

카르복실기를 포함하는 Sulfonated poly(arylene ether sulfone)을 도입한 복합 역삼투막

김상곤, 박기태, 전병희, 김성현*
고려대학교 화공생명공학과
(kimsh@korea.ac.kr*)

Sulfonated poly(arylene ether sulfone) containing carboxylic groups
composite RO membrane for desalination

Sang Gon Kim, Ki Tae Park, Byung Hee Chun, Sung Hyun Kim*
Department of Chemical and Biological Engineering, Korea University
(kimsh@korea.ac.kr*)

Introduction

지구상에 존재하는 물의 대부분이 해수라는 사실과, 인류의 물 부족현상이 가속화되는 현재의 상황에서 해수를 정수 처리하여 담수화하는 공정의 중요성은 계속 증가하고 있다. 현재 기존의 증발법보다 적은 에너지를 소비하면서 설계가 용이한 역삼투법(Reverse osmosis, RO) 해수담수화가 주목받고 있다.

해수담수화를 위한 역삼투막은 염을 제거하는 1 μ m 이하의 활성층과 고압을 견딜 수 있는 50 μ m 정도의 지지층으로 구성되는 비대칭형 복합막이 주를 이루고 있다. 지지층과 활성층은 보통 계면중합(Interfacial polymerization, IP)을 통해 형성된다. 1960년대의 셀룰로오스 아세테이트로 시작된 활성층의 대한 연구는 여전히 활발하게 진행중이며 그 재료로써 폴리비닐알콜, 폴리벤즈이미다졸, 폴리우레아, 폴리아미드등의 여러 가지 고분자가 시도되었다. 그들 중 m-phenylenediamine(MPDA)과 trimesoyl chloride(TMC)로 가교된 아로마틱 폴리아미드 계열의 역삼투막이 우수한 특성을 보여 상용화되어 사용되고 있다.

폴리아미드를 활성층 재료로 사용한 현재의 상용 역삼투막은 매우 높은 염 제거율을 보이지만 투과 유량이 낮고 염소나 오존에 의한 살균 소독시 아미드결합이 분해되어 성능이 저하되는 단점이 있다. 본 연구에서는 이러한 단점을 보완하고자 내구성 및 내화학성이 우수한 고분자인 폴리아릴렌에테르술포를 기존의 역삼투막에 도입하여 기존의 장점을 유지시키는 것과 동시에 현재의 단점을 보완하고자 한다. 폴리아릴렌에테르술포를 기반으로 친수성 작용기인 카르복실기와 아민기를 포함하는 단량체를 도입하여 투과 유량과 지지층과의 접착력이 우수한 역삼투막을 개발한다.

Experimental

단량체로는, 아민기 도입을 위한 페놀프탈레인(PPH)과 에틸렌디아민, 친수성 작용기의 도입을 위한 3,3'-disulfonate-4,4'-dichlorodiphenylsulfone(SDCDPS), 페놀프탈린 (PP), 계면중합에서의 가교결합을 위한 trimesoyl chloride(TMC), 그리고 시약으로 톨루엔, N-methylpyrrolidinone(NMP), 탄산칼륨등이 사용된다.

우선 페놀프탈레인 0.16mol과 200ml의 에틸렌디아민을 둥근플라스크(3구,1L)에 넣고 교반과 함께 가열하여 120 $^{\circ}$ C에서 24시간 이상 반응시켜 PPH-NH₂를 얻는다.(Fig.1)

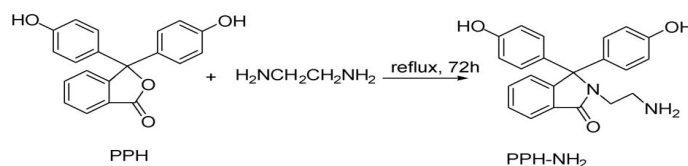


Fig.1. PPH-NH₂의 합성

폴리아릴렌에테르술포네 아민기와 카르복실기, 친수성 작용기를 도입한 새로운 고분자(cPES-NH₂)를 합성하기 위해 둥근플라스크(3구,250ml)에 SDCDPS(0.01mol), PPH-NH₂(0.009mol), PP(0.001mol), 촉매로 무수탄산칼륨(K₂CO₃, 0.022mol), 용매로 NMP(50ml), 그리고 수분제거를 위해 톨루엔(25ml)를 넣고 교반과 함께 가열한다. 150℃까지 온도를 올린 후 약 2~3시간동안 수분과 톨루엔을 제거한다. 이후 온도를 170℃올려 반응을 시작한다. 십수 시간 후에 점성있는 용액의 형태를 띄게 되는데 이 때에 상온으로 식힌 후 DMAc로 희석시킨다. 무기염 제거를 위해 여과작업을 한 후 에탄올을 이용하여 침전물을 생성시킨다. 다시 한 번 여과작업을 하여 침전물을 얻어내고 진공상태, 80℃에서 12시간 건조시켜 cPES-NH₂를 얻는다.(Fig.2)

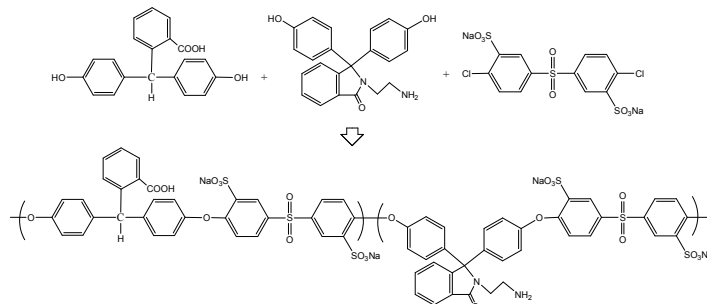


Fig.2. cPES-NH₂의 합성

얻어진 cPES-NH₂와 MPDA, TMC를 사용하여 상용의 폴리술포논 지지층(Trisep corp.)표면에서의 계면중합을 통해 역삼투막을 제조한다. 일단 1%(w/v)의 cPES-NH₂와 MPDA의 혼합물, 1%의 triethylamine(TEA), 0.05%의 dodecyl sulfonic acid sodium salt(DDS)로 구성된 수용액 A를 만들고 camphor sulfonic acid을 이용하여 pH를 10으로 적정한다. 그리고 농도를 1%로 하여 TMC를 사이클로헥산에 녹인 용액 B를 만든다. 두 용액이 준비되면 우선 폴리술포논 지지층을 용액A에 2시간동안 담지시킨후 여분의 용액을 상용에서 제거 및 건조시킨다. 그 이후 용액B에 수 분간 담지시켜 계면중합을 시킨다. 추가의 중합을 위해 70℃의 오븐에서 1~2분간 건조한 후 증류수로 세척한다.

계면중합을 통해 만들어진 역삼투막의 성능은 자체 구성한 평막 성능측정 장비를 이용해서 염 제거율과 투과유량을 측정하였다. 2000ppm의 염화나트륨 농도, 15.5bar의 압력, 25℃의 온도 조건 하에서 투과전과 투과후의 염화나트륨 농도변화로 염 제거율을, 컴퓨터와 연결된 미세저울을 통하여 시간당, 면적당 투과하는 물의 양을 측정하였다. 염 제거율은 다음 식에 따른다.

$$Rejection(\%) = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) \times 100$$

Results and Discussion

합성한 단량체(PPH-NH₂)와 고분자(cPES-NH₂)의 분석을 1H NMR을 이용하여 문헌상의 그래프와 비교하여 행하였다. Fig.3에 PPH-NH₂ NMR 결과를 나타내었다. 계면중합을 용

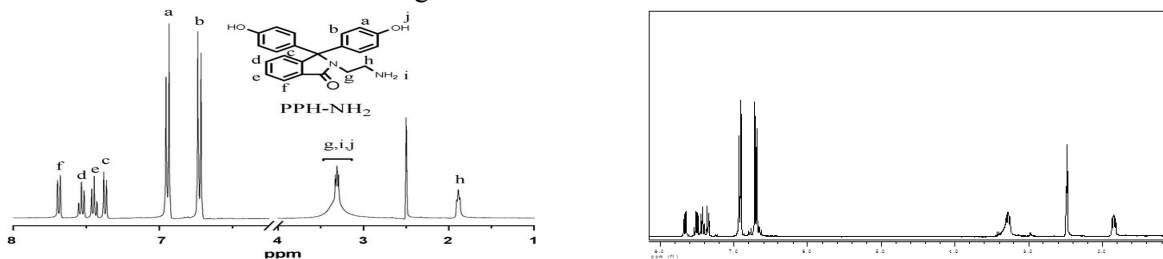


Fig.3. PPH-NH₂의 NMR

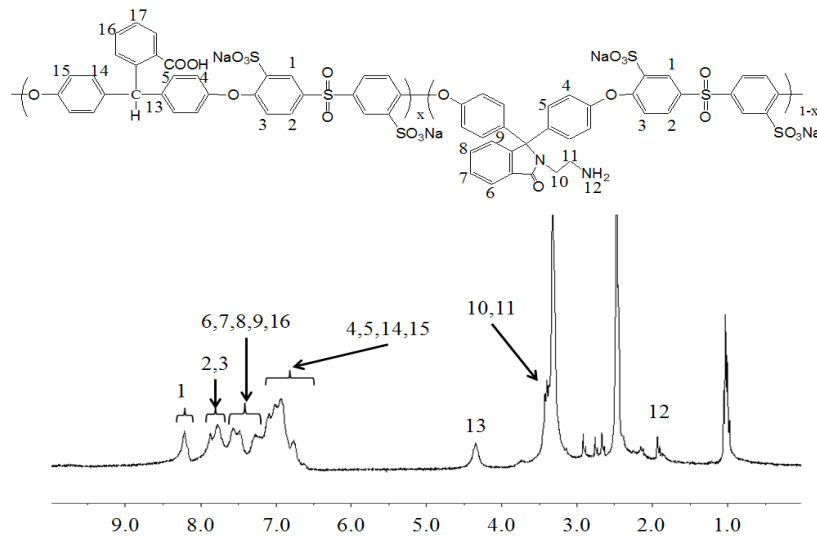
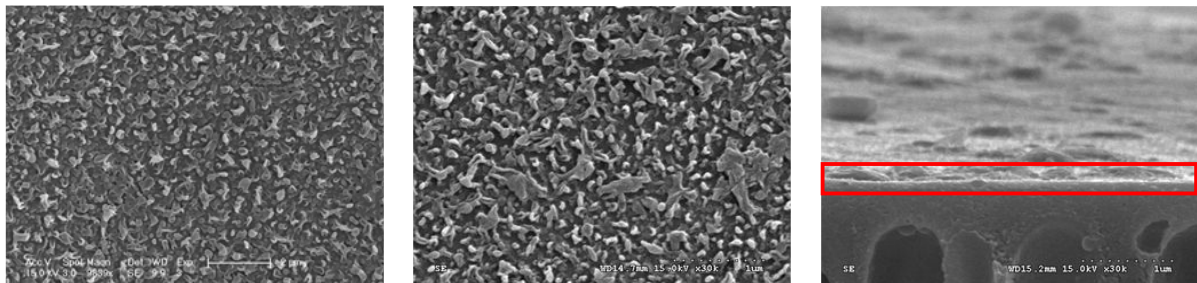


Fig.4. cPES-NH₂의 NMR

이하계 하기위한 아민기를 포함하는 단량체인 PPH-NH₂의 합성 결과에서 페놀프탈레인에 아민기가 잘 도입되었음을 peak 분석을 통해 알 수 있다. Fig.4에서 나타나는 결과를 보면 PPH-NH₂와 SDCDPS의 반응에서 이전에 도입된 아민기와 술폰기가 온전히 합성되었음을 볼 수 있다.

주사전자현미경(SEM)을 이용하여 역삼투막의 지지층 위에 활성층이 계면중합을 잘 이루었는지 상용막의 경우와 비교하였다. 표면의 고른정도와 활성층 분자들의 밀도, 단면을 관찰시 지지층위의 활성층의 형성 유무를 파악하였다.



Polyamide

Polyamide & cPES-NH₂

Cross-section

Fig.5. 역삼투막의 SEM 사진

표면 분석에서 기존의 polyamide의 경우와 같은 중합도는 아니지만 그동안 시도되어왔던 기타의 다른 물질들보다 더 좋은 결과를 보여주었다. 좌측의 PA막 사진에서는 작은 입자들이 조밀하게 표면에 결합되어 있는 모습을 볼 수 있다. 중앙의 cPES-NH₂막 사진에서는 약간의 다른 영상을 볼 수 있는데, 조밀하게 결합하여 있으나 좌측의 균일한 모습과 달리 부분적으로 큰 분자량을 갖은 고분자들이 어느 정도 포함되어 있는 모습을 확인할 수 있다. 큰 고분자가 많이 존재할 경우 크기에 비해 작용기의 비율이 적어 계면중합의 밀도를 떨어뜨리는 단점이 있다. 성능의 최적화를 위해서는 좀 더 균일한 고분자 합성이 요구된다. 단면 사진 또한 지지층위에 형성된 활성막의 존재를 보여주었다. 다공성의 폴리술폰 지지층 위에 매우 얇게 활성층이 형성되어 있는 것을 알 수 있다.

기존 상용으로 사용되는 PA계열 활성층과 같은 성능측정장비, 동일한 조건에서 성능을 측정하여 비교한 결과 아직 상용의 막의 성능에는 미치지 못하지만, 최적화 및 무기 나노 입자의 도입을 통한 성능 향상의 가능성을 볼 수 있었다.(Table.1)

	Polyamide(commercial)	Polyamide & cPES-NH ₂
Water flux (L/m ² h)	13.38	26.11
Salt rejection (%)	95.7	94.1

Table.1. 막 성능 비교

객관적인 성능 비교를 위하여 폴리아미드 막 또한 실험을 통하여 제작하였으며, 같은 제막기술로 제조한 두 가지의 역삼투막 성능 비교를 통하여 투과유량이 큰 쪽으로 상승한 것을 확인 할 수 있었다. 이러한 고 투과유량은 cPES-NH₂에 도입된 친수성 술폰그룹과 카르복실기 그룹에 기인하는 것으로 해석된다.

Conclusions

현재 상용화된 역삼투막의 단점을 보완하고 보다 고성능의 막을 제작하기 위해 폴리아릴렌에테르 고분자에 친수성 작용기와 아민을 포함하는 단량체를 도입한 새로운 고분자(cPES-NH₂)를 도입하는 시도를 하였다. 폴리술폰 지지층 위해서 cPES-NH₂와 MPDA의 혼합물과 TMC와의 계면중합을 통해 성공적으로 합성된 역삼투막은 ¹H NMR과 주사전자현미경을 통하여 구조와 표면을 분석하였고 자체 제작한 성능평가장치를 통하여 염 제거율과 물 투과유량을 측정하였다. 상용막과 비교하였을 때 염제거율이 다소 감소 하지만 투과유량이 개선 되었음을 확인 하였다. 아직 공중합체의 최적화 및 역삼투막의 최적화가 이루어지지 않은 상태임을 감안하면, 충분히 가능성있는 성능을 확인할 수 있었다. 현재 무기 나노 입자를 카르복실기와 가교 시키는 실험을 진행중이다. 이처럼 여러 가지 변수의 최적화 및 나노무기 입자의 도입을 통해 고성능의 역삼투막을 제조할 계획이다.

References

1. G. Chen, S. Li, X. Zhang, S. Zhang, Journal of Membrane Science 310 (2008) 102.
2. M. Paul, H.B. Park, B.D. Freeman, A. Roy, J.E. McGrath, Polymer 49(2008) 428
3. B.H. Jeong, X. Huang, G. Hurwitz, Journal of Membrane Science 294 (2007) 1
4. J. Lowenberg, T. Wintgens, T. Melin, Desalination 216 (2007) 1