하는 여분의 방향족 다가 알콜 용액을 제거할 수 있다.
- [0039] 계면중합 반응은 1초 내지 30분 동안 수행될 수 있으며, 10초 내지 5분 동안 수행하는 것이 보다 바람직하다. 또한 계면중합 반응은 상온 및 상압 조건에서 수행되는 것이 바람직하다. 상기 범위 내일 때, 합성되는 폴리에스터 활성층의 두께가 보다 적절하게 형성될 수 있다.
- [0040] 본 발명에서 계면중합법을 이용함으로써, 마이크로미터 이하의 얇은 두께의 가교된 고분자 층을 쉽게 형성할 있고 제조된 중합층이 높은 가교도를 가지게 되어 매우 높은 투과도와 염 배제율을 나타낼 수 있다. 또한 사용되는 단량체의 당량비를 정확히 맞추지 않고도 높은 분자량을 지닌 고분자를 쉽게 제조할 수 있으며, 고분자의 형성속도가 매우 빠르기 때문에 복합막의 제조시간을 단축시킴으로서 분리막 생산성을 높일 수 있다.
- [0041] 폴리에스터계 활성층이 형성된 다공성 지지체는 후처리 공정으로서 열처리할 수 있으며, 예를 들어 30 내지 150 ℃의 온도에서 1분 내지 1시간 동안 실시하는 것이 바람직하다. 이와 같은 열처리 공정을 통해, 반응 용매가 모두 제거될 수 있고 형성된 폴리에스터 활성층이 다공성 지지체 표면에 소수성-소수성 상호작용에 의해서 잘 밀착될 수 있으며, 이에 따라 역삼투 복합막의 물리적 안정성을 제공할 수 있다. 또한, 제조된 역삼투막은 다시 증류수에 적신 상태로 보관하는 것이 바람직하다.
- [0042] 또한, 폴리아마이드계 활성층을 형성할 경우에는 상기 폴리에스터계 활성층의 제조 절차와 동일하게 하되, 방향족 다가 아민 용액 대신 방향족 다가 알콜 용액을 사용하여 형성할 수 있다.
- [0043] (3) CNT 코팅된 역삼투 복합막의 제조
- [0044] 역삼투막의 표면에 CNT 층을 형성하기 위해서는, 먼저 CNT를 산으로 처리한 후 폴리비닐알콜(PVA)와 반응시켜 CNT의 표면을 개질하는 단계를 거치는 것이 필요하다.
- [0045] 우선 CNT를 산 용액으로 처리하여 표면에 -COOH 기를 도입하고, 이를 유기용매에 분산시킨 뒤 PVA 용액과 반응

시켜 PVA와 CNT 사이에 에스터 결합을 형성시킨다.

- [0046] 이 때 산 용액으로는 질산, 황산 등이 가능하며, 바람직하게는 질산과 황산을 1:2 ~ 2:1의 중량비로 혼합한 용액이 좋고, 산 용액 처리는 50 내지 100 °C에서 30분 내지 2시간 동안 할 수 있다. 또한, 유기용매로는 N-메틸피롤리돈, 디메틸설폭사이드, 디메틸아세트아마이드 등이 가능하며, CNT 용액의 농도와 PVA 용액의 농도는 각각 0.1 내지 1.0 중량% 및 0.1 내지 20 중량%일 수 있다. 상기 CNT의 표면개질 반응은 산축매 하에서 20 내지 100 °C에서 1 내지 20 시간 동안 실시하는 것이 바람직하다.
- [0047] 그 결과 제조된, PVA-결합된 CNT(이하, 'PVA-CNT'라 칭함)를 분리하여 용매에 용해시키고, 이 PVA-CNT 용액에 가교제를 첨가한 뒤 앞서 제조된 역삼투막의 활성층과 1분 내지 1시간 동안 접촉시켜, PVA를 가교 중합시키면서 활성층과 결합시켜 역삼투막의 활성층 상에 CNT 층을 형성시킨다. 또는, PVA-CNT 용액을 역삼투막의 활성층에 먼저 코팅시킨 뒤 추후 가교제를 접촉시켜 가교 중합 및 결합시킬 수 있다.
- [0048] 이 때, 상기 PVA-CNT 용액의 농도는 0.1 내지 10 중량%가 바람직하고, 용매로는 물이 가능하며, 가교제로는 글루타알데히드와 같은 알데히드계 화합물, 디아크릴산 등이 가능하다. 가교제는 PVA-CNT 용액 총 중량을 기준으로 1.0 내지 10 중량%의 양으로 첨가할 수 있으며, PVA-CNT 용액과 역삼투막의 활성층을 접촉시키는 방법으로는 덩코팅, 스펀코팅 등을 이용할 수 있다.
- [0049] 이와 같은 과정을 통해, CNT에 결합된 PVA가 폴리아마이드계 활성층의 -NH₂와 반응하여 아마이드 결합을 형성하거나, 또는 폴리에스터계 활성층의 -COOH 기와 반응하여 에스터 결합을 형성함으로써, 활성층과의 가교 결합을 통해 안정된 상태로 부착될 수 있다.
- [0050] 이와 같이 CNT-코팅된 역삼투 복합막은 40 내지 150 °C의 온도에서 10분 내지 5시간 동안 열처리함으로써, 안정성을 향상시킬 수 있다.
- [0051] 이하, 본 발명을 실시예에 의하여 더욱 상세하게 설명한다. 단 본 발명이 이들 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[0052] **제조예 1: 다공성 지지체의 제조**

- [0053] 용액의 총 중량을 기준으로 폴리에틸렌글리콜(PES, Solvay사) 18중량%, 폴리에틸렌글리콜 600(PEG600, 삼천사) 10중량%, 및 에톡시에탄올(Aldrich사) 20중량%를 N,N-디메틸아세트아마이드(DMAc, Junsei사)에 녹여 고분자 용액을 제조하였다. 다공성 기재인 부직포 위에 상기 제조한 용액을 150 μ m의 두께로 캐스팅한 후, 증류수에 침지시켜 상전이 공법을 이용하여 분획분자량이 한외여과막 수준의 50,000g/mol 정도인 다공성 지지체를 제조하였다.
- [0054] 상전이가 끝난 한외여과막을 40°C에서 2시간 동안 열처리하여 남아있는 용매를 완전히 제거한 뒤, 친수성을 증가시키기 위하여 50% 에탄올 용액에 2시간 동안 침지시킨 후, 증류수로 세척하여 남아 있는 용액을 완전히 제거시켰다.

[0055] **제조예 2: 폴리아마이드계 역삼투막의 제조**

- [0056] 수용액의 총 중량을 기준으로 m-페닐렌디아민(MPD) 3.0중량%과 트리에틸아민 3.0중량%가 용해된 MPD 수용액을 제조하고, 여기에 상기 제조예 1에서 제조된 다공성 지지체를 1분간 담그었다가 꺼낸 뒤, 표면에 남아있는 용액을 고무롤러로 제거하였다.
- [0057] 이 후, 상기 다공성 지지체를 트리메소일클로라이드(TMC, Aldrich사)가 0.2중량%로 유기용매(Isol-C, SK Chem사)에 용해된 TMC 용액에 10초 동안 담그어 계면중합 반응시킨 후, 꺼내어 120°C 오븐에서 3분간 건조시켜, 폴리아마이드계 역삼투막을 얻었다.

[0058] **제조예 3: 폴리아마이드계 역삼투막의 제조**

[0059] 상기 제조예 2와 동일한 절차를 수행하되, 상기 MPD 수용액에 캠포설펜산 3.0중량%, 라우릴황산나트륨(Aldrich사) 0.15중량% 및 이소프로필알콜(Aldrich사) 5.0중량%을 추가로 첨가시키고, 상기 TMC 용액에는 이소프로필알콜 0.05중량%을 추가로 첨가시키는 것으로 변경하여, 폴리아마이드계 역삼투막을 얻었다.

[0060] **제조예 4: 폴리아마이드계 역삼투막의 제조**

[0061] 상기 제조예 3과 동일한 절차를 수행하되, 상기 m-페닐렌디아민 대신 2,6-디아미노톨루엔(2,6-DAT)을 사용하여, 폴리아마이드계 역삼투막을 제조하였다.

[0062] **제조예 5: 폴리에스터계 역삼투막의 제조**

[0063] 폴리에스터 활성층의 제조를 위해, 수용액의 총 중량을 기준으로 레조시놀(Aldrich사) 3.0중량% 및 수산화나트륨(NaOH, Junsei사) 2.0중량%이 용해된 레조시놀 수용액을 제조하고, 여기에 상기 제조예 1에서 제조한 다공성 지지체를 5분간 담그었다가 꺼낸 뒤, 표면에 남아있는 용액을 고무롤러로 제거하였다.

[0064] 이 후, 상기 다공성 지지체를 트리메소일클로라이드(TMC, Aldrich사)가 1.0중량%로 유기용매(Isol-C, SK Chem사)에 용해된 TMC 용액에 1분간 담그어 계면중합 반응시킨 뒤, 꺼내어 42°C의 오븐에서 5분간 건조시켜, 폴리에스터계 역삼투막을 얻었다.

[0065] **제조예 6: 폴리에스터계 역삼투막의 제조**

[0066] 상기 실시예 5와 동일한 절차를 수행하되, 상기 레조시놀 수용액에 라우릴황산나트륨(Aldrich사) 0.15중량%, 테트라부틸암모늄 브로마이드(TBAB, Aldrich사) 4.0중량%, 및 이소프로필알콜(Aldrich사) 5.0중량%이 추가로 첨가시키는 것으로 변경하여, 폴리에스터계 역삼투막을 얻었다.

[0067] **제조예 7: 폴리에스터계 역삼투막의 제조**

[0068] 상기 실시예 6과 동일한 절차를 수행하되, 레조시놀 대신 하이드로퀴논을 사용하여, 폴리에스터계 역삼투막을 얻었다.

[0069] **제조예 8: PVA 결합된 탄소나노튜브(CNT)의 제조**

[0070] 먼저 전처리 단계로서, 질산과 황산을 1:1로 섞은 혼합용액에 다중벽 CNT (Mutiwalled CNT, (주)CNT, 한국)를 넣고 80°C에서 1시간 정도 가열을 하였다. 이후 CNT를 산 용액으로부터 분리시키고 과량의 물로 행구어 CNT 수용액이 pH 7이 되게 하였다. 이렇게 처리된 CNT를 원심분리기를 이용하여 분리하여 건조 오븐에서 건조시켰다.

[0071] 다음으로, 상기 전처리된 CNT 1g을 N-메틸피롤리돈(NMP) 100mL에 분산시킨 용액과, PVA가 1중량% 농도로 N-메틸피롤리돈(NMP) 100mL에 용해된 용액을 제조한 뒤, 상기 두 용액을 서로 혼합하였다. 이 후 상기 혼합 용액을 산 촉매 하에서 80°C에서 10시간 반응시켜, CNT 표면의 -COOH기와 PVA의 -OH기 간에 에스터 결합을 형성시킴으로써, PVA 결합된 CNT(이하, 'PVA-CNT'라 칭함)를 얻었다. 이후 반응 용액을 여과하면서 다량의 물로 씻어 미반

응 PVA를 모두 제거하였다.

[0072] 실시예 1: CNT 코팅 역삼투 복합막의 제조

[0073] 상기 제조예 8에서 얻은 PVA-CNT 0.5g을 0.5% PVA 수용액 100mL에 녹여 PVA-CNT 수용액을 제조하였다.

[0074] 상기 PVA-CNT 수용액에 상기 제조예 3에서 제조된 폴리아마이드계 역삼투막을 5분 동안 담근 뒤 꺼내었다. 이를 수직 방향으로 매달아 건조시켜 폴리아마이드계 역삼투막 표면에 CNT를 포함하는 PVA 층이 얇은 두께로 형성되게 하였다.

[0075] 상기 형성된 PVA-CNT 층을 가교시키기 위하여, 물/아세톤(10:90) 혼합용액에 10%의 글루타알데히드를 섞고 미량의 HCl을 함께 섞어 글루타알데히드 용액을 제조하고, 글루타알데히드 용액이 분리막의 PVA-CNT 코팅층만 접할 수 있게 특별히 제작된 장치를 이용하여, 상압 및 상온 조건에서 PVA-CNT 층에 상기 글루타알데히드 용액이 10분 동안 접촉되게 하여, 표면에 CNT층이 코팅된 역삼투 복합막을 제조하였다.

[0076] 실시예 2: CNT 코팅 역삼투 복합막의 제조

[0077] 상기 실시예 1과 동일한 절차를 수행하되, 제조예 3의 역삼투막 대신 제조예 4의 역삼투막을 사용하여, 표면에 CNT층이 형성된 역삼투 복합막을 제조하였다.

[0078] 실시예 3: CNT 코팅 역삼투 복합막의 제조

[0079] 상기 실시예 1과 동일한 절차를 수행하되, 제조예 3의 역삼투막 대신 제조예 6의 역삼투막을 사용하여, 표면에 CNT층이 형성된 역삼투 복합막을 제조하였다.

[0080] 실시예 4: CNT 코팅 역삼투 복합막의 제조

[0081] 상기 실시예 1과 동일한 절차를 수행하되, 제조예 3의 역삼투막 대신 제조예 7의 역삼투막을 사용하여, 표면에 CNT층이 형성된 역삼투 복합막을 제조하였다.

[0082] 시험예 2: CNT 코팅 역삼투 복합막의 분리투과성 및 내오염성 평가

[0083] 상기 실시예 1 내지 4에서 제조된 CNT 코팅 역삼투 복합막의 투과 성능을 알아보기 위해, 2,000 ppm의 NaCl 수용액을 공급액으로 하고 실험 조건을 온도 25℃ 및 운전압력 400 psi에서 투과 시험하여, 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[0084] 또한, 바이오 오염 저항성을 알아보기 위하여 150ppm의 BSA(Bovine serum albumin) 수용액을 공급액으로 사용하였다. 이 조건에서 12시간 운전 후 투과도 감소로부터 내오염성을 하기 수학적 식 1을 이용하여 계산하였으며, 결과는 하기 표 2에 나타내었다:

[0085] 수학적 식 1

[0086] 내오염성(%) = $(J_{w2} / J_{w1}) \times 100$

[0087] (상기 식에서, J_{w1} 은 초기 투과도, J_{w2} 는 BSA 테스트 후 증류수로 1차 세척된 막의 투과도를 나타낸다)

표 2

[0088]

실시예	투과도 (m^3/m^2day)	NaCl 배제율 (%)	내오염성 (%)
1	0.9	99.8	89
2	1.1	99.9	87
3	1.3	99.9	90
4	1.4	99.9	92

[0089]

[0090] 상기 표 2에서 보듯이, 본 발명의 CNT 코팅 역삼투 복합막은 투과도와 염 배제율이 우수할 뿐만 아니라, 또한 내오염성이 우수함을 알 수 있다.

[0091]

이상, 본 발명을 상기 실시예를 중심으로 하여 설명하였으나 이는 예시에 지나지 아니하며, 본 발명은 본 발명의 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 자명한 다양한 변형 및 균등한 기타의 실시예를 이하에 첨부한 청구범위 내에서 수행할 수 있다는 사실을 이해하여야 한다.