

Polyaminostyrene 합성 및 Acyl Halide와의 계면중합 생성 복합막의 분자구조에 따른 역삼투 투과특성 변화

노일준*, 하완식*, 김재진

한국과학기술연구원 고분자부

* 서울대학교 섬유고분자공학과

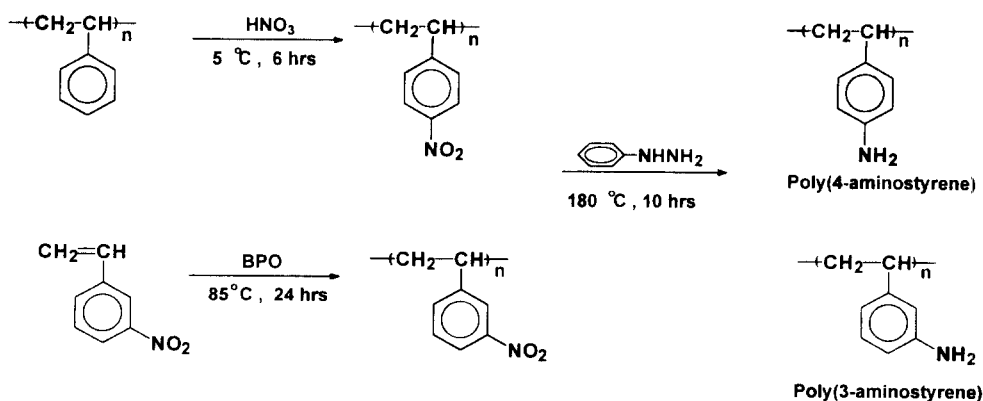
1. 서 론

수처리용으로 많이 사용되는 역삼투 복합막은 방향족 polyamide를 활성층으로 하는 복합막이 가장 널리 상용화되어 있다^{1, 3}. 그런데, 방향족 단량체로 합성한 polyamide 결합의 역삼투 복합막은 염 배제율은 비교적 우수한 반면, 투수성이 낮아 막분리 공정에 사용할 때 에너지 소모량이 비교적 크다¹. 따라서 분리공정에 필요한 에너지절감을 위해서는 고 투수성 막이 필요하다. 기존의 방향족 단량체로 만들어진 polyamide 복합막의 활성층은 polymer 구조가 매우 치밀하고 가교도가 높기 때문에 투과성능이 낮다¹. 따라서 복합막 활성층의 분자구조 및 친수성을 개선하여 투수성을 증가시키기 위한 많은 연구들이 진행되고 있다^{2, 4, 6}. 본 실험에서는 polyamide 활성층을 이루는 분자구조 및 치밀성의 변화를 통하여 복합막의 투과성능 변화를 연구하였다.

2. 실험

2.1 Polyaminostyrene(PAS) 합성

본 실험에서 사용하는 PAS은 polystyrene(PS)과 nitrostyrene 단량체로부터 합성하였다. 단량체로부터는 meta위치에 치환된 PAS을 합성하였고, PS로부터는 para 위치에 치환된 PAS를 합성하였다.(Scheme 1).



Scheme 1. Synthetic processes of poly(4-aminostyrene) and poly(3-aminostyrene)

2.1.1 Poly(4-aminostyrene)(pPAS)

pPAS의 합성은 3구 flask에 PS 10 wt%와 발연 질산 90 wt%를 넣고, 5°C의 bath에서 6시간 교반하면서 질소 기류 하에서 nitration시킨다. 반응후 반응용액을 냉수에 조금씩 주입하여 응고시키면 섬유상의 polynitrostyrene(PNS)을 얻을 수 있다. 응고된 섬유상의 PNS은 충분히 세척한 후 분쇄하여 열수로 중성이 될 때까지 완전히 세척하고, 상온에서 진공 건조하여 para polynitrostyrene(pPNS) powder를 제조하였다.

이렇게 합성한 PNS의 nitro기는 phenyl hydrazine를 사용하여 amino기로 환원시켰다. PNS의 환원은 3구 flask에 phenyl hydrazine을 넣은 다음, 5 wt%의 PNS powder를 넣고 교반하였다. 180°C의 오일 bath에 플라스크를 넣고 refluxing시키면서 8시간동안 반응시킨다. 반응후 반응 용액을 과량의 ethyl ether에 미량씩 주입하여 응고시킨 후 잔존하는 phenyl hydrazine를 ethyl ether로 3-4회 세척.정제하여 완전히 제거한 후, 상온에서 진공.건조하여 PAS powder를 합성하였다.

2.1.2 Poly(3-aminostyrene)(mPAS)

mPAS의 합성은 benzene ring의 3위치에는 nitro기가 치환된 3-nitrostyrene의 단량체를 300 cc의 3구 플라스크에 10g, radical 개시제로 Benzoyl peroxide(BPO)를 1.0 mol/l를 넣은 다음, 플라스크를 완전히 질소로 대체하고 85°C 오일 bath하에서 24시간동안 교반하였다. 이렇게 중합한 PNS을 상온에서 N,N-Dimethylacetamide(DMAc)에 용해시킨 다음, 메탄올에 침전 및 세척하여 상온에서 진공 건조시켜 meta polynitrostyrene(mPNS) polymer를 합성하였다. 이렇게 합성한 mPNS의 환원은 pPNS과 동일한 방법으로 행하였다.

2.2 역삼투 복합막 제조

PAS의 반응 용액은 순수에 PAS를 넣고 염산을 한 방울씩 천천히 주입하면서 교반하여 pH가 5 정도로 맞추어 용해시킨다. 반응용액중의 미용해물 및 불순물은 여과.제거하여 PAS 반응용액을 만든다³. Amine과 계면반응시키는 acyl halide의 반응용액 제조는 n-hexan에 1 w/v%가 되게 acyl halide를 넣고 교반하여 용해 및 여과하여 사용한다.

역삼투 복합막의 제조는 지지체막 위에서 amine 용액과 acyl halide 용액을 계면 중합시켜 제조한다. 제조공정은 먼저 지지체막을 1 w/w% amine 수용액에 상온에서 1시간 침지시켜 지지체막에 amine용액을 완전히 포화시킨 후 지지체막 표면에 있는 과량 amine 용액을 rolling하여 제거한다. 이렇게 amine 반응용액을 함유하고 있는 지지체 표면에 1 w/v% acyl halide hexan용액을 부어넣고 2분 동안 계면중합시킨후 여액의 hexan 용액은 제거하면 계면에서 박막이 형성되어 복합막을 만들 수 있다. 이렇게 만들어진 복합막은 상온의 공기 중에서 건조시킨 후 막 성능실험을 하였다.

2.3. 막 성능 실험

역삼투막 성능은 일본 AKICO(model: BS0-100K-3)사에서 제작한 장치를 사용하여 측정하였고, 성능 측정은 역삼투 투과장치에 2,000ppm의 NaCl 수용액을 넣고 30 Kg/cm²(440 psi)의 압력을 가하여 행하였다. 막의 투과성 및 염의 배제율은 다음과 같은 식을 이용하여 계산하였다.

$$\text{투과성} (\ell / \text{m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{atm}) = \frac{\text{투과량} (\ell)}{\text{유효 막 면적} (\text{m}^2) \times \text{시간} (\text{hr}) \times \text{압력} (\text{atm})} \quad (1)$$

$$\text{염 배제율} (\%) = \left(1 - \frac{\text{투과액 농도}}{\text{주입액 농도}} \right) \times 100 \quad (2)$$

3. 결과 및 고찰

3.1 PAS의 합성

PS으로부터 합성한 PAS은 PS을 nitration시킬 때 benzen ring의 meta 위치에는 치환이 어렵고, ortho위치나 para위치에 치환이 가능하다. 그런데, PS을 nitration시킬 때는 주로 nitro기의 치환이 ortho위치보다는 para위치에 주로 일어난다. 이러한 경향은 ^{13}C NMR의 분석으로 확인할 수 있었다(Fig. 1).

PS의 meta위치에 amine은 갖는 PAS은 동일한 구조를 갖는 단량체를 합성함으로써 얻을 수 있다. 3-nitrostyrene으로부터 합성한 PAS은 GPC로 분자량을 측정한 결과 12,000임을 확인할 수 있었으며, ^{13}C NMR의 분석으로 동일 구조를 확인할 수 있었다.

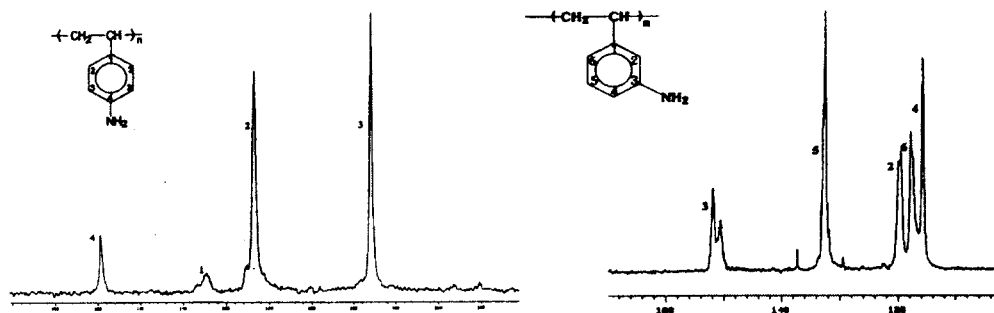


Fig. 1 ^{13}C NMR spectrum of poly(4-aminostyrene) and poly(3-aminostyrene)

3.2 PAS의 투과 특성

PAS에 의한 만들어진 복합막은 비슷한 구조를 갖는 단량체로부터 만들어진 복합막에 비해 투수성이 월등히 높음을 알 수 있다(table 1). 이러한 이유는 단량체로부터 만들어진 복합막의 활성층 구조는 치밀하고 경직된 3차원 망상구조를 이루고 있어 물의 흡수 및 투과가 용이하지 못하기 때문이며, PAS로 만들어진 활성층은 가교결합을 이루지 않는 비닐 결합의 존재로 인하여 활성층 구조의 치밀성이 낮기 때문이다.⁵

PAS중에서도 amino기의 위치에 따른 막의 투과특성을 살펴보면, amino기가 meta위치에 있는 mPAS이 para 위치에 amino기가 있는 pPAS에 비해 염 배제율이 월등히 높은 것을 알 수 있으며, 투과량은 pPAS가 약간 높다. 따라서 pPAS에 비해 mPAS가 더 우수한 역삼투 분리특성을 나타냄을 알 수 있다. 이러한 경향은 비슷한 구조의 단량체로 만들어진 복합막에서도 유사한 특성을 나타낸다.⁷

Table 1. Comparison of monomeric and polymeric amines of interfacial trimesamide composite RO membranes

Amines	Salt rejection (%)	Permeate flux (l/m ² .hr.atm)
mPDA	98	0.20
mPAS	71	1.21
pPAS	39	1.91

3.3 단량체 종류 및 혼합 효과

PAS과 acyl halide와의 반응으로 만들어진 복합막의 투과성 및 염 배제율은 acyl halide의 반응기수가 증가할수록 활성층의 가교 밀도가 증가하고 치밀해지므로 염 배제율은 증가하고 투과성은 낮아지는 경향을 알 수 있다(table 2). 이러한 특성은 PAS의 구조에 큰 영향 없이 같은 경향을 나타냄을 알 수 있다.

PAS에 구조가 다른 diamine을 단량체를 혼합하여 trimesoyl chloride(TMC)와 반응시키면, TMC가 PAS용액내의 diamine 단량체와도 반응하여 PAS와 TMC반응에서 보다 활성층의 가교밀도가 증가하게 된다. 따라서 이렇게 형성된 활성층은 PAS와 TMC반응에 의해 형성된 활성층보다 염 배제율이 급격한 향상을 볼 수 있으며 투수량의 감소 폭은 상대적으로 적다.(table 3).

Diamine 단량체중에서도 amino기의 치환 구조에 따라 분리특성에 차이가 나타남을 볼 수 있다. 이러한 이유는 diamine과 TMC와의 상호 반응성 및 생성된 활성층의 가교밀도 차이 때문으로 생각된다⁷.

Amine기와 반응하는 acyl halide 혼합용액도 혼합비율에 따라 상이한 결과를 볼 수 있다. (table 4). 반응기의 수가 2개인 IPC에 비해 반응기수가 1개인 BC는 amino기와 반응으로 가교를 형성할 수 있는 인자가 감소함으로 인해 활성층의 가교밀도가 낮아져 투수성이 증가하는 것을 알 수 있다.

Table 2. RO performance of PAS membranes reacted with various acyl halides

Acyl halides	Salt rejection (%)		Permeate flux (l/m ² .hr.atm)	
	mPAS	pPAS	mPAS	pPAS
BC	-	-	4.50	4.90
IPC	61	29	0.95	1.31
TMC	71	39	1.21	1.91

Table 3. Comparison of RO performance from amine blend solution

Diamine monomer blend with PAS(50/50)	Salt rejection (%)		Permeate flux (l/m ² .hr.atm)	
	mPAS	pPAS	mPAS	pPAS
	71	39	1.21	1.91
mPDA	97	94	0.63	0.67
pPDA	94	93	0.58	0.63

Table 4. Effect of acyl halide blend on RO performance

Amine solution	Acyl halide solution	Salt rejection (%)		Permeate flux (l/m ² .hr.atm)	
		mPAS	pPAS	mPAS	pPAS
PAS/mPDA (70/30)	TMC	97	94	0.63	0.67
	TMC/BC(50/50)	88	85	1.32	1.41
	TMC/IPC(50/50)	92	90	0.78	0.86

4. 결론

역삼투 복합막의 활성층을 이루는 고분자 구조에 있어서, 활성층의 가교밀도 및 치밀성을 변화시켜 막의 투과특성의 변화를 살펴보았다. polyamide의 가교결합을 갖는 활성층의 고분자구조에 있어서 전 방향족 polyamide결합에 비해 주쇄에 비닐결합을 갖는 PAS를 이용하여 polyamide의 활성층을 제조한 결과 투수성이 크게 증가하였다. 또한 PAS의 구조에 따라서는 mPAS이 pPAS에 비해 높은 염 배제율을 나타내었다. PAS의 bulky한 구조로 인한 낮은 염 배제율은 diamine 단량체를 첨가함으로 향상시킬 수 있었다. Amine기와 반응하는 acyl halide에서는 반응기 수가 서로 다른 acyl halide를 혼합함으로 인해 가교결합을 형성할 수 있는 유효 반응기 수를 조절함으로 막의 활성층 구조를 조절할 수 있었으며, 그에 따라 투수성이 향상됨을 확인할 수 있었다.

참고 문헌

- 4) R. J. Petersen, *J. Membrane Sci.*, **83**, 81(1993).
- 5) D. R. Lloyd(Ed.), "Materials Science of Synthetic Membrane", ACS symposium series 269, American Chemical Society, 1985.
- 6) J. E. Cadotte, *U. S. Pat.* 4,277,344(Jul 7 1981).
- 7) J. E. Cadotte, *U. S. Pat.* 4,895,661(Jul 23 1990).
- 8) H. Kawahara, T.Yasuda and M. Nakamura, *Ashahi Garasu Kenkyu Hokoku*, **37**(1), 77(1987).
- 9) J. She and X. Shen, *Desalination*, **62**, 385(1987).
- 11) J. E. Cadotte and L. T. Rozelle, "In-Situ-Formed Condensation Polymer for Reverse Osmosis Membranes", NTIS report No. PB-229337, loc. cit.(Nov 1972).