



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 공개특허공보(A)

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01D 69/12 (2006.01) B01D 69/10 (2006.01)

B01D 61/00 (2006.01) B01D 71/68 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2012-0068676

(22) 출원일자 2012년06월26일

심사청구일자 2012년06월26일

(71) 출원인

웅진케미칼 주식회사

경상북도 구미시 구미대로 102 (공단동)

(72) 발명자

김두리

서울특별시 양천구 신정중앙로16길 1 302호

이중화

경기도 안양시 만안구 삼성산길 8 (석수동, 석수역푸르지오아파트) 107동 1001호

김청희

전라남도 순천시 송정길 43 (조례동, 석호가람위아파트) 101동 810호

(74) 대리인

특허법인세원

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 정삼투막 및 그의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 기공도 30 내지 80%로 분포된 고분자 지지층 상에 가교 고분자 코팅층을형성하는 구조를 포함하는 정삼투막 및 그의 제조방법에 관한 것이다.

본 발명의 정삼투막은 높은 기공도를 가진 고분자 지지층으로부터 원수부에서 유도용액으로 원활히 물이 유입되어, 삼투방향으로의 높은 수투과성이 구현되며, 상기 고분자 지지층 상에 가교 고분자가 표면 가교되어 막의 표면기공을 조밀하게 조절함으로써, 가교 고분자 코팅층으로부터 역삼투 방향으로 유도용액의 용질이 역확산되는 것을 최소화한다. 이에, 본 발명은 우수한 유량과 동시에 염의 역확산성이 최소화되는 정삼투막을 제공할 수 있다.

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10034707

부처명 지식경제부

연구사업명 Eco-Ener 플랜트 경쟁력 확보사업

연구과제명 정삼투 분리막 및 모듈 개발

기 여 율 1/1

주관기관 웅진케미칼 주식회사

연구기간 2009.10.01 ~ 2012.09.30

특허청구의 범위

청구항 1

기공도 30 내지 80%로 분포된 고분자 지지층 및 가교 고분자 코팅층으로 이루어진 정삼투막.

청구항 2

2 cc/cm² · sec 이상의 공기 투과량을 가지는 부직포층,

기공도 30 내지 80%로 분포된 고분자 지지층 및

가교 고분자 코팅층으로 이루어진 정삼투막.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 정삼투막이 막 면적(24cm²)에서 분당 9.0 μS/cm 이하의 전도도 값 또는 0.375 (μS/cm)/min · cm² 이하의 전도도값을 가지는 것을 특징으로 하는 상기 정삼투막.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 가교 고분자 코팅층이 폴리비닐알콜계 고분자; 셀룰로오스계 고분자; 또는 술폰화된 엔지니어링 플라스틱계 고분자에서 선택되는 어느 하나로 이루어진 것을 특징으로 하는 상기 정삼투막.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 가교 고분자 코팅층이 가교 고분자 10 내지 25중량% 함유된 것을 특징으로 하는 상기 정삼투막.

청구항 6

제4항에 있어서, 상기 술폰화된 엔지니어링 플라스틱계 고분자가 술폰화된 폴리술폰, 술폰화된 폴리에테르술폰, 술폰화된 폴리에테르에테르술폰 및 술폰화된 폴리아릴렌 에테르 케톤으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 상기 정삼투막.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 고분자 지지층이 소수성 고분자 단독 또는 상기 소수성 고분자에 술폰화된 폴리술폰계 중합체 0.5 내지 5중량%가 함유된 것을 특징으로 하는 상기 정삼투막.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 고분자 지지층이 연속 또는 불연속의 펄스형태의 기공 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 상기 정삼투막.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 고분자 지지층이 30 내지 250 μm 두께인 것을 특징으로 하는 상기 정삼투막.

청구항 10

1) 고분자 지지층 제조용 고분자용액을 기재에 30 내지 250 μm 두께로 캐스팅하고

2) 이후 20 내지 70℃로 유지된 응고조에 침지하여 상전이시킨 후 건조하여 고분자 지지층을 형성하고,

3) 상기 고분자 지지층상에 가교 고분자 함유용액을 적용하고 공기상에서 노출시켜 가교 고분자 코팅층을 형성하는 것으로 수행하는 정삼투막의 제조방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 단계 1)의 고분자용액이 친수성 고분자 또는 소수성 고분자가 10 내지 25 중량% 함유된

것을 특징으로 하는 상기 정삼투막의 제조방법.

청구항 12

제10항에 있어서, 상기 단계 1)의 고분자용액이 소수성 고분자에 술폰화된 폴리술폰계 중합체 0.5 내지 5중량%를 더 함유한 것을 특징으로 하는 상기 정삼투막의 제조방법.

청구항 13

제10항에 있어서, 상기 단계 2)의 상전이 촉진에 의해 기공도 30 내지 80%를 가지는 구조는 연속 또는 불연속의 팽거형태의 기공 구조를 형성하는 것을 특징으로 하는 상기 정삼투막의 제조방법.

청구항 14

제10항에 있어서, 상기 단계 3)의 공기상 노출이 60~100℃에서 1/6 내지 60분 동안 수행되어 가교 고분자의 표면가교를 촉진하는 것을 특징으로 하는 상기 정삼투막의 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 정삼투막 및 그의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 기공도 30 내지 80%로 분포된 고분자 지지층상에 가교 고분자 코팅층이 형성된 구조를 포함하는 것으로서, 우수한 유량과 동시에 염의 역확산성이 최소화되어 정삼투막의 요건을 충족하는 정삼투막 및 그의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 정삼투막 분리는 두 용액간의 농도 차에 의해 발생된 삼투압을 구동력으로 이용하여 막을 통해 낮은 농도의 용액이 높은 농도의 용액 쪽으로 이동함으로써 막 분리를 하는 것이다.

[0003] 따라서 정삼투막은 막을 통해 원수부에서 유도용액으로 물의 유입이 잘 되게 하고, 반대로 유도용질의 농도를 일정하게 유지시킴과 동시에 높은 삼투압을 유지시키는데 중요한 역할을 한다. 이를 위해 정삼투막은 삼투방향으로의 높은 투과성을 가져야 하고 역삼투 방향으로 유도용액의 용질이 확산되지 않게 설계하는 것이 가장 중요하다. 또한, 막 오염이 적은 정삼투막 제조가 선행되어야 한다.

[0004] 이하, 정삼투막이 갖추어야 할 특징을 정리하면, 다음과 같다.

[0005] 첫째, 내부 농도분극(internal concentration polarization)을 최소화시켜 내오염성을 높이기 위해서는 정삼투막 내 지지층의 기공도는 높아야 하고, 기공의 굴곡도는 낮아야 한다.

[0006] 둘째, 투과하는 물의 유량을 높이기 위하여, 정삼투막 두께는 최소화되어야 한다.

[0007] 셋째, 물과의 투과 저항을 최소화하기 위해서는 친수성 소재를 사용한다.

[0008] 넷째, 유도용액을 높은 농도로 유지하기 위하여, 높은 농도의 용액에서 낮은 농도의 용액으로 용질이 확산되지 않아야 한다.

[0009] 종래 정삼투막의 제조방법에 관하여, 미국특허공개공보 제2006-0226067호에서는 친수성 소재인 셀룰로오스 트리아세테이트를 사용하여 정삼투막을 제조하고 있는데, 구체적으로는 25 내지 75 μ m 두께의 지지층 상에, 상기 지지층과 동일한 재료에 농도를 달리한 용액을 사용하여 8 내지 18 μ m 선택층을 코팅하여 막을 제조하고, 상기 막에 유도용액을 이용하여 정삼투(F0) 모드로 평가하였을 때, 유량이 11 gfd수준의 고유량의 정삼투막을 제시하고 있다. 그러나 상기에서 제조된 막은 높은 농도의 유도용액이 낮은 농도의 원수방향으로 용질이 확산된다는 단점이 있는 것으로 보고되고 있어, 해수와 같은 높은 농도의 염을 함유하는 원수 조건에서는 유도용액의 농도가 원수농도 이상으로 유지되어야 하므로 현실적으로 적용하기 어려운 문제가 있다.

[0010] 또한, 국제특허공개공보 제2008-137082호에 의하면, 부직포에 폴리술폰 용액을 캐스팅하여 한외여과막 수준의 막을 제조하고, 상기 제조된 막 표면에 다관능성 아민과 다관능성 아실할라이드를 계면중합시켜 폴리아미드 역삼투막을 제조하고, 상기에서 부직포만 떼어낸 막을 정삼투(F0) 시스템에 적용하였다. 정삼투(F0) 모드로 막의 물성을 평가한 결과, 유량 0.5 gfd 및 염제거율 99%이상을 충족하는 염제거율의 정삼투막을 제시한 바 있다.

[0011] 그러나, 상기 정삼투막은 해수처럼 고농도의 원수를 분리할 정도의 염제거율은 확보되나 유량이 낮으므로 현실적으로 막 사용이 제한된다. 따라서, 정삼투막으로 활용할 수 있는 막 구조설계, 두께 및 기공도를 최적화하기 위한 연구가 진행되고 있다.

[0012] 이에, 본 발명자들은 유량 및 염의 역확산성을 충족하는 정삼투막의 구조를 설계하고자 노력한 결과, 기공도 30 내지 80%로 분포된 고분자 지지층 상에 가교 고분자 코팅층에 형성된 구조의 막을 제공하고, 정삼투막의 요건을 충족하는 물성을 확인함으로써, 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 본 발명의 목적은 기공도 30 내지 80%로 분포된 고분자 지지층 및 가교 고분자 코팅층으로 이루어진 정삼투막을 제공하는 것이다.

[0014] 본 발명의 다른 목적은 $2 \text{ cc/cm}^2 \cdot \text{sec}$ 이상의 공기 투과량을 가지는 부직포층, 기공도 30 내지 80%로 분포된 고분자 지지층 및 가교 고분자 코팅층으로 이루어진 정삼투막을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0015] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 바람직한 제1실시형태로서, 기공도 30 내지 80%로 분포된 고분자 지지층 및 가교 고분자 코팅층으로 이루어진 정삼투막을 제공한다.

[0016] 또한, 본 발명의 바람직한 제2실시형태로서, $2 \text{ cc/cm}^2 \cdot \text{sec}$ 이상의 공기 투과량을 가지는 부직포층, 기공도 30 내지 80%로 분포된 고분자 지지층 및 가교 고분자 코팅층으로 이루어진 정삼투막을 제공한다.

[0017] 본 발명의 제1실시형태 또는 제2실시형태로부터, 막 면적(24 cm^2)에서 분당 $9.0 \mu\text{S/cm}$ 이하의 전도도 값 또는 $0.375 (\mu\text{S/cm})/\text{min} \cdot \text{cm}^2$ 이하의 전도도값을 가지는 정삼투막을 제공할 수 있다.

[0018] 본 발명의 제1실시형태 또는 제2실시형태의 정삼투막에 있어서, 가교 고분자 코팅층은 폴리비닐알콜계 고분자; 셀룰로오스계 고분자; 또는 술폰화된 엔지니어링 플라스틱계 고분자에서 선택되는 어느 하나의 가교 고분자로 이루어지며, 이때, 바람직하게는 상기 가교 고분자가 10 내지 25중량% 함유되는 것이다.

[0019] 상기 가교 고분자에서 더욱 바람직하게는 술폰화된 엔지니어링 플라스틱계 고분자이며, 그의 바람직한 일례로는 술폰화된 폴리술폰, 술폰화된 폴리에테르술폰, 술폰화된 폴리에테르에테르술폰 및 술폰화된 폴리아릴렌 에테르 케톤으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나인 것이다.

[0020] 본 발명의 제1실시형태 또는 제2실시형태의 정삼투막에 있어서, 고분자 지지층은 연속 또는 불연속의 핑거형태(finger-like)의 기공 구조로 이루어진 것으로서, 기공도 30 내지 80%를 충족한다면, 고분자 지지층을 구성하는 소재에는 특별히 제한되지 않으나, 바람직하게는 막의 지지역할에 유리한 소수성 고분자로 이루어지며, 더욱 바람직하게는 상기 소수성 고분자에 술폰화된 폴리술폰계 중합체 0.5 내지 5중량%가 더 함유된 것이다.

[0021] 이때, 제1실시형태 또는 제2실시형태의 정삼투막에 있어서, 고분자 지지층은 30 내지 $250 \mu\text{m}$ 두께를 가지는 것이 바람직하다.

[0022] 본 발명은 1) 고분자 지지층 제조용 고분자용액을 기재에 30 내지 $250 \mu\text{m}$ 두께로 캐스팅하고

[0023] 2) 이후 20 내지 70°C 로 유지된 응고조에 침지하여 상전이시킨 후 건조하여 고분자 지지층을 형성하고,

[0024] 3) 상기 고분자 지지층상에 가교 고분자 함유용액을 적용하고 공기상에서 노출시켜 가교 고분자 코팅층을 형성하는 것으로 수행하는 정삼투막의 제조방법을 제공한다.

[0025] 본 발명의 제조방법에 있어서, 상기 단계 1)의 고분자용액이 친수성 고분자 또는 소수성 고분자가 10 내지 25 중량% 함유된 것이며, 상기 소수성 고분자에 술폰화된 폴리술폰계 중합체 0.5 내지 5중량%가 더 함유될 수 있다.

[0026] 본 발명의 제조방법에 있어서, 상기 단계 2)의 상전이 촉진에 의해 기공도 30 내지 80%를 가지는 구조는 연속 또는 불연속의 핑거형태의 기공 구조를 형성할 수 있다.

[0027] 또한, 본 발명의 제조방법에 있어서, 상기 단계 3)의 공기상 노출은 $60 \sim 100^\circ\text{C}$ 에서 1/6 내지 60분 동안 수행됨

으로써, 가교 고분자의 표면가교를 촉진하여 조밀한 표면을 형성할 수 있다.

발명의 효과

[0028] 본 발명에 따른 정삼투막은 기공도 30 내지 80%로 분포된 고분자 지지층상에 가교 고분자 코팅층으로 이루어진 구조로서, 고분자 지지층의 기공도로 인하여, 원수부에서 유도용액으로 원활히 물이 유입되어, 삼투방향으로의 높은 수투과성이 구현된다.

[0029] 또한, 상기 고분자 지지층 상에, 가교 고분자가 표면 가교되어 막의 표면 기공이 거의 없이 조밀(dense)하게 형성되도록 설계함으로써, 가교 고분자 코팅층으로부터 역삼투 방향으로 유도용액의 용질이 역확산되지 않으므로 물성이 개선된 정삼투막을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 이하 본 발명을 상세히 설명하고자 한다.

[0031] 본 발명은 바람직한 정삼투막의 제1실시형태로서, 기공도 30 내지 80%로 분포된 고분자 지지층 및 가교 고분자 코팅층으로 이루어진 2층 구조의 정삼투막을 제공한다.

[0032] 본 발명의 정삼투막은 기공도 30 내지 80%로 분포된 고분자 지지층상에 가교 고분자가 막 표면에서 가교됨으로써, 막의 표면기공이 조밀하게 형성되도록 설계된 구조이다.

[0033] 특히, 본 발명의 정삼투막은 상기 고분자 지지층의 높은 기공도로 인하여, 원수부에서 유도용액으로 원활히 물이 유입되어, 삼투방향으로의 높은 수투과성이 구현되고, 상기 가교 고분자 코팅층으로부터 역삼투 방향으로 유도용액의 용질 역확산을 최소화하는 물성을 충족한다.

[0034] 더욱 구체적으로는 본 발명은 막 면적(24cm^2)에서 분당 $9.0\mu\text{S}/\text{cm}$ 이하의 전도도 값 또는 $0.375 (\mu\text{S}/\text{cm})/\text{min} \cdot \text{cm}^2$ 이하의 전도도값을 가지는 정삼투막을 제공할 수 있다.

[0035] 이하 정삼투막의 주요층별 특징에 대하여 구체적으로 설명한다.

[0036] 1) 고분자 지지층

[0037] 본 발명의 정삼투막에 있어서, 고분자 지지층은 기공도 30 내지 80%를 충족한다면, 고분자 지지층을 구성하는 소재는 특별히 제한되지 않는다.

[0038] 그 바람직한 소재로는 물과의 투과 저항을 최소화 시키기 위하여, 친수성 소재를 사용할 수 있다.

[0039] 바람직하게는 폴리아크릴로니트릴, 폴리아크릴산, 폴리아크릴레이트, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리에틸렌이미드, 셀룰로오스 아세테이트, 셀룰로오스 트리아세테이트, 폴리비닐알콜, 폴리비닐피롤리돈, 폴리에틸렌글리콜, 술폰화된 폴리술폰, 폴리에틸렌옥사이드 및 폴리비닐아세테이트로 이루어진 군에서 선택되는 단독 또는 그들의 혼합형태를 사용할 수 있다.

[0040] 또한, 막의 기공도 30 내지 80%를 제어할 수 있도록 균일한 기공형태가 형성된다면 소수성 고분자를 사용할 수 있다. 따라서, 본 발명의 고분자 지지층은 막의 기공도 30 내지 80%를 제공하기 위해서는 연속 또는 불연속의 핑거형태(finger-like)의 기공 구조로 이루어지는 것을 특징으로 한다.

[0041] 본 발명의 고분자 지지층은 높은 기공도를 갖는 동시에, 균일한 기공형태로 형성됨으로써, 낮은 기공의 굴곡도를 가진다.

[0042] 본 발명의 실시예에서는 정삼투막의 소수성 고분자 지지층의 재질로서 가장 바람직하게는 폴리술폰 및 폴리에테르술폰을 포함하는 폴리술폰계 고분자를 사용하여 설명하고 있으나, 공지의 소수성 재질의 고분자를 사용할 수 있다. 그 일례로서 폴리아미드계 고분자; 폴리이미드계 고분자; 폴리에스테르계 고분자; 폴리프로필렌 및 폴리에틸렌을 포함하는 올레핀계 고분자; 폴리벤조이미다졸 고분자 및 폴리비닐리덴디플로라이드을 포함하는 할로겐화 고분자;로 이루어진 군에서 선택되는 단독 또는 그들의 혼합형태가 사용될 수 있다.

[0043] 상기의 소수성 고분자는 기계적 강도를 고려하기 위해 중량평균분자량이 65,000 내지 150,000 인 것이 바람직하다.

[0044] 이때, 전체 고분자용액에 대해, 소수성 고분자는 10 내지 25중량%를 함유하는 것이다. 또한, 고분자 지지층의

두께는 유량증가를 위하여 최소화되는 것이 바람직하고, 본 발명은 30 내지 250 μm 두께로 캐스팅하여 고분자 지지층을 형성한다.

[0045] 나아가, 본 발명의 고분자 지지층은 상기 예시된 소수성 고분자에 친수성 고분자 0.5 내지 5중량%를 더 함유하여 막의 친수성을 개선할 수 있다.

[0046] 본 발명의 실시예에서는 상기 친수성 고분자로서 술폰화된 폴리술폰계 중합체를 사용하여 설명하고 있으나, 이에 한정되지는 아니할 것이다.

[0047] 이때, 친수성 고분자 즉, 술폰화된 폴리술폰 중합체가 전체 고분자용액에 대해, 0.5 내지 5중량%를 함유하는 것이 바람직하며, 상기 0.5중량% 미만으로 함유되면, 멤브레인의 친수성 개선효과가 미흡하고, 5중량% 초과시에는 고분자 용액의 점성이 낮아져 막 형성이 어려우므로 바람직하지 않다.

[0048] 2) 가교 고분자 코팅층

[0049] 본 발명의 가교 고분자 코팅층은 고분자 지지층 상에, 가교 고분자가 표면 가교되어 막의 표면기공이 조밀하게 형성되도록 설계함으로써, 가교 고분자 코팅층으로부터 역삼투 방향으로 유도용액의 용질이 역확산되는 것을 최소화한다.

[0050] 본 발명의 가교 고분자 코팅층에 사용될 수 있는 가교 고분자로는 폴리비닐알콜계 고분자; 셀룰로오스계 고분자; 또는 술폰화된 엔지니어링 플라스틱계 고분자에서 선택되는 것이 바람직하다.

[0051] 더욱 바람직하게는 술폰화된 엔지니어링 플라스틱계 고분자를 사용하는 것이며, 그 일례로는 술폰화된 폴리술폰, 술폰화된 폴리에테르술폰, 술폰화된 폴리에테르에테르술폰 및 술폰화된 폴리아릴렌 에테르 케톤으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나이다.

[0052] 본 발명의 가교 고분자 코팅층은 상기 가교 고분자 10 내지 25중량%가 함유된 고분자용액을 사용하는 것이 바람직하다. 이때, 가교 고분자 함량이 10중량% 미만이면, 가교 코팅층의 주요한 기능인 선택성이 낮아져서 염제거 능력이 저하되어 바람직하지 않고, 반면에 25중량%를 초과하면, 코팅층의 높은 고분자 함량에 의해 점도가 높아져서 막 두께가 두꺼워지거나 표면이 균일한 막 제조가 어려워 질 수 있고 또한 높은 고분자 함량에 의해 유량을 저하시키는 문제가 있다.

[0053] 본 발명의 가교 고분자 코팅층의 두께는 정삼투 막으로서 높은 유량 및 염제거 능력을 충족하기 위해서, 1 내지 200 μm 인 것이 바람직하다.

[0054] 본 발명은 바람직한 정삼투막의 제2실시형태로서, 2 cc/cm²·sec 이상의 공기 투과량을 가지는 부직포층, 기공도 30 내지 80%로 분포된 고분자 지지층 및 가교 고분자층으로 이루어진 3층 구조의 정삼투막을 제공한다.

[0055] 상기 제2실시형태의 정삼투막에서 부직포층은 막의 지지체 역할을 수행한다.

[0056] 본 발명에서 사용될 수 있는 바람직한 소재로는 폴리에스테르, 폴리프로필렌, 나일론 및 폴리에틸렌으로 이루어진 군에서 선택되는 합성섬유; 또는 셀룰로오스계 펄프를 포함하는 천연섬유;가 사용될 수 있으며, 이러한 부직포층은 소재의 기공율 및 친수성도에 따라 막의 물성을 조절할 수 있다.

[0057] 상기 부직포층의 기공율은 2 cc/cm²·sec 이상의 공기투과량을 충족하는 것이라면 사용가능하고, 더욱 바람직하게는 2 내지 20 cc/cm²·sec의 공기투과량을 충족하는 소재라면, 특별한 제한 없이 사용할 수 있다. 이때, 본 발명의 부직포층의 평균공경은 1 내지 600 μm 이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 5 내지 300 μm 를 만족할 때, 정삼투막에 요구되는 물의 원활한 유입 및 수투과성을 높일 수 있다.

[0058] 또한, 일반적으로 역삼투막에 사용되는 부직포의 경우, 74 내지 90도 수준의 접촉각을 나타내나, 본 발명의 실시예에서 사용되는 부직포는 표면에 물이 닿는 5초 이내에 5도 이내로 바로 흡수될 정도의 높은 친수성도를 보인다. 이에, 바람직하게는 본 발명에서 부직포층으로 사용될 수 있는 소재의 친수성도는 0.1 내지 74도 미만, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 60도의 접촉각을 가지는 것이다.

[0059] 본 발명의 부직포층은 높은 친수성도를 만족함으로써, 물에 대한 저항을 감소시키고, 내부농도 분극(ICP)에 의한 막 오염을 줄일 수 있다. 상기 내부농도 분극(ICP)은 막 내부에 발생된 오염으로 막의 투과도를 저하시키며, 특히 자연적으로 발생하는 농도차에 의한 삼투압으로만 운전하는 정삼투막에서 ICP와 같은 막 오염이 발생되면 유량이 현저히 감소할 것이다.

[0060] 본 발명의 부직포층의 두께는 20 내지 150 μm 가 바람직하며, 이때, 20 μm 미만이면, 전체 막의 강도와 지지역할에

미흡하고, 150 μ m를 초과하면, 유량 저하의 원인이 된다.

- [0061] 상기 제2실시형태의 정삼투막에서 고분자 지지층 및 가교 고분자 코팅층은 제1실시형태에서 설명한 구성과 동일하다.
- [0062] 본 발명의 정삼투막은 1) 고분자 지지층 제조용 고분자용액을 기재에 30 내지 250 μ m 두께로 캐스팅하고
- [0063] 2) 이후 20 내지 70℃로 유지된 응고조에 침지하여 상전이시킨 후 건조하여 고분자 지지층을 형성하고,
- [0064] 3) 상기 고분자 지지층상에 가교 고분자 함유용액을 적용하고 공기상에서 노출시켜 가교 고분자 코팅층을 형성하는 것으로 수행하는 정삼투막의 제조방법을 제공한다.
- [0065] 본 발명의 제조방법 중 단계 1)에서 기재는 유리판 또는 부직포가 될 수 있으며, 유리판은 추후 박리 제거하여 2층 구조의 막으로 제작하거나 부직포를 포함한 3층 구조의 막으로 제작한다.
- [0066] 단계 1)에서 고분자용액은 물과의 투과 저항을 최소화 시키기 위하여, 친수성 고분자 소재가 사용될 수 있으며, 막의 기계적 강도를 고려하기 위하여 소수성 고분자 소재를 사용할 수 있다.
- [0067] 이에 본 발명의 실시예에서는 소수성 고분자를 사용하고 있으며, 상기 소수성 고분자의 바람직한 일례로는 폴리술폰 및 폴리에테르술폰을 포함하는 폴리술폰계 고분자; 폴리아미드계 고분자; 폴리에미드계 고분자; 폴리에스테르계 고분자; 폴리프로필렌 및 폴리에틸렌을 포함하는 올레핀계 고분자; 폴리벤조이미다졸 고분자 및 폴리비닐리덴디플로라이드를 포함하는 할로젠화 고분자;로 이루어진 군에서 선택되는 단독 또는 그들의 혼합형태를 사용할 수 있다.
- [0068] 또한, 본 발명의 고분자 지지층은 소수성 고분자에 술폰화된 폴리술폰계 중합체 0.5 내지 5중량%를 더 함유하여 막에 친수성을 부여한다.
- [0069] 이때, 상기에서 선택된 고분자는 전체 고분자용액에 대하여 10 내지 25중량%를 함유하는 것이 바람직하다.
- [0070] 또한, 본 발명의 고분자용액은 30 내지 250 μ m 두께로 캐스팅하여 고분자 지지층을 형성하여, 투과하는 물의 유량을 높이기 위한 정삼투막의 요건을 충족한다.
- [0071] 본 발명의 제조방법 중 단계 2)는 20~70℃로 유지된 응고조에 침지하여 상전이 시킨 후 건조함으로써, 고분자 지지층을 형성하는 것이다.
- [0072] 이때, 응고조의 온도가 20℃ 미만 수준으로 낮으면, 고분자 지지층 표면이 구슬형태(sponge-like)의 기공구조로 조밀해지게 될 것이다. 이에, 본 발명에서는 응고조의 온도를 상온보다 높은 온도조건, 즉, 20~70℃에서 수행하고, 바람직하게는 40~70℃, 더욱 바람직하게는 40~60℃로 유지하여 막을 제조한다.
- [0073] 이러한 응고조 온도에서 수행하면, 상전이 속도를 촉진하여 고분자 지지층의 기공구조를 최적화할 수 있다.
- [0074] 이상의 공정상의 특징으로 인하여 본 발명의 제조방법으로부터 기공도 30 내지 80%를 가지는 기공 구조를 형성할 수 있으며, 그 기공 구조는 연속 또는 불연속의 핑거형태(finger-like)으로서, 낮은 기공의 굴곡도를 가진다.
- [0075] 본 발명의 정삼투막의 제조방법에 있어서 막의 두께제어 및 응고조의 온도 설계에 따라 상전이를 촉진하여, 기공도 30 내지 80%의 핑거형태의 기공 구조로 형성함으로써, 유도용액으로 원활히 물이 유입되어 삼투방향으로의 높은 수투과성 및 막의 높은 유량을 구현할 수 있다.
- [0076] 본 발명의 제조방법 중 단계 3)은 상기 고분자 지지층상에 가교 고분자 함유용액을 적용하고 공기에 노출하여 가교 고분자 코팅층을 형성하는 단계이다.
- [0077] 상기 가교 고분자 함유용액을 적용방법은 고분자 지지층상에 코팅하거나 고분자 지지층을 용액에 함침하는 방법으로 수행될 수 있다.
- [0078] 이때, 공기상에서 노출할 때는 60~100℃의 높은 온도에서 수행함으로써 가교 고분자에 의한 표면 가교를 촉진한다. 이러한 표면 가교에 의해 막 표면이 조밀(dense)하게 형성된다. 그러나, 온도가 100℃를 초과하는 온도에서는 고분자 지지층 구조에 영향을 주거나, 표면 가교 고분자 주쇄에 영향을 주어 막 물성을 저하시키는 단점이 있다.

- [0079] 본 발명의 실시예에서는 80℃ 온도에 한정하여 고분자 지지층 및 가교 고분자 코팅층을 형성하는 것으로 설명하고 있으나, 가장 바람직한 온도로서 예시되었을 뿐, 본 발명의 노출온도범위 내에서 실시할 수 있다.
- [0080] 상기에서와 같이, 본 발명의 가교 고분자 코팅층은 고온에서의 공기 노출로 인하여 가교 고분자의 가교에 의해 막 표면이 조밀하게 형성되고, 1~200 μ m 두께로 활성층 표면에 얇게 형성함으로써, 높은 염제거 성능을 구현한다.
- [0081] 또한 공기노출시간은 1/6 내지 60분으로 수행되는 것이 바람직하다.
- [0082] 따라서 상기 공기노출 온도 및 시간에 따라, 가교 고분자 함유용액이 노출되면, 표면에 존재한 용액내의 유기용매가 증발되면서 표면을 단단하게(dense)하는 동시에 조밀한 기공을 형성하여 염을 배제시킬 수 있다. 이때, 공기노출시간을 벗어난 경우 특히, 너무 장시간 공기 노출시켰을 경우, 지나치게 조밀(dense)해지고, 고분자 지지층 위에 균일하지 않은 가교 코팅층이 형성될 수 있으며, 전체적인 막의 기공형태에 영향을 주어 유량을 감소시키므로 바람직하지 않다.
- [0083] 이에, 공기노출 온도 및 시간은 표면 코팅층을 만드는데 있어서 막 물성에 영향을 줄 수 있는 중요한 변수로서, 최적의 공기노출온도 및 시간 설정이 중요하다.
- [0084] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명하고자 한다.
- [0085] 본 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것이며, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0086] <실시예 1>
- [0087] 초지법에 의해 제조된 6.3 cc/cm²·sec 공기투과량의 기공도를 가진 부직포 상에, 폴리술폰 18중량%가 함유된 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 용액을 일정량 부은 후 두께 약 150 $\pm$ 10 μ m로 캐스팅하고, 즉시 비용매인 물로 이루어진 응고조에 침지하여 상전이시켜 폴리술폰으로 이루어진 고분자 지지층을 형성하였다. 이때, 응고조 용액의 온도를 50℃ 온도로 유지하여 준비하였다. 상기 침지하여 상전이 시킨 후, 형성된 폴리술폰으로 이루어진 고분자 지지층을 초순수에 하루 정도 보관하여 용매를 추출하였다.
- [0088] 상기에서 형성된 고분자 지지층 상에, 술폰화된 폴리술폰 18중량%가 디메틸포름아세트아미드(DMAc) 용매에 함유된 고분자용액을 두께가 약 150 $\pm$ 10 μ m로 코팅하여 80℃에서 60분 동안 공기에 노출시켜 기공크기를 조절한 가교 고분자 코팅층을 형성하였다.
- [0089] <실시예 2>
- [0090] 상기 실시예 1의 가교 고분자 코팅층 형성단계가 술폰화된 폴리술폰 25 중량%가 함유된 고분자용액으로 수행된 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 정삼투막을 제조하였다.
- [0091] <실시예 3>
- [0092] 상기 실시예 1의 고분자 지지층 형성단계가 폴리에테르술폰 18중량%가 함유된 고분자용액으로 수행된 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하였다.
- [0093] <실시예 4>
- [0094] 상기 실시예 1의 고분자 지지층 형성단계가 폴리에테르술폰 18중량%가 함유된 고분자용액이 사용되고, 가교 고분자 코팅층 형성단계가 술폰화된 폴리술폰 25 중량%가 함유된 고분자용액으로 수행된 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 정삼투막을 제조하였다.
- [0095] <실시예 5>
- [0096] 초지법에 의해 제조된 6.3 cc/cm²·sec 공기투과량의 기공도를 가진 부직포 상에, 폴리술폰 16중량% 및 술폰화된 폴리술폰계 중합체 2중량%가 함유된 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 용액을 일정량 부은 후 두께가 약 150 $\pm$ 10 μ m로 캐스팅하고, 즉시 비용매인 물로 이루어진 응고조에 침지하여 상전이시켜 고분자 지지층을 형성하였다. 상기에서 형성된 고분자층 상에, 술폰화된 폴리술폰 18중량%가 디메틸포름아세트아미드(DMAc) 용매에 함유된 고분자용액을 두께 약 150 $\pm$ 10 μ m로 코팅하여 80℃에서 60분 동안 공기에 노출시켜 기공크기를 조절한 가교 고분자 코팅층을 형성하여 정삼투막 제조를 완성하였다.

- [0097] <실시예 6>
- [0098] 상기 가교 고분자 코팅층 형성단계가 술폰화된 폴리술폰 25 중량%가 함유된 고분자용액으로 수행된 것을 제외하고는, 상기 실시예 5와 동일하게 수행하여 정삼투막을 제조하였다.
- [0099] <실시예 7>
- [0100] 폴리술폰 18중량%가 함유된 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 용액을 유리판에 일정량 부은 후 두께 약 $150 \pm 10 \mu\text{m}$ 로 캐스팅하고, 즉시 비용매인 물로 이루어진 응고조에 침지하여 상전이시켜 폴리술폰으로 이루어진 고분자 지지층을 형성하였다. 상기 고분자층 상에, 술폰화된 폴리술폰 18중량%가 디메틸포름아세트아미드(DMAc) 용매에 함유된 고분자용액을 두께 약 $150 \pm 10 \mu\text{m}$ 로 코팅하여 80℃에서 60분 동안 공기에 노출시켜 기공크기를 조절한 가교 고분자 코팅층을 형성하였다. 이후 유리판에서 분리하여 정삼투막 제조를 완성하였다.
- [0101] <실시예 8>
- [0102] 상기 실시예 7에서 가교 고분자 코팅층 형성단계가 술폰화된 폴리술폰 25 중량%가 함유된 고분자용액으로 수행된 것을 제외하고는, 상기 실시예 7과 동일하게 수행하여 정삼투막을 제조하였다.
- [0103] <실시예 9>
- [0104] 상기 실시예 7에서 고분자 지지층 형성단계가 폴리술폰 16중량% 및 술폰화된 폴리술폰계 중합체 2중량%가 함유된 용액으로 수행된 것을 제외하고는, 상기 실시예 7과 동일하게 수행하여 정삼투막을 제조하였다.
- [0105] <실시예 10>
- [0106] 상기 실시예 9의 가교 고분자 코팅층 형성단계가 술폰화된 폴리술폰 25 중량%가 함유된 고분자용액으로 수행된 것을 제외하고는, 상기 실시예 9와 동일하게 수행하여 정삼투막을 제조하였다.
- [0107] <실시예 11>
- [0108] 초지법에 의해 제조된 $6.3 \text{ cc/cm}^2 \cdot \text{sec}$ 공기투과량의 기공도를 가진 부직포 상에, 폴리술폰 16중량% 및 술폰화된 폴리술폰계 중합체 2중량%가 함유된 용액을 두께가 약 $150 \pm 10 \mu\text{m}$ 로 캐스팅하고 즉시 비용매인 물로 이루어진 응고조에 침지하여 상전이시켜 고분자 지지층을 형성하였다. 상기 고분자 지지층을 18중량%의 셀룰로오스 트리아세테이트를 아세톤과 메탄올 혼합용액에 녹여 제조된 용액을 상기 고분자 지지층 상에 $200 \pm 10 \mu\text{m}$ 으로 코팅하여 80℃에서 60분 동안 공기에 노출시켜 기공크기를 조절한 가교 고분자 코팅층을 형성하였다.
- [0109] <비교예 1>
- [0110] 셀룰로오스 트리아세테이트 단독소재(Hydration Technology Innovation사)로 이루어진 정삼투막을 사용하여 물성을 비교하였다.
- [0111] <비교예 2>
- [0112] 폴리에테르술폰 18중량%가 디메틸포름아마이드 용매에 함유된 고분자용액을 사용하여 고분자 지지층을 형성하고, 상기 고분자 지지층상에 폴리아마드층을 형성한 통상의 역삼투막을 준비하였다.
- [0113] <실험예 1> 막의 유량측정
- [0114] 상기에서 제조된 막을 사이에 두고 원수에서 유도용액방향으로 물의 흐름을 유도하여, 시간에 따른 유도용액의 전후 무게를 측정하여 시간 당 물의 양을 측정하였다. 이때, 유도용액은 2M NaCl를 사용하고, 원수로 초순수(삼투압 약 100 atm)를 사용하였다.
- [0115] <실험예 2> 막의 역 확산변화 측정
- [0116] 상기에서 제조된 막에 대하여, 원수로 초순수(삼투압 약 100 atm)를 사용하고, 유도용액으로는 염수(2M NaCl)를 사용하고, 유도용액에서 원수측(초순수)으로 유입된 염들의 전기전도도 변화를 전도도측정기(conductivity meter)를 이용하여 일정 막 면적(24 cm^2)에서 거리 1cm의 전극 사이에 있는 용액의 전도도를 측정하여 분당 전도도($\mu\text{S/cm}$) 변화량의 단위로 역 확산 정도를 평가하였다[물 속에 용해된 고형분의 값은 $\mu\text{S/cm} \times 0.5 \sim 0.6 = \text{TDS}(\text{Total Dissolved Solids, mg/L})$ 로 표기하였다].
- [0117] 또한, 상기에서 얻어진 분당 전도도 값($(\mu\text{S/cm})/\text{min}$)에 대하여, 실시된 막 면적(24 cm^2)에 대하여 전도도 값을

환산한 결과를 하기 표 1에 기재하였다. 그 결과로부터 염의 역 확산 정도를 평가하였다.

【표 1】

구분	막 구성	유량(gfd)	염의 역확산 (TDS변화량/min)	염의 역확산 (TDS변화량/cm ² , min)
실시예 1	부직포층/ 18중량% Psf 고분자층/ 18중량% 술폰화된 폴리술폰 코팅층	6.65	2.66	0.11
실시예 2	부직포층/ 18중량% Psf 고분자층/ 25중량% 술폰화된 폴리술폰 코팅층	5.74	2.89	0.12
실시예 3	부직포층/ 18중량% PES 고분자층/ 18중량% 술폰화된 폴리술폰 코팅층	6.87	2.93	1.22
실시예 4	부직포층/ 18중량% PES 고분자층/ 25중량% 술폰화된 폴리술폰 코팅층	5.89	2.59	0.107
실시예 5	부직포층/ 18중량% Psf+Spsf 고분자층/ 18중량% 술폰화된 폴리술폰 코팅층	10.27	4.52	0.188
실시예 6	부직포층/ 18중량% Psf+ Spsf 고분자층/ 25중량% 술폰화된 폴리술폰 코팅층	9.98	4.43	0.184
실시예 7	18중량% Psf 고분자층/ 18중량% 술폰화된 폴리술폰 코팅층	7.01	2.94	0.122
실시예 8	18중량% Psf 고분자층/ 25중량% 술폰화된 폴리술폰 코팅층	7.86	3.23	0.134
실시예 9	18중량% Psf+Spsf 고분자층/ 18중량% 술폰화된 폴리술폰 코팅층	12.01	4.66	0.194
실시예 10	18중량% Psf+Spsf 고분자층/ 25중량% 술폰화된 폴리술폰 코팅층	11.85	4.21	0.175
실시예 11	부직포층/ 18중량% Psf/ Spsf 고분자층/ 18중량% CTA 코팅층	11.12	6.10	0.254
비교예 1	CTA(HTI사 F0막) (평막기준)	10	9.12	0.38
비교예 2	RO(18% PSF / PA (평막기준)	1.2	0.065	0.002
PSf:폴리술폰 Spsf: 술폰화된 폴리술폰 PES: 폴리에테르술폰 CTA: 셀룰로오스 트리아세테이트 RO: 역삼투막, PA: 폴리아미드 유효막 면적: 24cm ²				

상기 표 1에서 보는 바와 같이, 본 발명의 실시예 1 내지 11에서 제조된 막을 정삼투 모듈에서 성능평가한 결과, 친수성 소재인 셀룰로오스 트리아세테이트의 단독소재로 구성된 평막 구조의 비교예 1의 정삼투막 대비, 우수한 유량을 확보하는 동시에 염의 역확산 평가에서 전도도 값을 낮출 수 있으므로 상대적으로 낮은 염의 역 확산 결과를 확인하였다.

또한 비교예 2의 종래의 역삼투막을 정삼투 모듈에서 성능 평가결과, 폴리술폰계 고분자 지지층 및 폴리아미드 층의 조밀한 기공구조로 인해, 유량 및 염 역확산 정도 측정이 불가할 수준으로 극히 낮았다.

산업상 이용가능성

상기에서 살펴본 바와 같이, 본 발명은 기공도 30 내지 80%로 분포된 고분자 지지층 및 가교 고분자층을 포함하는 2층 구조 또는 2 cc/cm²·sec 이상의 공기 투과량을 가지는 부직포층, 기공도 30 내지 80%로 분포된 고분자 지지층 및 가교 고분자층으로 이루어진 3층 구조의 정삼투막을 제공하였다.

- [0122] 본 발명은 정삼투막은 고분자 지지층의 기공도로 인하여, 원수부에서 유도용액으로 원활히 물이 유입되어, 삼투 방향으로의 높은 수투과성이 구현되고, 상기 가교 고분자 코팅층으로부터 역삼투 방향으로 유도용액의 용질이 역확산을 최소화하는 물성을 충족함으므로 해수담수화용으로 적합하다.
- [0123] 이상에서 본 발명은 기재된 구체예에 대해서만 상세히 설명되었지만 본 발명의 기술사상 범위 내에서 다양한 변형 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속함은 당연한 것이다.