



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년03월14일
 (11) 등록번호 10-1374279
 (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 10-2012-0000577
 (22) 출원일자 2012년01월03일
 심사청구일자 2012년01월03일
 (65) 공개번호 10-2013-0079840
 (43) 공개일자 2013년07월11일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020070059135 A*
 KR1020110098503 A*
 JP4758892 B2
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 한국화학연구원
 대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)
 (72) 발명자
 제갈중건
 대전 유성구 엑스포로 448, 106동 1601호 (전민동, 엑스포아파트)
 송봉근
 대전 유성구 가정로 43, 103동 1203호 (신성동, 삼성한울아파트)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 제일특허법인

전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 한승수

(54) 발명의 명칭 **탄소나노튜브가 결합된 역삼투 복합막 및 이의 제조방법**

(57) 요약

다공성 지지체 및 상기 다공성 지지체의 미세 기공의 표면에 형성된 활성층을 포함하되, 상기 활성층이 탄소나노튜브와 화학적 결합된 가교된 폴리아마이드계 또는 폴리에스터계의 고분자를 포함하는 탄소나노튜브 결합된 역삼투 복합막은, 높은 투과도와 염 제거율을 지닌 동시에 내오염성 및 내염소성이 우수하여, 해수담수화 공정에 사용되어 우수한 성능을 발휘할 수 있다.

(72) 발명자

손승희

충남 아산시 탕정면 탕정면로 37, 301동 3005호 (탕정삼성트라팰리스아파트)

황정은

대전 유성구 배울2로 24, 308동 1302호 (관평동, 테크노밸리아파트)

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

다공성 지지체 및 상기 다공성 지지체의 기공의 표면에 형성된 활성층을 포함하되, 상기 활성층이 탄소나노튜브(CNT)와 가교 결합된 폴리아마이드계 또는 폴리에스터계 고분자를 포함하는 역삼투 복합막으로서,

여기서 상기 CNT는 표면에 -COCl 기가 도입되도록 개질된 것이고, 상기 CNT와의 가교 결합이 상기 CNT 표면의 -COCl 기와 상기 활성층 내의 폴리아마이드계 또는 폴리에스터계 고분자 간에 아마이드 결합 또는 에스터 결합에 의해 형성된 것임을 특징으로 하는, 역삼투 복합막.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

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

청구항 3

삭제

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 폴리아마이드계 고분자는 단량체로서 방향족 다가 아민 및 방향족 다가 아실할라이드를 포함하고, 상기 폴리에스터계 고분자는 단량체로서 방향족 다가 알콜 및 방향족 다가 아실할라이드를 포함하는 것을 특징으로 하는, 역삼투 복합막.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 다공성 지지체는 다공성 기재 상에 폴리실론, 폴리이썬실론, 폴리아크릴로니트릴, 폴리이썬미드, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리아마이드, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리비닐리덴플루오라이드 및 이들의 혼합 수지 중에서 선택된 고분자의 코팅층이 형성된 것임을 특징으로 하는, 역삼투 복합막.

청구항 6

(a) 탄소나노튜브(CNT)의 표면에 -COCl기가 도입되도록 개질하는 단계; 및

(b) 수득한 표면개질된 CNT를 방향족 다가 아실할라이드와 혼합하고 다공성 지지체 상에서 방향족 다가 아민 용액 또는 방향족 다가 알콜 용액과 계면중합 반응시켜, 다공성 지지체의 기공의 표면에 CNT가 가교 결합된 폴리아마이드계 또는 폴리에스터계 활성층을 형성하는 단계를 포함하는, 제 1 항의 역삼투 복합막의 제조방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 단계 (a)는 CNT를 산으로 처리한 후 SOCl₂와 반응시켜 수행되는 것을 특징으로 하는, 역삼투 복합막의 제조방법.

청구항 8

제 6 항에 있어서,

상기 단계 (b)의 계면중합 반응이,

다공성 지지체를 방향족 아민 용액 또는 방향족 다가 알콜 용액에 침지시켜 다공성 지지체의 기공을 방향족 아민 용액 또는 방향족 다가 알콜 용액으로 채운 후, 다공성 지지체 표면에 존재하는 방향족 아민 용액 또는 방향족 다가 알콜 용액을 제거한 다음, 그 결과 얻은 다공성 지지체를 상기 표면개질된 CNT와 방향족 다가 아실할라이드의 혼합 용액에 침지시켜 1초 내지 30분 동안 반응시켜 수행되는 것을 특징으로 하는, 역삼투 복합막의 제조방법.

청구항 9

제 6 항에 있어서,

상기 다공성 지지체는, 다공성 기재 상에 폴리실론, 폴리이썬, 폴리아크릴로니트릴, 폴리이썬이미드, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리아마이드, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리비닐리덴플루오라이드 및 이들의 혼합 수지 중에서 선택된 고분자의 용액을 캐스팅한 뒤 상전이 공법을 이용하여 미세 기공을 형성함으로써 제조되는 것을 특징으로 하는, 역삼투 복합막의 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 수처리 분야에 사용되는 역삼투 복합막 및 이의 제조 방법에 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 다공성 지지체 및 상기 다공성 지지체의 기공의 표면에 형성된 활성층을 포함하되, 상기 활성층이 탄소나노튜브(CNT)와 가교 결합된 폴리아마이드계 또는 폴리에스터계 고분자를 포함하는 역삼투 복합막을 제공한다.
- [0007] 또한, 본 발명은 CNT의 표면에 -COCl기가 도입되도록 개질하는 단계; 및 수득한 표면개질된 CNT를 방향족 다가 아실할라이드와 혼합하고 다공성 지지체 상에서 방향족 다가 아민 용액 또는 방향족 다가 알콜 용액과 계면중합(interfacial polymerization) 반응시켜, 다공성 지지체의 기공의 표면에 CNT가 가교 결합된 폴리아마이드계 또는 폴리에스터계 활성층을 형성하는 단계를 포함하는, 상기 역삼투 복합막의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0008] 본 발명에 따른 탄소나노튜브(CNT)가 결합된 역삼투 복합막은 높은 투과도와 염 제거율을 지닌 동시에 내오염성 및 내염소성이 우수하여, 해수담수화 공정에 사용되어 우수한 성능을 발휘할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0009] 이하 본 발명을 더욱 구체적으로 설명한다.
- [0010] 본 발명의 역삼투 복합막은, 다공성 지지체 및 상기 다공성 지지체의 기공의 표면에 형성된 활성층을 포함하되, 상기 활성층이 CNT와 가교 결합된 폴리아마이드계 또는 폴리에스터계의 고분자를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0011] 본 발명의 역삼투 복합막에 있어서, 상기 CNT 박막층은 다중벽(multi-walled) CNT 및/또는 단일벽(single-walled) CNT를 포함할 수 있으며, 이들 중 다중벽 CNT를 포함하는 것이 보다 바람직하다.
- [0012] 또한, 상기 CNT는 표면에 -COCl 기가 도입되도록 개질된 CNT인 것이 바람직하며, 상기 CNT 표면의 -COCl 기가 역삼투 복합막의 활성층 내의 폴리아마이드계 또는 폴리에스터계 고분자와 아마이드 결합 또는 에스터 결합을 통해 가교 결합된 형태인 것이 바람직하다. 이 때 가교도는 1% 내지 20% 일 수 있다.
- [0013] 본 발명의 역삼투 복합막에 있어서, 다공성 지지체의 기공의 표면에 형성된 활성층은, CNT가 폴리에스터계 또는 폴리아마이드계 고분자와 함께 가교 결합된 고분자를 포함한다.
- [0014] 이 중, CNT가 폴리아마이드계 고분자와 가교 결합된 고분자의 경우에는 방향족 다가 아민과 방향족 다가 아실할라이드가 CNT와 함께 가교 중합된 고분자로 이루어지는 것이 바람직하고, CNT가 폴리에스터계 고분자와 가교 결합된 고분자의 경우에는 방향족 다가 알콜과 방향족 다가 아실할라이드가 CNT와 함께 가교 중합된 고분자로 이루어지는 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 상기 단량체들이 다공성 지지체 상에서 계면중합되어 형성된 고분자인 것이 바람직하다.
- [0015] 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.
- [0016] 상기 방향족 다가 알콜은 레조시놀, 하이드로퀴논, 바이페놀, 벤젠디메탄올, 디하이드록시바이페닐, 벤젠디티올 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이 바람직하고, 이 중 레조시놀 또는 하이드로퀴논이 보다 바람직하다.
- [0017] 상기 방향족 다가 아실할라이드는 트리메소일클로라이드, 테레프탈로일클로라이드, 이소프탈로일클로라이드 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이 바람직하고, 이 중에서도 트리메소일클로라이드가 보다 바람직하다.
- [0018] 또한, 상기 본 발명의 활성층은 방향족 다가 아민, 방향족 다가 알콜, 및 방향족 다가 아실할라이드 외에도, 지방족 다가 아민, 지방족 다가 알콜 및/또는 지방족 다가 카르복실산 등의 추가적인 단량체 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.

[0019] 또한, 본 발명의 역삼투 복합막의 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 폴리설펜, 폴리이썬, 폴리아크릴로니트릴, 폴리이썬, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리아마이드, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리비닐리덴플루오라이드 및 이들의 혼합 수지 중에서 선택된 고분자의 용액을 캐스팅한 후 상전이 공법을 이용하여 미세 기공을 형성시킴으로써 얻어질 수 있다. 얻어진 다공성 지지체는 바람직하게는 한외여과막일 수 있다.

[0020] 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.

[0021] 또한, 상기 다공성 기재는 부직포일 수 있고, 예를 들어 폴리에스터, 폴리프로필렌, 나일론 등의 재질의 부직포일 수 있으며, 이 중 폴리에스터계 부직포가 가장 바람직하고, 나노섬유가 포함될 수 있다.

[0022] 본 발명에 따른 CNT가 결합된 역삼투 복합막은, 활성층이 높은 압력에도 찢그러지지 않는 안정한 침상구조를 지니고 있으므로, 기존의 역삼투막이 운전 중 높은 압력에 의해서 활성층이 눌러 조직이 조밀하게 되어 발생하는 투과도의 저하를 막을 수 있고, 또한 침상구조의 CNT가 바이오 오염의 원인이 되는 미생물을 효과적으로 살균하므로 우수한 바이오 오염 등에 대한 내오염성을 지니게 된다. 따라서, 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.

[0023] 이하, 본 발명의 역삼투 복합막을 제조하는 방법의 일례를 단계별로 구체적으로 설명한다.

[0024] (1) 다공성 지지체의 제조

[0025] 본 발명에 사용되는 다공성 지지체는, 다공성 기재에 고분자 용액을 캐스팅한 뒤 상전이 공법을 이용하여 미세 기공을 형성시켜 제조할 수 있다.

[0026] 이 때, 상기 고분자 용액은 폴리설펜, 폴리이썬, 폴리아크릴로니트릴, 폴리이썬, 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 보다 적절한 크기의 기공을 지닐 수 있다.

[0027] 또한 다공성 지지체 제조를 위한 캐스팅 공정 및 상전이 공법은 각각 통상적으로 알려진 방법에 의해 수행될 수 있다.

[0028] 제조된 다공성 지지체는 기공의 수축을 막기 위하여 사용되기 전까지 건조되지 않은 상태로 보관되어야 하며 사용하기 전에 다시 충분한 증류수로 씻는 것이 바람직하다.

- [0029] (2) CNT의 표면 개질
- [0030] 역삼투막의 표면에 CNT가 결합된 활성층을 형성하기 위해서는, 먼저 CNT의 표면이 활성화되도록 개질시키는 단계가 필요하다.
- [0031] 이를 위해서는 CNT를 산 용액으로 처리하여 표면에 -COOH 기를 도입하고, 이를 과량의 SOCl_2 와 반응시켜 CNT 표면의 -COOH 기를 -COCl 기로 개질시킬 수 있다.
- [0032] 이 때 산 용액으로는 질산, 황산 등이 가능하며, 바람직하게는 질산과 황산을 1:2 내지 2:1의 중량비로 혼합한 용액이 좋고, 산 용액으로의 처리는 50 내지 100 °C에서 30분 내지 2시간 동안 할 수 있다. 또한 SOCl_2 와의 반응은 환류 온도 조건으로 30분 내지 10시간 동안 실시하는 것이 바람직하며, 수분을 차단한 상태에서 환류와 함께 실시하는 것이 바람직하다.
- [0033] 그 결과 얻은 표면개질된 CNT는 진공 증류 등의 방법으로 수분을 모두 제거한 뒤 수분의 접촉을 차단한 상태로 보관하는 것이 좋다.
- [0034] (3) CNT가 결합된 역삼투 복합막의 제조
- [0035] 다음으로, 다공성 지지체의 기공 표면에 CNT와 가교 결합된 폴리아마이드계 또는 폴리에스터계 고분자를 포함하는 활성층을 형성한다.
- [0036] 이 중, CNT와 가교 결합된 폴리에스터계 고분자를 포함하는 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, 방향족 다가 아실할라이드와 표면개질된 CNT의 혼합물을 포함하는 용액(이하 '아실할라이드/CNT 혼합용액'이라 칭함)에 앞서 처리된 다공성 지지체를 침지시켜, 방향족 다가 알콜과 방향족 다가 아실할라이드를 CNT와 함께 계면중합 반응시킴으로써, 상기 단량체들이 가교된 고분자 활성층을 형성할 수 있다.
- [0037] 또한, CNT와 가교 결합된 폴리아마이드계 활성층을 형성할 경우에는 상기 절차와 동일하게 하되, 방향족 다가 알콜 용액 대신 방향족 다가 아민 용액을 사용할 수 있다.
- [0038] 여기서, 상기 방향족 다가 알콜 용액 또는 방향족 다가 아민 용액은 0.1 내지 5.0 중량%의 농도인 것이 바람직하고, 용매로는 물을 사용할 수 있으며, NaOH, KOH, 트리에틸아민 등을 추가로 첨가할 수 있다.
- [0039] 또한, 상기 아실할라이드/CNT 혼합용액은 0.1 내지 5.0 중량%의 농도인 것이 바람직하고, 용매로는 탄소수 8~12개의 알칸을 포함하는 탄화수소류, 노르말렉산 등을 사용할 수 있으며, 이 중 탄소수 8~12개의 알칸을 포함하는 탄화수소류, 트리에틸아민, 헥산디올, 테트라부틸암모늄브로마이드를 용매로 사용하는 것이 환경문제를 고려하고 비등점으로 인한 화재발생 등을 방지하기 위해 바람직하다.
- [0040] 반응 용액들이 상기의 바람직한 조성을 갖출 때, 추후 계면중합법에 의하여 합성되는 활성층이 리지엔벨리(ridge and valley) 구조를 가질 수 있다.
- [0041] 본 단계에서, 다공성 지지체의 기공을 방향족 다가 알콜 용액 또는 방향족 다가 아민 용액으로 채우는 방법으로서 침지법 등을 사용할 수 있다. 또한, 다공성 지지체 표면에 방향족 다가 알콜 용액 또는 방향족 다가 아민 용액이 남아있지 않도록 제거시키는 방법으로서, 예컨대 롤러를 적당한 압력으로 눌러 표면에 존재하는 여분의 방향족 다가 알콜 용액 또는 방향족 다가 아민 용액을 제거할 수 있다.
- [0042] 또한, 방향족 다가 알콜 용액 또는 방향족 다가 아민 용액, 및 아실할라이드/CNT 혼합용액에는, 지방족 다가 알콜 또는 지방족 다가 아민, 및 지방족 다가 카르복실산 성분이 추가로 포함될 수 있고, 계면중합 보조제로서 글

리세롤과 같은 알킬계 알콜 화합물이 첨가될 수 있으며, 또한 제막을 용이하게 하고 생성된 역삼투막의 투과성을 향상시키기 위한 첨가제를 첨가할 수 있으며, 예를 들어 캄포설포산, 라우릴황산나트륨 또는 이들의 혼합물이 용액의 총 중량을 기준으로 0.1 내지 20 중량%로 첨가되는 것이 바람직하다.

[0043] 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 활성층의 두께가 보다 적절하게 형성될 수 있다.

[0044] 계면중합 반응시, CNT 표면의 -COCl 기는 다가 아민 화합물의 -NH₂ 기와 반응하여 아마이드 결합을 형성하거나, 다가 알콜 화합물의 -OH 기와 반응하여 에스터 결합을 형성하게 되며, 그 결과 CNT가 폴리아마이드계 또는 폴리에스테르계 고분자의 가교 반응에 직접 관여하게 되어 CNT를 포함하여 가교된 고분자 활성층이 형성된다.

[0045] 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.

[0046] (4) 후처리 단계

[0047] 활성층이 형성된 역삼투 복합막은 후처리 공정으로서 열처리할 수 있으며, 예를 들어 40 내지 150 °C의 온도에서 1분 내지 1시간 동안 실시하는 것이 바람직하다. 이와 같은 열처리 공정을 통해, 반응 용매가 모두 제거될 수 있고 형성된 폴리에스테르 활성층이 다공성 지지체 표면에 소수성-소수성 상호작용에 의해서 잘 밀착될 수 있으며, 이에 따라 역삼투 복합막의 물리적 안정성을 제공할 수 있다.

[0048] 또한, 최종 제조된 역삼투 복합막은 다시 증류수에 적신 상태로 보관하는 것이 바람직하다.

[0049] 이하 본 발명을 실시예에 의하여 더욱 상세하게 설명한다. 단 본 발명이 이들 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[0050] **제조예 1: 다공성 지지체의 제조**

[0051] 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 환외여과막 수준의 50,000g/mol 정도인 다공성 지지체를 제조하였다.

[0052] 상전이가 끝난 환외여과막을 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.

[0053] **제조예 2: 표면개질된 CNT의 제조**

[0054] 먼저 전처리 단계로서, 다중벽 CNT (Mutiwalled CNT, (주)CNT, 한국)를 질산과 황산을 1:1로 섞은 혼합용액에 넣어서 80°C에서 1시간 정도 가열을 하였다. 이 후 CNT를 산 용액으로부터 분리시켜 과량의 물로 행구어 CNT 수용액이 pH 7이 되게 하였다. 이렇게 처리된 CNT를 원심분리기를 이용하여 분리하여 건조 오븐에서 건조시켰다.

[0055] 다음으로, 반응 플라스크에 상기 전처리된 CNT에 과량의 SOCl₂를 첨가하고 2시간 동안 환류시켰으며, 이 때 수

분의 접촉을 막기 위하여 헬륨 가스를 플라스크에 채워 반응시켰다.

[0056] 이후 반응 플라스크에 진공을 걸어 여분의 SOCl_2 와 잔여 액체 성분들을 모두 제거하여 표면에 $-\text{COCl}$ 이 도입된 CNT를 제조하였다. 이렇게 표면 개질된 CNT는 철저히 수분의 접촉을 막은 채로 보관하였다.

[0057] **실시예 1: CNT가 결합된 역삼투 복합막의 제조 (폴리아마이드계 활성층)**

[0058] 수용액 총 중량을 기준으로 m-페닐렌디아민(MPD) 3.0중량% 및 트리에틸아민 3.0 중량%가 용해된 MPD 수용액을 제조하였다. 상기 MPD 수용액에 상기 제조예 1에서 얻은 다공성 지지체를 1분 동안 침지시켰다. 이 후 다공성 지지체를 꺼내어 표면에 과량으로 묻은 MPD 수용액을 고무롤러를 이용하여 제거하였다.

[0059] 상기 제조예 2에서 얻은 표면개질된 CNT와 트리메소일클로라이드(TMC, Aldrich사)를 1:2의 중량비로 혼합하고 유기용매(Isol-C, SK Chem사)에 용해시켜 0.2중량% 농도의 TMS/CNT 혼합용액을 제조하였다. 상기 TMS/CNT 혼합용액에 상기 처리한 다공성 지지체를 상온 및 상압 조건에서 10초 동안 침지시켜 계면중합 반응을 진행한 뒤, 꺼내어 120℃로 조절된 건조 오븐에 넣어 3분 동안 건조하여, CNT가 결합된 역삼투 복합막을 얻었다.

[0060] **실시예 2: CNT가 결합된 역삼투 복합막의 제조 (폴리아마이드계 활성층)**

[0061] 상기 실시예 1과 동일한 절차를 수행하되, MPD 수용액에 캄포설포산 3.0중량%, 라우릴황산나트륨(Aldrich사) 0.15중량% 및 이소프로필알콜(Aldrich사) 5.0중량%를 추가로 첨가하고, TMC/CNT 혼합 용액에 이소프로필알콜 0.05중량%를 추가로 첨가하도록 하여, CNT가 결합된 역삼투 복합막을 제조하였다.

[0062] **실시예 3: CNT가 결합된 역삼투 복합막의 제조 (폴리아마이드계 활성층)**

[0063] 상기 실시예 2와 동일한 절차를 수행하되, MPD 대신 2,6-디아미노톨루엔(2,6-DAT)을 사용하여, CNT가 결합된 역삼투 복합막을 제조하였다.

[0064] **실시예 4: CNT가 결합된 역삼투 복합막의 제조 (폴리에스터계 활성층)**

[0065] 수용액 총 중량을 기준으로 레조시놀(Aldrich사) 3.0중량% 및 수산화나트륨(NaOH, Junsei사) 2.0중량%이 용해된 레조시놀 수용액을 제조하였다. 상기 레조시놀 수용액에 상기 제조예 1에서 얻은 다공성 지지체를 5분 동안 침지시켰다. 이 후 다공성 지지체를 꺼내어 표면에 과량으로 묻은 레조시놀 수용액을 고무롤러를 이용하여 제거하였다.

[0066] 상기 제조예 2에서 얻은 표면개질된 CNT와 트리메소일클로라이드(TMC, Aldrich사)를 1:2의 중량비로 혼합하고 유기용매(Isol-C, SK Chem사)에 용해시켜 1.0중량% 농도의 TMS/CNT 혼합용액을 제조하였다. 상기 TMS/CNT 혼합용액에 상기 처리한 다공성 지지체를 상온 및 상압 조건에서 10초 동안 침지시켜 계면중합 반응을 진행한 뒤, 꺼내어 42℃로 조절된 건조 오븐에 넣어 5분 동안 건조하여, CNT가 결합된 역삼투 복합막을 얻었다.

[0067] **실시예 5: CNT가 결합된 역삼투 복합막의 제조 (폴리에스터계 활성층)**

[0068] 상기 실시예 4와 동일한 절차를 수행하되, 레조시놀 수용액에 라우릴황산나트륨(Aldrich사) 0.15중량%, 테트라부틸암모늄 브로마이드(TBAB, Aldrich사) 4.0중량%, 및 이소프로필알콜(Aldrich사) 5.0중량%를 추가로 첨가하여, CNT가 결합된 역삼투 복합막을 제조하였다.

[0069] 실시예 6: CNT가 결합된 역삼투 복합막의 제조 (폴리에스터계 활성층)

[0070] 상기 실시예 5와 동일한 절차를 수행하되, 레조시놀 대신 하이드로퀴논(HQ)을 사용하여, CNT가 결합된 역삼투 복합막을 제조하였다.

[0071] 비교예 1: 역삼투 복합막의 제조 (폴리아마이드계 활성층)

[0072] 상기 실시예 1과 동일한 절차를 수행하되, TMC/CNT 혼합 용액 대신 TMC 용액(농도: 0.2 중량%, 용매: Isol-C, SK chem사)을 사용하여, 역삼투 복합막을 제조하였다.

[0073] 비교예 2: 역삼투 복합막의 제조 (폴리에스터계 활성층)

[0074] 상기 실시예 4와 동일한 절차를 수행하되, TMC/CNT 혼합 용액 대신 TMC 용액(농도: 1.0중량%, 용매: Isol-C, SK chem사)을 사용하여, 역삼투 복합막을 제조하였다.

[0075] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 역삼투 복합막에 대해 다음과 같이 성능을 평가하였다.

[0076] 시험예 1: 역삼투 복합막의 투과도 및 염 제거율 평가

[0077] 역삼투 복합막의 투과도 및 염 제거율을 평가하기 위해, 2,000 ppm의 NaCl 수용액을 공급액으로 이용하였으며, 실험 조건을 온도 25℃ 및 압력 400 psi로 하여 평가한 뒤, 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0078]

구분	투과도(m ³ /m ² day)	NaCl 배제율(%)
실시예 1	1.7	98.2
실시예 2	2.0	99.3
실시예 3	2.1	99.3
실시예 4	1.9	98.1
실시예 5	2.2	99.1
실시예 6	2.4	98.9
비교예 1	1.2	98.7
비교예 2	1.5	98.5

[0079]

[0080] 상기 표 1에서 보듯이, 본 발명에 따르는 실시예의 역삼투 복합막은 투과도와 염 배제율이 모두 우수하여 분리 투과 특성이 우수함을 알 수 있다.

[0081] 시험예 2: 역삼투 복합막의 내오염성 평가

[0082] 바이오 오염 저항성을 알아보기 위하여 150ppm의 BSA(Bovine serum albumin)수용액을 공급액으로 사용하였다. 이 조건에서 12시간 운전 후 투과도의 감소로부터 내오염성을 하기 수학적 식 1을 이용하여 계산하였으며, 결과는 하기 표 2에 나타내었다.

[0083] 수학적 식 1

[0084] 내오염성(%) = $(J_{w2}/J_{w1}) \times 100$

[0085] (상기 식에서, J_{w1} 은 초기 투과도, J_{w2} 는 BSA 테스트 후 증류수로 1차 세척된 막의 투과도를 나타낸다)

표 2

[0086]

실시예	내오염성(%)
실시예 1	82
실시예 2	85
실시예 3	76
실시예 4	79
실시예 5	86
실시예 6	83

[0087]

[0088] 상기 표 2에서 보듯이, 제조된 CNT를 포함한 복합막은 우수한 분리투과 특성과 내오염성을 나타내었다.

[0089] 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.