

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0143023

(43) 공개일자 2019년12월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01D 71/02 (2006.01) B01D 61/14 (2006.01)

B01D 67/00 (2006.01) B01D 69/10 (2006.01)

B01D 71/34 (2006.01) C02F 1/44 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01D 71/021 (2013.01)

B01D 61/145 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0070459

(22) 출원일자 2018년06월19일

심사청구일자 2018년06월19일

(71) 출원인

경희대학교 산학협력단

경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)

(72) 발명자

이용택

경기도 성남시 분당구 양현로 138, 807동 1101호 (이매동, 이매촌진흥아파트)

오희수

인천광역시 부평구 경인로 1083번길 32, 102동 504호(부개동, 현대홈타운아파트)

박희민

경기도 수원시 영통구 효원로307번길 23, 103호 (영통동)

(74) 대리인

특허법인 이노

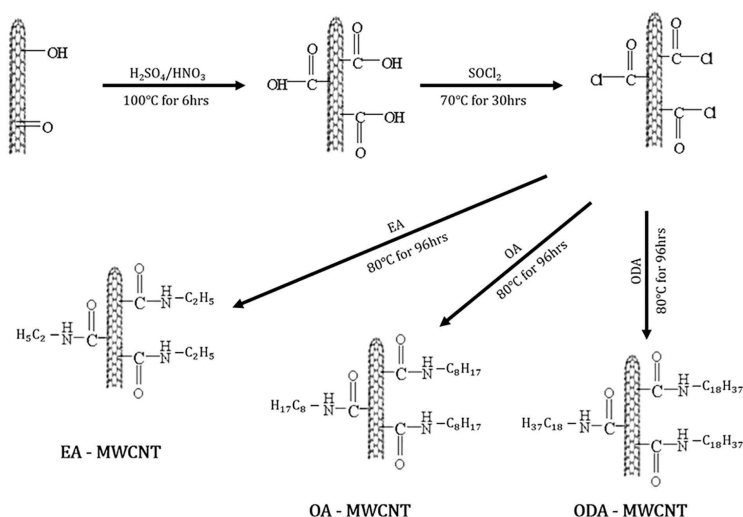
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 원자 전이 라디칼 첨가(ATRA)가 도입된 나노복합체 한외여과막 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 다공성 지지체 및 상기 다공성 지지체의 기공의 표면에 형성된 활성층을 포함하되, 상기 활성층은 개질된 탄소나노튜브(CNT)와 폴리비닐리덴 플루오라이드(Polyvinylidene fluoride, PVDF) 고분자 수지가 분산된 용액에서 원자 전이 라디칼 첨가(Atom transfer radical addition, ATRA)공정으로 결합된 고분자를 포함하는 것이며, 상기 개질된 탄소나노튜브(CNT)는 표면에 -COC1기와 일차아민기가 반응하여 아마이드결합이 도입된 것에 특징이 있는 탄소나노튜브가 결합된 내오염성이 향상된 분리막에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01D 67/0079 (2013.01)

B01D 69/10 (2013.01)

B01D 71/34 (2013.01)

C02F 1/444 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

캐스팅 용액 및 상기 캐스팅 용액이 지지체 표면에 캐스팅된 다공성 나노복합체를 포함하되,

상기 나노복합체는 개질된 탄소나노튜브(CNT)와 폴리비닐리덴 플루오라이드(Polyvinylidene fluoride, PVDF) 고분자 수지가 분산된 용액에서 원자 전이 라디칼 첨가(Atom transfer radical addition, ATRA)공정으로 결합된 고분자를 포함하는 것이며,

상기 개질된 탄소나노튜브(CNT)는 표면에 -COCl기와 일차아민기가 반응하여 아마이드결합이 도입된 것에 특징이 있는 원자 전이 라디칼 첨가(ATRA)가 도입된 나노복합체 한외여과막.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 탄소나노튜브(CNT)는 다중벽 탄소나노튜브(Multi-Walled Carbon NanoTube, MWCNT), 단일벽 탄소나노튜브(Single-Walled Carbon NanoTube, SWCNT)또는 이들 둘 다를 포함하는 것을 특징이 있는 원자 전이 라디칼 첨가(ATRA)가 도입된 나노복합체 한외여과막.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 캐스팅된 다공성 나노복합체의 두께가 200~300 μ m 것에 특징이 있는 원자 전이 라디칼 첨가(ATRA)가 도입된 나노복합체 한외여과막.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 지지체는 폴리에스터, 폴리프로필렌 또는 나일론 중 어느 하나의 부직포이며 나노섬유가 포함된 것에 특징이 있는 원자 전이 라디칼 첨가(ATRA)가 도입된 나노복합체 한외여과막.

청구항 5

(a)탄소나노튜브(CNT)의 표면에 -COCl기를 도입하는 단계;

(b)상기 탄소나노튜브(CNT)의 -COCl기와 일차아민을 반응시켜 아마이드(Amide) 결합시키는 단계;

(c)상기 (b)단계 후 탄소나노튜브(CNT)와 폴리비닐리덴 플루오라이드(Polyvinylidene fluoride, PVDF)를 N-메틸 피롤리딘(N-Methyl pyrrolidone, NMP)용매에서 초음파 분산시키는 단계;

(D)상기 (C)단계 후 원자 전이 라디칼 첨가(Atom transfer radical addition, ATRA)반응시키는 단계;

(E)상기 (D)단계 후 분산된 혼합용매를 다공성 지지체 표면에 200~300 μ m 두께로 캐스팅하여 활성층을 형성시키는 단계를 포함하는 원자 전이 라디칼 첨가(ATRA)가 도입된 나노복합체 한외여과막 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 탄소나노튜브(CNT)는 다중벽 탄소나노튜브 (Multi-Walled Carbon NanoTube, MWCNT), 단일벽 탄소나노튜브 (Single-Walled Carbon NanoTube, SWCNT) 또는 이들 둘 다를 포함하는 것을 특징이 있는 원자 전이 라디칼 첨가 (ATRA)가 도입된 나노복합체 한외여과막 제조방법.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 (a)단계는 탄소나노튜브(CNT) 산용액을 이용해 pH 5~6 조건으로 하고 건조시켜 고체화시키는 단계 및 염화 티오닐(SOCl_2)을 이용해 $-\text{COCl}$ 기를 도입하는 단계로 구성된 원자 전이 라디칼 첨가(ATRA)가 도입된 나노복합체 한외여과막 제조방법.

청구항 8

제5항에 있어서,

상기 (b)단계의 일차아민은 에틸아민(EA), 옥틸아민(OA) 또는 옥타데실아민인(ODA) 것에 특징이 있는 원자 전이 라디칼 첨가(ATRA)가 도입된 나노복합체 한외여과막 제조방법.

청구항 9

제5항에 있어서,

상기 (C)단계의 탄소나노튜브(CNT)와 폴리비닐리덴 플루라이드(Polyvinylidene fluoride, PVDF)는 분산성을 향상시키기 위해 80~120℃에서 10~30시간동안 건조시킨 후 사용하는 것에 특징이 있는 원자 전이 라디칼 첨가 (ATRA)가 도입된 나노복합체 한외여과막 제조방법.

청구항 10

제5항에 있어서,

상기 (C)단계의 탄소나노튜브(CNT)의 응집을 최소화하고 균일한 분산을 위해 N-메틸 피롤리딘(N-Methyl pyrrolidone, NMP)용매에 상온에서 10~30시간 동안 침지한 후 10~60분 동안 초음파 분산시킨 후 사용하는 것에 특징이 있는 탄소나노튜브가 결합된 내오염성이 향상된 분리막 제조방법.

청구항 11

제5항에 있어서,

상기 (D)단계의 원자 전이 라디칼 첨가(Atom transfer radical addition, ATRA)반응은 50~70℃ 질소에서 10~30 시간 동안 교반된 용액에 CuCl 과 DNDP를 1:3~1:5의 몰비로 첨가하여 반응시키는 것에 특징이 있는 원자 전이 라디칼 첨가(ATRA)가 도입된 나노복합체 한외여과막 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 탄소나노튜브가 결합된 내오염성이 향상된 분리막 및 이의 제조방법으로 보다 자세하게는 다중벽 탄소나노튜브 (Multi-Walled Carbon NanoTube, MWCNT)의 표면개질을 통한 기능화와 이를 ATRA에 도입하여 폴리비

[0001]

닐리덴 플루오라이드(Polyvinylidene fluoride, PVDF)에 합성된 한외여과막 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0003] 막 분리 공정은 분리 정제 기술 중에서 높은 투과성과 선택성을 동시에 가져 환경, 전기, 에너지, 화학, 바이오 분야에서 응용되어지고 있다. 또한, 지표수 처리 뿐 아니라 폐수의 재활용, 해수담수화 등에 이용하여 전 세계 적인 물 부족 현상을 완화할 수 있는 공정 중 하나이다.
- [0004] 그 중에서도 폴리비닐리덴 플루오라이드(Polyvinylidene fluoride, 이하 PVDF) 분리막은 우수한 내 화학 성질과 기계적 성질을 가지고 있기 때문에 정밀여과막(MF)과 한외여과막(UF)을 제조하는데 있어 적합한 폴리머 재료 중 하나로 사용된다. 그러나 물질 자체가 가지고 있는 소수성의 한계로 인하여 수처리 공정에 사용되었을 때 유기 물질에 의한 오염이 일어나기 쉽고, 그로 인한 공정 효율이 발생한다. 이러한 한계점을 해결하기 위한 방법으로 는 분리막의 표면 개질이나 첨가제의 사용이 필요하다.
- [0005] 분리막의 성능을 향상시키기 위해 사용되는 첨가제는 다양한 종류가 있으나 그 중에서도 다중벽 탄소나노튜브 (Multi-Walled Carbon NanoTube, 이하 MWCNT)는 분리 성능과 내 오염 성능을 향상시킬 수 있다. 그러나 MWCNT 는 강한 반데르발스 힘에 의하여 자체 응집 현상이 심하고, 유기 용매에 대한 분산성이 떨어지기에 이를 보완해 야 할 필요가 있다.
- [0006] 원자 이동 라디칼 첨가(Atom transfer radical addition, 이하 ATRA) 공정은 MWCNT의 분산성을 개선할 수 있는 방법 중 하나로 라디칼 반응을 이용하여 PVDF 체인에 MWCNT를 부착할 수 있다.
- [0007] 분리막에 적용하였을 때에는 분자량을 제어하여 기공을 컨트롤 할 수 있으며, 기존의 라디칼 중합보다 더 균일 한 표면을 형성하여 막의 구조와 특성을 제어할 수 있다.
- [0008] 일반적으로 ATRA 공정에는 개시제, 촉매, 리간드, 단량체가 필요로 되며, 개시제로는 할로젠 원소인 염소나 브롬을 포함한 화합물이 사용되어 진다. 그러나 PVDF와 같이 플루오린을 포함하는 고분자의 경우에는 C-F 결합 에너지가 충분히 크게 때문에 개시제가 필요로 되지 않는다. 따라서 할로젠 원소 화합물은 PVDF 분리막의 표면 에서 치환되며 ATRA의 반응의 개시제로서 역할을 할 수 있다. 이와 유사한 반응으로 ATRP(Atom Transfer Radical Polymerization) 공정이 있다. ATRP공정은 ATRA의 속하는 반응으로서 전이금속이 ATRA 반응을 조절함 으으로써 중합을 이끄는 과정이다. 이때, ATRP는 ATRA와 달리 불포화된 알킬 할라이드 생성물의 재활성화와 라디 칼이 형성된 단량체가 필요로 된다.
- [0009] 이에 본 발명에서는 MWCNT의 표면을 일차 아민을 이용하며 개질함으로써 분산성을 개선하고, 친수성 기능기를 부착하고 이를 ATRA 공정에 도입한 폴리비닐리덴 플루오라이드(Polyvinylidene fluoride, PVDF) 분리막의 제조 및 성능향상에 관한 것이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] 따라서, 본 발명의 목적은 MWCNT의 표면을 일차 아민을 이용하며 개질함으로써 친수성을 부여하고 MWCNT 입자 간의 분산성을 개선하고, 이를 ATRA 합성법에 도입한 폴리비닐리덴 플루오라이드(Polyvinylidene fluoride, PVDF) 분리막의 제조 및 성능향상에 관한 것이다.

과제의 해결 수단

- [0013] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해 본 발명은 캐스팅 용액 및 상기 캐스팅 용액이 지지체 표면에 캐스팅된 다 공성 나노복합체를 포함하되, 상기 나노복합체는 개질된 탄소나노튜브(CNT)와 폴리비닐리덴 플루오라이드 (Polyvinylidene fluoride, PVDF) 고분자 수지가 분산된 용액에서 원자 전이 라디칼 첨가(Atom transfer radical addition, ATRA)공정으로 결합된 고분자를 포함하는 것이며,상기 개질된 탄소나노튜브(CNT)는 표면에 -COC1기와 일차아민기가 반응하여 아마이드결합이 도입된 것에 특징이 있는 원자 전이 라디칼 첨가(ATRA)가 도

입된 나노복합체 한외여과막을 제공한다.

- [0014] 또한 본 발명은 상기 탄소나노튜브(CNT)는 다중벽 탄소나노튜브(Multi-Walled Carbon NanoTube, MWCNT), 단일벽 탄소나노튜브 (Single-Walled Carbon NanoTube, SWCNT)또는 이들 둘 다를 포함하는 것을 특징이 있는 원자 전이 라디칼 첨가(ATRA)가 도입된 나노복합체 한외여과막을 제공한다
- [0015] 또한 본 발명은 상기 캐스팅된 다공성 나노복합체의 두께가 200~300 μ m 것에 특징이 있는 원자 전이 라디칼 첨가(ATRA)가 도입된 나노복합체 한외여과막을 제공한다
- [0016] 또한 본 발명은 상기 지지체는 폴리에스터, 폴리프로필렌 또는 나일론 중 어느 하나의 부직포이며 나노섬유가 포함된 것에 특징이 있는 원자 전이 라디칼 첨가(ATRA)가 도입된 나노복합체 한외여과막을 제공한다
- [0017] 또한 본 발명은 (a)탄소나노튜브(CNT)의 표면에 -COCl기를 도입하는 단계; (b)상기 탄소나노튜브(CNT)의 -COCl기와 일차아민을 반응시켜 아마이드(Amide) 결합시키는 단계; (c)상기 (b)단계 후 탄소나노튜브(CNT)와 폴리비닐리덴 플로라이드(Polyvinylidene fluoride, PVDF)를 N-메틸 피롤리딘(N-Methyl pyrrolidone, NMP)용매에서 초음파 분산시키는 단계; (D)상기 (C)단계 후 원자 전이 라디칼 첨가(Atom transfer radical addition, ATRA)반응시키는 단계; (E)상기 (D)단계 후 분산된 혼합용매를 다공성 지지체 표면에 200~300 μ m 두께로 캐스팅하여 활성층을 형성시키는 단계를 포함하는 원자 전이 라디칼 첨가(ATRA)가 도입된 나노복합체 한외여과막 제조방법을 제공한다
- [0018] 또한 본 발명은 상기 탄소나노튜브(CNT)는 다중벽 탄소나노튜브 (Multi-Walled Carbon NanoTube, MWCNT), 단일벽 탄소나노튜브 (Single-Walled Carbon NanoTube, SWCNT)또는 이들 둘 다를 포함하는 것을 특징이 있는 원자 전이 라디칼 첨가(ATRA)가 도입된 나노복합체 한외여과막 제조방법을 제공한다
- [0019] 또한 본 발명은 상기 (a)단계는 탄소나노튜브(CNT) 산용액을 이용해 pH 5~6 조건으로 하고 건조시켜 고체화시키는 단계 및 염화티오닐(SOCl₂)을 이용해 -COCl기를 도입하는 단계로 구성된 원자 전이 라디칼 첨가(ATRA)가 도입된 나노복합체 한외여과막 제조방법을 제공한다
- [0020] 또한 본 발명은 상기 (b)단계의 일차아민은 에틸아민(EA), 옥틸아민(OA) 또는 옥타데실아민인(ODA) 것에 특징이 있는 원자 전이 라디칼 첨가(ATRA)가 도입된 나노복합체 한외여과막 제조방법을 제공한다
- [0021] 또한 본 발명은 상기 (C)단계의 탄소나노튜브(CNT)와 폴리비닐리덴 플로라이드(Polyvinylidene fluoride, PVDF)는 분산성을 향상시키
- [0022] 기 위해 80~120℃에서 10~30시간동안 건조시킨 후 사용하는 것에 특징이 있는 원자 전이 라디칼 첨가(ATRA)가 도입된 나노복합체 한외여과막 제조방법을 제공한다.
- [0023] 또한 본 발명은 상기 (C)단계의 탄소나노튜브(CNT)의 응집을 최소화하고 균일한 분산을 위해 N-메틸 피롤리딘(N-Methyl pyrrolidone, NMP)용매에 상온에서 10~30시간 동안 침지한 후 10~60분 동안 초음파 분산시킨 후 사용하는 것에 특징이 있는 탄소나노튜브가 결합된 내오염성이 향상된 분리막 제조방법을 제공한다.
- [0024] 또한 본 발명은 상기 (D)단계의 원자 전이 라디칼 첨가(Atom transfer radical addition, ATRA)반응은 50~70℃ 질소에서 10~30시간 동안 교반된 용액에 CuCl과 DNBP를 1:3~1:5의 몰비로 첨가하여 반응시키는 것에 특징이 있는 원자 전이 라디칼 첨가(ATRA)가 도입된 나노복합체 한외여과막 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0026] 본 발명에 따른 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT)를 이용한 다공성 나노복합체 한외여과막 제조 방법에 따르면, 개질된 MWCNT를 원자 전이 라디칼 첨가(ATRA)를 이용하여 PVDF 고분자에 결합시킴으로써 다중벽 탄소나노튜브의 분산성과 투과 실험 후에 막으로부터 빠져나와 투과수에 나노입자가 탈리되는 문제점을 개선할 수 있으며, 아울러 캐스팅 과정 중 상전이 분리 현상에서 한외 여과막이 상층부와 하층부 간에 비대칭성을 갖도록 유도함으로써 높은 공극률을 유지하고 다양한 평균 기공 크기를 갖도록 할 수 있다. 또한, 높은 투과도와 내오염성이 향상된 나노복합체 한외여과막을 제조할 수 있다. 이에 따라, 지표수 처리 뿐 아니라 폐수의 재활용, 해수담수화 등에 이용하여 전 세계적인 물 부족 현상을 대응할 수 있는 나노복합체 한외여과막을 양산해 낼 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0028] 도 1은 다중벽 탄소나노튜브(CNT)를 일차 아민을 이용하여 표면 개질하는 방법을 도식화한 도면이다.
- 도 2는 개발된 다중벽 탄소나노튜브(CNT)가 첨가된 PVDF 용액을 지지체에 캐스팅하여 다공성 나노복합체 한외여과막을 제조하는 방법을 도식화한 도면이다.
- 도 3은 표면 개질된 MWCNT의 라만(Raman) 분석 결과이다.
- 도 4는 표면 개질된 MWCNT의 열 중량 분석 결과이다.
- 도 5는 표면 개질을 거침에 따라 MWCNT의 XPS를 분석 결과이다.
- 도 6 및 7은 제조한 분리막 표면의 접촉각 측정 이미지와 평균값을 보여주는 도면이다.
- 도 8은 MWCNT의 첨가량을 최적화하기 위하여 첨가량을 달리하여 제조한 MWCNT/PVDF 분리막에 대하여 순수 투과 성능 평가 결과이다.
- 도 9는 3가지 종류의 일차 아민을 이용하여 제조한 개질된 MWCNT의 첨가량을 0.01wt%로 고정하여 제조한 분리막에 대한 순수 투과 성능 평가 결과이다.
- 도 10는 ATRA 공정의 적용을 통하여 형성되는 PVDF와 MWCNT 간의 화학적 결합을 확인하기 위하여 제조한 분리막의 FT-IR 분석 그래프이다.
- 도 11은 PVDF와 MWCNT 간의 화학적 결합의 예상 메카니즘이다.
- 도 12는 ATRA 공정의 적용이 투과 성능에 가져오는 변화를 확인하기 위하여 투과 성능평가 그래프이다.
- 도 13는 ATRA 공정을 적용한 분리막에 대한 추가적인 기공 크기 확인을 위하여 보다 작은 용질인 PEO(polyethylene oxide) MW 300K를 같은 농도 1000ppm으로 제작한 용매를 이용하여 측정한 결과이다.
- 도 14는 ATRA 공정을 적용한 분리막에 대한 추가적인 기공 크기 확인을 위하여 보다 작은 용질인 PEO(polyethylene oxide) MW 200K를 같은 농도 1000ppm으로 제작한 용매를 이용하여 측정한 결과이다.
- 도 15는 제조한 분리막의 내 오염 성능을 확인하기 위하여 Bovin Serum Albumin solution(BSA, Aldrich, 30%)를 이용한 장기 투과 성능 평가에 대한 그래프이다.
- 도 16는 장기 투과 성능 평가에 대한 그래프를 수치적으로 평가하기 위하여 막 오염지수 (MFI)로 계산한 결과에 대한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0029] 이하 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다. 우선, 본 발명을 설명함에 있어, 관련된 공지기능 혹은 구성에 대한 구체적인 설명은 본 발명의 요지를 모호하지 않게 하기 위하여 생략한다.
- [0030] 본 명세서에서 사용되는 정도의 용어 '약', '실질적으로' 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본 발명의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다.
- [0031] 본 발명은 캐스팅 용액 및 상기 캐스팅 용액이 지지체 표면에 캐스팅된 다공성 나노복합체를 포함한다.
- [0032] 상기 나노복합체는 개질된 탄소나노튜브(CNT)와 폴리비닐리덴 플루오라이드(Polyvinylidene fluoride, PVDF) 고분자 수지가 분산된 용액에서 촉매 CuCl과 리간드 DNDP를 이용한 원자 전이 라디칼 첨가(Atom transfer radical addition, ATRA)공정으로 결합된 고분자를 포함한다.
- [0033] 상기 개질된 탄소나노튜브(CNT)는 표면에 -COCl기와 일차아민기가 반응하여 아마이드결합이 도입된 것에 특징이 있어 탄소나노튜브가 결합된 내오염성이 향상된 특징이 있다.

[0035] <실시예>

[0036] 1. 개질된 MWCNT의 제조

- [0037] MWCNT를 일차 아민을 이용하여 표면 개질 함으로써 MWCNT간의 자체 응집 현상을 방지하고, 분산성을 향상시키고자 하였으며 그 과정을 도 1에 나타내었다.
- [0038] MWCNT를 5M H_2SO_4/HNO_3 (3/1, v/v%) 용액에 담근 후, 100℃에서 6시간동안 교반시켰다. 이후 D.I water를 이용하여 pH값이 5~6이 될 때까지 와싱(Washing)과 필터링(filtering) 과정을 반복하여 진행하였다. 필터링(Filtering) 과정은 0.2 μ m polyteraluoethylene (PTFE) membrane (Whatman®, GEHealthcare)을 이용하였으며, 제조된 산처리된(acid-treated) MWCNT (MWCNT-OOH)는 진공오븐에서 24시간 건조 후 사용되었다.
- [0039] 앞서 획득한 산처리된(acid-treated) MWCNT를 염화티오닐과 함께 70℃에서 30시간 동안 반응시켰다. 이때 MWCNT 표면의 카르복실산 그룹(carboxylic acid group)은 아실클로라이드 그룹(acrylchloride group)으로 변환된다. 이후 THF를 이용하여 와싱(Washing)과정을 거쳐 표면에 잔존하는 염화티오닐을 충분히 제거하여 주었으며, 필터링(filtering)하여 진공오븐에서 24시간 이상 건조되었다.
- [0040] 이후 MWCNT-OC1에 일차 아민을 부착하는 과정을 진행하였다. MWCNT-OC1을 용매 THF, 80℃, 96시간의 조건으로 EA, OA, ODA 3가지 종류의 일차 아민과 함께 반응시켰다. 이후 THF를 이용하여 잔존하는 일차 아민을 충분히 와싱(washing)하여 준 후, 필터링(filtering)하여 진공 오븐에서 24시간 이상 건조하여 개질화된 MWCNT를 제조하였다.

[0042] 2. 한외 여과막의 제조

[0043] (1) MWCNT/PVDF blend 고분자 용액 제조

[0044] 첨가제인 MWCNT와 PVDF는 불순물 및 수분을 제거하기 위하여 100℃에서 24시간 건조시킨 후 사용하였다. 먼저 MWCNT의 분산성을 보다 향상시키기 위하여 용매로 사용된 NMP에 24시간 상온 보관한 후, 초음파분산기(sonicator)를 이용하여 초음파 분산을 시켰다. 이후 PVDF를 첨가하여 60℃ 질소 분위기에서 24시간 동안 기계적 교반을 진행하였다. 제조된 고분자 용액은 발생된 미세기포를 제거하기 위하여 60℃의 오븐에서 24시간 동안 보관된 후 사용되었다. 이때 제조된 용액의 조성비는 표 1에 나타내었다.

표 1

[0046]

Sample name	Polymer	Additive	Concentration of additive
PVDF	PVDF 16wt%	-	-
M1		MWCNT	0.01 wt%
M2		MWCNT	0.02 wt%
M3		MWCNT	0.03 wt%
E1		EA-MWCNT	0.01 wt%
O1		OA-MWCNT	0.01 wt%
D1		ODA-MWCNT	0.01 wt%

[0048] (2) MWCNT/PVDF ATRA 고분자 용액 제조

[0049] ATRA 공정을 적용한 고분자 용액의 제조는 앞선 블렌딩(blending) 용액 제조 과정에서 ATRA 공정단계가 추가된다. 초음파 분산을 거쳐 용매에 분산되어 있는 MWCNT 용액에 PVDF가 첨가되어 90℃ 질소 분위기에서 12시간 동안 기계적 교반을 거쳐 고르게 분산되어있는 용액에 ATRA 공정에서 촉매 역할을 하는 CuCl 0.42mmol과 DNDP 1.68 mmol을 첨가하여 주었다. 이후 90℃ 질소 분위기에서 12시간 동안 반응시킨 후, 미세기포를 제거하기 위하여 60℃의 오븐에서 24시간 동안 보관된 후 사용되었다. 이때 제조된 용액의 조성비는 표 2에 나타내었다.

표 2

Sample name	Polymer	Additive	Concentration of additive	Catalyst
AT-P	PVDF 16wt%	-	-	CuCl / DNDP
AT-M		MWCNT	0.01 wt%	
AT-E		EA-MWCNT	0.01 wt%	
AT-O		OA-MWCNT	0.01 wt%	
AT-D		ODA-MWCNT	0.01 wt%	

(3) MWCNT/PVDF 분리막의 제조

앞서 MWCNT의 조건 및 ATRA 공정의 적용 등에 따라 제조된 고분자 용액은 상전이 공정을 적용하여 제막되었다. 먼저 분리막의 지지체 역할을 하는 폴리에스터 부직포(polyester non-woven fabric(AWA PAPER MGF. Co. LTD)) 위에 고분자 용액을 250 μ m의 두께의 캐스팅 나이프(casting knife)를 이용하여 캐스팅(casting) 해주었다. 이후 10초간 증발 시간(evaporation time)을 가진 후에 응고조에 담구어 상전이를 일으켰다. 이때 비용매로서 25℃의 탈이온수(D.I. water)가 사용되었다. 10분간 응고시간을 가진 후에는 80℃ 증류수에 담구어 잔존하는 용매를 제거하여 주었으며, 제조된 분리막은 4℃의 증류수에서 보관되었다. MWCNT/PVDF분리막 제조 조건은 표 3에, 제조 과정은 도 2에 나타내었다.

표 3

Phase inversion method	
Support	polyester non-woven fabric
Knife thickness (μ m)	250
Evaporation time (sec)	10
Coagulation bath temp (℃)	25
Precipitation time (min)	10

<분석 방법>

1. Raman spectroscopy (라만 분광법)

라만 분광법은 분자에 입사된 빛이 산란으로 방출될 때 분자의 진동에너지만큼 차이가 생기는 라만 현상을 이용하여 분자구조를 확인하는 분석 방법이다. 최근에는 그래핀, 탄소나노튜브(CNT) 등 다양한 탄소 나노 물질의 구조 분석에 이용되고 있다. 라만 분광법을 이용하여 탄소나노튜브를 분석하면 진동특성과 전기적인 특성 그리고 탄소 나노 구조, 결함, 지름 등의 특성 등을 파악할 수 있다.

본 발명에서는 독일 Bruker사의 FT-Raman을 이용하여 MWCNT의 표면 개질이 일어났는지를 확인하였다.

2 Thermogravimetric analysis : TGA (열 중량 분석)

열 중량 분석은 온도 변화에 따른 시료의 무게 변화를 측정함으로써 유기 물질 및 무기 물질의 정성 및 정량 분석에 사용되며, 열 안정성 등을 확인할 수 있다. 본 발명에서는 TA Instruments 사의 Q5000 IR을 이용하여 functionalized MWCNT의 열 중량 분석을 진행하였다. 분석 조건은 질소 가스를 이용하였으며, 30℃에서 800℃까지 10℃/min으로 가열함으로써 진행하였다.

3. X-ray Photoelectron Spectroscopy : XPS (X-선 광전자 분광분석기)

XPS 분석은 물질 표면에 X-선 광전자를 조사시켰을 때 방출되는 전자를 분석함으로써 정성, 정량 및 원소의 화

학결합생태를 측정할 수 있다. 본 연구에서는 Thermo Electron사의 K-Alpha를 이용하여 개질화된 MWCNT의 N1s level을 확인함으로써 기능화를 확인하는데 사용하였다.

4. Porosity (공극율) 측정

기능화된 MWCNT의 침가가 분리막 내부의 기공 형성에 어떤 영향을 주었는지를 확인하기 위하여 공극율 (porosity)을 측정하였다. 공극율(porosity)은 물질 전체에서 기공의 체적이 차지하는 비를 말한다.

본 연구에서는 다음의 식 (1)을 이용하여 공극율(porosity)를 구하였다.

$$Pr = \frac{W_w - W_d}{S \times d \times d_m}$$

[식 1]

Ww : 젖은 상태의 분리막 무게

Wd : 건조상태에서의 무게

S : 분리막의 면적

d : 분리막의 두께

dm : 물의 밀도

이때 분리막을 증류수에 침지시켜 충분히 물을 머금게 하여 Ww 값을 측정하였고, 이후 24시간 이상 건조시켜 Wd 값을 측정하였다.

5. Contact angle(접촉각) 측정

공기 속에 있는 고체표면에 액체가 있을 때, 고체 표면과 액체 표면이 이루는 각도를 접촉각이라 한다. 접촉각은 고체면의 액체의 의한 젖음의 척도로 사용될 수 있으며, 표면처리 물질이나 폴리머 등의 표면 분석에 많이 사용된다. 본 연구에서는 FTA-200 (first ten angstroms)를 이용하여 접촉각을 측정하였고, 그를 통하여 제조한 분리막 표면의 친수성을 확인해보았다.

6. Fourier-transform infrared spectroscopy : FT-IR

분자에 적외선 해당하는 빛을 쬔어주면 빛을 흡수하여 원자 내 전자의 전이 현상을 일으키지 못하고, 대신 분자의 진동, 회전 및 병진등과 같은 여러 가지 분자운동을 일으키게 된다. 이 때 원자의 종류에 따라 고유한 진동 주파수에 해당하는 빛을 흡수하고 이 에너지에 대응하는 적외선 스펙트럼을 나타낸다. FT-IR 스펙트럼은 이러한 원리를 이용하여 화학 분자의 작용기에 대한 특성적인 스펙트럼을 비교적 쉽게 얻을 수 있을 뿐만 아니라 광학 이성질체를 제외한 모든 물질의 스펙트럼이 달라 분자의 구조를 확인하는데 많은 정보를 제공한다.

본 연구에서는 Perkin-Elmer사의 Spectrum One System를 이용하여 제조된 분리막에 대해 ATRA 공정의 적용을 확인하고자 하였다.

<물성 평가>

1. 순수 투과도 평가

[0093] 제조된 MWCNT/PVDF 분리막의 순수 투과 성능 평가는 dead-end 방식으로 진행하였다. 실험 조건은 표 4에 있다. Feed 용액은 증류수를 사용하였으며, 5분간의 안정화 시간을 갖은 후 5분 동안 투과 유량을 측정하였다. 측정된 유량은 다음의 식 (2)을 이용하여 순수 투과도를 계산하였다.

$$[0095] \text{순수투과도(LMH)} = \frac{V(l)}{A(m^2) \times T(hr)}$$

[0096] [식 2]

[0097] V : 투과유량의 부피

[0098] A : 분리막의 유효 단면적

[0099] T : 투과시간

표 4

Factor	Operation
Feed solution	D.I. water
Membrane area [m ²]	0.0014
Feed temperature [°C]	25
Pressure [Kg _f /cm ³]	1
Time [min]	5

[0102] 2. MWCO(Molecular Weight Cut-Off) 평가

[0103] 제조된 분리막에 대해 MWCO(Molecular Weight Cut-Off) test를 진행함으로써 분리막의 기공 크기를 확인하고자 하였다. Feed 용액으로는 PEO (MW 200K, MW 300K) 1000ppm 용액을 이용하였으며, cross-flow 방식으로 진행하였다. 실험조건은 표 5에 나타낸다. 보다 안정한 결과를 얻기 위하여 30분 이상의 안정화 시간을 갖은 후 평가를 진행하였다. Feed 용액과 분리막을 이용하여 투과한 용액에 대해 TOC(total organic carbon) 측정을 통하여 카본 함유량을 도출하였고, 다음의 식 (3)을 이용하여 rejection을 구하였다.

$$[0105] \text{Rejection} = \left(1 - \frac{C_{\text{permeate}}}{C_{\text{feed}}}\right) \times 100, (\%)$$

[0106] [식 3]

표 5

Factor	Operation
Feed solution	PEO 1000ppm
Membrane area [m ²]	0.0027
Feed temperature [°C]	25
Pressure [Kg _f /cm ³]	1
Flow [L/min]	2.3

[0109] 3. 내오염성 평가

[0110] 제조된 MWCNT/PVDF 분리막의 오염 저항도를 확인하기 위하여 내오염성 평가를 진행하였다. 실험의 운전 조건은 표 6에 나타내었으며, 평가 장치는 앞선 MWCNT 평가 장치와 같다. 먼저 탈이온수(D.I water)를 이용하여 장비의 안정화 및 분리막의 초기 투과 성능을 확인한 후, BSA(Bovin Serum Albumin)를 이용하여 막의 표면을 인위적으로 오염시켜 성능 저하를 확인하고자 하였다. BSA는 100ppm의 용액으로 사용되었으며, 1시간 간격으로 유량을 측정하였다. 측정된 유량은 식을 이용하여 순수 투과도를 계산하였으며, 내 오염 성능을 수치적으로 비교하기 위하여 막 오염 지수(MFI, Membrane Fouling Index)를 구하여 보았다.

표 6

[0112]

Factor	Operation
Feed solution	BSA 100ppm
Membrane area [m^2]	0.0027
Feed temperature [$^{\circ}C$]	25
Pressure [Kgf/cm^2]	1
Flow [L/min]	2.3

[0114]

<특성평가>

[0116]

1. 개질화된 MWCNT의 특성평가

[0118]

* Raman spectroscopy (라만 분광법)

[0119]

도 3은 MWCNT의 표면 개질이 잘 일어났는지를 확인하기 위하여 Raman 분광법을 이용하여 분석한 결과이다. 도 3을 보면 MWCNT의 라만 스펙트럼에서 전형적으로 나타나는 두 개의 band를 볼 수 있다. 먼저 $1342cm^{-1}$ 부근의 peak는 D band로서 탄소의 sp^3 혼성으로 탄소 시스템의 disorder를 나타낸다. 반면 $1580cm^{-1}$ 부근의 peak는 G band는 탄소의 sp^2 혼성으로 C-C 단일 결합의 면내 진동으로 인해 나타나며, $1604cm^{-1}$ 에서 나타나는 shoulder는 graphite와 같은 물질에 결합이 있을 때 나타난다.

[0120]

아민기로 인하여 MWCNT의 표면이 개질될 경우 공유 결합을 형성하며, 원래의 sp^2 상태의 탄소가 sp^3 상태로 전환된다. 그에 따라 sp^2 상태의 탄소 비율은 감소하고, sp^3 상태의 탄소 비율은 증가하게 되어 D band와 G band의 비율 또한 변화하게 된다. MWCNT의 I_D/I_G 값은 1.11인 것에 비하여 일차 아민을 이용하여 표면 개질을 진행한 EA-MWCNT, OA-MWCNT, ODA-MWCNT는 값이 각각 1.15, 1.13, 1.13으로 증가한 것을 확인할 수 있었으며, 이를 통하여 표면 개질이 진행된 것임을 확인하였다.

[0122]

* Thermogravimetric analysis : TGA (열 중량 분석)

[0123]

도 4는 정량 분석을 통하여 MWCNT의 표면 개질 여부를 확인해보기 위하여 열 중량 분석을 진행하였다. MWCNT, EA-MWCNT, OA-MWCNT, ODA-MWCNT에 대한 열 중량 분석 결과를 도 4에 나타내었다. 먼저 (a) MWCNT의 결과를 보면 온도가 상승함에 따라 무게 감소가 발생하는 것을 볼 수 있다. 그러나 감소한 정도가 3% 정도로 온도 변화에 따른 차이가 작았다. 반면 표면 개질을 통하여 기능화를 진행한 MWCNT의 경우에는 분명한 변화가 관찰되었다. 기능화된 MWCNT는 온도의 상승에 따라 지속적인 질량 감소가 일어났으며, $800^{\circ}C$ 에 도달하였을 때 EA-MWCNT는 8%, OA-MWCNT는 10%, ODA-MWCNT에서는 27%의 무게 감소가 있었다. 이러한 질량 감소의 원인은 알킬 체인의 열에 의한 분해로 생각될 수 있다. 기능화된 MWCNT의 표면에는 각각 EA, OA, ODA가 부착되어 있으며, 가열됨에 따라 부착된 알킬기의 분해가 일어나고 그에 따른 무게 감소를 확인함으로써 기능화를 확인할 수 있었다.

- [0125] *X-ray Photoelectron Spectroscopy : XPS (X-선 광전자 분광분석기)
- [0126] 도 5는 표면 개질을 거침에 따라 MWCNT에 아민기가 부착되어 기능화되었는지를 확인하기 위하여 XPS를 분석하였고, N1s 결과를 도 5에 나타내었다.
- [0127] 분석결과 MWCNT에서는 발견되지 않는 peak가 각각 EA, OA, ODA로 개질을 진행한 MWCNT에서 발견되는 것을 알 수 있었다. 발생한 400.5 eV에서 검출된 peak는 amide 결합을 의미하는 것으로써 아마이드 결합을 통하여 알킬기가 MWCNT 표면에 결합하였음을 확인할 수 있다.
- [0129] (2) 개질화된 MWCNT/PVDF 한외여과막 특성 평가
- [0131] * Contact angle 측정
- [0132] 제조한 분리막 표면의 접촉각 측정 이미지와 평균 값을 도 6과 7에 나타내었다. 먼저 도 6을 보면 PVDF의 소수성 성질에 따라 PVDF 분리막의 접촉각은 100.7° 이고, MWCNT를 첨가해준 결과 84° 이하로 감소하여 친수성이 향상된 것을 확인할 수 있었다. 그러나 MWCNT의 첨가량에 따라 접촉각이 감소하는 경향이 있었으나 유의미한 변화는 확인되지 않았다.
- [0133] 반면 도 7를 보면 EA를 이용하여 개질한 MWCNT를 첨가하여준 막의 결과가 76.1° 로서 가장 친수성이 우수하였으며, OA와 ODA를 이용한 것이 각각 79.7° , 86.1° 로서 알킬기의 길이가 짧을수록 친수화가 보다 진행된 것을 확인할 수 있었다. 이러한 경향성은 일차 아민에서 친수성 성질을 가진 아민기와 소수성 성질을 가진 알킬기에 상호 영향으로 해석될 수 있다.
- [0135] * 순수 투과도 평가
- [0136] MWCNT의 첨가량을 최적화 하기 위하여 첨가량을 달리하여 제조한 MWCNT/PVDF blend 분리막에 대하여 순수 투과 성능 평가를 진행하였으며, 그 결과를 도 8에 나타내었다. 도 8을 보면 순수한 PVDF 분리막에 비하여 MWCNT를 첨가하였을 때 투과성능이 향상되는 것을 확인할 수 있다. 그러나 첨가량이 증가할수록 투과 성능은 감소하는 경향을 보인다. 이는 MWCNT의 응집 현상으로 인하여 첨가제의 성능이 저하되고, 고분자 용액과의 혼합을 어렵게 하기 때문으로 볼 수 있다. 이에 따라 functionalized MWCNT의 첨가량을 0.01wt%로 고정하였다.
- [0137] 3가지 종류의 일차 아민을 이용하여 제조한 개질된 MWCNT의 첨가량을 0.01wt%로 고정하여 제조한 분리막에 대한 순수 투과 성능 평가 결과를 도 9에 나타내었다. 실험 결과 일차 아민을 이용하여 기능화시킨 MWCNT를 첨가할 경우, 그렇지 않은 경우에 비하여 투과 성능이 향상되는 것을 확인할 수 있었다. 이때 표면 개질에 사용된 일차 아민의 알킬기의 길이가 짧을수록 투과 성능이 좋은 것을 확인할 수 있었다. 특히 알킬기의 길이가 2개로 가장 짧은 에틸 아민(ethyl amine)을 이용한 E1 분리막의 투과 성능은 1259 LMH로서 초기 PVDF 분리막의 투과 성능이 837 LMH인 것에 비하여 1.5배 이상 향상되었다. 이러한 결과가 나올 수 있었던 원인은 일차 아민을 이용하여 MWCNT의 표면 개질이 진행됨에 따라 형성된 아민기를 통한 친수성이 증가되었기 때문이며, 알킬기 자체는 소수성의 성질을 갖고 있기 때문에 그 길이에 증가에 따라서는 감소하는 경향이 있기 때문이며, 앞서 contact angle 측정을 통하여 확인하였던 친수성 측정 결과를 통해 확인되었다.
- [0139] (3) ATRA를 적용한 PVDF/MWCNT 나노복합체 한외여과막 특성 평가
- [0141] * Fourier-transform infrared spectroscopy : FT-IR
- [0142] ATRA 공정의 적용을 통하여 형성되는 PVDF와 MWCNT 간의 화학적 결합을 확인하기 위하여 제조한 분리막의 FT-IR 분석을 진행하였다. MWCNT의 첨가 및 기능화 여부에 따른 차이가 아닌 지를 확인해보기 위하여, MWCNT를 첨가하지 않은 PVDF 분리막과 MWCNT를 첨가한 분리막 M1, EA-MWCNT를 첨가하여 제조한 E1 그리고 각각에 ATRA 공정을 적용한 분리막들에 대한 분석 결과를 도 10에 나타내었다.

[0143] 분석 결과 MWCNT의 첨가 및 기능화 여부에 따른 차이는 미비하였다. 반면에 ATRA 공정에 적용에 따른 차이는 분명하게 드러났다. 이는 MWCNT의 첨가량 자체는 작기 때문에 단순 첨가에 따른 화학적 구조 변화는 확인이 어려우나, ATRA 공정을 적용하였을 때에는 PVDF의 화학적 구조가 함께 변화되기 때문에 관찰이 가능한 것으로 생각되어진다.

[0144] PVDF의 원자 배열에 따라 달라지는 형태는 FT-IR로 확인이 가능하다. 먼저 blending 공정만을 이용하여 제작한 (a)~(c)의 샘플에서 확인 가능한 1383, 974, 795, 766, 615cm⁻¹ peak는 PVDF α 상을 나타내는 peak이다. 반면 ATRA 공정을 도입하여 제조된 (d)~(f)의 샘플에서 (a)~(c)의 샘플에서 보다 더 뚜렷하게 나타나는 1275, 840 cm⁻¹ peak는 PVDF β 상을 확인 시켜주는 peak이다. 이러한 차이는 ATRA 공정이 진행됨에 따라 PVDF의 화학적 구조를 변화시켰음을 확인시켜 준다. 이때 예상되는 메커니즘을 도 11에 나타내었다.

[0145] 도 11에서 첫 그림과 같이 대부분의 PVDF는 α 상으로 존재하게 된다. 그러나 ATRA 공정을 거치면서 Cu-DNDP4 complex가 결합하게 되고 이에 따라 α 상의 PVDF의 비중은 감소된다. 그에 따라 FT-IR에서 PVDF α 상의 peak는 감소하고, 상대적으로 β 상 peak는 증가하게 된다.

[0146] 또한 CH₃를 나타내는 1430cm⁻¹ peak가 ATRA 공정을 적용했을 때 형성되는 것을 확인할 수 있다. 이는 ATRA 공정에서 리간드로서 사용되는 촉매 물질 DNDP의 첨가로 인한 결과이다.

[0148] * Porosity(공극율) 측정

[0149] 공정방법 및 첨가제의 종류를 달리하여 제조한 분리막의 공극율(porosity) 측정 결과를 표 7에 나타내었다. 측정 결과 순수한 PVDF 분리막의 공극율(porosity)가 63%로서 가장 낮았으며, MWCNT의 첨가와 ATRA 공정 모두 공극율(porosity)의 증가를 일으키는 것을 확인할 수 있었다.

[0150] 고분자 용액이 친수화되면 제막 과정에서 빠른 상전이를 일으키고, 그 결과 dense한 구조를 이루게 한다. 이때 고분자 용액에 첨가제가 존재하는 경우, 첨가제의 부분과 아닌 부분의 상전이 속도가 달라지므로 분리막 내부에 보다 큰 사이즈의 pore가 형성되며 이는 공극율(porosity)의 증가로 이어진다. 이러한 결과로 증가된 공극율(porosity)은 분리막의 투과성능을 향상시킬 수 있다.

표 7

첨가제	Blending 공정 (%)	ATRA공정 (%)
Virgin PVDF	63	73
M1 (MWCNT)	66	72
E1 (EA-MWCNT)	72	74
O1 (OA-MWCNT)	72	74
D1 (ODA-MWCNT)	68	67

[0154] * ATRA 공정의 적용에 따른 순수 투과도 평가

[0155] ATRA 공정의 적용이 투과 성능에 가져오는 변화를 확인하기 위하여 투과 성능평가를 진행하였으며, 그 결과로도 12에 나타내었으며 blending 공정만을 적용한 분리막과의 비교는 표 8에 나타내었다. 표 8에서 확인할 수 있듯이 ATRA 공정이 적용되었을 때, 모든 조건의 분리막에 대해 투과 성능 향상이 확인되었다. 또한 Blending 공정만을 이용하여 제작하였을 때와 같은 경향성이 확인되었으며, EA-MWCNT를 0.01wt%만큼 첨가하고 ATRA 공정을 적용한 AT-E 분리막의 순수 투과도는 2138LMH로 virgin PVDF에 비교하여 2.5배 이상 투과 성능이 향상되었다. 이 결과는 분리막의 친수성 증가와 porosity 증가로 인한 것으로 해석될 수 있으며, 이러한 경향성은 ATRA 공정을 이용하여 분리막 표면에 변화를 준 결과로서 확인된다.

[0156] 또한 AT-O, AT-D 분리막의 경우 상대적으로 다른 분리막에 비하여 ATRA 공정 적용에 따른 투과 성능 향상이 저조한 것을 알 수 있다. 이는 긴 알킬기 길이에 따른 소수성으로 인한 결과로서 앞선 Blend 분리막의 접촉각 측정 결과와 같은 경향을 보인다. 한편으로는 AT-D의 경우 ODA-MWNT의 긴 사슬이 분리막 형성과정에 있어 고분자

사슬이 쌓이는 과정을 방해하며 공간을 형성하여 물이 이동할 수 있는 채널을 형성하기 때문에 두 분리막의 성능 차이가 크지 않게 나타난 것으로 해석되어 진다.

표 8

첨가제	Blending 공정 (LMH)	ATRA 공정 (LMH)
Virgin PVDF	837	1270
M1 (MWCNT)	1014	1492
E1 (EA-MWCNT)	1259	2138
O1 (OA-MWCNT)	932	1158
D1 (ODA-MWCNT)	696	1106

* MWCO(Molecular Weight Cut-Off) test

제조된 분리막의 기공 크기를 확인하기 위하여 PEO MW 300K 1000ppm 용액을 이용하여 측정한 결과를 도 13에 나타내었다. MW 300K은 UF (Ultra Filtration) 분리막의 범주(MWCO 1K-300K)에 포함되는 용질이며, 측정결과 rejection 값이 90%를 넘김으로써 제조된 분리막이 UF 분리막임을 확인할 수 있었다.

다음으로는 ATRA 공정을 적용한 분리막에 대한 추가적인 기공 크기 확인을 위하여 보다 작은 용질인 PEO(polyethylene oxide) MW 200K를 같은 농도 1000ppm 으로 제작한 용매를 이용하여 측정한 결과를 도 14에 나타내었다. ATRA 공정을 적용하였을 때 PEO rejection 값이 향상되는 것을 확인할 수 있으며, ATRA 공정이 진행되었을 때 PVDF 분리막 표면에 측매 및 MWCNT 복합체가 grafting되었기 때문으로 이해될 수 있다.

*내 오염 성능 test

제조한 분리막의 내 오염 성능을 확인하기 위하여 Bovin Serum Albumin solution(BSA, Aldrich, 30%)를 이용한 장기 투과 성능 평가 결과를 도 15에 나타내었으며, 그 결과를 수치적으로 평가하기 위하여 막 오염지수 (MFI)로 계산한 결과를 도 16에 나타내었다. 그 결과 EA-MWCNT의 첨가는 분리막의 내오염성 향상에 영향을 주었으며, 순수막에 비해 약 2배 가량인 것을 확인할 수 있었다. 또한 최종적으로 제조하고자 하였던 ATRA 공정을 접목시킨 AT-E의 경우에는 순수막에 대하여 약 9배 가량 우수한 내 오염 성능을 가진 것으로 확인되었다. 이러한 결과는 아민기로 기능화된 MWCNT 첨가 및 ATRA 공정의 도입에 따른 분리막의 친수성 증가로 해석될 수 있다. 분리막 표면의 친수성 증가는 오염 물질의 흡착을 저지할 수 있고, 그에 따라 오염 저항도를 증가시킨다.

<소결>

본 발명에서는 기능화된 MWCNT의 첨가와 ATRA 공정의 도입을 통하여 보다 투과 성능과 내 오염 성능이 향상된 PVDF 분리막을 제조하고자 하였으며, 결과는 다음과 같다.

MWCNT의 분산성 향상과 친수성기 도입을 위하여 일차아민을 통한 표면 개질을 진행하였다. 먼저 Raman 분석에서 I_D/I_G 값의 증가를 확인함으로써 MWCNT 표면의 기능화를 확인할 수 있었다. 또한 TGA 분석을 통하여 사용된 일차아민의 알킬 사슬 길이에 따른 변화를 확인할 수 있었으며, XPS 분석을 통하여 아마이드가 결합된 것을 확인할 수 있었다.

ATRA공정은 측매와 리간드의 도입을 통하여 이루어졌으며, 제조된 분리막의 FT-IR 분석을 통하여 확인되었다.

위의 두 가지 시도를 통하여 제조된 분리막은 기존 분리막에 비하여 친수성이 향상되고 공극율(porosity)이 증가된 것을 contact angle 측정 및 공극율(porosity) 분석을 확인할 수 있었으며, 알킬 사슬 길이가 짧을수록 향상된 정도가 큰 것을 확인할 수 있었다. 그러한 특성 변화에 따라 투과성능은 2.5배, 내 오염 성능은 9배 가량 향상되었으며, ATRA 공정을 통한 표면 개질로 인하여 PEO(MW 200K) rejection 성능도 1.5배 향상된 것을 확인할 수 있었다.

따라서 기능화된 MWCNT의 첨가와 ATRA 공정의 도입은 분리막의 친수성 및 porosity 향상을 이루고, 그를 통하여

보다 성능이 향상된 분리막 제조가 가능함을 확인할 수 있었다.

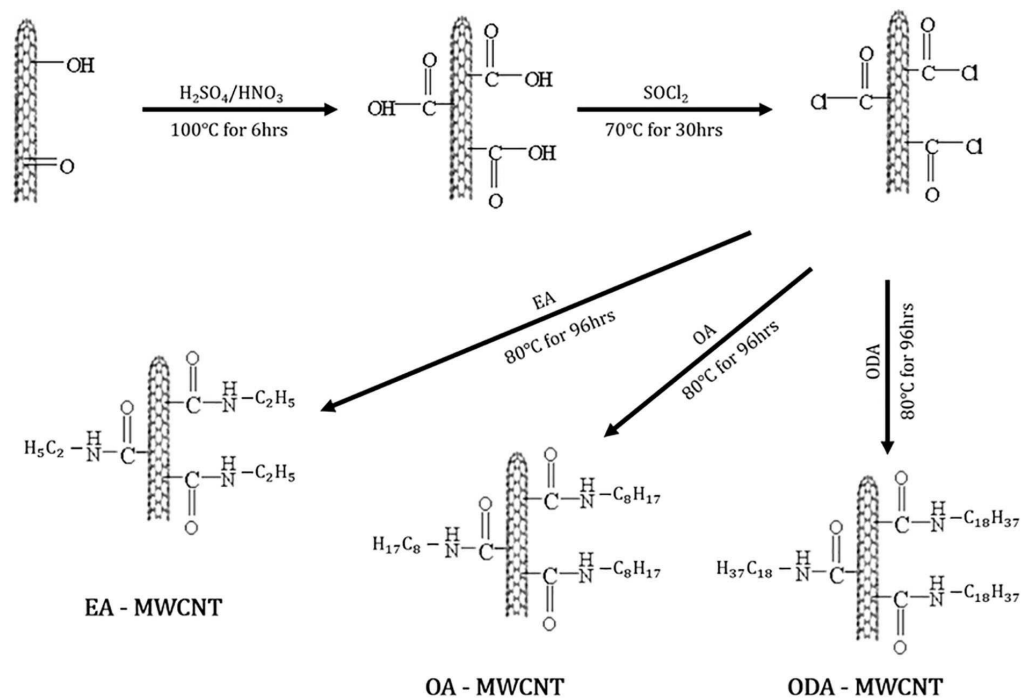
[0173]

[0174] 이상에서 설명한 본 발명은 전술한 실시예 및 첨부된 도면에 의해 한정되는 것이 아니고, 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 여러 가지 치환, 변형 및 변경이 가능함은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 명백할 것이다.

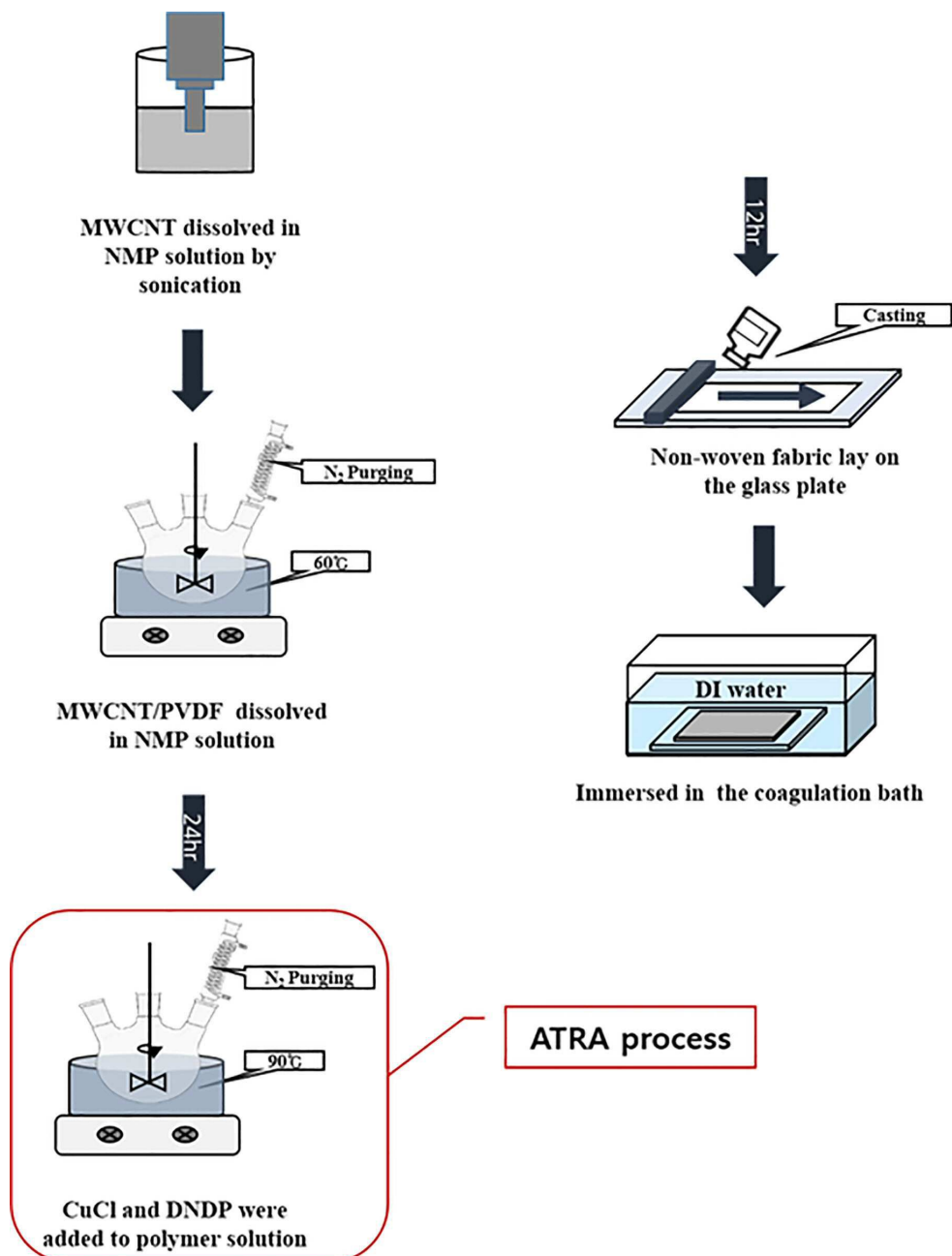
[0176]

도면

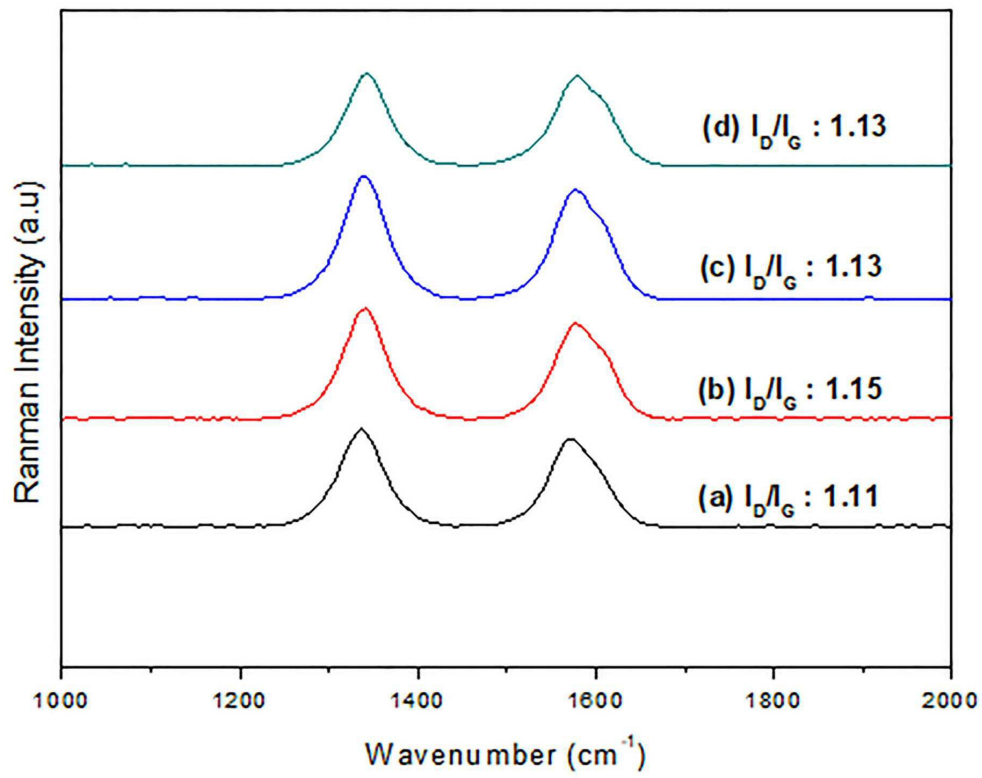
도면1



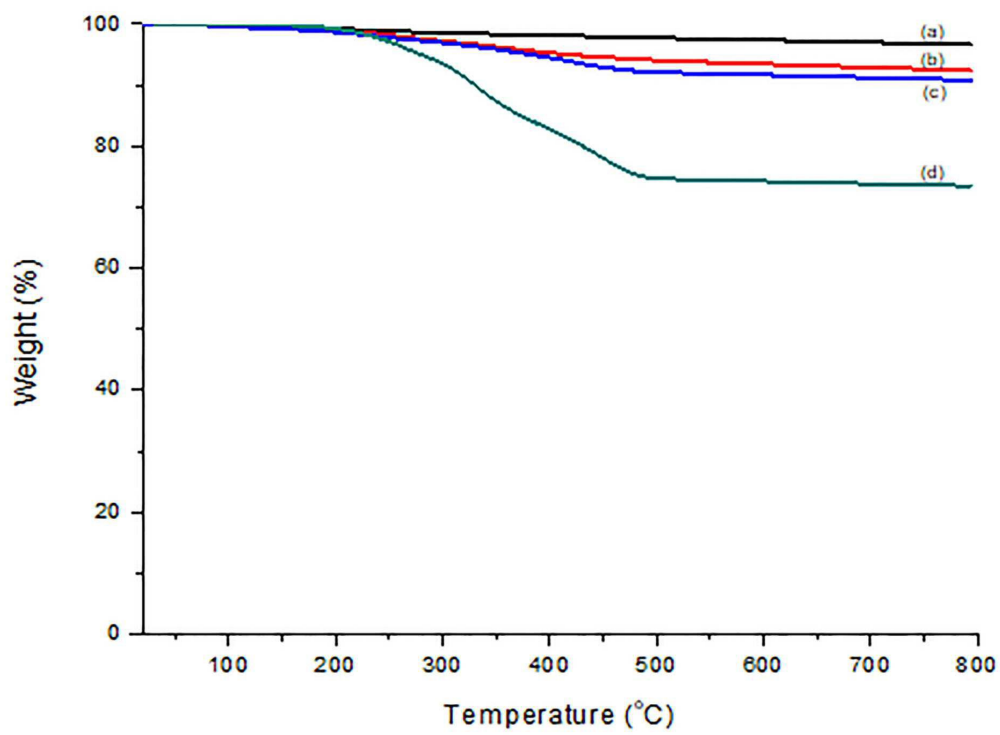
도면2



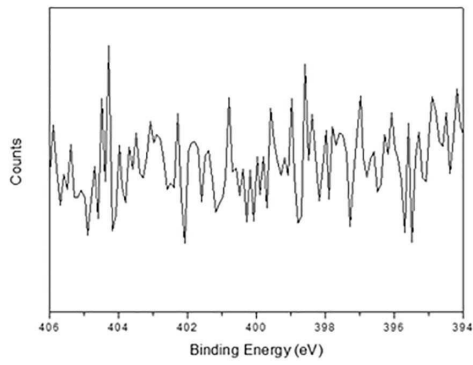
도면3



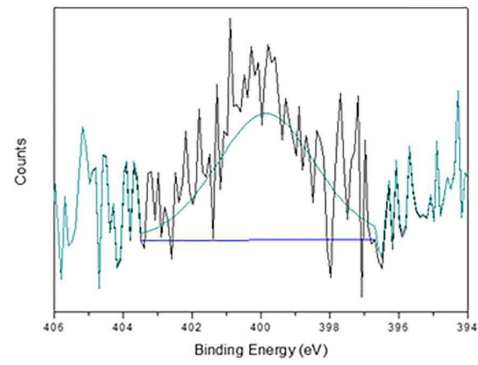
도면4



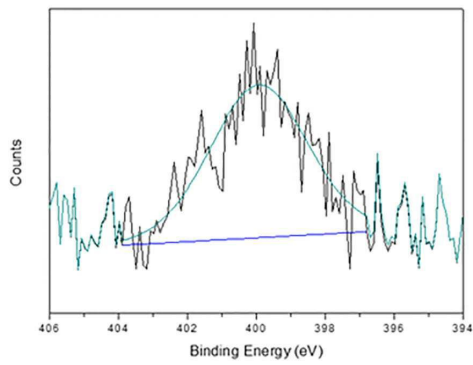
도면5



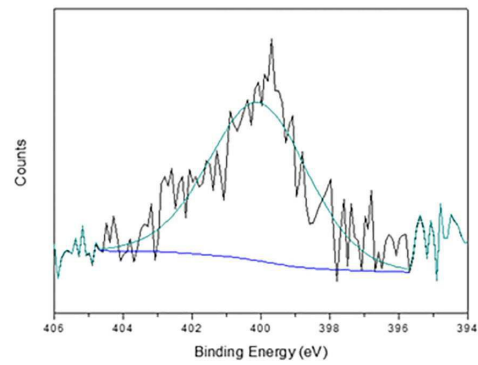
(a) MWCNT



(b) EA-MWCNT

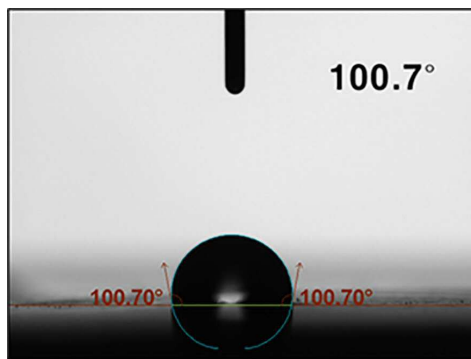


(c) OA-MWCNT

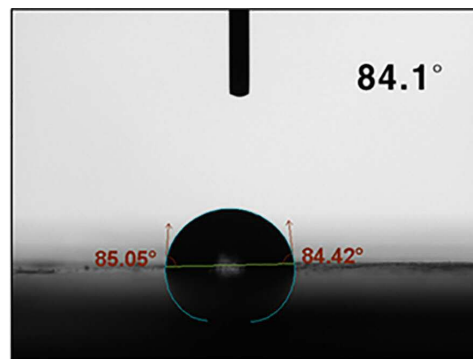


(d) ODA-MWCNT

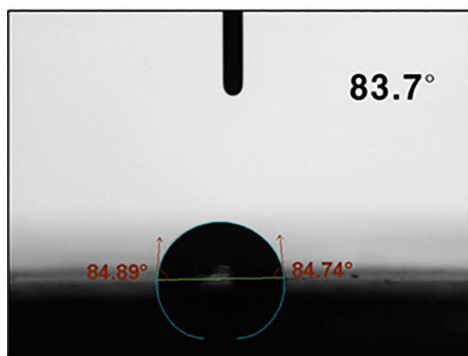
도면6



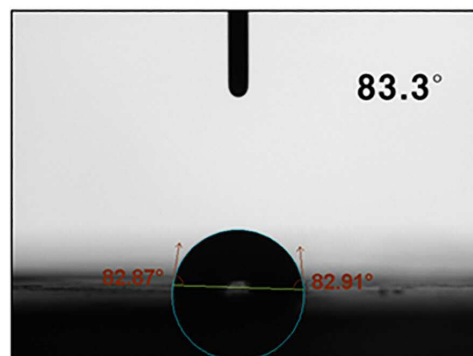
(a) PVDF



(b) M1

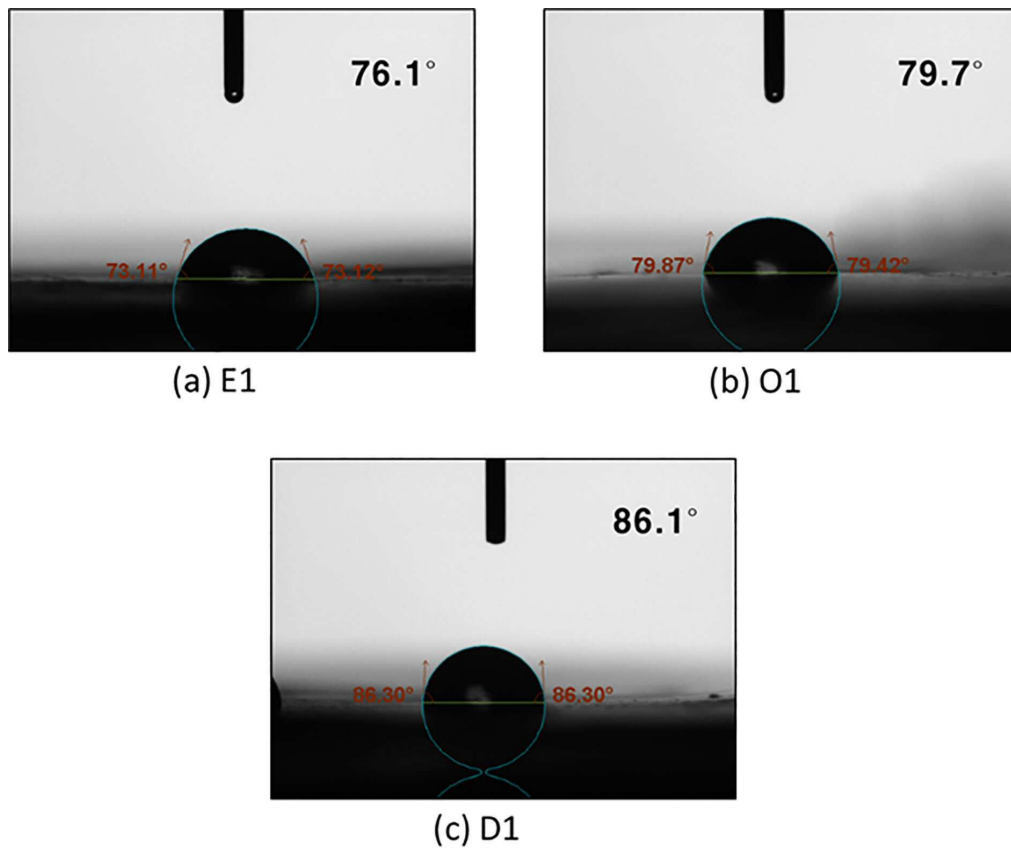


(c) M2

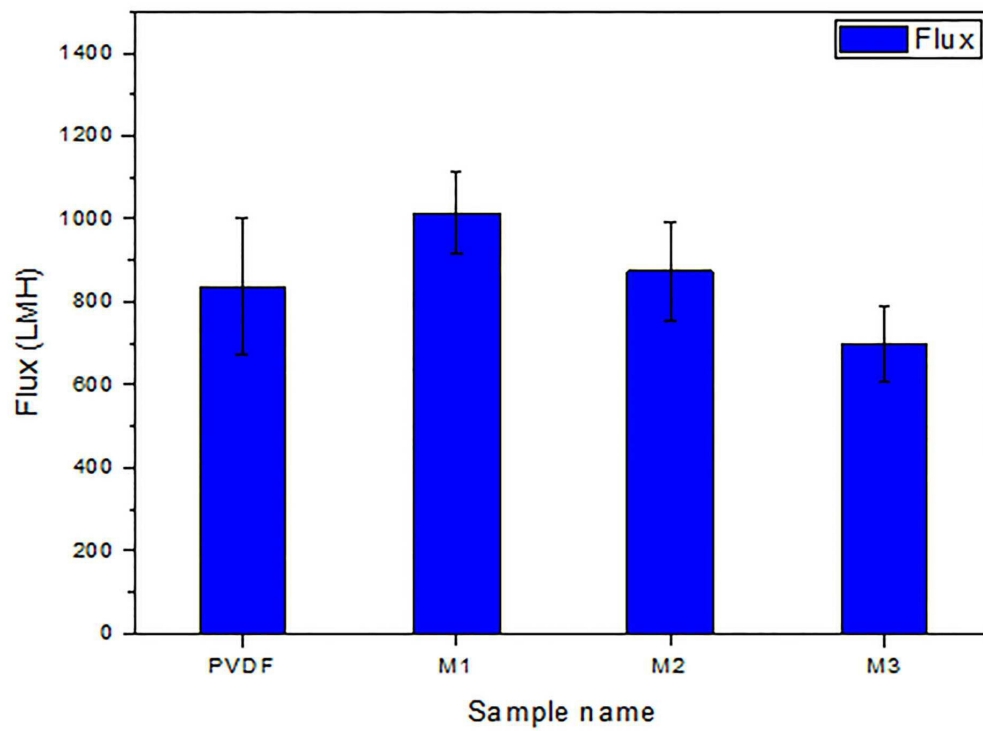


(d) M3

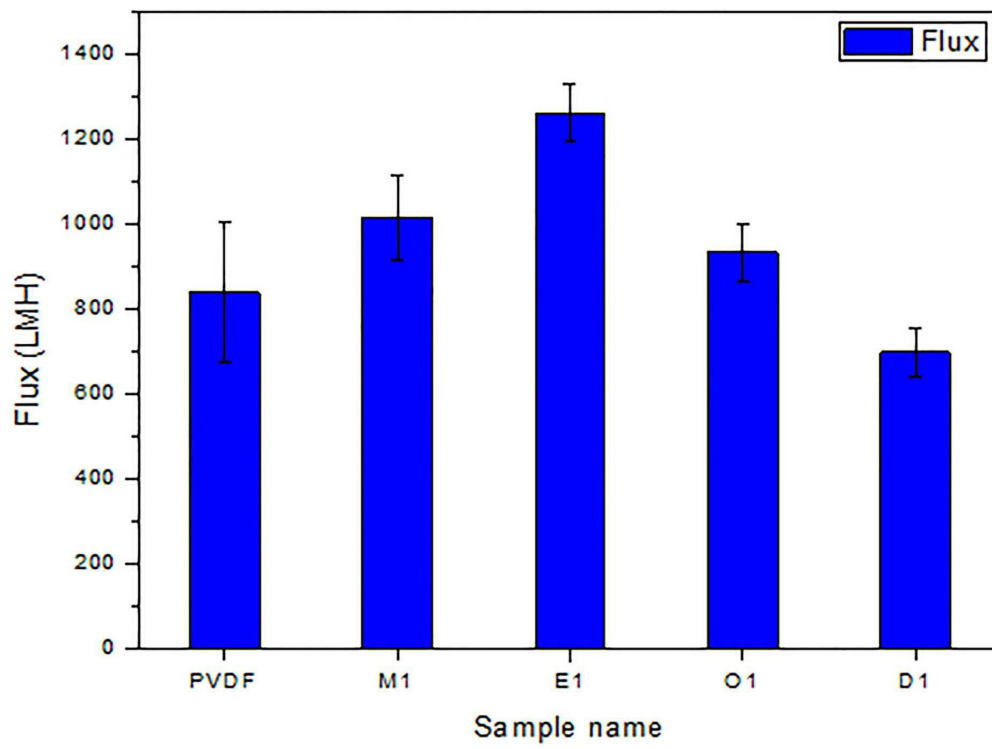
도면7



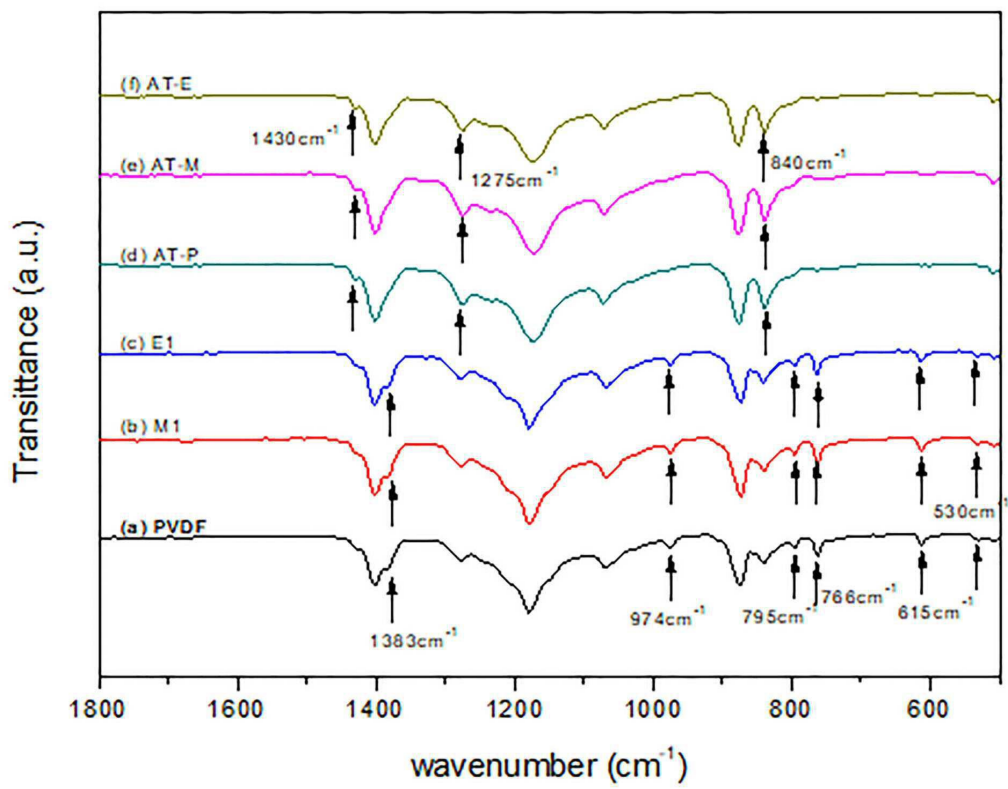
도면8



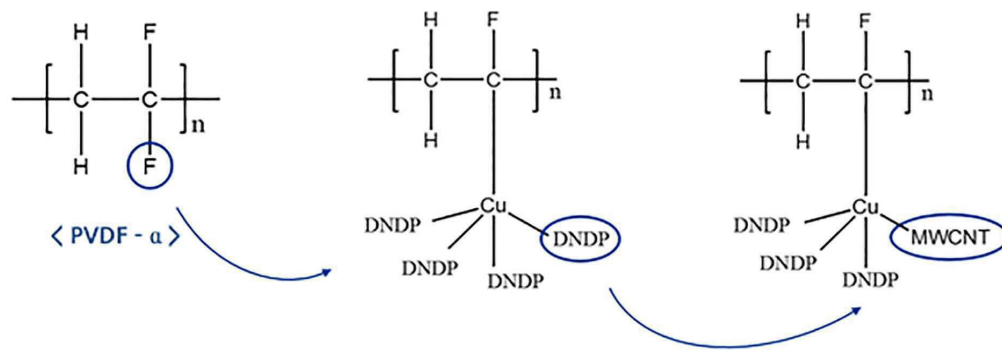
도면9



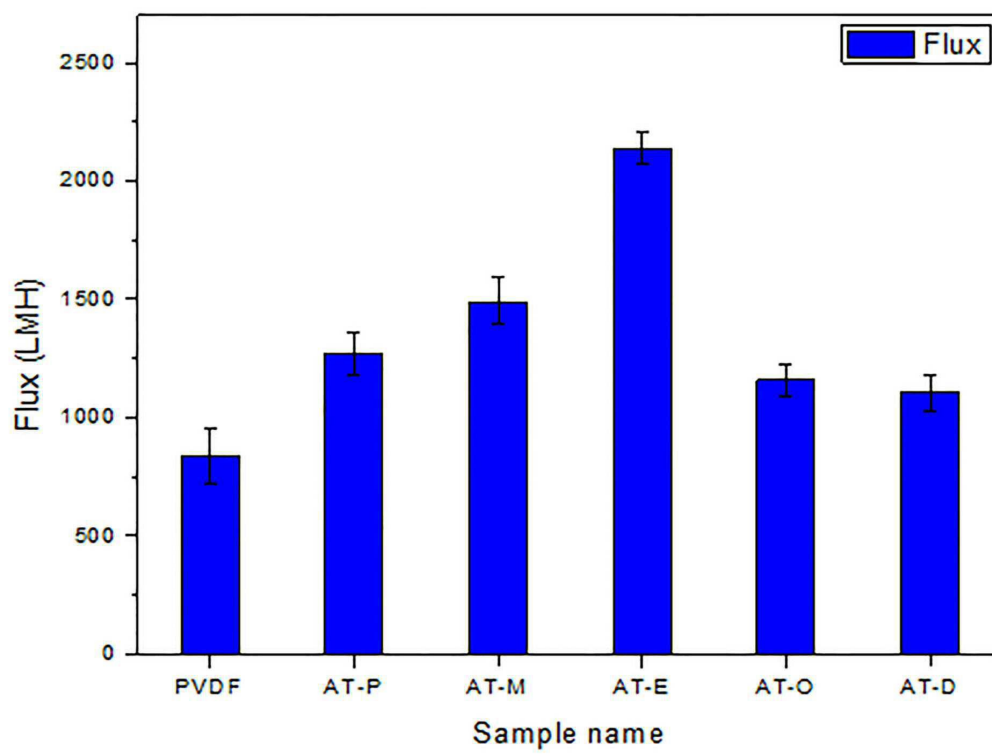
도면10



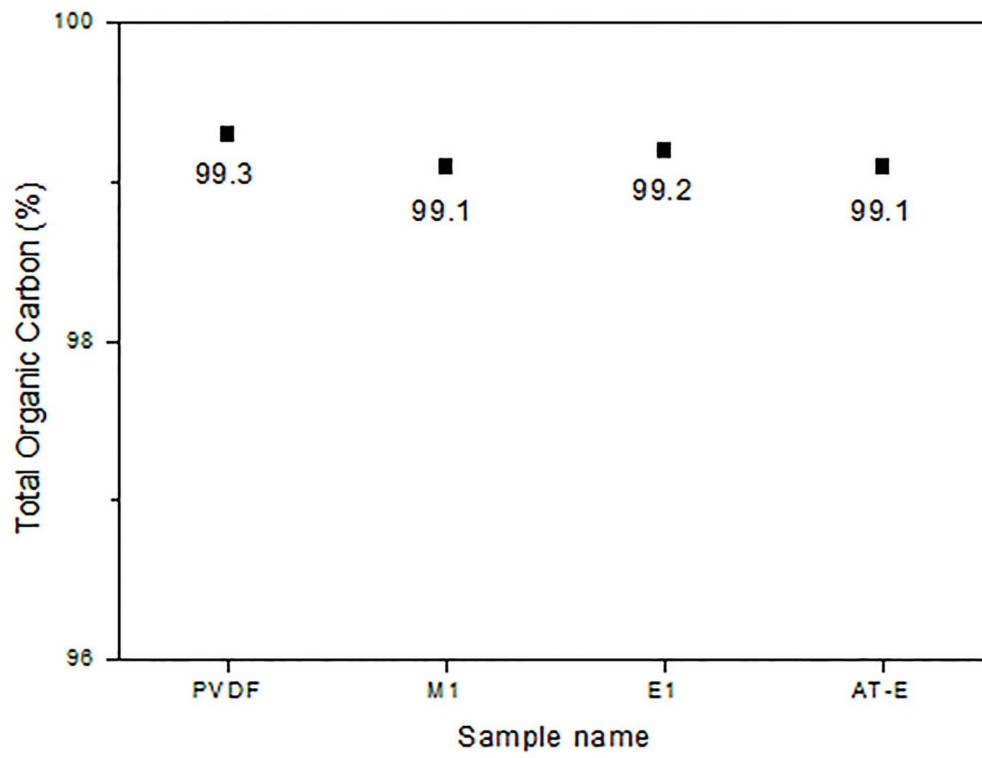
도면11



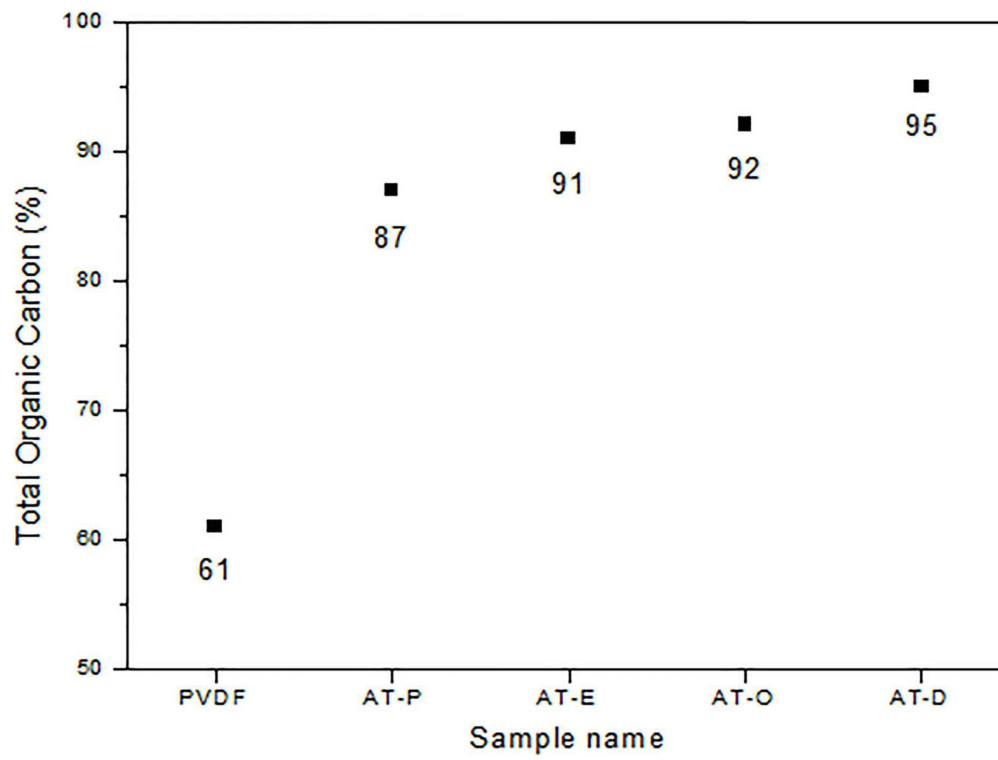
도면12



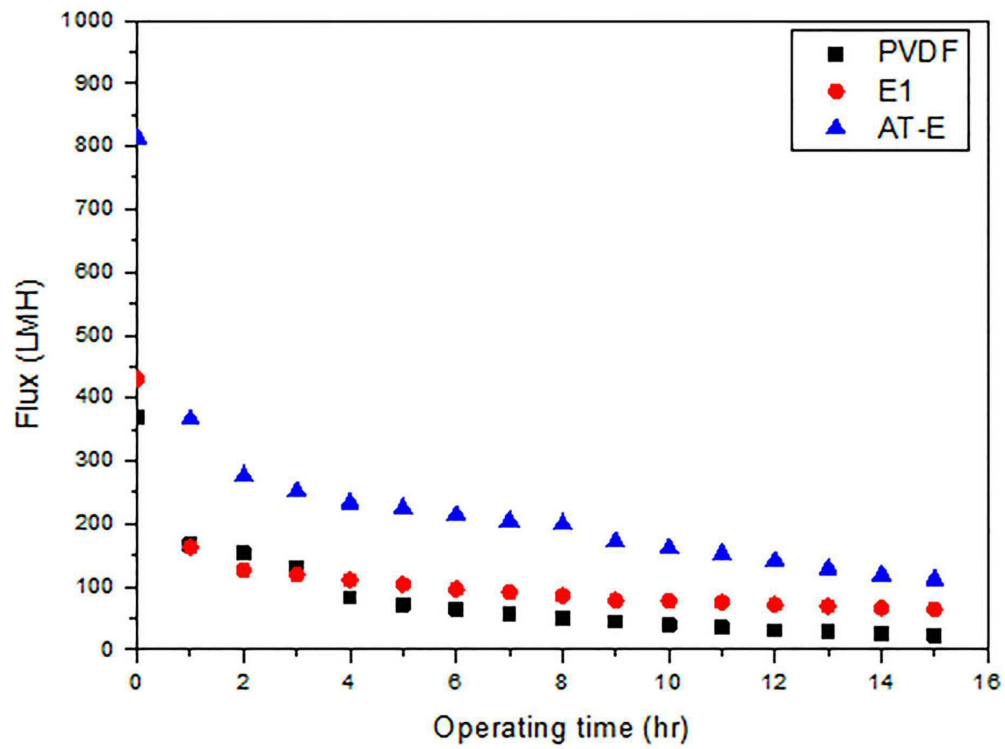
도면13



도면14



도면15



도면16

