

## 친수성 처리된 다공성 지지체를 이용한 폴리아마이드 박막 역삼투 복합막 제조 및 특성 분석

손 승 희 · 제갈종건<sup>†</sup>

한국화학연구원 융합연구본부 바이오화학연구센터  
(2014년 8월 2일 접수, 2014년 8월 19일 수정, 2014년 8월 20일 채택)

### Preparation and Characterization of Polyamide Thin Film Composite Reverse Osmosis Membranes Using Hydrophilic Treated Microporous Supports

Seung Hee Son and Jonggeon Jegal<sup>†</sup>

Research Center for Biobased Chemistry, Division of Convergence Chemistry, Korea Research Institute of Chemical Technology, P.O. Box 107, Yusung, Daejeon, Korea, 305-600  
(Received August 2, 2014, Revised August 19, 2014, Accepted August 20, 2014)

**요 약:** 기존의 폴리아마이드 박막 역삼투 복합막(PA TFC RO Membrane)은 우수한 분리투과특성을 지니고 있으나 내염 소성이 상대적으로 낮은 단점을 지니고 있다. 본 연구에서는 이를 해결하기 위하여 표면에 -OH나 -COOH 기가 도입된 다공성 지지체를 제조하고, 그 표면에 폴리아마이드 박막을 형성하여 역삼투 복합막을 제조하였다. 제조된 역삼투막의 구조 및 분리투과 특성은 여러 가지 기기분석 방법과 투과테스트 방법으로 분석하였다. 폴리아마이드 박막을 제조하기 위하여 아민계 단량체로는 메타-페닐렌 디아민(MPD)과 2,6-디아민 톨루엔(2,6-DAT)을 사용하였고, 디엑시드계 단량체로는 트리-메소일 클로라이드(TMC)를 사용하였다. 제조된 복합막의 투과도는 800 psi에서 약 1.0 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>day 이상이었으며 이때 염배제율은 99.0% 이상이었다. 내염소성도 친수성기가 없는 폴리설폰 지지체를 사용한 복합막에 비하여 우수한 것으로 나타났다.

**Abstract:** It is very well known that the conventional polyamide (PA) thin film composite (TFC) reverse osmosis (RO) membranes have excellent permselective properties, but their chlorine tolerance is not good enough. In this study, to improve such chlorine tolerance, microporous membranes containing hydrophilic functional groups such as -COOH were used as a support to prepare PA TFC RO membranes, employing the conventional interfacial polymerization method. Meta-phenylene diamine (MPD) and 2,6-diamine toluene (2,6-DAT) were used as diamine monomers and tri-mesoyl chloride (TMC) as an acid monomer. The membranes prepared were characterized using various instrumental analytical methods and permeation test set-up. The flux obtained from the membranes prepared so was more than 1.0 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>day at 800 psi of operating pressure, while the salt rejection was over 99.0%. The chlorine tolerance of them was also found to be better than that of the membrane prepared by using conventional polysulfone support without hydrophilic functional groups.

**Keywords:** RO Membrane, Chlorine tolerance, Hydrophilic functional group, support

#### 1. 서 론

폴리아마이드 박막 역삼투 복합막은 오늘날 가장 널리 사용되는 수처리용 분리막 중의 하나이며 그 시장성이 매우 크다. 대부분의 폴리아마이드 박막 역삼투 복합

막은 폴리설폰과 같은 기계적 강도가 우수한 다공성 지지체 표면에 박막의 폴리아마이드 가교층을 형성하여 제조된다. 이렇게 제조된 역삼투 복합막은 아주 우수한 분리투과 특성을 지닌다. 하지만 이들 분리막의 내염소성은 아직 충분히 만족할 만큼 우수하지 못한 것이 사실이다. 그 주된 이유에는 여러 가지가 있을 수 있겠으나 현재 받아들여지고 있는 정설 중의 하나는 아

<sup>†</sup>Corresponding author(e-mail: [jgegal@kRICT.re.kr](mailto:jgegal@kRICT.re.kr))

래 Fig. 1에 나타난 바와 같은 NaOCl과 같은 고산화성 화합물에 의한 아마이드 결합의 분해이다[1-4]. 이렇게 폴리아마이드층이 분해되면 역삼투 복합막의 염 배제율은 큰 폭으로 감소하게 되며 따라서 분리막으로써의 기능을 잃어버리게 된다.

이러한 문제를 해결하기 위하여 지금까지 많은 연구들이 진행되어왔다. 그중에는 MPD 외 다른 다양한 종류의 아민계 단량체를 이용한 방법들이 있었으나 내염소성의 증가가 그다지 만족스럽지 못하였으며[5-13], 비폴리아마이드계 고분자를 이용한 역삼투막의 제조를 시도하였으나 그마저도 그다지 성공적이지 못하였다[14-16]. 비폴리아마이드계 역삼투 복합막의 경우는 우수한 내염소성을 나타내기는 했으나, 분리투과특성이 기대에 미치지 못하였다.

따라서 본 연구에서는 아민계 단량체와 TMC와 반응이 가능한 친수성 -COOH 그룹을 표면에 달고 있는 지지체를 사용하여 역삼투 복합막을 제조하고자 하였다. 이때 사용된 단량체 중 하나인 2,6-DAT는 MPD에 비하여 우수한 내염소성을 지닌 아민계 단량체이었다. 이렇게 함으로써 가교된 폴리아마이드층이 지지체와 이온결합을 하여 비록 폴리아마이드 가교층에 일부 결합 분해가 일어나더라도 지지체와의 이탈을 막을 수 있으므로 분리막의 내염소성을 보다 더 증가시킬 수 있을 것으로 기대하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약

다공성 지지체 제조를 위하여 polyacrylonitrile (PAN)과 polyetherimide (PEI)를 사용하였다. 사용된 용매로는 n-methylpyrrolidone (NMP)를 사용하였으며 비용매로는 물을 사용하였다. 폴리아마이드 복합막 제조를 위한 디아민계 단량체로는 DAT와 MPD를, 디에시드 단량체로는 TMC를 사용하였으며 이들은 모두 Aldrich Co. (Milwaukee, WI)로부터 구입되었다. 내염소성 테스트를 위하여 sodium hyperchlorite를 사용하였으며 이 또한 Aldrich Co. (Milwaukee, WI)로부터 구입되었다.

### 2.2. 지지체 제조

친수성 기능성 그룹인 -COOH기를 표면에 지니고 있는 다공성 지지체를 제조하기 위하여 PAN과 PEI를 이용하여 다음과 같이 하였다. PAN을 예로 설명하면 다

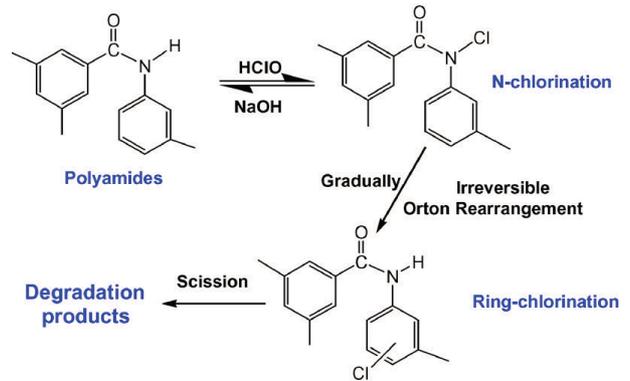


Fig. 1. Proposed mechanism of hypochlorite degradation of polyamide membrane[1].

음과 같다. PAN/NMP 조성비가 18/82 (무게비)인 PAN 용액을 준비하여 폴리에스터 부직포 표면에 두께 200  $\mu\text{m}$  정도로 캐스팅한 후 비용매인 물에 담구어 상전이를 유도하여 다공성 PAN 지지체를 제조하였다. 제조된 지지체는 50°C 증류수에 2시간 이상 담구어 지지체로부터 모든 용매를 제거하였다. 이렇게 제조된 PAN 지지체는 2.0 Mol의 40°C NaOH 수용액에 담구어 60분간 표면처리를 하였다. 이후 다시 준비된 2 Mol의 HCl 수용액에 30분간 담구어 후 꺼내어 증류수에 보관하였다. PEI 지지체의 경우도 동일한 조건에서 지지체를 제조하였다.

### 2.3. 복합막 제조

PA TFC RO membranes은 기존의 계면중합법을 이용하여 다음과 같이 제조되었다.

먼저 제조된 지지체를 준비된 MPD 수용액(3.0 wt%)에 일정 시간 동안 담구어 둔 후 꺼내어 표면에 ane은 과량의 MPD를 롤러를 이용하여 제거하였다. 이 후 연속적으로 준비된 TMC/Isol-C 용액(0.2 wt%)에 10초간 담구어 계면중합을 진행하여 PA TFC membrane을 제조하였다. 제조된 복합막은 꺼내어 120°C 오븐에서 3분간 건조 후 다시 증류수에 넣어 보관하였다. 2,6-DAT를 이용한 PA TFC 복합막도 동일한 방법으로 제조되었다.

### 2.4. 복합막 특성 분석

제조된 복합막의 특성을 분석하기 위하여 여러 가지 기기분석 방법과 투과테스트 방법을 사용하였다. 다공성 지지체 표면에 친수성 기능성기가 잘 형성되었는지를 알아보기 위하여 Fourier transfer infrared (FTIR)

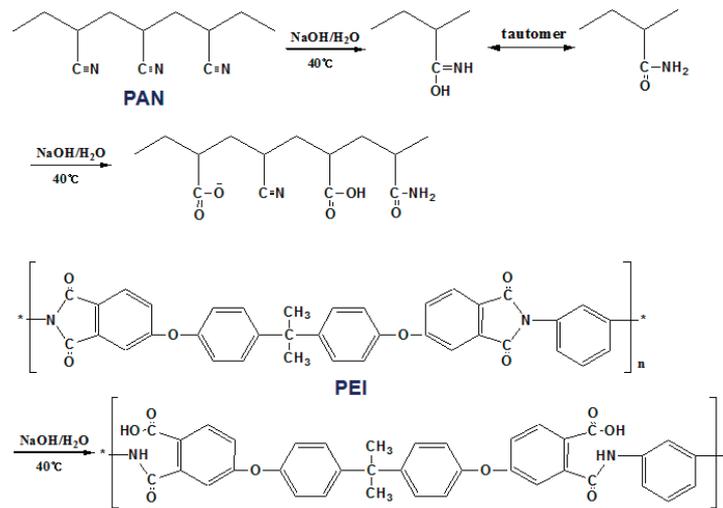


Fig. 2. Mechanism of surface modification of PAN and PEI supports with a NaOH aqueous solution.

spectroscopy (MAGNA-IR560, Nicolet, Waltham, MA) 를 사용하였고, 친수 처리된 지지체의 친수성 정도를 알아보기 위하여 contact-angle analyzer (SEO300A, SEO Co., Suwon, Korea)를 이용하여 접촉각을 측정하였다. 또한 제조된 복합막 표면 모폴로지를 관찰하기 위하여 field emission scanning electron microscopy (FESEM; JSM-6700F, JEOL, Tokyo, Japan)를 사용하였으며, 복합막의 분리투과 특성은 RO 투과 테스트 장치를 이용하여 측정하였다.

2.5. 투과도 및 내염소성 측정

제조된 역삼투 복합막의 분리투과 특성은 기존의 RO 투과테스트 장치를 이용하여 측정하였다. 이때 사용된 feed 용액은 1000 ppm NaCl 수용액을 사용하였다. 운전압력에 따른 투수량과 염배제율을 측정하여 역삼투 복합막의 성능을 결정하였다. 투수량은 일정 시간 동안 분리막을 투과한 투과수의 무게를 측정하여 결정하였으며 염 배제율은 다음 식을 이용하여 결정하였다.

$$\text{염 배제율} = \{(C_f - C_p) / C_f\} \times 100$$

위의 식에서  $C_f$ 와  $C_p$ 는 feed 용액과 permeate 용액의 염 농도를 나타내며 이들은 HPLC를 이용하여 측정하였다.

또한 복합막의 내염소성을 측정하기 위해서는 5%의 NaOCl 수용액을 사용하였으며, feed 용액으로 1,000 ppm NaCl 수용액을 이용하였다. 일정한 압력에서 시간에 따른 투수량과 염배제율의 변화를 측정하여 복합막

의 내염소성을 결정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 다공성 지지체 제조

PA TFC RO 복합막 제조에 일반적으로 사용되는 지지체는 non-solvent induced phase separation (NIPS) 방법으로 제조된 polysulfone 다공성 지지체이다. 이러한 지지체는 대체로 우수한 분리투과 특성의 역삼투 복합막을 제조하는데 적합한 지지체로 인식되어 오고 있다.

하지만 이러한 지지체는 지지체 표면에 반응성 기능기를 포함하고 있지 않다. 따라서 이러한 지지체를 이용하여 PA TFC RO 복합막을 제조할 시, 지지체 표면에 형성된 박막의 PA 가교층은 지지체에 단순히 물리적 힘으로 붙어 있을 뿐이다. 이러한 현상은 제조되는 역삼투 복합막의 내구성에 좋은 영향을 줄 수는 있는 상황은 아니다. 따라서 본 연구에서는 PA 가교층 형성에 사용되는 아민계 단량체와 이온결합을 할 수 있는 -COOH기를 지니고 있는 지지체를 PA TFC RO 복합막 제조에 사용하고자 노력하였다.

본 연구에서는 이를 위하여 두 종류의 고분자, 즉 PAN과 PEI를 이용하여 다공성 지지체를 제조하였다. 실험 편에 설명된 바와 같이 NIPS 방법으로 다공성 지지체를 형성한 후 지지체 표면에 -COOH기를 도입하기 위하여 2.0 Mol의 NaOH 수용액으로 40°C에서 60분간 처리하였다. 이렇게 처리된 지지체의 표면은 Fig. 2에 나타난 바와 같은 반응 메커니즘에 의해서 -COOH기를

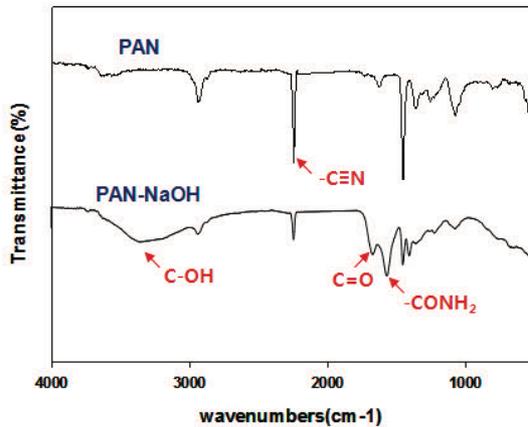


Fig. 3. FTIR spectra of PAN supports before (top) and after (bottom) treatment with 0.5 mol NaOH aqueous solution.

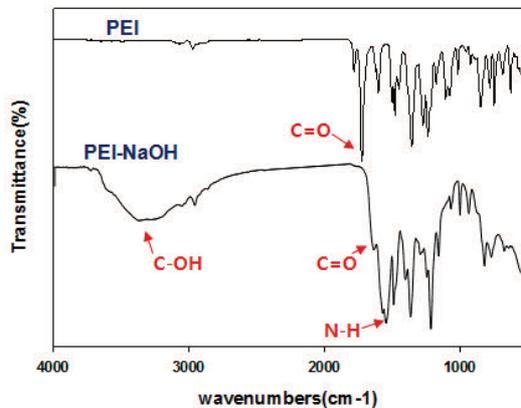
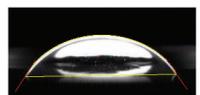


Fig. 4. FTIR spectra of PEI supports before (top) and after (bottom) treatment with 0.5 mol NaOH aqueous solution.

형성하게 된다. PAN의 경우 -CN기가 NaOH 수용액에 의해서 산화 반응이 일어나게 되어 -CONH<sub>2</sub>기 형성을 거쳐 최종적으로 -COONa<sup>+</sup>기를 형성하게 된다. -COONa<sup>+</sup>기는 연속적으로 처리되는 HCl 수용액에 의해서 -COOH기로 전환된다. 이렇게 하여 PAN 다공성 지지체 표면에는 -COOH기가 다수 형성된다.

PEI의 경우에도 Fig. 2에 나타난 바와 같이 imide 결합이 NaOH 수용액에 의해서 가수분해 반응이 일어나게 되어 -COOH기와 -NH-기로 전환되어 지지체 표면에 아민기와 결합이 가능한 -COOH기를 지니게 된다. 이렇게 NaOH 수용액으로 처리함으로써 PNA 지지체와 PEI 지지체는 둘 다 모두 지지체 표면에 -COOH기를 지닐 수 있게 된다.

Table 1. Contact Angles of the PAN and PEI Supports Before and After Treatment with 0.5 mol NaOH Aqueous Solution

지지체	개질 전	개질 후
PAN	 27.63°	 23.2°
PEI	 56.37°	 52.16°

### 3.2. 다공성 지지체 분석

#### 3.2.1. FTIR

PAN과 PEI 지지체의 NaOH에 의한 화학적 변화는 Figs. 3과 4에 나타난 PAN과 PEI의 FTIR 스펙트럼의 변화로 잘 확인할 수 있다. PAN과 PEI 경우 모두 NaOH 수용액으로 처리한 후 -COOH기의 특성 피크가 나타나는 것을 확인할 수 있다. PAN의 경우는 PAN 자체에서 발견할 수 없는 -C=O stretch 피크가 1710 cm<sup>-1</sup>에 나타나고 PEI의 경우는 PEI 자체에서 볼 수 없는 -N-H 피크가 1560 cm<sup>-1</sup>에 강하게 나타나는 것을 볼 수 있다. 이로써 PAN의 주사슬에 -COOH기가, PEI 주사슬에는 -COOH와 -NH-기가 형성되었음을 알 수 있다.

#### 3.2.2. 접촉각 측정

PAN과 PEI 지지체 표면의 화학적 변화는 PAN과 PEI 지지체의 표면 친수성을 증가시킬 것으로 예측된다. 본 연구에서는 접촉각 측정을 통하여 이를 확인하였다. Table 1에 NaOH 처리에 따른 PAN과 PEI 지지체의 표면 접촉각 변화가 나타나 있다. NaOH 수용액으로 처리한 후 이들 지지체의 표면 접촉각이 뚜렷이 감소했음을 알 수 있으며, 이는 이들 지지체 표면에 -COOH기와 amic acid 기능성기가 각각 형성되었음을 반영하고 있다.

#### 3.2.3. 표면 모폴로지 측정

NaOH에 의한 PAN과 PEI 지지체의 표면개질이 이들 지지체의 표면 모폴로지에 어떠한 영향을 주었는지를 알아보기 위하여 FESEM을 이용하여 확인하였다. Fig. 5에 NaOH 처리 전 후의 이들 지지체의 표면

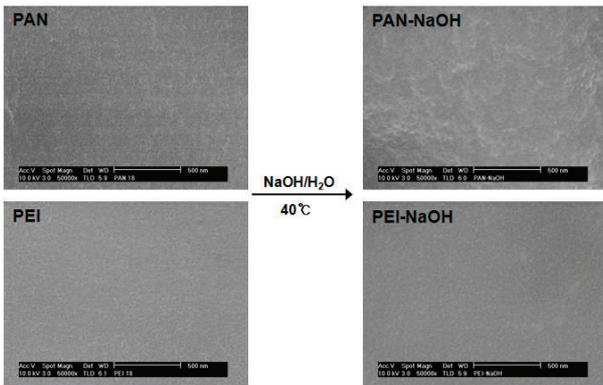


Fig. 5. FESEM photographs of PAN and PEI supports before (left) and after (right) treatment with 0.5 mol NaOH aqueous solution.

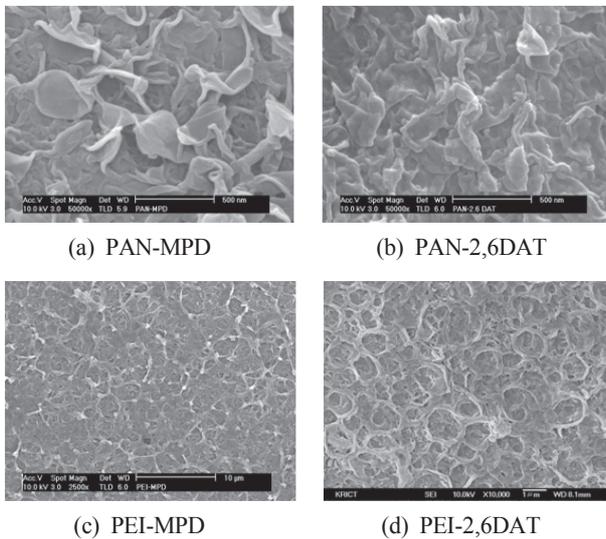


Fig. 6. FESEM photographs of the PA TFC membranes prepared by using modified PAN and PEI supports.

FESEM 사진이 나타나 있다. 이들을 보면 지지체의 표면 모폴로지가 그다지 크게 변하지는 않았음을 알 수 있다. NaOH 전 후에 촬영된 표면 FESEM에 큰 변화가 없다.

이로써 PAN과 PEI 지지체를 주어진 처리 조건에서 처리하였을 시 지지체 표면에 -COOH를 비롯한 친수성기가 도입되어 표면이 보다 더 친수성이 되기는 하지만 이들이 모폴로지의 변화를 일으킬 정도는 아니었음을 확인할 수 있었다.

### 3.3. PA TFC RO 복합막 제조

기존의 역삼투 복합막 제조에 사용되는 계면중합법

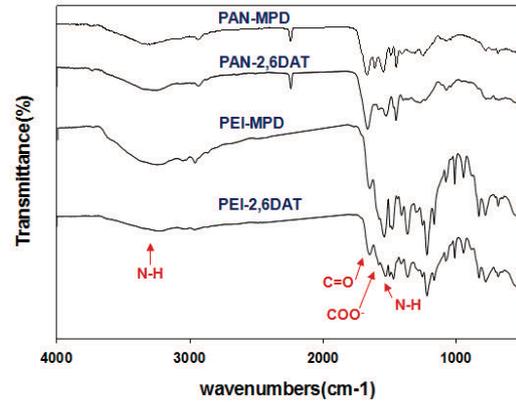


Fig. 7. FTIR-ATR spectra of PA active layer formed on the modified PAN and PEI supports.

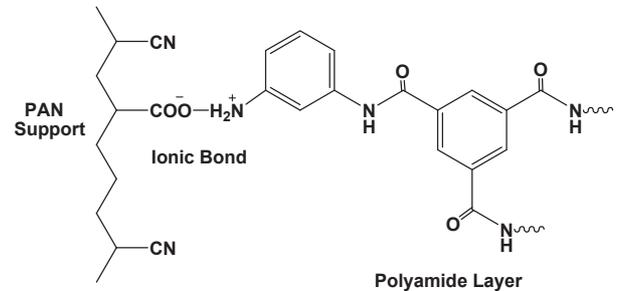


Fig. 8. Chemical structure of the PA active layer connected to the PAN support by the ionic bond formation between them.

을 이용하여 개질된 지지체 표면에 가교된 PA 박막을 형성하여 PA TFC RO 복합막을 제조하였다. 가교된 PA 박막 형성을 위하여 MPD, 2,6-DAT를 아민계 단량체로 TMC를 디카복실계 단량체로 사용하였다. 제조된 PA TFC RO 복합막의 표면 모폴로지는 Fig. 6과 같았다. 제조된 복합막의 표면 사진이 사용된 지지체에 따라 크게 달라짐을 알 수 있었다. 개질된 PAN을 사용하였을 시, MPD와 2,6-DAT의 경우 모두 ridge and valley 구조가 잘 형성되었으나 PEI 지지체의 경우는 그러하지 못했다. 자세한 이유는 없으나, 이로써 PAN 지지체는 PA 역삼투 복합막 제조에 적합하나 PEI 지지체는 그렇지 않음을 알 수 있다. 이러한 결과는 복합막의 분리투과도 결과와도 잘 일치함을 알 수 있었다.

### 3.4. PA TFC RO 복합막 분석

Fig. 7에 NaOH로 개질된 PAN과 PEI 지지체 표면에 가교된 PA 박막을 형성하여 제조된 복합막 표면의

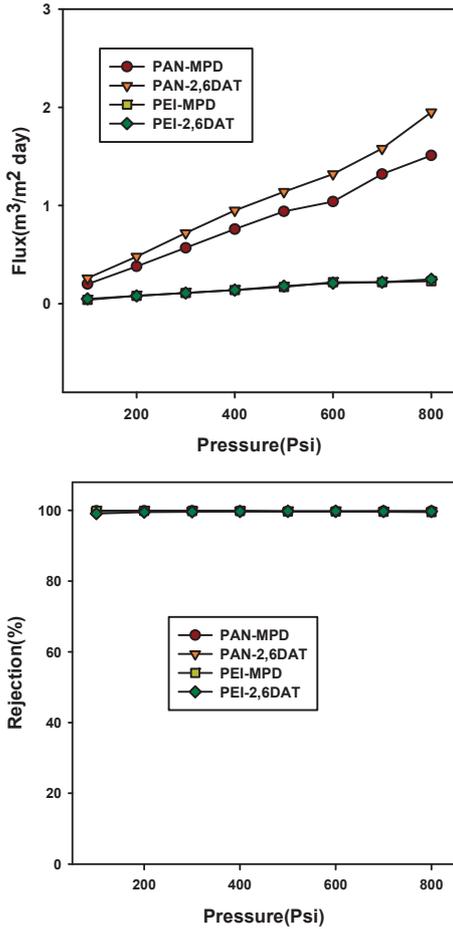


Fig. 9. Permeation properties of the PA TFC RO membranes prepared by using modified PAN and PEI supports (Feed solution : 1000 ppm NaCl aqueous solution).

FTIR-ATR 스펙트럼이 나타나 있다. 이를 살펴보면 PAN 지지체의 경우 1550, 1610, 1670 cm<sup>-1</sup>에 각각 carboxylic acid salt, amide (고체상), carboxylic acid에 해당하는 피크가 잘 나타나 있음을 알 수 있으며, 이러한 현상은 사용된 아민계 단량체가 MPD일 때와 2,6-DAT일 경우 큰 차이가 없음을 알 수 있다. 이러한 FTIR-ATR의 피크는 Fig. 8에 나타나 있는 지지체와 PA 가교층 사이에 형성된 이온결합을 잘 설명해 주고 있다. 이를 볼 때 NaOH로 처리된 PAN 지지체를 사용함으로써 PA 가교 박막층이 지지체와 강하게 화학적으로 결합하고 있음을 잘 알 수 있다. 이러한 결과는 Fig. 7의 FTIR-ATR 스펙트럼으로부터 PEI 지지체의 경우도 동일한 것으로 알 수 있다.

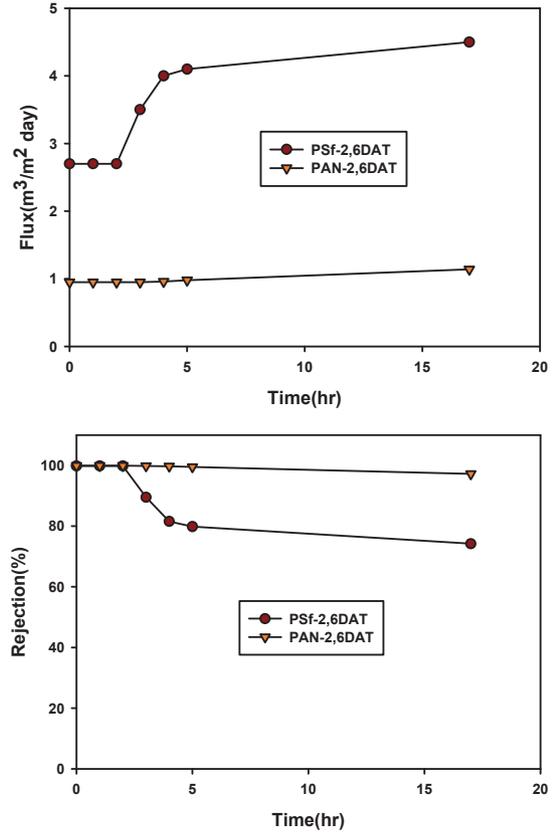


Fig. 10. Behavior of chlorine tolerance of the PA TFC RO membranes prepared by using modified PAN support (Feed solution : aqueous solution of 1,000 ppm NaCl and 5% NaOCl, Operation pressure : 400psi).

### 3.5. PA TFC RO 복합막 분리투과 특성

제조된 PA TFC RO 복합막의 분리투과특성을 살펴 보기 위해 1,000 ppm NaCl 수용액을 공급액으로 사용하여 투과테스트를 실시하였다. Fig. 9에 그 결과가 나타나 있으며, 여기서 볼 때 PAN을 지지체로 사용하여 제조된 역삼투 복합막은 우수한 투수량과 염 제거율을 나타내지만 PEI 지지체의 경우는 높은 제거율과 지나치게 낮은 투수량을 나타내고 있음을 알 수 있다. 이러한 분리투과 특성은 Fig. 6의 이들 복합막 표면 FESEM 사진과도 일맥상통한다고 볼 수 있다. PAN 지지체의 경우는 표면에 Ridge and Valley 구조가 잘 형성되어 높은 투수량을 나타내고 있으나 PEI 지지체의 경우는 그러하지 않음을 알 수 있다. 이렇게 두 지지체가 서로 다른 역삼투 복합막의 특성을 나타내게 하는 자세한 이유는 알 수 없으나 두 지지체의 친수성의 차이가 어느 정도의 역할을 한 것으로 추정된다.

### 3.6. PA TFC RO 복합막 내염소성

제조된 역삼투 복합막의 내염소성 및 화학적 안정성을 살펴보기 위해서 1,000 ppm NaCl과 5% NaOCl을 혼합한 수용액을 공급액으로 사용하여 장기 분리투과 실험을 실시하였다. Fig. 10에 이때 얻어진 결과가 나타나 있다. 본 결과에서 보면 -COOH와 같은 기능성기를 포함하지 않은 폴리설펜(PSf) 지지체를 사용하여 제조된 역삼투 복합막에 비하여 NaOH로 처리된 PAN 지지체를 사용하였을 때 시간에 따른 Flux와 염 배제율이 매우 일정한 것을 알 수 있다. PSf 지지체의 경우는 3일 후 큰 폭으로 Flux와 염 배제율이 변하였으나 PAN 지지체의 경우는 실험 기간인 18일 동안 거의 투과도와 선택도에 변화가 없음을 알 수 있다. 이로 볼 때 Fig. 8에 나타난 바와 같은 PA 가교층과 지지체 간의 이온결합이 복합막의 내염소성에 좋은 효과를 주고 있음을 알 수 있다.

## 4. 결 론

PAN과 PEI 다공성 지지체를 2.0 M NaOH 수용액으로 일정 시간 동안 처리함으로써 지지체 표면에 친수성인 -COOH기를 형성할 수 있다. 이렇게 함으로써 지지체의 표면 친수성은 더욱 향상된다. NaOH 수용액으로 처리된 PAN과 PEI 지지체 표면에 기존의 계면중합법을 이용하여 PA TFC 복합막을 형성하면 역삼투 분리막의 특성을 지닌 복합막을 제조할 수 있다. 이때 PAN 지지체를 사용한 경우는 우수한 분리투과 특성을 지닌 역삼투 복합막을 제조할 수 있으나 PEI의 경우는 그렇지 못하다. NaOH로 처리된 PAN 지지체를 사용한 경우 복합막의 표면에 형성된 가교된 PA층은 지지체와 이온결합을 형성하고 있다. 이러한 지지체와 활성층간의 이온결합은 제조된 PA TFC RO 복합막이 높은 내염소성을 지닐 수 있게 한다.

## Reference

1. G. D. Kang, C. J. Gao, W. D. Chen, X. M. Jie, Y. M. Cao, and Q. Yuan, "Study on hypochlorite degradation of aromatic polyamide reverse osmosis membrane", *J. Membr. Sci.*, **300**, 165 (2007).
2. S. Avlonitis, W. T. Hanbury, and T. Hodgkiess, "Chlorine degradation of aromatic polyamides", *Desalination*, **85**, 321 (1992).
3. S. H. Son and J. Jegal "Preparation and characterization of polyamide reverse osmosis membranes with good chlorine tolerance", *J. Appl. Polym. Sci.*, **120**, 1245 (2011).
4. R. J. Petersen, "Composite reverse osmosis and nanofiltration membranes", *J. Membr. Sci.*, **83**, 81 (1993).
5. T. Shintani, H. Matsuyama, N. Kurata, and T. Ohara, "Development of a Chlorine-Resistant Polyamide Nanofiltration Membrane and Its Field-Test Results", *J. Appl. Polym. Sci.*, **106**, 4174 (2007).
6. T. Shintani, H. Matsuyama, and N. Kurata, "Development of a chlorine-resistant polyamide reverse osmosis membrane", *Desalination*, **207**, 340 (2007).
7. S. Konagaya, M. Tokai, and H. Kuzumoto, "Reverse Osmosis Performance and Chlorine Resistance of New Ternary Aromatic Copolyamides Comprising 3,3'-Diaminodiphenylsulfone and a Comonomer with a Carboxyl Group", *J. Appl. Polym. Sci.*, **80**, 505 (2001).
8. S. Konagaya, K. Nita, Y. Matsui, and M. Miyagi, "New Chlorine-Resistant Polyamide Reverse Osmosis Membrane with Hollow Fiber Configuration", *J. Appl. Polym. Sci.*, **79**, 517 (2001).
9. S. Konagaya and O. Watanabe, "Influence of Chemical Structure of Isophthaloyl Dichloride and Aliphatic, Cycloaliphatic, and Aromatic Diamine Compound Polyamides on Their Chlorine Resistance", *J. Appl. Polym. Sci.*, **76**, 201 (2000).
10. S. Konagaya, H. Kuzumoto, and O. Watanabe, "New Reverse Osmosis Membrane Materials with Higher Resistance to Chlorine", *J. Appl. Polym. Sci.*, **75**, 1357 (2000).
11. N. W. Kim, "Preparation and Characteristics of Fouling Resistant Nanofiltration Membranes" *Membrane Journal*, **17**, 44 (2007).
12. N. W. Kim, "Study of Surface Properties on Fouling Resistance of Reverse Osmosis Membranes", *Membrane Journal*, **12**, 28 (2002).

13. Y. G. Kim, N. W. Kim, and Y. T. Lee, "A Study on Chlorine Resistance Improvement of Reverse Osmosis Membrane by Surface Modification" *Membrane Journal*, **15**, 320 (2005).
14. M. Paul, H. B. Park, B. D. Freeman, A. Roy, J. E. McGrath, and J. S. Riffle, "Synthesis and cross-linking of partially disulfonated poly(arylene ether sulfone) random copolymers as candidates for chlorine resistant reverse osmosis membranes", *Polymer*, **49**, 2243 (2008).
15. H. B. Park, B. D. Freeman, Z. B. Zhang, M. Sankir, and J. E. McGrath, "Highly chlorine-Tolerant Polymers for Desalination", *Angew. Chem.*, **120**, 6108 (2008).
16. M. Y. Jeon, K. Y. Park, and C. K. Kim, "Performance changes of composite membranes prepared from various glycidyl methacrylate derivatives and their mixtures", *J. Membr. Sci.*, **308**, 87 (2008).