

## 친환경용매 기반의 술폰화 폴리아릴렌 에테르 술폰 랜덤 공중합체 Thin Film Composite 제조

이 창 현<sup>\*,\*\*,\dagger</sup> · 제임스 맥그라스<sup>\*</sup> · 베니프리만<sup>\*\*\*</sup>

\*미국, 버지니아, 블랙스버그, 버지니아텍 화학과 24061, \*\*단국대학교 에너지공학과 330-714  
\*\*\*미국, 텍사스, 오스틴, 텍사스주립대학 화공과, 에너지환경자원센터 24061  
(2014년 7월 3일 접수, 2014년 8월 19일 수정, 2014년 8월 19일 채택)

### Preparation of Disulfonated Poly(arylene ether sulfone) Random Copolymer Thin Film Composite Membranes Using a Benign Solvent

Chang Hyun Lee<sup>\*,\*\*,\dagger</sup>, James E. McGrath<sup>\*</sup>, and Benny Freeman<sup>\*\*\*</sup>

\*Macromolecules and Interfaces Institute, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, VA 24061, USA

\*\*Energy Engineering Department, Dankook University, Republic of Korea 330-714

\*\*\*Department of Chemical Engineering, Center for Energy and Environmental Resources, University of Texas at Austin,  
TX 78758, USA

(Received July 3, 2014, Revised August 19, 2014, Accepted August 19, 2014)

**요약:** 내염소성을 갖는 염 제거 공정용 술폰화 폴리아릴렌 에테르 술폰 랜덤 공중합체(SPAES) thin film composite (TFC) 막이 모노글라이머 용매를 이용하여 제조되었다. 모노글라이머는 선택층인 SPAES만을 용해시키며, 다공성 폴리술폰(예 : Udel<sup>®</sup>) 층에 대해 비용해성을 지녀, TFC 제조를 위한 선택적 용매로 사용될 수 있다. 또한 개미산이나 디에틸글리콜과는 달리, 환경적으로 무해하며, 매우 낮은 끓는점을 지녔다는 점이 또 다른 장점이 될 수 있다. 다공성 Udel<sup>®</sup> 지지체 위에 코팅시, 코팅용액이 기공구조에 침투하여 유수량을 감소시키는 기공투과현상이 발생하는데, 이를 최소화하기 위해 지지체를 이소프로필알콜과 글리세린 혼합액에서 전처리 후에, 코팅-건조 공정을 통해 결합이 없는 SPAES TFC로 제조된다. 또한, SPAES 선택층의 술폰화도, 고정이온의 염상태 및 물리-화학적 가교효과를 SPAES TFC막을 통한 투과거동과 관련하여 관찰하였다.

**Abstract:** Chlorine-resistant sulfonated poly(arylene ether sulfone) random copolymer (SPAES)-thin film composite (TFC) membranes for desalination are prepared using monoglyme as a selective solvent, which dissolves SPAES, but should be inert to porous polysulfone layer (e.g., Udel<sup>®</sup>). Different from formic acid and diethylene glycol used as other selective solvents, monoglyme is environmentally friendly and has much lower boiling temperature. After a pretreatment of Udel<sup>®</sup> support film in isopropyl alcohol-glycerine mixture to minimize pore penetration leading to fairly reduced water flux, coating of SPAES solution in monoglyme onto the support and stepwise drying processes are conducted for defect-free TFC formation. The transport behavior through SPAES-TFC membranes is observed, correlating with the effects of sulfonation level, protonation, and physical and chemical crosslinking of SPAES selective layers.

**Keywords:** Desalination, Thin film composite, Poly(arylene ether sulfone) random copolymer, Monoglyme, cross-linking

#### 1. 서론

술폰화 폴리아릴렌 에테르 술폰 랜덤 고분자(disulfonated poly(arylene ether sulfone) random copolymers; SPAES) 및

<sup>\dagger</sup>Corresponding author(e-mail: chlee@dankook.ac.kr)

유도체는 그들의 고분자 주쇄에 있는 친수성 술폰산 (-SO<sub>3</sub>)기와 그로 인해 형성된 수채널(water channels)로 인해 양이온 및 물을 선택적으로 투과전달할 수 있는 다양한 응용에 사용되어져 왔다. 이러한 범주로는 연료전지[1-5], 농도차발전[6], 수처리(water purification)[7-9] 등이 있다. 일반적으로 수처리 응용, 특히 나노여과(nanofiltration; NF) 또는 역삼투(reverse osmosis; RO) 소재로 SPAES 고분자가 사용될 경우, 박테리아를 제거하기 위해 사용하는 염소계 살균제(예 : Sodium hypochlorite, NaOCl)에 대한 높은 저항성을 보이는 반면, 대표적인 NF/RO 소재인 폴리아마이드(polyamide, PA) thin film composite (TFC)은 빠른 시간 내 염소화가 진행되어 유수량(water flux)이 향상되는 반면, 단시간 내 염제거율 저하, 그로 인한 수명특성 감소현상이 두드러지게 관찰된다[7-10]. 따라서, 높은 수투과도와 염제거율을 갖는 SPAES 기반의 TFC 개발 시, PA에 비해 높은 수명특성향상이 기대되어진다. 또한 친수성 표면형성을 통한 biofouling에 대한 저항성 향상도 예측된다. SPAES의 투과거동은 주로 DS (degree of sulfonation; DS)에 의해 제어되며, 수투과도와 염제거율 사이에는 trade-off 상관관계가 존재한다[11,12]. 즉, 높은 DS를 갖는 SPAES는 친수화도가 매우 커 빠른 수투과도를 갖는 반면, 물과 함께 다량의 염이 분리막을 통해 투과되어 염제거율은 낮아진다. 낮은 DS를 갖는 SPAES의 경우, 높은 염제거율에 비해 소수성 강화로 인한 낮은 수투과도가 관찰되어진다. 따라서 DS의 적절한 제어는 필수적이다.

지금까지 다양한 화학구조 및 특성을 갖는 SPAES 고분자가 수처리막 소재로 검토되어져 왔다[7-9,11,13-15]. 실제 수처리응용을 위해서는, 빠른 유수량 확보를 위해 사용된 다공성 지지체 위에, 높은 염배제율을 갖는 얇은 박막층(두께 : 200 nm~2 μm)이 결합된 TFC 막의 제조가 이루어져야 한다. 그러나, 계면중합을 통해 박막화가 이루어지는 PA TFC과는 달리, SPAES 고분자는 일반적인 계면중합에 의해서 박막화할 수 없으며, 희석 용액의 코팅공정을 통해서만 박막화가 가능하다. 그러나, SPAES 고분자의 용매로 주로 사용되는 극성유기용매 기반의 코팅용액을 가지고 TFC를 제조할 경우, 다공성 지지체 소재인 폴리술폰(상품명 : Udel<sup>®</sup>)을 용해시켜 다공구조의 붕괴와 그로 인한 현저한 유수량 감소가 이루어진다. 따라서, SPAES 고분자만을 용해시키며, 동시에 폴리술폰의 기공구조를 유지할 수 있는 선택적 용매의 사용이 필수적이다.

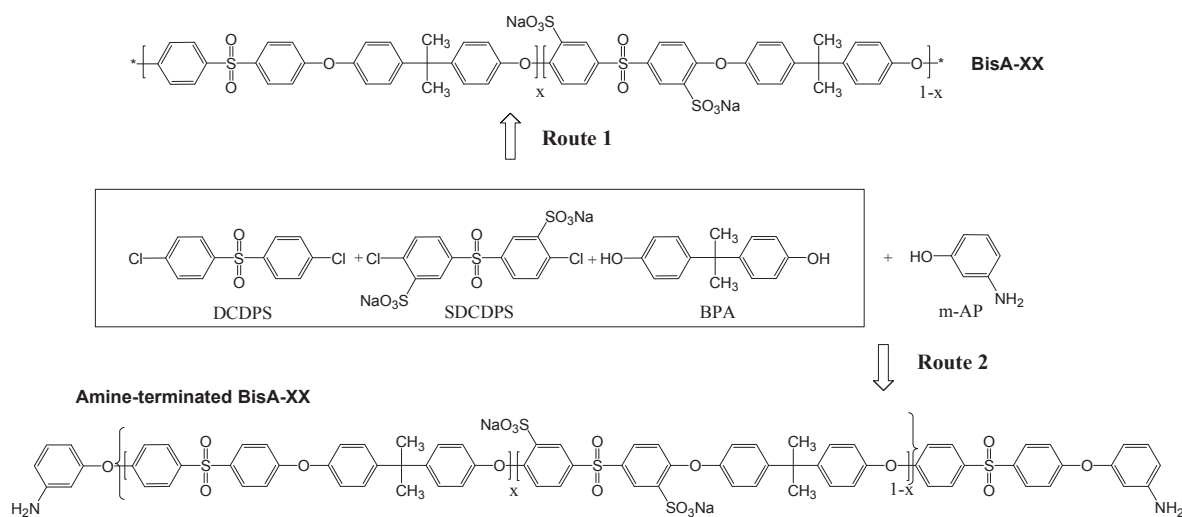
선행연구를 통한 대표적인 선택적 용매로는 개미산(formic acid)[7]과 디에틸렌글리콜(diethylene glycol)[16]이 있다. 개미산의 경우, 높은 휘발성과 우수한 필름형성 특성, 낮은 표면장력[17]으로 인해, 결함이 없는 밀집막 구조의 TFC 형성에 효과적이었다. 그러나 부식성 및 독성(LD<sub>50</sub> in mice = 1,100 mg/kg, 구강흡입 시[18])으로 인해 수처리막 응용에는 부적합하였다. 반면, 디에틸렌글리콜은 친환경적인 선택적 용매이지만, 끓는점(244-245°C)이 Udel<sup>®</sup>의 유리전이온도(174°C)보다 높아, 코팅 후 용매제거를 위해 온도상승시 다공구조의 수축으로 인해 유수량 감소가 동반된다. 이를 최소화하기 위해 진공공정을 적용할 수 있으나, 그로 인해 상업적 적용성은 낮아지게 된다. 더해서, 코팅용액의 다공성 지지체 위에 코팅시, 다공구조 안으로 흡수되어 기공을 막는 용액의 기공투과(pore penetration)현상을 최소화시켜 기공구조를 유지하는 적절한 코팅공정이 개발되어야 한다.

본 연구에서는 비교적 끓는점(760 mmHg 조건 124°C)이 낮은 친환경 용매인 모노글라임(상품명 : monoglyme, IUPAC명 : 1,2-dimethoxyethane, CH<sub>2</sub>O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OCH<sub>3</sub>)을 선택적 용매로 선정하였고, 기공구조변형을 최소화하는 코팅-건조 연속공정을 적용하여 TFC를 제조하였다. 또한 고분자 주쇄의 친수화도 및 물리-화학적 가교, 후처리 등의 다양한 방법을 적용하여, 각 방법별 유수량 및 염제거율 간의 상관관계를 규명코자 하였다.

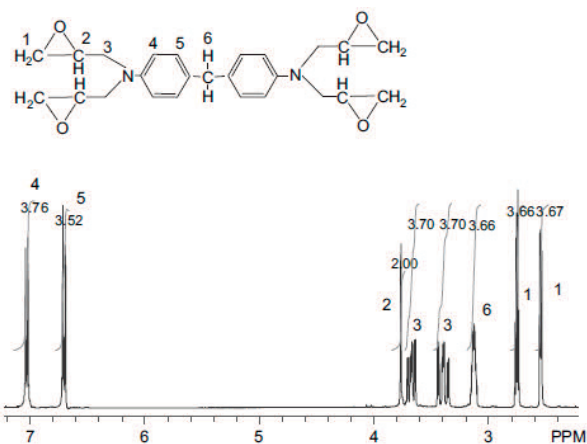
## 2. 실험

### 2.1. 재료

Fig. 1의 화학구조를 갖는 SPAES 랜덤 공중합체 중 하나인 salt form (-SO<sub>3</sub>Na<sup>+</sup>) 형태의 BisA-XX 공중합체가 4,4'-dichlorodiphenyl-sulfone (DCDPS, Solvay Advanced Polymers, USA)와 3,3'-disulfonate-4,4'-dichlorodiphenylsulfone (SDCDPS, Akron Polymer Systems, USA), 2,2'-isopropylidene diphenol (BPA, Solvay Advanced Polymers) 모노머를 이용하여 축중합을 통해 합성되었다. 합성된 BisA-XX에서 XX는 친수성 영역의 물분율 퍼센트(x × 100)를 의미한다. 예를 들어 BisA-35는 친수성 영역이 35 물분율을 갖는 BisA 공중합체를 가리킨다. 본 연구하에서는 BisA-35, BisA-40, BisA-50이 사용되어졌다. 또한 BisA-35는 겔상 산처리과정(① DMSO에 10 wt%의 농도로 용해, ② 25°C 0.2 M 황산 용액을 이용한 침적 및 2시간의 산처리과정, ③ 필터과



**Fig. 1.** Schematic diagram of BisA-XX and amine-terminated BisA-XX copolymer syntheses. In Route 2, amine-terminated BisA-XX was obtained after a polycondensation at 155°C for 4 h and 180°C for 3 days, to use as a precursor of epoxy cross-linked BisA-XX. Here, XX indicates the mole percent (mol%) of hydrophilic moieties.



**Fig. 2.** <sup>1</sup>H NMR spectrum of MY721 used as a crosslinker.

정, ④ 2시간의 끓는 물에서 3회 반복적으로 처리, ⑤ 2일간 80°C 진공 하에서 건조)을 통해 salt form에서 proton form ( $-\text{SO}_3\text{H}^+$ )으로 전환시켜, BisAH-35를 제조한다. 가교형 BisA-XX 제조를 위해서는 DCDPS, SDCDPS, BPA 외에 m-aminophenol (m-AP, Aldrich Chemical Company) 모노머가 추가로 사용되어지며 축중합반응을 통해 제조된다. 가교제로는 Fig. 2의 화학구조 및 <sup>1</sup>H-NMR 특성피크를 갖는 MY721이 사용되어졌다. 본 연구를 위해 사용된 전구체 올리고머는 amine-terminated BisA-50이며, <sup>1</sup>H NMR분석을 통해 측정된 수평균분자량은 5 kDa 이었다. 또한, 물리적 가교를 위해 polyethylene imine

(PEI, Aldrich Chemical Company,  $M_n = 6$  kDa)이 사용되었다.

TFC 제조를 위한 support film으로는 Dow Chemical사의 Udel® support (평균기공크기 = 25 nm)[16]가 사용되어졌다. 합성된 BisA-XX 및 amine-terminated BisA-XX의 코팅 공정 중 발생할 수 있는 용액의 기공 투과현상을 최소화하기 위해, Udel® support film은 코팅 전에 85 wt% 이소프로필알콜과 15 wt% 글리세린 혼합액에서 최소 1일 동안 전처리한다.

## 2.2. TFC막의 제조

사슬형 고분자인 BisA-XX (XX = 35, 40 및 50) 및 BisAH-35 TFC막 제조를 위해서, 각각의 공중합체를 1 wt% 및 4 wt%의 농도로 50°C 모노글라임에 용해시킨다. 0.45 μm PTFE syringe filter를 이용하여 잔류물을 제거하고, 유리판 위에 고정시킨 전처리된 Udel® support를 종이테입으로 고정시킨 후 브러쉬코팅법을 이용하여 코팅한다. 이후 60°C에서 1시간, 80°C 진공 하에서 1시간 건조시킨다. 제조된 TFC의 명명은 XwY로 한다. 이때, Xw는 코팅용액의 무게농도이며, Y는 코팅한 횟수를 의미한다. 예를 들어, BisAH-35 1w2는 1 wt% BisAH-35용액을 2회 코팅하여 제조된 TFC를 가르킨다.

가교형 고분자 제조를 위해서는, Amine-terminated BisA-50 올리고머를 4 wt%의 농도로 50°C 모노글라임

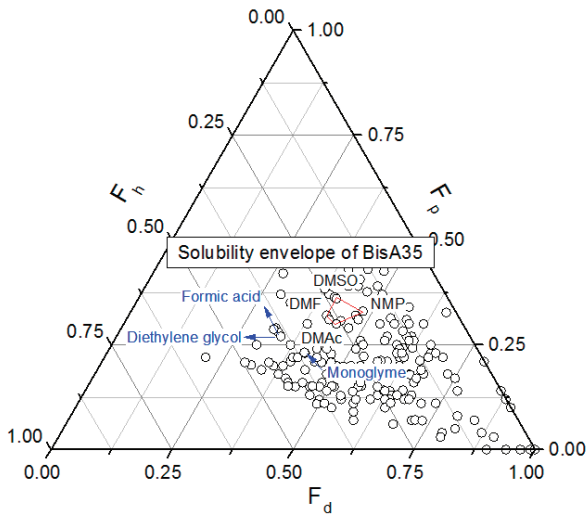


Fig. 3. Triangular solubility diagram of BisA-35 at 25°C.

에 용해시킨다. 또한 가교제인 MY721을 BisA-50 올리고머 무게당 1.5 wt%와 2.0 wt%로 도입시켜 혼합액을 제조한다. 사슬형 고분자 TFC 제조와 같이 잔류물을 제거한 후, 브러쉬코팅법을 적용하여 코팅한 후, 이후 60°C에서 1시간, 90°C 진공 하에서 1시간 건조시킨다.

### 2.3. TFC의 기본분석

TFC막의 표면 모폴로지는 Scanning Electron Microscope (FE-SEM, JEOL JSF 6340F, Tokyo, Japan)를 이용하여 측정하였다.

TFC 막의 유수량(L/(m<sup>2</sup> hr))과 NaCl 제거율(%)은 크로스플로우 투과장치(crossflow filtration system, Sterlitech CF042 crossflow cell, Sterlitech Corporation, WA, USA)를 이용하여 400 psig 압력하의 25°C에서 측정되었다. 2,000 ppm NaCl용액의 유입속도는 각각 3.0 L/min (Reynold number, Re = 3750)였다. 염제거율은 아래 식 (1)을 이용하여 계산된다.

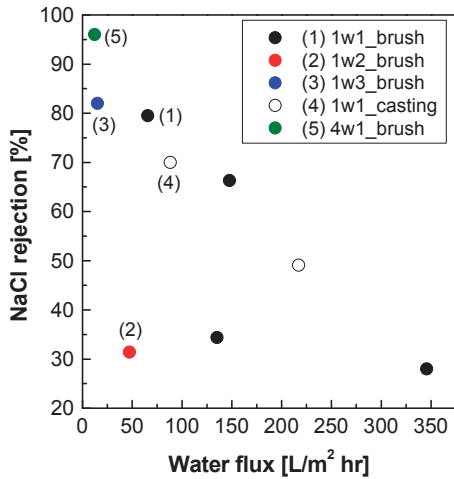
$$R_s = \frac{C_f - C_p}{C_f} \times 100 \quad (1)$$

C<sub>f</sub>와 C<sub>p</sub>는 각각 feed water와 permeate의 NaCl 농도를 의미하며, NIST-traceable expanded digital conductivity meter (Oakton Con 100 conductivity and TDS meter, Oakton Instrument, Vernon Hills, IL, USA)를 이용하여 측정되었다.

### 3. 결과 및 토론

BisA-XX 공중합체에 대해 용매이자, Udel<sup>®</sup> support film에 대한 비용매로 작용하는 선택적 용매선정은, 용매들의 Van der Waals forces ( $\delta_d$ ), dipole-dipole interactions ( $\delta_p$ ), hydrogen bonding ( $\delta_h$ )의 상대적 기여도 ( $F_i = \delta_i / (\delta_d + \delta_p + \delta_h)$ ,  $i = d, p, \text{ 또는 } h$ )를 이용한 Hansen의 3차원 용해도 개념에 의해 이루어진다[19]. Fig. 3은 용해도에 대한 용매들의 상대적 기여도를 나타낸 triphase diagram을 보여준다. 빨간 실선으로 표시된 영역은 실험을 통해 얻어진 BisA-35의 용해도 영역(solubility envelope)을 나타낸다. BisA-35는 다른 술폰화 공중합체와 유사하게 극성유기용매에 잘 녹는다. 제시된 용해도 영역은 25°C에서 얻어진 결과에 기반한다. 일반적으로 고체의 용해도는 온도에 비례하여 증가하므로, 온도 상승에 따라 용해도 영역이 확장될 수 있다[16]. 이러한 이유 때문에 개미산과 디에틸렌글리콜도 용해도 영역 내에 존재하진 않지만, 술폰화 공중합체에 대한 선택적 용매로 작용하게 된다. 실제로 모노글라임 역시 BisA-35의 용해도 영역 내에 존재하진 않지만, 50°C로 열을 가했을 때 쉽게 용해되기 시작한다. BisA 공중합체의 친수화도 증가에 따라, 친수성 용매인 모노글라임에서의 용해도는 점점 더 증가하게 된다. 그 결과 DS가 높은 BisA-40, BisAH-40, 및 amine-terminated BisA-50은 좀 더 손쉽게 용해된다. 반면, 모노글라임은 주어진 온도조건에서 Udel<sup>®</sup> support film에 대해 비용매로 작용한다. 모노글라임의 선택적 용매로서의 기능에 더해, 환경친화적 성질은 수처리용 분리막 제조에 큰 장점으로 작용할 수 있다.

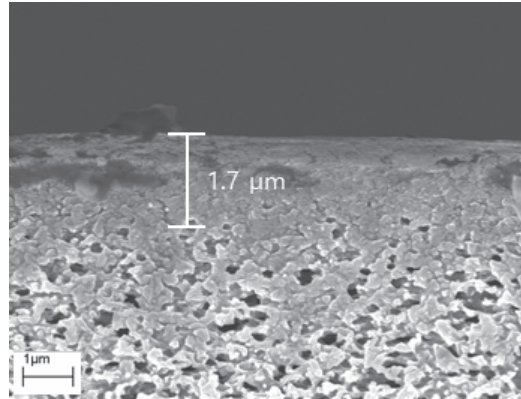
선택적 용매인 모노글라임에 용해된 BisA 공중합체를 이용하여 TFC 막을 제조할 경우, 코팅공정 외에 전처리공정을 포함한 TFC 제조프로토콜의 올바른 선정이 매우 중요하다. 실제로 선택된 TFC 제조프로토콜은 제조된 TFC 막의 투과거동에 상당한 영향을 미친다[16]. 본 연구에서는 코팅공정에 앞서 Udel support film<sup>®</sup>을 전처리하기 위해 IPA와 글리세린으로 이루어진 혼합용액을 사용하였다. 여기서, IPA는 Udel<sup>®</sup> 기공을 wetting 시키는 역할을 한다. 반면, 글리세린은 다공성 Udel support film<sup>®</sup>의 전처리 단계에서 기공 내에 침투하여 건조 후에서조차 기공 내에 존재하여 pseudo층을 형성시켜, BisA 공중합체 용액 코팅 시 코팅용액이 기공 내



**Fig. 4.** Water flux and salt rejection of BisA-35 TFC membranes made using monoglyme as a selective solvent. Here, brush and casting in the sample codes indicate that BisA-35 selective layers are formed via brush coating and solution casting, respectively.

로 침투하지 않도록 하며, 코팅 용액 건조 시 기공수축 현상을 막아 밀집된 선택층형성에 기여한다. 또한 수처리공정에 적용되기 위해 물과 접촉할 경우, 쉽게 물에 녹아, 빠른 유수량을 위한 다공성 기공구조로 회복되어진다[16].

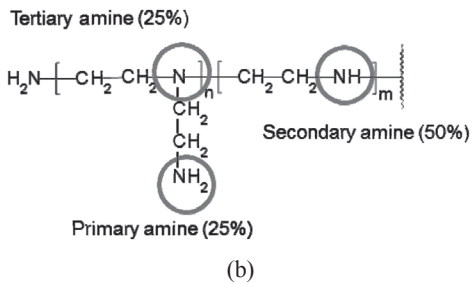
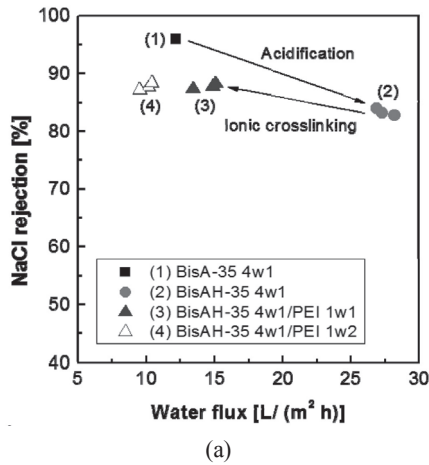
Fig. 4는 모노글라임에 용해된 BisA-35용액의 농도 및 코팅횟수 변화에 따른 BisA-35 TFC 막의 유수량과 염제거율 변화를 보여준다. 비교적 저농도인 1 wt% 용액을 1회 브러쉬코팅했을 때는 매우 넓게 산란된 투과 특성을 보여준다. BisA-35 밀집막의 염제거율이 96%임을 감안한다면, TFC막의 경우 관찰되는 매우 낮은 염제거율은 다공성 support film 위에 BisA-35층이 결함(defects) 없이 코팅되지 않은 결과때문인 것으로 판단된다. 이러한 결함은 복수의 코팅공정을 통해 보완되어질 수 있다. 그러나, 예측과는 달리 이 방법을 통해 제조된 TFC막(1w2\_brush와 1w3\_brush)의 경우 BisA-35 밀집막의 염제거율 수준에 도달하지 못하며, 동시에 유수량 감소가 동반된다. 이는 반복 코팅을 했을 때 가해진 모노글라임 용매에 의해 기 형성된 코팅층의 일부가 용해되었기 때문이며, 동시에 코팅층 두께가 점차 증가한 결과로 설명될 수 있다. 이는 술폰화 고분자에 대한 용해도가 낮은 기존의 개미산이나 디에틸렌글리콜에서는 관찰되지 않았던 현상으로, 비교적 용해도가 높은 모노글라임을 사용할 경우 1회 코팅이 바람직함을 보여준다.



**Fig. 5.** Cross-sectional SEM image of BisA-35 TFC.

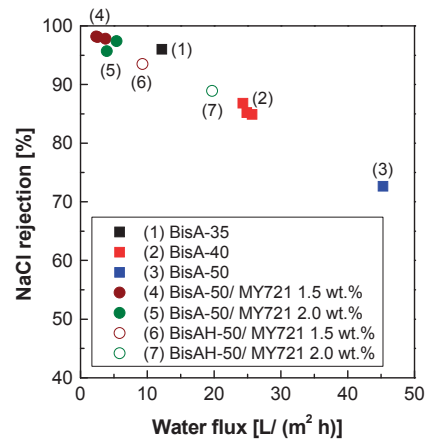
하지만 저농도 용액을 이용한 1회 코팅공정을 통해서 결함형성 가능성이 높아 균일한 밀집막 형성이 어려우므로, 코팅된 용액의 양을 증가시켜 선택층의 두께를 증가시킴으로 이 문제를 해결할 수 있다. 그 가능성은 브러쉬코팅법에서 사용되는 1 wt% 용액의 양을 최소 2-3배 정도 사용하여 코팅된 1w1\_casting 막에서 관찰할 수 있다. 따라서, 본 연구에서는 1 wt% 농도 대신 4 wt% 용액을 사용하여 1회 코팅공정을 통해 TFC막(4w1\_brush)을 제조하였으며, 제조된 막에 대한 염제거율은 대응되는 BisA-35 밀집막과 같은 96%를 보였다. Fig. 5는 이러한 공정을 통해 제조된 BisA-35 TFC 막의 SEM 단면사진을 보여준다. BisA-35 선택층이 전처리공정을 통해 다공성 Udel® support film위에 용액침투현상이 잘 형성됨이 관찰되며, 측정된 선택층의 두께는 약 1.7 μm였다. 27.6 bar에서 측정된 BisA-35 밀집막의 수투과도가 0.79 L μm m<sup>-2</sup> hr<sup>-1</sup> bar<sup>-1</sup>임을 감안하여 SEM을 통해 측정된 두께로부터 계산된 이론적 유수량인 12.8 LMH과 투과실험을 통해 측정된 유수량은 거의 차이가 없었다. 이는 SEM 사진에서 본 것과 같이 모노글라임 용매를 이용하여 결함이 없는 TFC막이 성공적으로 제조되었음을 의미한다.

BisA-35 TFC의 유수량은 실제 수처리 응용을 위해 좀 더 향상시킬 필요가 있다. 선택층으로 술폰화 공중합체가 사용될 경우, 유수량을 증가시키기 위한 보편적 방법으로는 salt conversion법이 있다. 이는 산처리를 통해 salt form의 선택층을 좀 더 친수성을 갖는 proton form으로 전환시키는 방법이다. 이 방법을 통해서 유수량 증가가 기대될 수 있으나, 동시에 염제거율은 감소한다. 하지만, 선택된 고분자의 화학구조에 따라 염제



**Fig. 6.** (a) Effects of salt conversion and physical crosslinking on water flux and salt rejection through TFC membranes and (b) chemical structure of PEI used as a physical crosslinker.

거울 감소폭은 변할 수 있다. BisA-35 TFC의 경우 salt conversion 후에 BisAH-35 TFC로 변형될 경우, Fig. 6 과 같이 유수량이 2배 이상 증가하게 된다. 하지만, 염 제거율은 83% 가량으로 크게 감소하게 된다. BisAH-35 밀집막의 염제거율과 비교해 보았을 때, 그 값은 오차범 위 내에서 유사한 수준에 도달해 있음을 알 수 있다. 이는 모노글라임을 이용한 TFC이 높은 신뢰성을 가지고 만들어짐을 의미한다. 하지만 향상된 유수량을 유지하 되 염제거율 또한 향상되어야만 한다. 이를 위해 기형 성된 BisAH-35층에 염기성을 갖는 PEI 박막층을 추가 코팅함으로써, BisAH-35의  $-SO_3^-$ 와 PEI의 1차 및 2차 아민의  $-NH_2^+$  및  $-NH_3^+$ 기 사이에 이온결합을 통한 염 제거율 향상을 유도하였다. 더불어, PEI는 수용성 고분 자이므로, 기형성된 BisAH-35층과 이온결합을 하는 계 면을 제외하고, 과다하게 코팅된 PEI층이 물과 접촉 시 쉽게 제거될 수 있으므로, 박막의 물리적 가교층 형성 을 통해 유수량 감소는 최소화될 것이라 기대하였다.



**Fig. 7.** Transport behavior through TFC membranes changed after chemical crosslinking of amine-terminated BisA-50 oligomer using MY721 with different ratios (1.5 and 2.0 wt% per the oligomer weight) and in-situ acidification. Here, the concentration of all coating solutions was fixed at 4 wt% and a single coating process was applied.

이 실험을 위해 모노글라임에 녹인 PEI 1 wt% 용액을 사용하였고, BisAH-35 TFC 막 위에 PEI층을 코팅한 후, 60°C에서 1시간, 80°C 진공 하에서 1시간 건조하여 용 매를 완전히 제거하였다. 2차 코팅한 BisAH-34 4w1/PEI 1w2의 경우, 1차 코팅 후 동일한 과정으로 제차 코팅하였 다. PEI의 도입은 염제거율 향상에 도움이 되어 90% 근 방까지 상승하였지만, 그와 동반된 유수량은 PEI 코팅 횟수가 증가함에 따라 점점 감소하여 salt conversion에 따른 유수량 증가의 이점을 살리지 못하였다. 이는 앞 서 언급된 바와 같이 모노글라임의 상대적으로 높은 용 해도와 관련이 있는 듯하다. 즉 1 wt%의 PEI에 있는 다 량의 용매가 코팅 공정 중 기형성된 BisAH-35 선택층 일부를 용해시켜, 물리적 가교층의 두께를 상대적으로 증가시킨 이유로 판단된다.

Fig. 7은 모노글라임을 이용하여 제조된 BisA-XX TFC막의 술폰도 및 화학적 가교에 따른 투과특성변화 를 보여준다. BisA-XX TFC은 일반적인 유수량과 염제 거율과 관련된 trade-off 상관관계를 따른다. DS가 35 mol%에서 50 mol.%로 증가함에 따라 염제거율은 96% 에서 73%까지 감소하였으며, 반면 유수량은 3.7배 증 가하게 된다. 유수량이 매우 높으나, 염제거율이 낮은 고분자 주쇄는 적절한 화학적 가교를 시킬 경우, 염제 거율 향상과 동시에 유수량의 손실을 최소화할 수 있다 [15]. 이를 위해 본 연구에서는 amine-terminated BisA-50

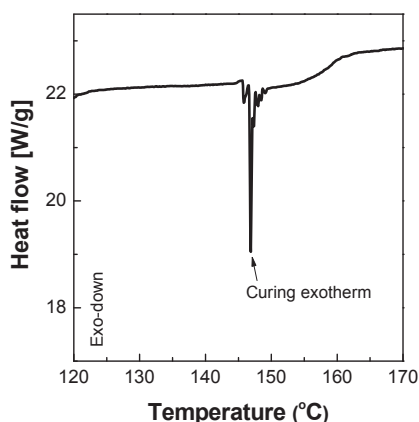


Fig. 8. A curing exotherm in DSC thermogram of an epoxy crosslinked BisA-50.

oligomer를 고분자 주쇄로 사용하였고, Fig. 2의 MY721을 화학적 가교제로 사용하여 에폭시 가교를 시키고자 하였다. MY721은 4개의 에폭사이드 고리구조를 가지고 있으며, 최소 2개가 반응할 시 사슬형 고분자 구조가 형성되며, 3개 이상이 반응할 시 가교구조가 형성된다. 일반적으로 MY721의 가교반응에 따른 발열반응(curing exotherm)은 고체상으로 존재하는 epoxy 가교된 BisA-50 밀집막 조건하에서 147°C에서 발생된다(Fig. 8). 이 온도를 현 시스템에 적용할 경우, Udel® support film 내 기공수축현상 및 그로 인한 유수량 감소현상이 동반되게 되며, 그 경우 목적인 바의 달성이 어렵다. 그러나, MY721의 가교온도는 소량의 잔류용매 존재 하에서 상당히 낮아질 수 있으며[13], 부분 가교가 진행되더라도 이온에 대한 선택도 증가는 이루어질 수 있게 된다. 따라서 본 연구에서는 가교온도로 90°C가 선택되어졌으며, 앞선 이온가교에서 관찰한 바와 같이 추가도입된 용매로 인한 기형성된 선택층의 부분용해 현상을 없애기 위해, 주쇄 고분자와 가교제를 모노글라임 용매에 적절한 비로 용해시킨 후, 전처리된 Udel® support film에 1회 코팅시키고, 단계적 용매제거 및 가교과정을 통해 BisA-50/MY721 TFC막을 제조하였다. 동일한 조건하에서 밀집막을 제조한 이후, 용매용출(solvent extraction)과정을 통해 측정된 가교도는 대략 2-5% 이내였다. 예측한 바와 같이 화학적 가교를 통한 염제거율은 96-98%까지 향상되어진다. 동시에 유수량의 급격한 감소도 동반되어진다. 흥미로운 것은 가교제의 함량을 amine-terminated BisA-50 올리고머의 함량대비 1.5%에서 2.0%까지 증가시켰을 경우, 가교도는 증가한 반

면, 오히려 염제거율 감소 및 유수량 증가가 관찰된다는 점이다. 이는 MY721이 일반적인 가교제에 비해 길이가 상대적으로 길어, 가교 후 고분자 주쇄 간 거리를 좁혀 좀 더 밀집된 구조를 만드는 대신, 고분자 주쇄 간의 평균거리를 증가시켜 자유체적을 늘렸기 때문일 거라 추정된다.

BisA-50/MY721 TFC의 낮은 유수량은 제조된 막의 in-situ 산처리를 통해 향상될 수 있다. 이를 위해 기측정된 동일한 BisA-50/MY721 TFC막을 65°C의 0.5 M 황산용액 하에서 4시간, 상온조건의 초순수에 반복적으로 처리하여 BisAH-50/MY721 TFC막으로 변형시켰다. 그 결과, 염제거율은 저하되었지만, 유수량은 매우 큰 증가폭을 가지고 향상되어진다. 또한 MY721 도입량에 따른 염제거율과 유수량 사이의 상관관계는 좀 더 뚜렷이 관찰되어진다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 친환경 선택적 용매를 이용하여 내염소성을 갖는 차세대 NF 및 RO용도의 수처리용 술폰화 폴리아릴렌 에테르 술폰 랜덤 공중합체 TFC막 제조하였으며, 제조된 TFC막의 선택층의 친수화도, 물리-화학적 가교, 후처리를 통한 투과특성을 평가하였다. 이를 통해 얻어진 결과는 다음과 같다:

단계적인 용매스크린 과정을 통해, 선택층인 술폰화 폴리아릴렌 에테르 술폰만을 용해시키며, 동시에 다공성 지지체로 사용되는 유사한 화학구조를 가진 폴리술폰에 대해 비용해성을 갖는 친환경용매인 모노글라임을 선정하였다.

모노글라임은 기존에 발견된 개미산이나 디에틸렌글리콜과는 달리 술폰화 폴리아릴렌 에테르 술폰에 대한 용해도가 상대적으로 매우 높아, 코팅공정의 변화가 이루어져야만 했다.

다공성 지지체로 사용된 Udel® support film의 IPA-글리세린 혼합용액에서의 전처리와 상대적으로 고농도(예 : 4 wt%)인 코팅용액의 1회 코팅 공정 및 비교적 저온(80-90°C) 건조과정을 통해, 결합 및 용액의 기공 투과현상이 없는 술폰화 폴리아릴렌 에테르 술폰 TFC막이 성공적으로 제조되었다.

선택층으로 사용한 salt form의 술폰화 폴리아릴렌 에테르 술폰 대신 proton form으로 salt conversion시킬 경우, 유수량 증가와 염제거율 감소가 관찰되어진다. 이

는 PEI와 같은 염기성 고분자와의 이온결합을 통해 보완되어질 수 있다. 그러나 염기성 고분자용액을 활용한 추가코팅공정은 선택층의 부분적 용해현상을 동반할 수 있다.

술폰화 폴리아릴렌 에테르 술폰의 DS 증가는 trade-off 상관관계에 따라 유수량 증가와 염제거율 감소로 이어진다. 하지만, 고분자주쇄의 화학적 가교와 후처리공정인 in-situ 산처리를 통해 투과특성은 보완되어질 수 있다.

본 연구에서 제조된 폴리아릴렌 에테르 술폰 TFC막의 유수량 및 염제거율은 실제 시스템 적용을 위해 충분히 보완되어야 한다. 그러나 선택층의 다양한 물리화학적 변화를 통한 투과특성변화를 관찰하는 것은 상당히 의미가 있다. 현재 후속 연구를 통한 TFC막 제조공정 및 전처리/후처리공정의 최적화가 이루어지고 있으며, Ridge and valley구조를 갖는 폴리아마이드 TFC 대비, 친수성이자 매끈한 표면이 형성된 폴리아릴렌 에테르 술폰 평막 및 TFC막[16]에 대한 biofouling실험이 현재 진행 중에 있다.

## Reference

1. M. A. Hickner, H. Ghassemi, Y. S. Kim, B. R. Einsla, and J. E. McGrath, "Alternative polymer systems for proton exchange membranes (PEMs)", *Chemical Reviews*, **104**, 4587-4612 (2004).
2. K. Yoon, J. H. Choi, J. K. Choi, S. K. Hong, Y. T. Hong, and H. Byun, "Fabrication and characterization of partially covalent-crosslinked poly(arylene ether sulfone)s for use in a fuel cell", *Membrane Journal*, **18**, 274-281 (2008).
3. K. K. Lee, T. H. Kim, T. S. Hwang, and Y. T. Hong, "Novel Sulfonated Poly(arylene ether sulfone) Composite Membranes Containing Tetraethyl Orthosilicate (TEOS) for PEMFC Applications", *Membrane Journal*, **20**, 278-289 (2010).
4. D. J. Kim, H. Y. Hwang, and S. Y. Nam, "Characterization of composite membranes made from sulfonated poly(arylene ether sulfone) and vermiculite with high cation exchange capacity for DMFC applications", *Membrane Journal*, **21**, 389-397 (2011).
5. C. H. Park, C. H. Lee, M. D. Guiver, and Y. M. Lee, "Sulfonated hydrocarbon membranes for medium-temperature and low-humidity proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs)", *Progress in Polymer Science*, **36**, 1443-1498 (2011).
6. J. W. Post, J. Veerman, H. V. M. Hamelers, G. J. W. Euverink, S. J. Metz, K. Nymeijer, and C. J. N. Buisman, "Salinity-gradient power: Evaluation of pressure-retarded osmosis and reverse electro dialysis", *Journal of Membrane Science*, **288**, 218-230 (2007).
7. H. B. Park, B. D. Freeman, Z.-B. Zhang, M. Sankir, and J. E. McGrath, "Highly Chlorine-Tolerant Polymers for Desalination", *Angewandte Chemie International Edition*, **47**, 6019-6024 (2008).
8. G. M. Geise, H.-S. Lee, D. J. Miller, B. D. Freeman, J. E. McGrath, and D. R. Paul, "Water purification by membranes: The role of polymer science", *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **48**, 1685-1718 (2010).
9. C. H. Lee, D. VanHouten, O. Lane, J. E. McGrath, J. Hou, L.A. Madsen, J. Spano, S. Wi, J. Cook, W. Xie, H. J. Oh, G. M. Geise, and B. D. Freeman, "Disulfonated Poly(arylene ether sulfone) Random Copolymer Blends Tuned for Rapid Water Permeation via Cation Complexation with Poly(ethylene glycol) Oligomers", *Chemistry of Materials*, **23**, 1039-1049 (2011).
10. T. Knoell, "Municipal wastewater: chlorine's impact on the performance and properties of polyamide membranes", *Ultrapure Water*, **23**, 24-31 (2006).
11. G. M. Geise, H. B. Park, A. C. Sagle, B. D. Freeman, and J. E. McGrath, "Water permeability and water/salt selectivity tradeoff in polymers for desalination", *Journal of Membrane Science*, **369**, 130-138 (2011).
12. W. Xie, J. Cook, H. B. Park, B. D. Freeman, C. H. Lee, and J. E. McGrath, "Fundamental salt and water transport properties in directly copolymerized disulfonated poly(arylene ether sulfone) random copolymers", *Polymer*, **52**, 2032-2043 (2011).
13. C. H. Lee, K.-S. Lee, O. Lane, J. E. McGrath, Y. Chen, S. Wi, S. Y. Lee, and Y. M. Lee,



- “Solvent-assisted thermal annealing of disulfonated poly(arylene ether sulfone) random copolymers for low humidity polymer electrolyte membrane fuel cells”, *RSC Advances*, **2**, 1025 (2012).
14. C. H. Lee, W. Xie, D. VanHouten, J. E. McGrath, B. D. Freeman, J. Spano, S. Wi, C. H. Park, and Y. M. Lee, “Hydrophilic silica additives for disulfonated poly(arylene ether sulfone) random copolymer membranes”, *Journal of Membrane Science*, **392-393**, 157-166 (2012).
  15. M. Paul, H. B. Park, B. D. Freeman, A. Roy, J. E. McGrath, and J. S. Riffle, “Synthesis and crosslinking of partially disulfonated poly(arylene ether sulfone) random copolymers as candidates for chlorine resistant reverse osmosis membranes”, *Polymer*, **49**, 2243-2252 (2008).
  16. C. H. Lee, B. D. McCloskey, J. Cook, O. Lane, W. Xie, B. D. Freeman, Y. M. Lee, and J. E. McGrath, “Disulfonated poly(arylene ether sulfone) random copolymer thin film composite membrane fabricated using a benign solvent for reverse osmosis applications”, *Journal of Membrane Science*, **389**, 363-371 (2012).
  17. The Merck Index: An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals, Merck Research Laboratories, Division of Merck & Co., Inc., Whitehouse station, NJ (1996).
  18. The Physical and Theoretical Chemistry Laboratory (Ed.): Chemical and Other Safety Information in, Oxford University (2011).
  19. K. E. Kinzer, D. R. Lloyd, J. P. Wightman, and J. E. McGrath, “Asymmetric membrane preparation from nonsolvent casting systems”, *Desalination*, **46**, 327-334 (1983).