

## HEMA와 PVA를 이용한 폴리아미드 복합막의 구조 및 성능 조절

염민오 · 김학상 · 김성수<sup>†</sup> · 김재진\*

경희대학교 화학공학과, 재료과학기술연구소, \*한국과학기술연구원 고분자연구부

(1997년 8월 4일 접수)

### Modifications of Structure and Properties of Polyamide Composite Membranes by Incorporating HEMA and PVA

Min-Oh Yeom, Hak Sang Kim, Sung Soo Kim<sup>†</sup>, and Jae-Jin Kim\*

Department of Chemical Engineering, Inst. of Material Sci. & Tech., Kyung Hee University, 449-701, Korea

\*Division of Polymer Research, Korea Institute of Science and Technology, 130-650, Korea

<sup>†</sup>e-mail: sungkim@nms.kyunghee.ac.kr

(Received August 4, 1997)

요 약: MPDA (*m*-phenylenediamine)와 TMC (trimesoyl chloride)를 가교한 기존의 상업용 폴리아미드 역삼투 복합막의 염소 저항성을 보완하고 친수성을 증가시키기 위하여 MPDA 중 일부를 HEMA (hydroxyethyl methacrylate)나 PVA (polyvinyl alcohol, MW=22000)로 치환한 후 TMC로 계면중합하여 복합막을 제조하였다. 복합막의 지지막으로서 이상적인 구조를 가진 폴리스ulfone 지지막을 제조하였고 계면 중합에 의하여 지지막의 표면에 약 3  $\mu$ m 두께의 기공이 전혀 없는 활성층을 형성하였다. HEMA와 PVA의 첨가로 인해 MPDA와 TMC간의 amide bond 외에 HEMA와 TMC, PVA와 TMC간의 ester bond가 생성되었고, 이로 인하여 수투과도가 향상되었다. 또한 염소 공격에 약한 주쇄의 amide bond 일부를 ester bond로 바꾸어줌으로써 염소에 대한 저항성도 향상되었다. HEMA의 이중결합을 광가교시키거나 PVA의 hydroxyl group을 가교시킨 결과 network 구조의 형성으로 복합막의 성능 안정성이 향상되었다.

ABSTRACT: In order to enhance the chlorine resistance and the water flux of the polyamide composite membrane, fabricated from the interfacial reaction of MPDA (*m*-phenylenediamine) and TMC (trimesoyl chloride), some of MPDA was replaced by HEMA (hydroxyethyl methacrylate) or PVA (polyvinyl alcohol, MW=22000). Polysulfone membranes were prepared as a support having ideal structure, and nonporous active layer was formed on the surface of the support by the interfacial reaction. Introduction of HEMA or PVA enhanced the water flux as well as the chlorine resistance because of the ester bond between HEMA and TMC or PVA and TMC. Photocrosslinking of HEMA and crosslinking of PVA with formaldehyde resulted in the network structures which secured the performance stability of the composite membrane.

**Keywords:** composite membrane, reverse osmosis, interfacial polymerization, chlorine resistance, HEMA and PVA.

### 서 론

역삼투막의 소재는 개발초기에 셀룰로오스 및 그 유도체들이 주로 사용되었으나 내약품성, 내열성, 내

미생물 특성에서 결함이 많아 분리대상이 다양하지 못한 문제점을 갖고 있었다.<sup>1-4</sup> 따라서 최근에는 셀룰로오스계 막들보다 물리적 특성이 우수한 폴리아미드를 주쇄로 하는 합성고분자막의 사용이 증가하고 있

으며 복합막의 형태로 제조되어 사용되고 있다.<sup>3,5-8</sup>

복합막 제조 방법으로는 lamination, dipping, plasma 중합법, 그리고 계면중합법 등이 있으나 현재 계면중합법이 보편적으로 사용되고 있다. 수용액 상과 유기용액 상에 각기 용해되어 있는 두 반응물이 서로 불용성인 이 두 액상의 계면에서 반응하여 고분자를 형성하게 된다.<sup>9-12</sup> 일반적으로 계면중합 시 사용되는 용매 중 하나는 물이며, 이 수용액 상에는 축중합 시 발생하는 염산을 중화하기 위한 알칼리가 첨가되기도 하는데, 그렇지 않을 경우 염산이 미반응 아민과 함께 염을 생성하여 반응 속도를 저하시킨다. 방향족 아민 용액의 경우, 계면활성제 또는 acid acceptor를 첨가하는 것은 막의 염배제율을 떨어뜨림으로써 막 성능에는 좋지 않은 영향을 끼치는 것으로 알려져 있다.<sup>13,14</sup>

역삼투 복합막의 소재로는 polymeric amine계, aliphatic monomeric amine계, aromatic monomeric amine계, sulfonated polyfurane계, sulfonated polysulfone계, polyvinyl alcohol계 등이 있다. 그중 Cadotte 등은<sup>15,16</sup> 방향족 monomeric diamine을 3개 이상의 carbonyl halide 기를 갖는 acyl halide와 계면 반응시키면 기존의 지방족 diamine계 막보다는 훨씬 성능이 우수한 복합막을 얻을 수 있다는 것과 *m*-phenylenediamine(MPDA)과 trimesoyl chloride (TMC)의 조합이 가장 좋은 성능을 나타냄을 발견하였고, 이 복합막은 FilmTec사에 의해 FT-30으로 상품화 되었다. FT-30의 특징은 다음과 같다.<sup>17-21</sup>

① 평균 활성층 두께는 약 2000 Å 정도로서, 다른 지방족 amine계 복합막의 표면에서는 전혀 볼 수 없는 다소 거친 "ridge and valley" 형태를 갖는다.

② 활성층의 고유한 가교성에 의해 module 제조 시 compaction에 대한 안정성이 좋고 halogen에 대한 내성이 우수하며 넓은 pH 사용 범위를 갖는다.

③ 해수의 경우 25 °C, 800 psi 압력 하에서 평균 99.1-99.3%의 염배제율과 24 gal/ft<sup>3</sup> day의 평균 수투과량을 나타내며 염수의 경우에는 24 gal/ft<sup>3</sup> day 정도의 수투과량을 얻기 위해서는 단지 225 psi의 낮은 운전압력만을 필요로 한다.

④ 수용성 반응 silica에 대한 95% 이상의 배제율을 갖고 있어 반도체용 초순수의 제조에 유용하다.

그러나 이러한 FT-30과 같은 폴리아미드계 복합막

들이 우수한 열적특성 및 염배제율 99% 이상의 분리 특성을 가지고 있지만 염소나 오존에 의한 살균소독 시 주쇄인 amide bond가 분해되는 단점이 있어 분리 성능의 저하가 발생하는 문제점을 안고 있으며<sup>22</sup> 수투과도의 향상 역시 여러 분리막의 개선점으로 요구되고 있다.<sup>9</sup> 이러한 염소에 대한 저항성의 향상을 위하여 TMC를 이용한 폴리아미드막의 가교나 내염소성 특성을 갖는 작용기를 폴리아미드 주쇄에 도입하는 등의 연구가 활발히 진행되어 상업화 되기도 하였지만 아직도 많은 연구가 필요한 실정이다.<sup>23-25</sup> 또한 내염소성을 갖기 위해서는 역삼투막의 구조가 친수성기와 소수성기가 고밀도로 집적된 분자골격이어야 한다는 보고도 있다.<sup>26</sup> 따라서 본 연구의 목적은 수처리용 분리막으로 사용되고 있는 기존의 폴리아미드막이 갖고 있는 단점인 염소에 대한 저항성을 보완하고 재료 자체의 친수성을 증가시킴으로써 수투과도를 향상시키는 것이다. 먼저 염소에 공격받기 쉬운 amide bond가 주쇄에 존재하는 종래의 FT-30 막의 단점을 보완하기 위하여 가교반응에 의하여 amide bond에 ester bond를 추가한 공중합체를 제조함으로써 내염소성을 증대시키며, 재료 자체의 친수성을 증가시켜 전체적인 막의 친수성 및 수투과도의 향상을 도모하고자 한다.

## 실 험

시 약. 지지막 제조에 polysulfone (PSf, Udel P-1700, Amoco Co.)을 사용했고 용매로 *n*-methyl-2-pyrrolidone (NMP, Aldrich Co., HPLC grade)을, 첨가제로 polyvinyl-pyrrolidone (PVP, GAF Chemical Co., K-15)을 사용하였다. 계면중합을 위하여 *m*-phenylenediamine (MPDA, Aldrich Co.), trimesoyl chloride (TMC, Aldrich Co.), polyvinyl alcohol (PVA, MW=22000, Junsei Chemical Co.)와 hydroxyethyl methacrylate (HEMA, Janssen Chimica Co.) 등을 *n*-hexane (J.T.Baker Inc.)과 증류수 등의 용매에 녹여 사용하였다. MPDA 수용액의 당량을 조절하기 위해 NaOH (J.T.Baker Inc.)와 광가교 개시제로 benzophenone (Aldrich Co.), 그리고 내염소성 측정에는 sodium hypochloride (NaOCl, ≥5%, Aldrich Co.)를 사용하였다.

지지막의 제조. 복합막의 지지체를 제조하기 위하여 PSf를 첨가제인 PVP와 함께 용매인 NMP에 녹여 용액을 만든 후 이 용액속의 기포를 완전히 제거하여 폴리에스테르 계의 부직포 위에 용액을 붓고 casting 한 후 바로 비용매인 증류수에 넣어 고화시켰다. 사용된 용액의 조성비는 PSf/PVP/NMP=18/15/67로 이 조성에서 지지막이 최적의 성능을 나타내었다. 지지막 제조시 casting knife의 두께는 0.15 mm, 상대 습도는  $50 \pm 5\%$ 이며, 온도는 상온이고 증류수 조의 온도는  $0 \sim 4^\circ\text{C}$ 이었다. 제조된 지지막은 3기압의 압력에서 한외여과 하였을 경우 20.1 liter/atm<sup>2</sup> hr의 투과량을 나타내었고 분자량 20000의 PEG를 98% 제거하는 성능을 가졌다.

계면 중합을 이용한 복합막 제조. PVA/MPDA 및 HEMA/MPDA의 조성비를 0/100, 25/75, 50/50, 75/25, 100/0으로 변화시켜가며 전체 단량체의 농도가 1.0 wt%가 되도록 수용액으로 만들고 같은 당량의 NaOH를 첨가한 후 각 수용액마다 진공 여과를 통해 정제한 후 사용하였다. 지지막을 단량체 수용액에 3시간 동안 침침시켜 지지막 표면에 단량체를 코팅하고, 코팅된 지지막을 다시 꺼내어 고무롤러를 이용하여 막 표면에 과잉으로 남아있는 용액을 제거한다. 그리고 나서 TMC를 유기 용매인 *n*-hexane에 1.0 wt%의 농도로 용해시킨 용액을 단량체가 코팅되어진 지지막 위에 부어 5분간 계면중합하여 복합막을 제조하였다. 계면중합으로 제조된 복합막은 convection oven에서  $60^\circ\text{C}$ 의 온도로 30분 동안 열처리되었다.

PVA 가교 및 HEMA의 광가교. 제조된 복합막에 미반응으로 남아있는 PVA의 hydroxyl group을 formaldehyde 가교제 용액에서 72시간 동안 처리하여 가교하였다. Table 1은 formaldehyde 가교제 용액의 조성을 나타낸 것이며 복합막을 상온에서 단순히 가교제 용액에 침지시킴으로써 가교반응을 수행하였다.<sup>27</sup> 또한 HEMA/MPDA를 단량체로 사용한 복합막의 경우 이중결합이 있는 HEMA를 5분간 UV로 광가교를 하였다. 광가교의 개시제로 benzophenone (1.0 wt%)과 단량체인 TMC (1.0 wt%)를 유기용매인 *n*-hexane에 녹인 후 광가교 시 사용하였다. UV 노광기는 200-250 W였고 조사시간은 30초였다. Fig. 1은 복합막의 제조 과정을 총괄적으로 도식화한 것이다.

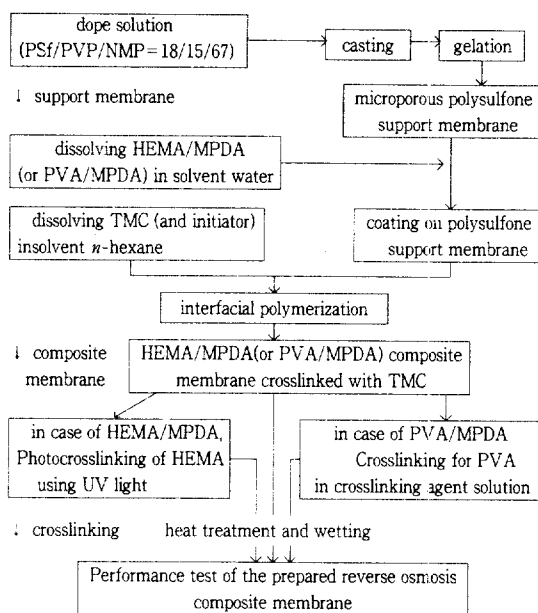
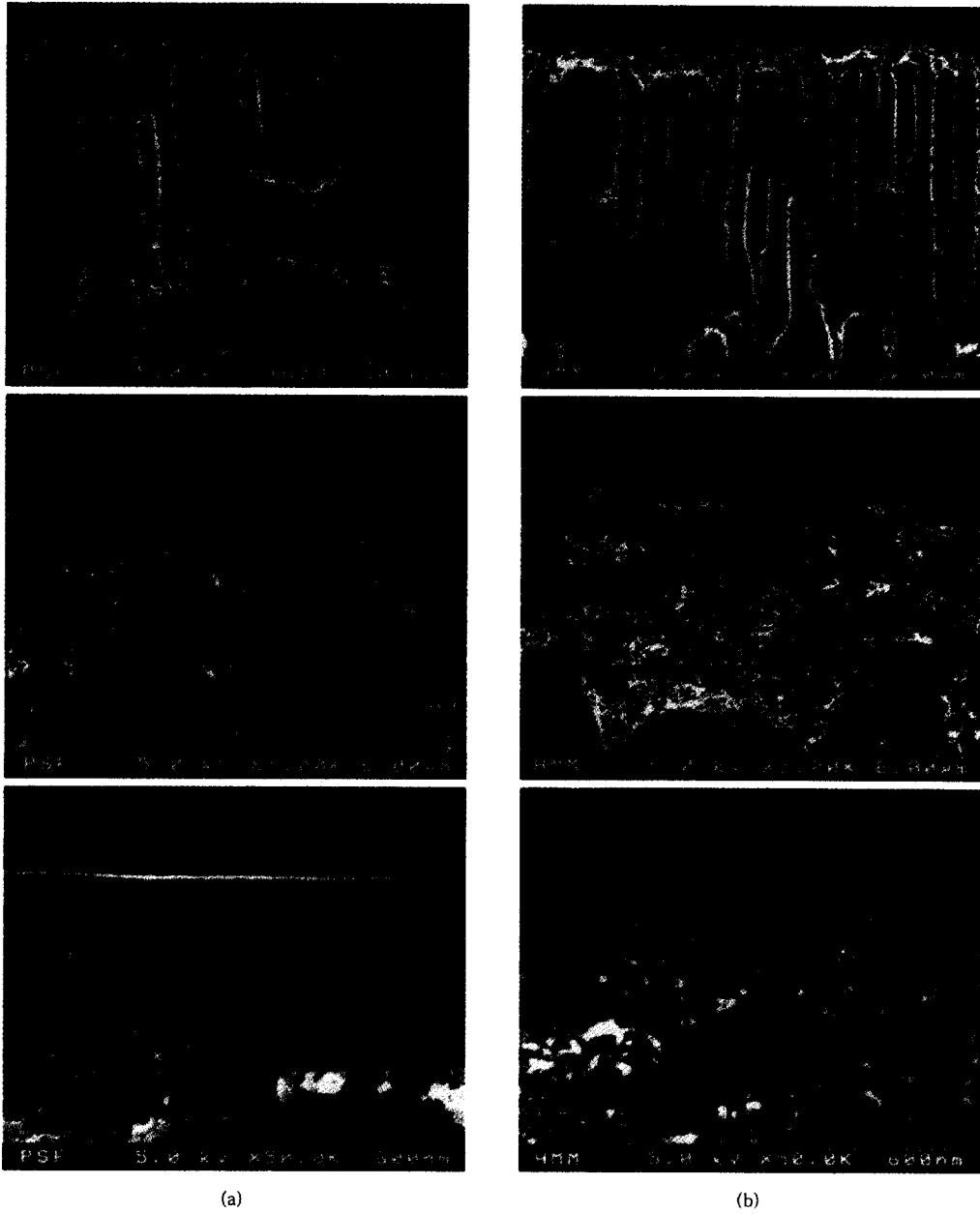


Figure 1. Procedure of manufacturing the composite membrane.

Table 1. Composition of the Formaldehyde Crosslinking Bath

component	content
30% formaldehyde aq. solution	100 mL
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20 mL
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	100 g
H <sub>2</sub> O	1.0 L

복합막의 성능 실험 및 장치. 제조된 복합막은 열처리 후 증류수에 2시간 동안 침침하여 친수화 공정을 거친 후 광택면을 위로 하여 일본 Akico Co.에서 제작한 투과 유효면적 18 cm<sup>2</sup>인 batch type의 RO (reverse osmosis) test cell에 장착하여 성능시험을 행하였다. 그리고 염배제율은 미국 YSI Inc.의 conductivity meter를 사용하여 측정하였다. Test 용액으로 2000 ppm의 NaCl 수용액을 사용하였고 질소가스를 이용하여 조압압력을 30 kg<sub>f</sub>/cm<sup>2</sup>으로 유지하며 투과도가 정상상태에 도달한 것을 확인한 후 수투과율과 염배제율을 측정하였다. 복합막의 chlorine에 대한 저항성을 알아보기 위해서는 막성능 측정이 끝난 복합막을 1000 ppm의 NaOCl 수용액에 담가 2시간 동안 접촉시킨 후 증류수로 깨끗이 세척하여 앞서 행한 방법으로 막성능을 측정하였다. 참고



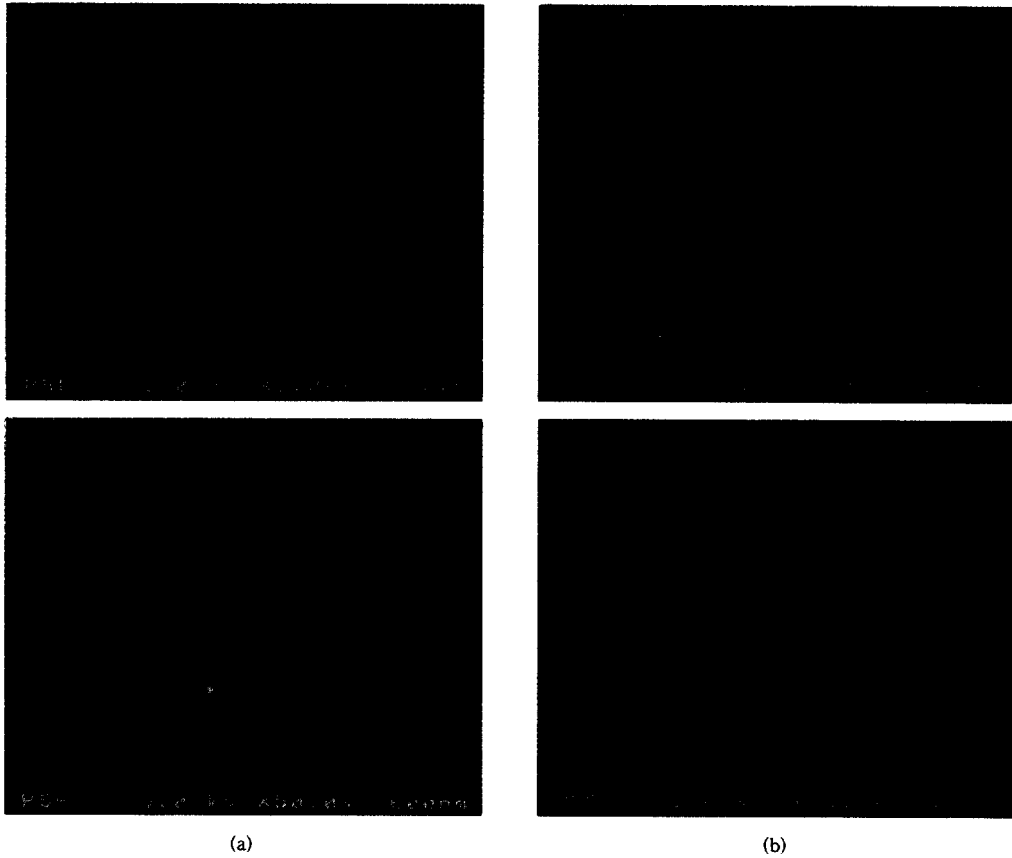
**Figure 2.** Cross sectional views of (a) support and (b) composite membrane (top : overviews, middle : sponge layers, bottom : top layers).

로 측정된 수투과도와 염배제율은 다음과 같이 계산하였다.

$$\text{수투과도} = \frac{\text{투과유량 (l)}}{\text{유효막면적 (m}^2\text{) \cdot 단위시간 (hr) \cdot 압력 (atm)}}$$

$$\text{염배제율} = \left(1 - \frac{\text{투과액의 염농도}}{\text{원액의 염농도}}\right) \times 100$$

복합막의 구조 관찰 및 반응을 통한 합성 여부. 제조한 지지막과 복합막의 구조를 보기 위해 FE-SEM



**Figure 3.** Surface images of (a) support and (b) composite membrane (top : overviews, bottom : at high magnification).

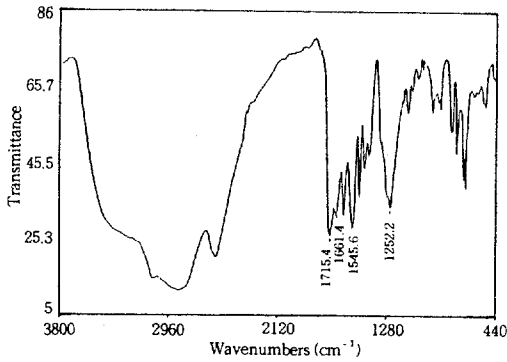
(HITACHI S-4200)을 사용하였고, 반응여부를 FT-IR spectrometer (Perkin Elmer, System 2000)를 이용하여 확인 하였다.

### 결과 및 고찰

**복합막의 활성층 확인.** 복합막에 있어 분리 기능을 갖는 활성층이 지지막 위에 형성되었는지를 확인하기 위하여 주사전자현미경을 사용하였다. Fig. 2(a)에서 보는 바와 같이 폴리술폰 지지막은 하부에 전형적인 finger-like 구조를 가지고 있으며 상부에는 sponge 구조를 형성하였고 표면에는 치밀한 skin 층을 형성하고 있다. 일반적으로 finger-like 구조는 sponge 구조에 비해 porosity가 떨어지며 막 전체의 기공의 균일도가 떨어지므로 sponge 구조가 복합막의 제조

에 적합하다. 그러나 수투과량의 측면에서는 finger-like 구조가 유리하므로 본 연구에서 제조한 바와같이 지지체의 하부는 finger-like 구조, 상부는 sponge 구조를 이루는 것이 이상적인 지지막의 형태이다. Fig. 2(b)에 25/75% 조성의 HEMA/MPDA를 TMC로 가교하여 얻은 복합막의 단면을 나타내었는데 Fig. 2(a)와 비교해 보면 계면 중합에 의하여 지지막의 표면에 약  $3\ \mu\text{m}$  두께의 활성층 박막이 형성되었음을 확인할 수 있고 복합막의 활성층은 폴리술폰막의 skin 층에 비해 훨씬 두꺼웠다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 지지막의 skin 층 표면에는 기공이 관찰되나 복합막의 활성층 표면에서는 기공을 관찰할 수 없었고 이 활성층이 역삼투 공정에서 분리를 수행하게 된다.

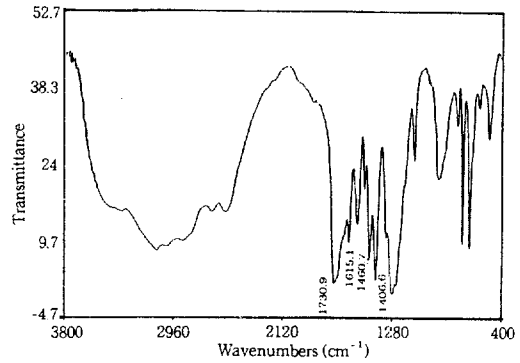
계면중합에 의한 화합물의 생성 여부. 지지막 위에



**Figure 4.** FT-IR spectrum of HEMA/MPDA (25/75) crosslinked with TMC.

계면중합 공정을 통해 가교된 활성층이 생성되었는지 FT-IR을 이용하여 확인하였다. MPDA와 TMC간에 이루는 amide bond의 carbonyl group의 피이크는 1670~1640  $\text{cm}^{-1}$  범위에서 나타나고, HEMA와 PVA의 첨가로 인해 HEMA와 TMC, 그리고 PVA와 TMC 간의 추가로 형성된 ester bond 중 C=O group의 피이크와 C-O group의 피이크는 각각 1750~1730  $\text{cm}^{-1}$ 와 1300~1000  $\text{cm}^{-1}$ 의 범위에서 나타난다. Fig. 4는 HEMA/MPDA (25/75)와 TMC로 가교된 화합물의 FT-IR spectrum인데 amide bond의 carbonyl group의 피이크가 1661.4  $\text{cm}^{-1}$ 에서, 그리고 HEMA와 TMC의 ester bond 중 C=O group과 C-O group의 피이크가 각각 1715.4  $\text{cm}^{-1}$ 와 1252.2  $\text{cm}^{-1}$ 에서 확인되었다. Fig. 5는 PVA/MPDA (25/75)와 TMC로 가교된 화합물의 FT-IR spectrum인데 amide bond의 carbonyl group의 피이크가 1615.1  $\text{cm}^{-1}$ 에서, 그리고 PVA와 TMC의 ester bond 중 C=O group과 C-O group의 피이크가 각각 1730.9  $\text{cm}^{-1}$ 와 1281.0  $\text{cm}^{-1}$ 에서 확인되었다.

HEMA/MPDA (25/75)와 TMC로 가교된 활성층 내의 HEMA의 이중결합을 UV를 이용하여 평가교하였다. FT-IR spectrum 상으로는 HEMA의 C=C 이중결합이 없어지는 것을 확인하려고 하였으나 benzene ring의 이중결합에 의한 간섭으로 확인하기가 어려웠다. 단지 C=C 평가교 후 활성층이 갈색으로 변하여 간접적으로 평가교를 짐작할 수 있었다. 또한 PVA/MPDA (25/75)와 TMC로 가교된 활성층 내



**Figure 5.** FT-IR spectrum of PVA/MPDA (25/75) crosslinked with TMC.

의 PVA를 formaldehyde로 가교하였다. 이를 FT-IR spectrum 상에서 확인하기 위하여 약 3000  $\text{cm}^{-1}$  근처의 범위에서 나타나는 매우 broad하고 넓은 PVA의 hydroxyl group의 피이크가 PVA의 가교로 인해 감소하게 됨을 확인하려고 하였다. 그러나 시료 자체가 가지는 수분에 의한 hydroxyl group의 피이크가 존재하므로 시료 자체의 수분을 완전히 제거하여야 하는데 이에 다소 어려움이 있었고 가교에 의한 피이크의 감소는 그다지 크게 나타나지 않았다.

**복합막의 성능평가 결과.** 제조된 여러 복합막의 성능을 염소를 처리하기 전과 처리 후에 측정하여 비교하였다.

**HEMA/MPDA 조성비에 따른 복합막의 성능 변화:** MPDA와 HEMA의 조성비가 수투과도와 염배제율에 미치는 영향에 대하여 조사하였다. Fig. 6은 HEMA/MPDA 조성을 변화시켜가며 TMC로 계면중합한 복합막의 성능을 나타낸 것이다. 기존의 FT-30 막과 같은 조성인 100% MPDA의 경우 높은 수투과도와 염배제율을 나타내고 있다. HEMA의 농도를 점차 증가시키에 따라 초반에는 수투과도가 다소 감소하는 추세를 보이지만 HEMA 농도 50% 이후에서 급격한 증가를 보여준다. 염배제율에 있어서도 HEMA 농도 50% 이후에서는 점차 감소하는 경향을 나타내고 있다. 염소처리를 하고 난 후의 막의 성능변화도 측정하였는데, 100% MPDA 막은 염소처리 후 막의 분해에 의하여 상당한 수투과도 증가와 염배제율의 감소를 보이는 반면, HEMA가 첨가된 복합막은 이에 비하여 염소처리 전이나 후의 성능 변화에 큰 차

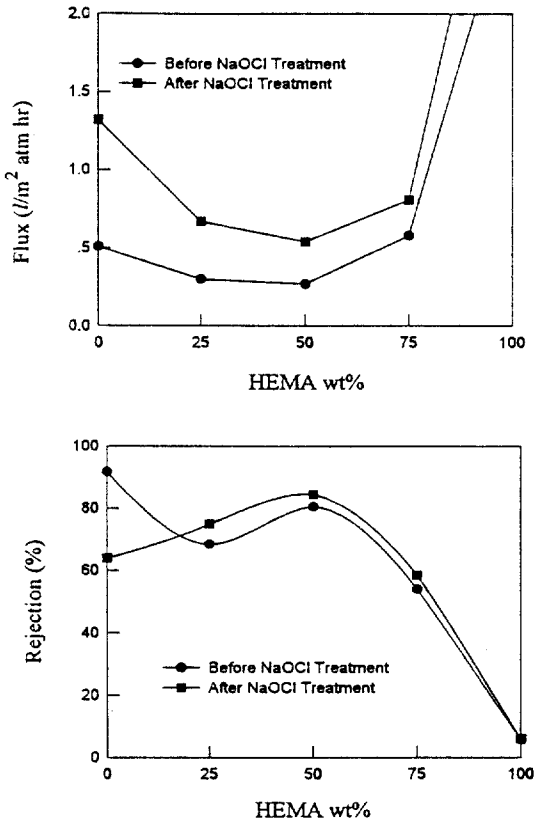


Figure 6. Performances of the composite membranes made from HEMA/MPDA crosslinked with TMC.

이를 보여주지 않고 오히려 수투과량 및 염배제율 모두가 증가하는 경향을 보여 HEMA의 도입에 의하여 염소에 대한 저항성이 향상된 것을 알 수 있었다. 이는 주쇄에 amide bond 외에 ester bond를 추가로 도입하여 염소에 대한 저항성을 향상시킨 것으로 사료된다. TMC로 가교한 후 HEMA 모노머를 광가교시켜 활성층을 보다 조밀하게 유도함으로써 성능 향상을 기대하였으나 수투과도와 염배제율에 있어 광가교 전과 비교할 때 큰 차이를 보이지는 않았다.

PVA/MPDA 조성비에 따른 복합막의 성능 변화: PVA와 MPDA의 조성비가 수투과도와 염배제율에 미치는 영향에 대하여 조사하였다. Fig. 7은 PVA/MPDA 조성을 변화시켜가며 TMC로 계면중합한 복합막의 성능을 나타낸 것이다. 수투과도는 PVA의 도입에 따라 큰 변화가 없다가 PVA 75% 이상에서 급격히 증가하였고, 염배제율은 지속적으로 감소하는 경

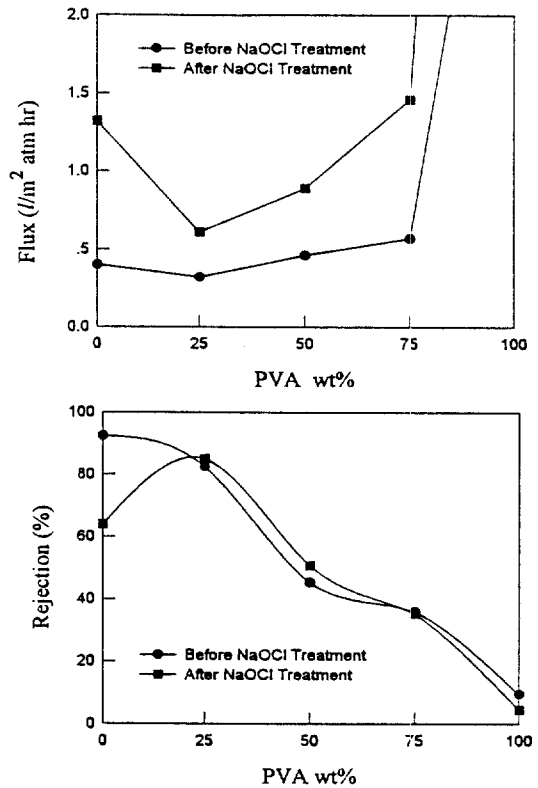


Figure 7. Performances of the composite membranes made from PVA/MPDA crosslinked with TMC.

향을 보였다. 염소 처리후 100% MPDA의 경우 급격한 수투과도의 증가 및 염배제율의 감소를 보인 반면 PVA를 도입한 경우 수투과도는 다소 상승하였지만 염배제율은 거의 변화가 없었다. 이것 역시 주쇄에 ester bond를 추가로 도입하여 염소에 대한 저항성을 향상시킨 결과로 판단된다. Fig. 8은 PVA/MPDA와 TMC로 가교된 활성층에 존재하는 PVA의 hydroxyl group을 formaldehyde로 가교한 후의 성능을 비교한 것이다. PVA/MPDA=25/75인 복합막에서 가교 후 수투과도는 다소 증가한 반면 염배제율은 감소하였고 염소에 대한 저항성도 크게 변화되지 않았다.

복합막의 내구성 시험: 복합막의 안정성 및 내구성을 측정하기 위해 HEMA/MPDA=25/75 복합막과 PVA/MPDA=25/75 복합막 및 각각의 복합막을 가교한 막들에 대하여 5주 동안 1주일 간격으로 동일 막의 성능을 평가한 결과를 Figs. 9~12에 나타내었다. Fig. 9에서 광가교를 하지 않은 HEMA/MPDA

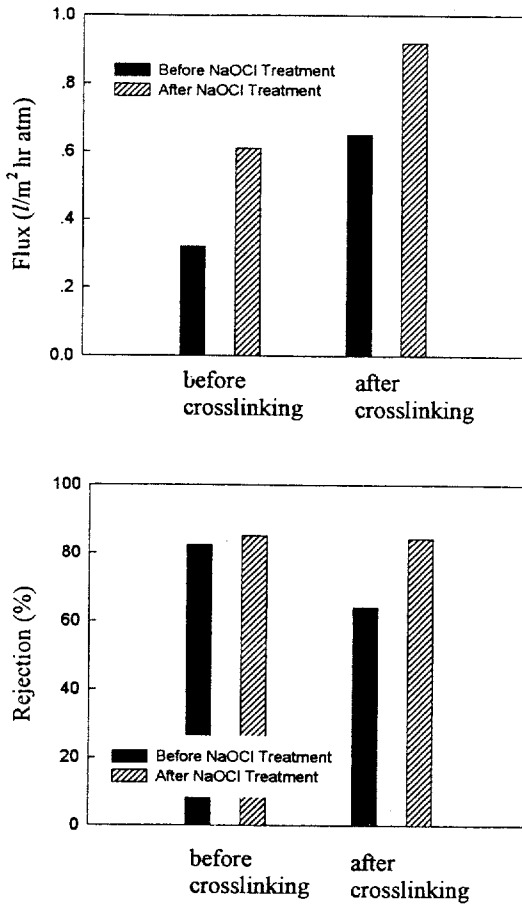


Figure 8. Performances of the composite membranes after crosslinking of PVA with formaldehyde.

복합막의 경우 초기에는 높은 수투과도와 낮은 염배제율을 보이다가 2주 후부터는 급격한 수투과도의 감소와 염배제율의 증가 후 일정해지는 경향을 보여 주는 반면, 광가교를 한 복합막은 초기부터 안정된 수투과도와 염배제율의 양상을 보이는 것을 확인하였다. Fig. 10에서는 염소 처리 후 광가교를 한 복합막과 하지 않은 복합막 모두 시간이 경과함에 따라 전형적인 수투과도의 감소와 염배제율의 증가를 나타냄으로써 HEMA의 광가교에 따른 염소 저항성의 변화는 크게 없지만 안정성에 있어서는 광가교한 복합막이 다소 유리함을 나타내고 있다.

Fig. 11에서는 PVA를 가교한 복합막이 가교하지 않은 복합막보다 높은 염배제율과 낮은 수투과도의 경향을 보이고 있고 또한 시간이 경과할수록 가교된 복

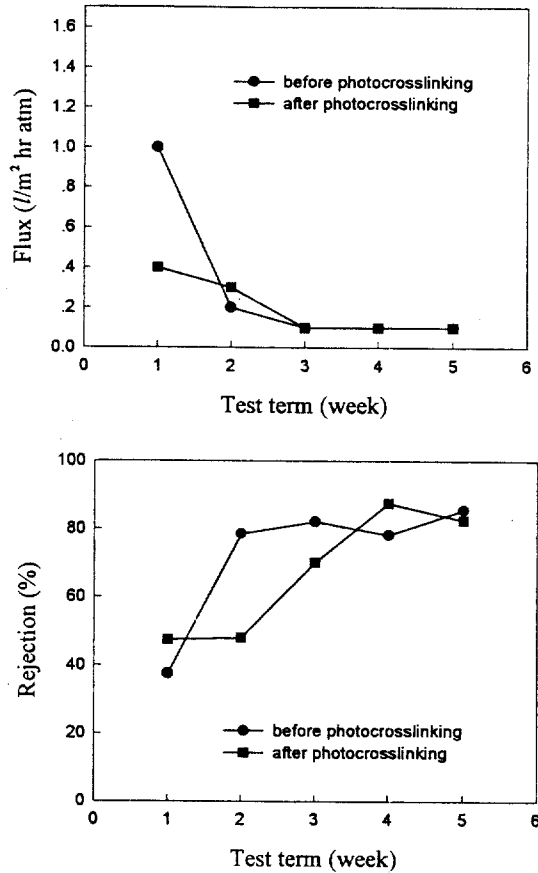


Figure 9. Long term test results of the composite membranes made from HEMA/MPDA crosslinked with TMC (before the NaOCl treatment).

합막이 일정하고 안정한 성능을 나타내고 있음을 확인할 수 있었다. 이는 PVA를 가교한 복합막의 경우 활성층이 보다 더 치밀한 network 구조를 형성함으로써 나타난 결과 사료된다. Fig. 12에서는 염소 처리를 한 후의 경우, PVA가 가교된 복합막은 Fig. 11의 염소 처리 전과 비교해 볼 때 성능의 변화가 거의 없고 시간에 따라서도 안정한 성능을 보여주고 있으며 PVA를 가교하지 않은 복합막의 경우는 염소 처리 후에 수투과도의 급격한 감소를 보이고 있다. 이러한 결과로 미루어볼 때 HEMA의 광가교와 PVA의 hydroxyl group의 가교화를 이룬 복합막이 가교하지 않은 복합막보다 안정화되었음을 알 수가 있었다.



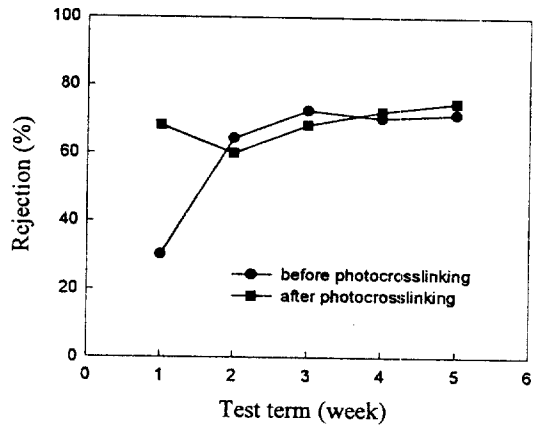
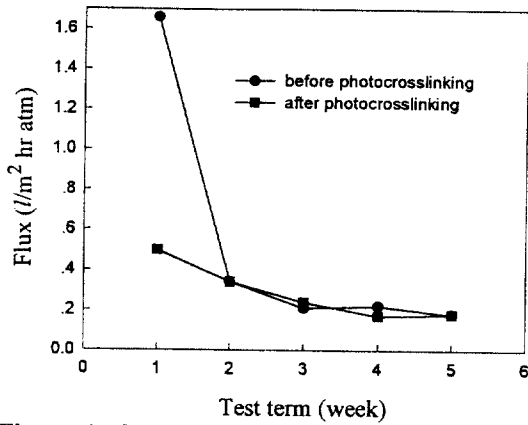


Figure 10. Long term test results of the composite membranes made from HEMA/MPDA crosslinked with TMC (after the NaOCl treatment).

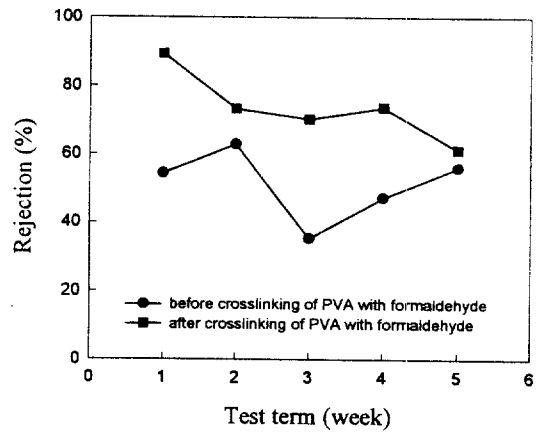
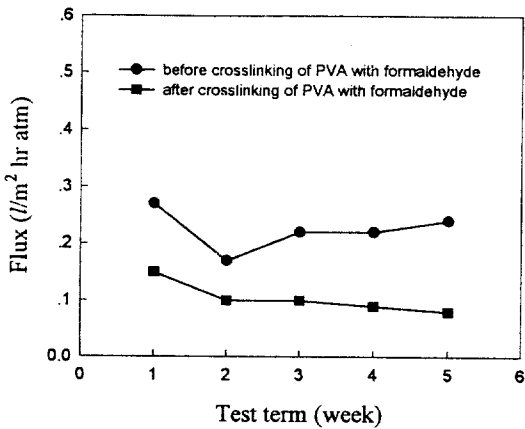


Figure 11. Long term test results of the composite membranes made from PVA/MPDA crosslinked with TMC (before the NaOCl treatment).

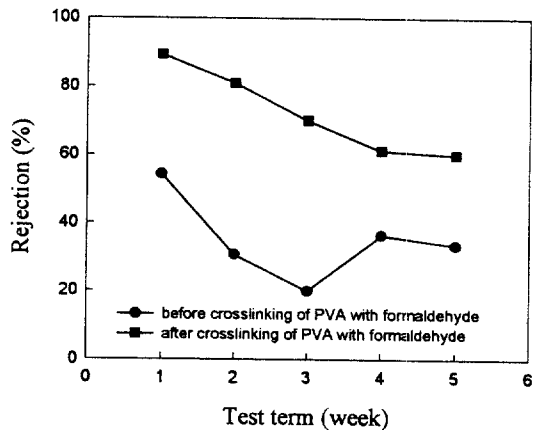
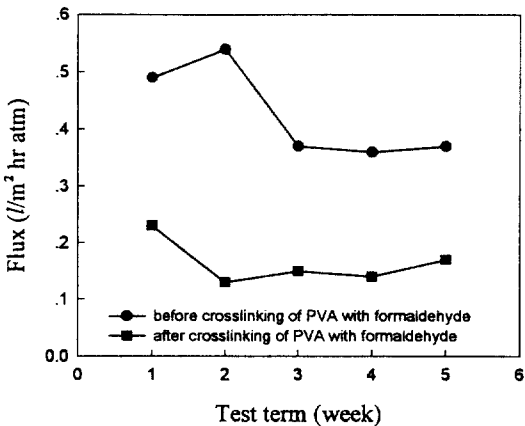


Figure 12. Long term test results of the composite membranes made from PVA/MPDA crosslinked with TMC (after the NaOCl treatment).

## 결 론

1. 본 연구에서 제조한 폴리술폰 지지막은 하부에 전형적인 finger-like 구조를 가지고 있으며 상부에는 sponge 구조를 형성하였고 표면에는 치밀한 skin 층을 형성하고 있어서 수투과량의 측면이나 계면중합의 측면에서 이상적인 지지막의 형태를 띄고 있다. 계면 중합에 의하여 지지막의 표면에 약 3  $\mu\text{m}$  두께의 기공이 전혀 없는 활성층이 형성되었다.

2. Polyamide 복합막에 HEMA와 PVA의 첨가로 인해 MPDA와 TMC간의 amide bond 외에 HEMA와 TMC, PVA와 TMC간의 ester bond가 생성되었고, 이로 인하여 수투과도가 향상되었다. 또한 염소 공격에 약한 주쇄의 amide bond 일부를 ester bond로 바꾸어줌으로써 염소에 대한 저항성도 향상되었다.

3. HEMA의 이중결합을 광가교시키거나 PVA의 hydroxyl group을 가교시킨 결과 network 구조의 형성으로 복합막의 성능 안정성이 향상되었다.

감사의 글: 본 연구는 1996년도 한국과학재단의 핵심전문연구비의 지원 (961-0803-025-2) 및 한국과학기술연구원의 위탁연구비의 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

1. S. Sourirajan, "Reverse Osmosis", Academic Press, New York, 1970.
2. S. Sourirajan, "Reverse Osmosis and Synthetic Membranes", National Research Council Canada, Pub. NRCC No. 15627, Ottawa, Canada, 1977.
3. M. Soltanieh and W. N. Gill, *Chem. Eng. Commun.*, **12**, 279 (1981).
4. S. Kimura and S. I. Nakao, *Desalination*, **17**, 267 (1975).
5. T. Matsuura, P. Blais, J. M. Dickson, and S. Sourirajan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 3671 (1974).
6. L. H. Gan, P. Blais, D. J. Carlsson, T. Suprunchuk, and D. M. Wiles, *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 69 (1975).
7. J. M. Dickson, T. Matsuura, P. Blais, and S. Sourirajan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 801 (1975).
8. J. M. Dickson, T. Matsuura, P. Blais, and S. Sourirajan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 1491 (1976).
9. E. L. Wittbecker and P. W. Morgan, *J. Polym. Sci.*, **11**, 289 (1959).
10. D. R. Lloyd, "Materials Science of Synthetic Membranes", p. 273, American Chemical Society, Washington D.C., 1985.
11. B. M. Kim, J. W. Park, and B. R. Min, *Membrane*, **4**(1), 38 (1994).
12. D. J. Lee, B. R. Min, B. C. Lee, and H. Y. Song, *Membrane*, **4**(1), 46 (1994).
13. G. Odian, "Principle of Polymerization", p. 94, John Wiley and Sons, New York, 1981.
14. Y. Osada and T. Nakagawa, "Membrane Science and Technology", p. 104, New York, 1993.
15. J. E. Cadotte, U. S. Patent 4,277,344 (1981).
16. J. E. Cadotte, R. J. Petersen, R. E. Larson, and E. E. Erickson, *Desalination*, **32**, 25 (1981).
17. R. E. Larson, J. E. Cadotte, and R. J. Petersen, *NWSIA J.*, **8**(1), 15 (1981).
18. R. E. Larson, J. E. Cadotte, and R. J. Petersen, *Desalination*, **38**, 473 (1981).
19. R. E. Larson, R. J. Petersen, and P. K. Eriksson, *Desalination*, **46**, 81 (1983).
20. R. J. Petersen, *J. Membrane Sci.*, **83**, 107 (1993).
21. S. Y. Kwak, C. K. Kim, and J.-J. Kim, *Polymer Science and Technology*, **5**(2), 124 (1994).
22. R. Singh, *J. Membrane Sci.*, **88**, 285 (1994).
23. T. Kawaguchi and H. Tamura, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 3359 (1984).
24. T. Kawaguchi and H. Tamura, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 3369 (1984).
25. Y. S. Kang, S. W. Lee, U. Y. Kim, and J. S. Shim, *J. Membrane Sci.*, **51**, 215 (1990).
26. K. Nita, *Maku(Japan)*, **18**(6), 371 (1993).
27. H. N. Chang, *Desalination*, **42**, 63 (1982).