Korean Chem. Eng. Res., 54(4), 510-518 (2016)
http://dx.doi.org/10.9713/kcer.2016.54.4.510
PISSN 0304-128X, EISSN 2233-9558

친수성을 가지는 에틸셀룰로스-폴리에틸렌글리콜 가지형 고분자의 정삼투 복합막 지지층으로의 응용

유윤아 · 김진주 · 강 효* · 이종찬†

서울대학교 화학생물공학부
08826 서울시 관악구 관악로 1
*동아대학교 화학공학과
49315 부산시 사하구 낙동대로 550번길 37
(2016년 1월 7일 접수, 2016년 3월 7일 수정본 접수, 2016년 3월 15일 채택)

Thin-Film Composite (TFC) Membranes with Hydrophilic Ethyl Cellulose-*g*-poly(ethylene glycol) (EP) Substrates for Forward Osmosis (FO) Application

Yun Ah Yu, Jin-joo Kim, Hyo Kang* and Jong-Chan Lee†

School of Chemical and Biological Engineering and Institute of Chemical Processes, Seoul National University, 1, Gwanak-ro, Gwanak-gu, Seoul, 08826, Korea
**Department of Chemical Engineering, Dong-A University, 37, Nakdong-daero 550beon-gil, Saha-gu, Busan, 49315, Korea*
(Received 7 January 2016; Received in revised form 7 March 2016; accepted 15 March 2016)

요 약

본 연구에서는 폴리에틸렌글리콜-카르복실산과 에틸셀룰로스 사이의 에스테르화 반응을 통해 에틸셀룰로스-폴리에틸렌글리콜 가지형 고분자를 합성하고 이를 정삼투 수처리 공정을 위한 복합막의 지지체 소재로 사용하고자 하였다. 합성한 에틸셀룰로스-폴리에틸렌글리콜은 핵자기공명 분광법 및 푸리에 변환 적외선 분광법을 통해 그 구조를 확인하였다. 비용매 유도 상분리법을 통해 에틸셀룰로스-폴리에틸렌글리콜 소재를 이용한 지지체를 형성하여 이를 에티셀룰로스 지지체와 비교해 보았을 때, 폴리에틸렌글리콜 작용기의 도입으로 인하여 친수성이 증가한 것을 확인하였다. 지지체 위에 계면중합을 통해 폴리아미드 활성층이 추가된 복합막을 형성하였고, 염화나트륨 용액을 유도 용액으로 사용하여 cross-flow 방식의 정삼투 수처리 장치에서의 성능을 비교하였다. 2 M 농도의 염화나트륨 수용액을 유도 용액으로 사용하였을 때, 6.6 LMH의 수투과도를 보이는 에틸셀룰로스 지지체를 사용한 복합막에 비해, 에틸셀룰로스-폴리에틸렌글리콜 지지체를 사용한 복합막은 15.7 LMH의 증가된 수투과도를 보여주었으며, 이는 지지체의 증가된 친수성에서 기인한 것이다. 이러한 결과는 에틸셀룰로스-폴리에틸렌글리콜 지지체를 이용한 복합막의 막구조 파라미터가 감소한 것에서도 설명할 수 있으며, 지지체 소재의 친수성 증가가 정삼투 공정에 최적화된 복합막 지지체 구조를 형성할 수 있음을 시사한다.

Abstract – Ethyl cellulose-g-poly(ethylene glycol) (EP) was synthesized by esterification of carboxylic acid functionalized methoxy polyethylene glycol (MPEG-COOH) with ethyl cellulose (EC) in order to develop a hydrophilic substrate for thin-film composite (TFC) membrane in a forward osmosis (FO) system. A porous EP substrate, fabricated by a non-solvent induced phase separation method, was found to be more hydrophilic than the EC substrate due to the presence of polyethylene glycol (PEG) side chains in the EP. Since the EP substrate exhibits smaller water contact angles and higher porosity, the structural parameter (S) of TFC-EP is smaller than that of TFC-EC, indicating that internal concentration polarization (ICP) within porous substrates can occur less when TFC-EP is used as a membrane. For example, the water flux value of the TFC-EP is 15.7 LMH, whereas the water flux value of the TFC-EC is only 6.6 LMH. Therefore, we strongly believe that the TFC-EP could be a promising candidate with good FO performances.

Key words: Forward osmosis, Thin-film composite membrane, Hydrophilic substrates, Ethyl cellulose, Structural parameter

† To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jongchan@snu.ac.kr
Yun Ah Yu and Jin-joo Kim equally contributed to this work.
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서 론

세계적인 인구증가로 인한 물 소비량의 증가 및 수질오염의 확산으로 용수 부족 현상이 심화되고 있으며, 이에 따라 해수담수화 및 물의 재이용 공정에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다[1,2]. 수처리 공정 중에서 막분리 기술은 에너지 효율 및 비용 측면을 고려해 보았을 때 가장 효과적인 방법으로 인식되고 있다. 막분리 공정을 이용한 수처리 기술에는 정밀여과, 한외여과, 나노여과, 역삼투 및 정삼투 공정이 있다. 정삼투 공정의 경우 여타 수처리 공정들과는 달리 압력을 구동력으로 사용하지 않고, 반투막을 경계로 한 두 용액의 삼투압 차이를 구동력으로 사용한다. 유입 용액에 비해 유도 용액의 삼투압이 더 높을 경우, 반투막을 경계로 하여 삼투압 차이가 발생하게 되고, 이 삼투압 차이에 의해 유입 용액에서 유도 용액으로의 물 분자의 이동을 유발함으로써 정삼투 공정이 이루어진다[3-6]. 이러한 정삼투 공정은 가압 방식이 아니기에 에너지 소비가 적을 뿐 아니라 다양한 오염물질에 대한 우수한 배제율을 보이며, 과도한 압력에 의한 비가역적 막 파쇄 현상이 적다. 이러한 이점들로 인하여 정삼투 공정은 차세대 수처리 기술로 여겨지고 있다[7-9].

정삼투 공정은 다양한 장점들에도 불구하고 최적화된 유도 용질 및 수처리 분리막의 부재로 인하여 아직 상용화 단계에 접어들지 못하고 있다. 유입 용액에서 염을 걸러내는 활성층과 활성층을 지지하는 역할을 하는 지지층으로 이루어진 정삼투 복합막 구조에서, 활성층이 유입 용액을 향하고 있을 때, 다공성 지지층 내부에서의 유도 용질의 농도가 막 외부의 유도 용액에서의 유도 용질의 농도보다 낮아지는 현상이 일어나게 된다. 이는 다공성 지지층 내부에서 유도 용질의 확산이 용이하지 않기 때문에 일어나는 현상으로, 이러한 현상을 내부농도분극(internal concentration polarization: ICP) 라고 부른다. 기존 수처리막을 정삼투 공정에 그대로 사용할 경우, 이러한 내부농도분극 현상의 심화로 인하여 막 경계에서의 두 용액간 삼투압차의 감소로 인한 수투과도가 큰 폭으로 감소하게 된다[10-14].

정삼투 공정에서 효율을 극대화 하기 위해서는, 내부농도분극 현상에 의한 수투과도 감소를 방지할 수 있는 수처리막의 개발이 필요하다. 이를 위해서 높은 수투과도, 낮은 염투과도, 낮은 막구조 파라미터를 지니는 수처리막의 연구가 활발히 이루어져왔다. 최근들어 막 소재용 고분자의 소수성을 개질하여 친수성을 높여 이를 이용해 개발한 수처리막을 정삼투 공정에 도입하고자 하는 연구가 진행되었는데, 친수성을 가지는 고분자 혹은 나노입자를 블렌딩 하는 연구 외에도 고분자에 친수성 작용기를 도입하거나 친수성 고분자를 막 소재로 사용하고자 시도하는 연구가 있었다[15-19]. 막 소재의 친수성이 향상될 경우 내부농도분극 현상의 극복을 유도할 수 있으며, 이로 인해 정삼투 성능이 개선된다는 사실이 이러한 연구들에 의해 보고되었다.

셀룰로스는 지구상에서 가장 흔한 유기화합물로, 셀룰로스 유도체는 막 물질에 널리 사용되어왔다[20]. 셀룰로스 유도체 중 하나인 에틸셀룰로스는 셀룰로스의 히드록시기에 에틸 기가 도입된 물질로, 다양한 유기용매에 높은 용해도를 보인다. 그러나 현재까지 정삼투 막의 지지층 소재로 에틸셀룰로스를 사용한 연구는 없다. 에틸셀룰로스를 정삼투 수처리막에 성공적으로 도입하기 위해서는, 친수성 작용기의 도입을 통해 수처리막의 정삼투 특성을 향상시킬 필요가 있다.

본 논문에서는 에틸셀룰로스의 친수성을 향상시키기 위하여, 에틸셀룰로스에 친수성 고분자인 폴리에틸렌글리콜을 도입시킨 가지형 고분자를 합성하고 이를 지지체용 소재로 이용하였다. 비용매 유도상분리법을 통해 지지체를 형성한 후, 계면중합을 통하여 복합막을 구성하여 이의 정삼투 특성을 조사하였다. 특히 농도분극에 따른 정삼투 특성의 영향을 조사하기 위하여, 형성한 복합막들의 막구조 파라미터를 측정하여 이를 비교하고자 하였다.

2. 실 험

2-1. 재료

본 연구에 사용된 에틸셀룰로스(EC, 치환도=2.4), 폴리에틸렌글리콜 모노메틸이써(MPEG, M_n=350), 폴리에틸렌글리콜(PEG, M_w=300), N,N'-디사이클로헥실카르보디이미드(DCC, 99%), 석신산 무수물(99%), m-페닐렌디아민(MPD, 99%) 및 트리메조일트리염화물(TMC, 98%)은 Sigma-Aldrich 사에서 구매하여 추가 정제 없이 사용하였다. 염화나트륨(NaCl, 99%)과 노르말-헥산(99%)은 대정화금에서 구입하여 사용하였다. 테트라하이드로퓨란(THF, 99%)은 대정화금에서 구매하였으며, 나트륨/벤조페논을 이용하여 질소분위기에서 8시간 이상 환류시킨 후 증류하여 사용하였다. N-메틸-2-피로리돈(NMP, 99%), N,N'-디메틸아세트아미드(DMAc, 99.5%) 및 테트라부틸암모늄 브롬화물(TBAB, 98%)은 준세이화학에서 구매하였다. 4-디메틸아미노피리딘(DMAP, 99%)는 Alfa-Aesar 사에서 구입하였다. 폴리에스터 부직포(PET, Grade A3249)는 Alstrom 사에서 구입하였으며, 지지체를 형성하는데 있어 지지물질로 사용하였다. 상용화된 셀룰로스 트리아세테이트 소재의 정삼투막은 Hydration Technology Innovations (HTI) 사에서 구매하였다.

2-2. *α*-monocarboxy-*ω*-monomethoxy poly(ethylene glycol) (MPEG-COOH)의 합성

MPEG-COOH 는 TBAB 촉매 하에서 MPEG와 석신산 무수물 과의 반응으로 합성되었다. 100 ml 부피의 마른 둥근바닥 플라스크를 자석교반자와 함께 준비하여 MPEG (10.5 g, 30 mmol), 석신산 무수물 (3.03 g, 30 mmol) 및 TBAB (0.168 g, 0.532 mmol)을 30 ml의 THF에 녹여 담는다. 플라스크는 고무 셉텀으로 봉하여 자성교반자를 이용해 섭씨 80도에서 24시간 동안 자성교반을 행한다. 반응이 끝난 후, THF는 회전증발농축기를 이용해 제거한다. 필터 여과를 통해 TBAB를 제거한 후, 남은 물질은 진공 하에서 16시간동안 건조한다. 건조 후, MPEG-COOH 는 옅은 노란색의 액체로 얻어진다.

^{1}H NMR of MPEG-COOH [400 MHz, $CDCl_3$, δ/ppm]: 2.65 (s, 4H, HO(O)C-CH_2-CH_2-CO), 3.37 (s, 3H, OCH_3), 3.55 (m, 2H, O(O)C-CH_2-CH_2-O), 3.64 (m, 4H, O-CH_2-CH_2-O), 4.26 (m, 2H, O(O)C-CH_2-CH_2-O).

2-3. 에틸셀룰로스-폴리에틸렌글리콜 가지형 고분자(Ethyl cellulose-*g*-poly(ethylene glycol), EP)의 합성

에틸셀룰로스-폴리에틸렌글리콜 가지형 고분자(Ethyl cellulose-*g*-poly(ethylene glycol), EP)는 EC와 MPEG-COOH의 반응으로 합성되었다. 건조된 상태인 250 ml 부피의 둥근바닥 플라스크와 자성교반자를 준비하고, 여기에 EC (2.09 g, 5 mmol)와 DMAP (0.154 g, 1.25 mmol), DCC (1.04 g, 5 mmol), 그리고 MPEG-COOH (2.42 g, 5 mmol)을 100 ml의 THF에 녹여 담는다. 혼합물은 상온에서 72시간동안 반응을 시킨다. 반응이 끝난 뒤 회전증발농축기를 이용해 부

피를 25 ml로 줄이고, 진공여과를 통해 녹지 않은 반응 부산물인 디사이클로헥실카보디우레아(DCU)를 제거한다. 여과시킨 용액은 500 ml의 노르말-헥산에 두 번 침전 시킨 뒤 얻어진 섬유 형상의 고체를 진공에서 건조시킨다.

^{1}H NMR of EP [400MHz, $CDCl_3$, δ/ppm]: 1.15 (t, 3H, -CH_2CH_3), 3.35 (s, 3H, -OCH_3), 2.94-4.30 (m, PEG side chains and EC backbone)

2-4. EC 및 EP 다공성 지지체의 형성

EC 및 EP 다공성 지지체는 비용매 유도 상분리법(nonsolvent-induced phase separation, NIPS) 방법을 통해 제조되었다. EC 용액(20 wt% EC, 64 wt% DMAc, 16 wt% THF) 및 EP 용액(10 wt% EP, 75 wt% NMP, 15 wt% PEG300)을 제조한 뒤 1시간동안 초음파 분쇄기에서 기포를 제거한다. 이후 유리판에 부착한 PET 부직포 위에 캐스팅 나이프를 이용하여 100 μm 두께로 용액을 도포한 후 즉시 섭씨 25도의 증류수 수조에 침지시켜 지지체 형성을 유도한다. 이후 형성된 다공성 지지체를 유리판에서 제거하고, 또 다른 증류수 수조에 16시간동안 침지시켜 잔존 용매 및 기공형성제를 제거한다.

2-5. EC 및 EP 다공성 지지체를 이용한 복합막의 형성

EC 및 EP 다공성 지지체를 이용한 복합막 제조는 MPD와 TMC 의 계면중합을 통한 폴리아미드의 형성을 통해 이루어진다. EC 지지체를 이용해 형성한 복합막의 경우 TFC-EC 로, EP 지지체를 이용한 복합막은 TFC-EP 로 명명한다. EC 및 EP 지지체를 2 wt% MPD 수용액에 120초동안 침지시킨다. 이후 지지체를 건져내어 여분의 MPD 용액을 고무 롤러로 제거한 뒤, 지지체의 위쪽 표면을 0.2 wt% TMC 노르말-헥산 용액에 30초 동안 접촉시킨다. TMC 용액을 제거한 후, TFC-EC 및 TFC-EP 복합막은 공기 중에 120초간 건조시킨 후 섭씨 100도에서 30초 동안의 열처리를 진행한 뒤 증류수에서 보관한다.

2-6. 분석기법

2-6-1. 막 구조 분석

형성된 수처리막의 표면 및 단면구조는 전계 방출형 주사전자현미경(JEOL JSM-6700F)을 통해 10 kV accelerating voltage 하에서 분석되었다. 주사전자현미경 분석 전, 시료는 동결건조한 뒤 이온 스파터(JEOL JFC-1100E) 를 통해 백금으로 코팅되었다. 광학현미경(ECLIPSE E6600 POL, NIKON) 또한 수처리막 분석에 사용되었다. 적외선 분광분석기(attenuated total reflection-infrared spectrometer, ATR-IR, Nicolet 6700 spectrophotometer, Thermo Scientific), X-선 광전자 분석기(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS, PHI-1600, Kratos Analytical) 및 원자간력 현미경(Atomic force microscopy, AFM, SPA-400, Seiko Instrument)을 이용하여 막의 화학 구조가 분석되었다. XPS 분광기의 경우 0~1100 eV에 걸쳐 측정되었으며, 탄소, 산소, 질소 원소에 대한 분석을 진행하였다. AFM의 경우 두드림 모드에서 측정되었다.

2-6-2. 접촉각, 공극률, 밀도 및 순수 수투과도 분석

형성된 지지체에 대한 접촉각, 공극률, 밀도 및 순수 수투과도 분석을 통해 지지체의 친수성 및 구조적 차이점을 확인하였다. 접촉각의 경우 공기 방울을 증류수에 침지된 막에 접촉시켜 측각기(Krüss DAS10)로 측각하였으며, 3개 이상의 시료에 대해 각각 5번 이상의 측각을 통해 그 평균값을 이용하였다.

EC 및 EP 지지체에 대한 공극률의 경우 건조된 시료와 물에 침지된 시료의 무게 차이를 이용하여 계산하였다. 물에 침지시킨 시료의 무게(m_1, g)을 측정한 후 16시간 이상 동결건조 시킨 시료의 무게(m_2, g)을 측정하였다. 공극률(ε)는 아래 식 (1)을 통해 계산된다.

$$\varepsilon = \frac{(m_1 - m_2)/\rho_w}{(m_1 - m_2)/\rho_w + m_2/\rho_p} \quad (1)$$

여기서 ρ_w는 물의 밀도(1 gcm^{-1})를, ρ_p는 EC 혹은 EP의 밀도를 나타내며 이는 아르키메데스 법칙에 따른 실험을 거쳐 아래의 식 (2)를 통해 계산된다.

$$\rho_p = \rho_o(w_{air}/(w_{air} - w_{liq})) \quad (2)$$

식 (2)에서, ρ_p, ρ_0, w_{air}, w_{liq}은 각각 EC와 EP의 밀도, *n*-hexane의 밀도, 공기 중에서의 EC와 EP의 무게, n-hexane 내에서의 EC와 EP의 무게를 나타낸다.

지지체의 순수 수투과도(pure water permeability, PWP, $Lm^{-2}h^{-1}bar^{-1}$)은 dead-end 방식의 여과 셀 (CF042, Sterlitech Corp., Kent, WA)를 이용하여 1bar 압력 하에서의 수투과도로 측정되었다. 이때 유효 막 면적은 1.465×10^{-3} m^2 이었다. 수투과도 값은 아래 식 (3)을 이용하여 계산되었다. 식 (3)에서, J_w, ΔP, ΔV, Δt은 각각 수투과도, 압력(1 bar), 투과한 물의 부피, 측정 시간을 나타낸다.

$$PWP = \frac{J_w}{\Delta P} = \frac{\Delta V}{A_m \Delta t \Delta P} \quad (3)$$

2-6-3. 정삼투 성능 측정

복합막에 대한 수처리 특성은 lab-scale로 제작된 cross-flow방식의 정삼투 셀을 통하여 측정되었다. 해당 셀의 구조는 Fig. 1에 나타나 있다. 유입 및 유도 용액의 부피는 실험 시작 시간을 기준으로 2 L 로 설정되었다. 두 개의 유량 조절 펌프가 유입 용액과 유도용액을 각각 닫힌 공정에서 cross-flow방식으로 일정한 속도로 흐르게끔 설정되었다. 막 모듈의 경우 7.7 cm 길이에 2.6 cm 폭으로 제작되었으며, 막 양쪽으로 각 용액은 3 mm의 두께로 흐르게 된다. 수조를 통하여 유입 및 유도 용액은 섭씨 25도로 유지되었다. 모든 수처리막은 AL-FS 모드(활성층이 유입 용액을 보고 있는 방향) 및 AL-DS 모드(활성층이 유도 용액을 보고 있는 방향) 두 가지 배향으로 측정되었다. 각 모드에서, 유도 용액의 무게 변화를 실시간으로 기록하여 수투과

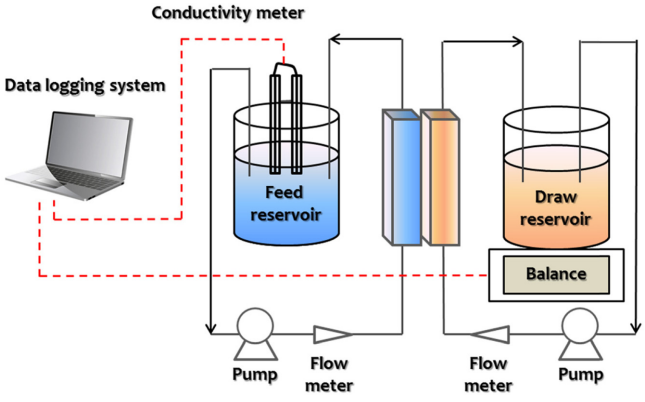


Fig. 1. Forward osmosis experimental setup for TFC FO membrane performance testing.

도(J_w)를 측정하였다. 또한, 유입 용액의 전도도를 지속적으로 기록하여 유도 용액에서 유입 용액으로의 역 방향 염 투과도(J_s)를 계산하였다. 유도 혹은 유입 용액의 농도를 지속적으로 변화시켜가며 수투과도를 계산하였을 때, 수처리막에 대한 고유 이동 파라미터인 수투과율(A), 염투과율(B) 및 막구조 파라미터(S)는 아래의 식 (4) 및 식 (5)를 통해 계산되었다[21].

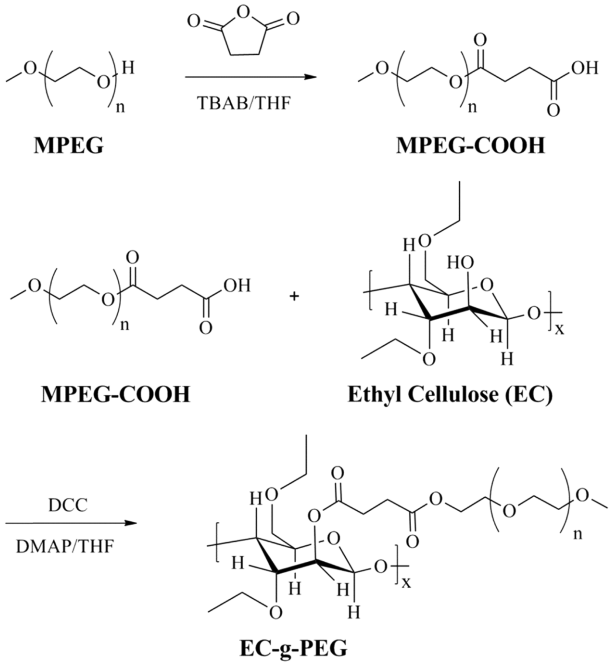
$$J_w = A\left\{\frac{\pi_D\exp\left(-\frac{J_w S}{D}\right)-\pi_F\exp\left(\frac{J_w}{k}\right)}{1+\frac{B}{J_w}\left[\exp\left(\frac{J_w}{k}\right)-\exp\left(-\frac{J_w S}{D}\right)\right]}\right\} \quad (4)$$

$$J_s = B\left\{\frac{c_D\exp\left(-\frac{J_w S}{D}\right)-c_F\exp\left(\frac{J_w}{k}\right)}{1+\frac{B}{J_w}\left[\exp\left(\frac{J_w}{k}\right)-\exp\left(-\frac{J_w S}{D}\right)\right]}\right\} \quad (5)$$

이때 Π_D, Π_F, C_D, C_F, D, k는 각각 유도 용액의 삼투압, 유입 용액의 삼투압, 유도 용액의 농도, 유입 용액의 농도, 유도 용질의 확산계수, 유입 용질의 확산 계수를 나타낸다.

3. 결과 및 고찰

한쪽 말단에 카르복실산 작용기를 가지고 있는 α-Monocarboxy-ω-monomethoxy poly(ethylene glycol) (MPEG-COOH)는 Scheme 1에 나타나 있는 것과 같이 폴리에틸렌글리콜의 히드록시기를 succinic anhydride 를 통해 카르복실기로 치환함으로써 합성되었다. MPEG-COOH의 화학구조는 수소 핵자기 공명 스펙트럼에서(Fig. 2(a)), 2.65 ppm 및 4.26 ppm에 새로운 시그널이 관찰되는 것을 통해 증명되었다. 구조 상으로 예측한 수소 핵자기 공명 스펙트럼 시그널들의 적분비와 실제 스펙트럼에서 계산한 적분비가 일치하는 것을 통하여 MPEG-COOH가 성공적으로 합성되었다는 사실을 확인하였다.



Scheme 1. Synthesis of ethyl cellulose-*graft*-poly(ethylene glycol) (EP).

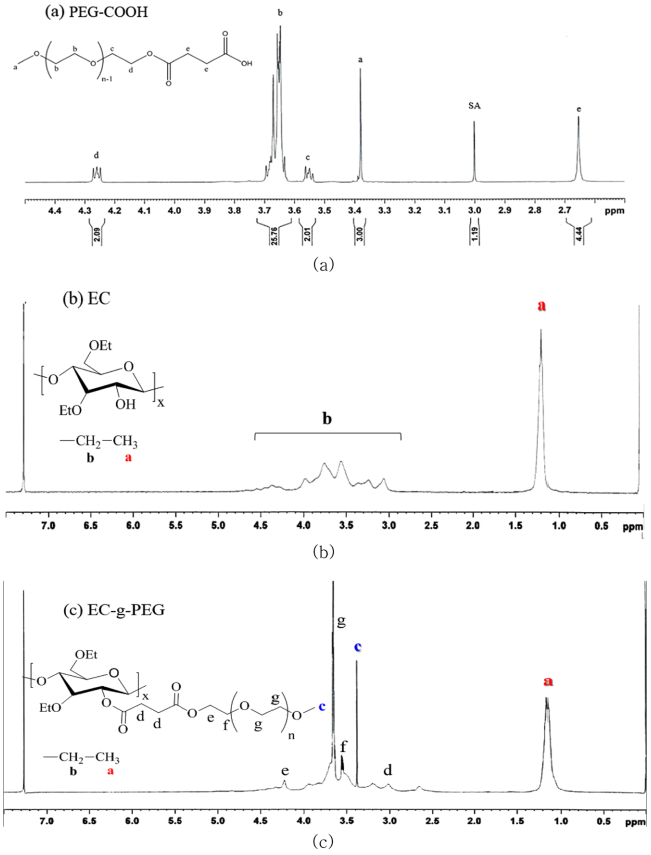


Fig. 2. ^{1}H NMR Spectra of (a) MPEG-COOH, (b) EC, (c) EP.

에틸셀룰로스(EC)의 한쪽 말단에 MPEG-COOH가 도입된 에틸셀룰로스-폴리에틸렌글리콜 가지형 고분자(ethyl cellulose-*g*-poly(ethylene glycol), EP)는 DCC를 커플링제로, DMAP을 촉매로 사용하는 조건하에서 EC의 히드록시기와 MPEG-COOH간의 에스테르화 반응을 통해 합성되었다[22]. Fig. 2(b)에 나타난 EC의 수소 핵자기 공명 스펙트럼과 비교해보았을 때, Fig. 2(c)에서 관찰되는 EP의 수소 핵 자기 공명 스펙트럼에서는 기존의 EC 시그널 이외에 3.55 ppm에서 폴리에틸렌글리콜 가지의 말단 메톡시 작용기의 시그널이 확인되며, 이는 EP의 화학적 구조가 EC에 폴리에틸렌글리콜이 도입된 가지형 고분자임을 시사한다. 이러한 EP의 치환도(DS_{PEG})는 반복 단위당 폴리에틸렌작용기의 몰수로 계산될 수 있으며, 아래 식 (6)과 같이 나타나진다.

$$DS_{PEG} = (I_c / I_a) \times DS_{Et} \quad (6)$$

식 (6)에서, DS_{Et}는 EC에 존재하는 히드록시 작용기의 몰비율을 나타내며, I_a 및 I_c는 1.15 ppm 및 3.35 ppm에 나타나는 시그널의 적분값을 의미한다. 식 (6)에 따른 계산 결과, DS_{PEG}는 0.23으로 계산되었으며, 이는 EC 1 반복 단위당 약 0.23에 해당하는 폴리에틸렌글리콜이 도입되는 것을 의미한다. Fig. 3에 나타난 적외선 분광 분석 스펙트럼을 확인해 보았을 때, 1730~1735 cm^{-1} 파장에서 카르보닐의 신축진동에 의한 시그널이 관찰되며, 이는 에스테르화 반응이 성공적으로 수행되었음을 의미한다.

비용매 유도 상분리법을 통해 EC와 EP 다공성 지지체를 형성하였다. EP의 친수성 증대로 인한 효과를 검증하기 위하여, EC 지지체는 대조군으로 제작되었다. 친수성의 차이로 인하여, EC와 EP의

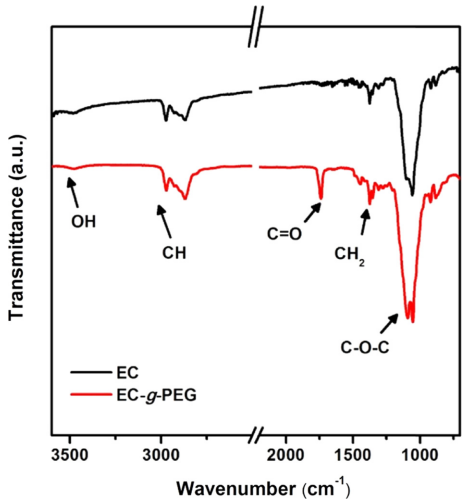


Fig. 3. IR spectra of EC and EP.

용매에 대한 용해도가 상이하였으므로, DMAc, NMP 및 TFC 용매의 비율을 조절하여 각 고분자에 대해 최적화된 용액을 제조하여 이들을 제막에 사용하였다. Fig. 4에 전계 방출 주사 전자 현미경을 이용하여 각 지지체의 표면을 분석한 결과가 나타나 있다. EC와 EP 지지체는 모두 평탄한 표면 구조를 보였으며, 약 10,000 배의 배율에서도 기공이 관찰되지 않았다. 광학 현미경을 통하여 단면 구조를 관찰하였을 때, 두 지지체는 모두 127 μm의 비슷한 두께를 보였다. Table 1은 물에 침지된 상태와 건조된 상태에서 두께를 보여주는데, EP 지지체의 경우 건조된 상태일 때 더욱 수축하는 경향을 보였다.

X-선 광전자 분석을 통하여 EC와 EP 지지체의 표면 원자 구성을 분석하여 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. C1s 스펙트럼 분석결과, EP는 288.7 eV 부근에서 O=C-O 에 해당하는 새로운 시그널을 보였으며, EC에서 관찰되던 288.4 eV 부근의 C-OH 시그널은 사라지는

Table 1. The thickness of substrates before and after drying

Sample	Wet	Dried
EC	127.5 ± 1.4 μm	110 ± 1.2 μm
EP	126.3 ± 0.8 μm	80 ± 1.1 μm

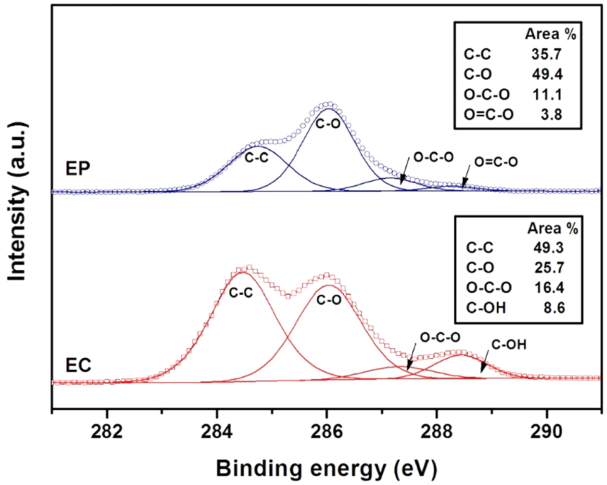


Fig. 5. XPS of (a) EC and (b) EP substrates.

것이 확인되었다. Table 2에서 X-선 광전자 분석을 바탕으로 한 각 지지체의 원소 구성 비율이 도시되어 있는데, EP 지지체에 존재하는 산소 원자의 비율이 EC 지지체에 비해 더 높다는 것을 알수있다. 이는 EP에 존재하는 폴리에틸렌글리콜이 산소 원자의 비율을 증가시킨 것이다.

지지체의 구조적 고유 특성을 확인해보기 위하여 물에 대한 접촉각, 공극률 및 순수 수투과도를 측정하여 Table 3에 도시하였다. 지지체의 수중에서의 친수성을 비교해보기 위하여 captive air bubble

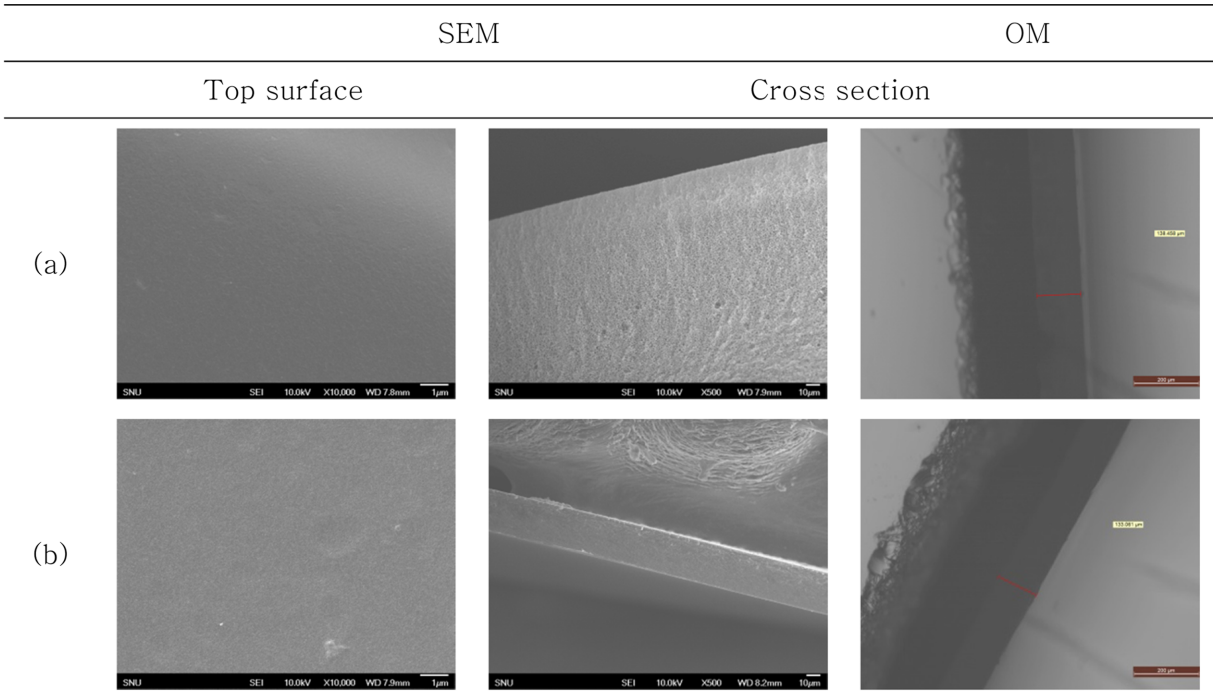


Fig. 4. SEM and OM images of (a) EC and (b) EP substrates.

Table 2. XPS elemental composition (in at%) of the surfaces of the EC and EP substrates

Sample	C 1s	O 1s	O/C measured	O/C theoritical
EC	73.16	26.84	0.37	0.50
EP	67.53	32.47	0.48	0.55

Table 3. The properties of the substrates with respect to contact angle, porosity and pure water permeability (PWP) of the EC and EP substrates

Sample	Porosity (%)	Contact angle (°)	PWP (L/m^2 h bar)
EC	69.1 ± 0.1	79.3 ± 1.6	124 ± 3
EP	81.6 ± 0.0	47.9 ± 0.7	425 ± 5

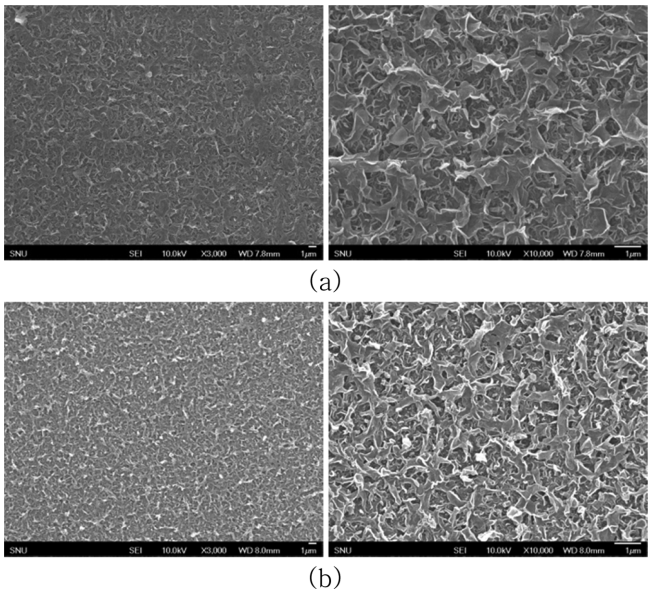


Fig. 6. SEM images of (a) TFC-EC and (b) TFC-EP membranes.

방식을 이용하여 물에 함침시킨 지지체에 공기 방울을 접촉시켜 측각을 시행하였다. 측정 결과, EC 지지체의 경우 79.3°의 접촉각을 보였으며, EP 지지체는 47.9°의 값을 나타내었다. 이러한 결과는 EP 지지체의 친수성 폴리에틸렌글리콜 작용기의 영향으로 인한것이며, X-선 광전자 분석 또한 이러한 결과를 뒷받침해준다. 특히, EP 지지체는 EC 지지체에 비해 높은 공극률과 순수 수투과도를 보이는데, 이 또한 같은 이유에서 기인한 것으로, EP의 친수성으로 인해 지지체 형성 과정에서 상분리 지연이 일어났기 때문이다[23].

EC 지지체와 EP 지지체 위에 MPD와 TMC의 계면중합을 통한 폴리아미드 층의 형성을 통하여 복합막을 제조하였다. EC 지지체와 EP 지지체를 이용하여 제조된 복합막을 각각 TFC-EC와 TFC-EP로 명명하였다. Fig. 6은 TFC-EC와 TFC-EP의 표면 구조를 보여주는데, 폴리아미드의 특징적인 ridge-and-valley 구조가 확인된다[24]. 이는 EC와 EP 지지체가 계면중합에 적당한 크기의 표면 기공을 가지고 있어 폴리아미드가 지지체 계면 위에 최적의 분리 성능을 지닐 수 있게끔 제조된 것을 의미한다. 폴라아미드 활성층의 구조적 차이에 대한 정밀한 확인을 위하여, 원자간력 현미경 측정을 통한 표면의 낙차를 확인하여 이를 Fig. 7에 도시하였다. 측정 결과 TFC-EC와 TFC-EP의 낙차는 각각 79.3 nm 및 80.5 nm로 확인되었다. 이러한 결과들을 고려해 볼때, 두 복합막에서 활성층은 흡사한 표면 구조를 가지는 것으로 여겨진다.

TFC-EC및 TFC-EP에 대하여 다양한 농도에서의 정삼투 성능, 즉 수투과율(A), 염투과율(B), 및 막구조 파라미터(S) 등을 측정하여 Table 4에 기술하였다. 최적의 정삼투 성능을 발휘하기 위해서는 높은 수투과율 및 낮은 염투과율을 보여야 정삼투 분리막으로서 높은 수투과도 및 낮은 역방향 염 투과도를 보일 수 있다. Table 4에 따르면, TFC-EP의 경우 TFC-EC 보다 낮은 B/A 값을 보이는데, 이는 TFC-EP가 TFC-EC에 비해 높은 수투과율과 낮은 염투과율을 가지는 것을 의미하며, TFC-EP가 정삼투막으로 보다 적합함을 나타낸다. 또한 낮은 막구조 파라미터 값은 정삼투 분리막의 구조가 내부 농도 분극(internal concentration polarization: ICP) 현상을 최소화시켜 수투과도의 감소를 막을 수 있음을 시사한다. 측정 결과, TFC-EP 의 수투과율은 TFC-EC 보다 높았지만, 염투과율 또한 높았으며, 이는 다른 연구 결과에서도 흔히 관찰되는 현상으로 TFC-EP 지지체의 증가된 친수성과 공극률에 기인하는 것으로 예측된다[24]. TFC-EP의 막구조 파라미터는 TFC-EC에 비해 현저히 낮았는데, 이는 TFC-EP를 정삼투 분리막으로 사용했을 경우, 내부 농도 분극에 의한 수투과도

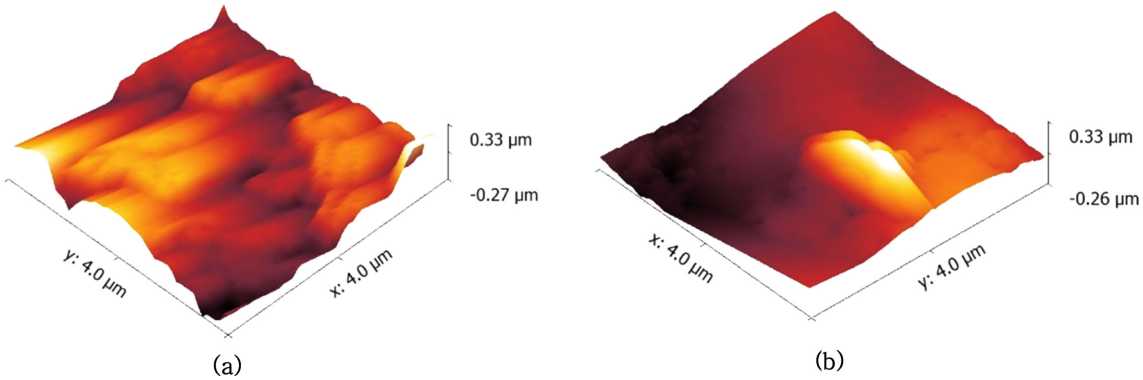


Fig. 7. 3D AFM images of the top surface of (a) TFC-EC and (b) TFC-EP substrates.

Table 4. The transport properties and structural parameters of TFC-FO membranes

Sample	Water permeability, A (L/m^2 h bar)	Salt permeability, B (L/m^2 h)	B/A	Structural parameter, S (μm)
TFC-EC	0.296	0.646	2.182	663
TFC-EP	0.695	0.741	1.066	452

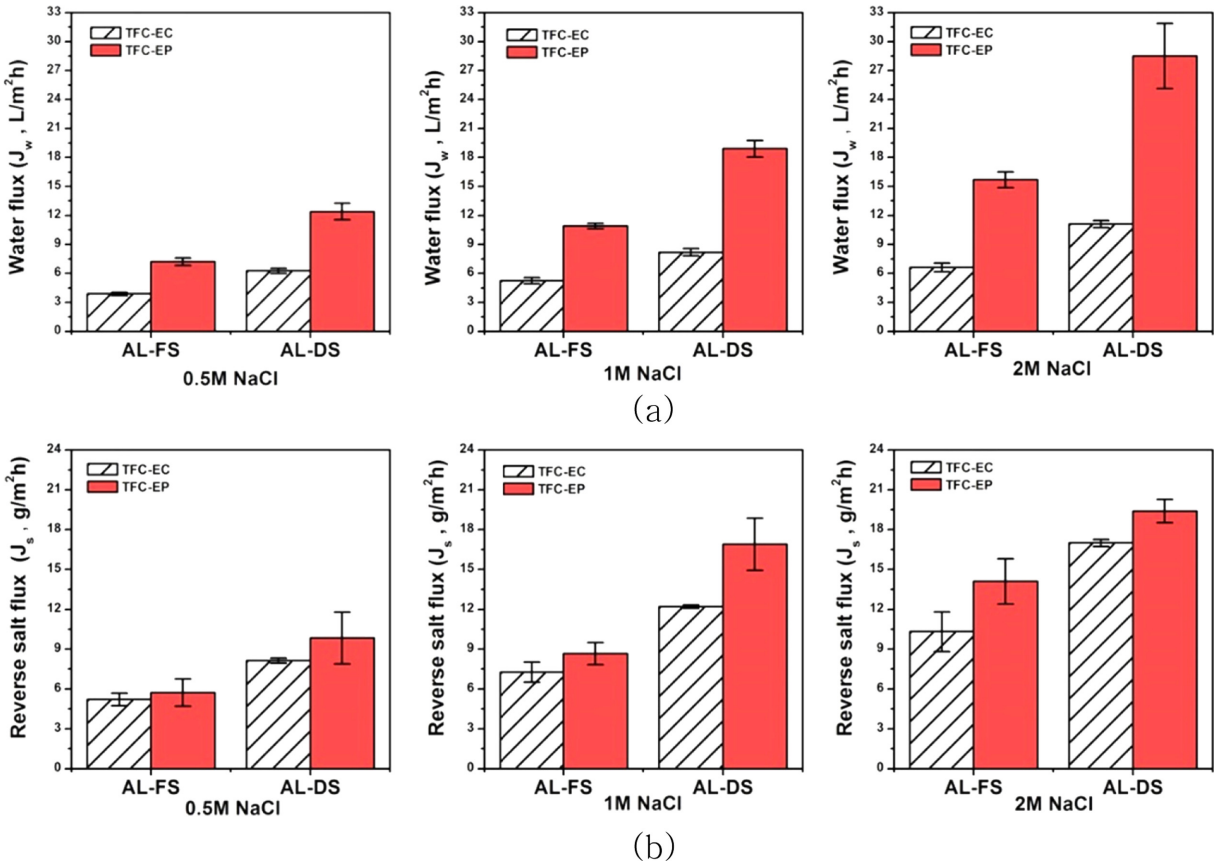


Fig. 8. (a) Water flux and (b) reverse salt flux of TFC-EC and TFC-EP membranes.

감소가 적기 때문에 TFC-EP가 정삼투 분리막으로서 적절하다는 사실을 입증한다.

Fig. 8은 유도 용액의 농도를 0.5몰, 1몰, 2몰 염화나트륨 용액으로 변화시키면서 측정한 TFC-EC와 TFC-EP의 수투과도 및 염투과도를 배향에 따라 보여준다. 유도 용액의 농도가 올라가면 두 용액간 삼투압 차가 커지기 때문에 수투과도가 증가하였지만, 유도 용액에서 유입 용액으로의 염투과도 또한 증가하는 결과를 나타내었다. 이러한 상충 관계는 정삼투 공정에서 흔히 관찰되는 것으로, 정삼투 분리막이 완벽한 차단막이 아니기에 발생하는 현상이다[25]. 또한 막 배향에 따라서도 정삼투 성능에서 차이를 보였는데, 활성층이 유도 용액을 향하는 AL-DS 모드의 경우 활성층이 유입 용액을 향하는 AL-FS 모드에 비해 높은 수투과도를 나타내었다. 이는 AL-FS 모드의 경우 지지층이 유도 용액을 향하게 되면서 내부 농도 분극 현상이 발생하게 되어 유효 삼투압 기울기가 낮아지기 때문이다[25]. TFC-EC의 경우 내부 농도 분극 현상이 더욱 심하게 발생하므로, AL-DS 모드에 비해 더욱 높은 수투과도의 감소를 보였다.

Fig. 9에서 유도 용액의 농도에 따른 수투과도를 도시하였다. TFC-EC는 유도 용액의 농도가 올라가면서 수투과도의 증가 폭이 줄어드는데, 이는 유도 용액의 농도 증가로 인한 내부 농도 분극 현상의 심화에서 기인한 것이다. 내부 농도 분극 현상이 심해지면, TFC-EC의 EC 지지체 내부에서의 물 분자 혹은 유도 용질의 확산이 저해되어, 지지체 안에서의 유도 용액의 농도가 실제 유도 용액의 농도보다 낮아지게 된다. 이에 따라 유입 용액에서의 수투과를 유발하는 유효 삼투압 차이가 실제 삼투압 차이보다 줄어들게 되고, 수투과도 감소하게 된다. TFC-EP의 경우 농도가 높아짐에 따라 수투

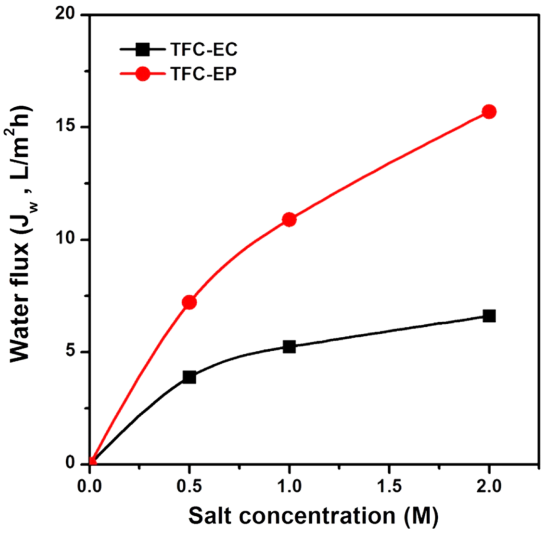


Fig. 9. Water flux differences between TFC-EC and TFC-EP membranes at AL-FS mode.

과도의 감소 현상이 상대적으로 덜한 것으로 관찰되었는데, 이는 TFC-EP에서는 내부 농도 분극 현상이 상대적으로 완화되었음을 나타낸다[26,27]. 이러한 결과는 TFC-EP의 낮은 막구조 파라미터 값으로도 설명 가능하다.

TFC-EC 및 TFC-EP의 수투과도를 염투과도의 역수와 함께 도시하여 이를 상용화된 HTI 사의 cellulose triacetate (CTA) 막과 비교하고자 하였다. 이상적인 정삼투 분리막은 높은 수투과도와 낮은 염

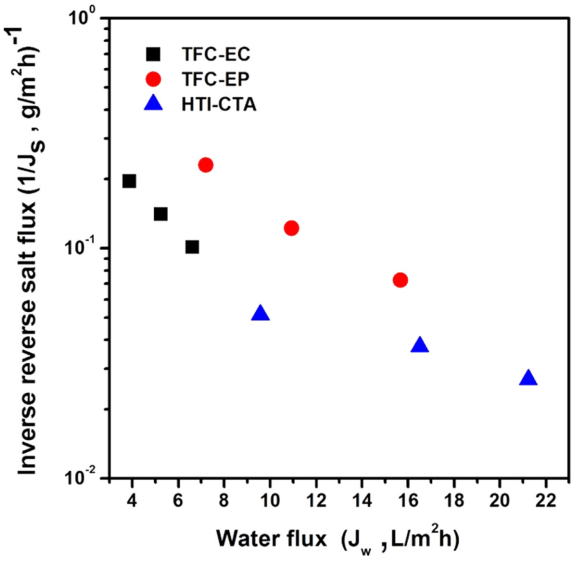


Fig. 10. Forward osmosis performances of TFC-EC, TFC-EP and HTI-CTA membrasnes.

투과도를 보여야 하므로, 수투과도를 염투과도의 역수와 함께 도시하였을 때 해당 도표의 오른쪽 위에 그 값이 있을수록 이상적인 분리막에 가까움을 의미한다[28]. Fig. 10에서, TFC-EP는 CTA 막에 비해 보다 도표의 오른쪽 위를 향하고 있으며, 특히 비슷한 수투과도 값에서 더욱 낮은 염투과도 값을 보이는 것을 확인하였다. 이러한 결과를 고려할 때, TFC-EP의 경우 TFC-EC 뿐만 아니라 현재 상용화된 막에 비해 높은 정삼투 성능을 보이는 것을 보여준다.

4. 결 론

본 연구에서는 에틸셀룰로스(EC)에 폴리에틸렌글리콜 작용기가 도입된 가지형 고분자인 에틸셀룰로스-폴리에틸렌글리콜(ethyl cellulose-*g*-poly (ethylene glycol), EP)을 합성하고 이를 정삼투 복합막을 위한 지지체로 활용하고자 하였다. 개질 전 EC와 비교했을 때, 폴리에틸렌글리콜 작용기가 도입된 EP는 증가된 친수성으로 인하여 지지체 상태에서 물에 대한 낮은 접촉각 및 높은 순수 수투과도를 보였다. 이러한 경향은 복합막 형성 후에도 이어져, EP 지지체로 이루어진 복합막(TFC-EP)은 정삼투 실험에서 EC 지지체로 이루어진 복합막(TFC-EC)에 비해 높은 수투과도를 보였다. 특히, 친수성의 증가는 지지체 형성 과정에서의 구조 변화로 이어져, TFC-EP의 막구조 파라미터는 TFC-EC의 막구조 파라미터에 비해 훨씬 낮은 값을 보였는데, 이는 TFC-EP가 정삼투 공정에 적용되었을 때 내부 농도분극이 TFC-EC에 비해 상대적으로 완화되기 때문이다. 이러한 결과는 유도 용액의 농도가 증가함에 따라 더욱 두드러졌다. 상용화된 막과 비교했을 때, TFC-EP는 비슷한 수투과도 범위에서 더욱 낮은 염투과도를 보였으며, 이는 TFC-EP가 정삼투 공정에 적용될 수 있는 가능성을 보여준다.

감 사

본 연구는 한국연구재단 일반연구자지원사업(과제번호: NRF-2013R1A1A2008607) 및 중소기업청의 WC300 프로젝트(S2340684)인 "고효율(21%), 저비용 결정질 실리콘 태양전지 전극소재 개발"에 의해 지원된 것입니다.

References

1. Raphael, S., "Energy Issues in Desalination Processes," *Environ. Sci. Technol.*, **42**, 8193-8201(2008).
2. Shannon, M. A., "Science and Technology for Water Purification in the Coming Decades," *Nature*, **452**, 301-310(2008).
3. Kessler, J. O. and Moody, C. D., "Drinking Water from Sea Water by Forward Osmosis," *Desalination*, **18**, 297-306(1976).
4. Ahmad, A. L., Abdulkarim, A. A., Ismail, S. and Seng, O. B., "Optimization of PES/ZnO Mixed Matrix Membrane Preparation Using Response Surface Methodology for Humic Acid Removal," *Korean J. Chem. Eng.*, **33**, 997-1007(2016).
5. McGinnis, R. L. and Elimelech, M., "Global Challenges in Energy and Water Supply: The Promise of Engineered Osmosis," *Environ. Sci. Technol.*, **42**, 8625-8629(2008).
6. Miller, J. E. and Evans, L. R., "Forward Osmosis: A New Approach to Water Purification and Desalination," Sandia National Laboratories Report, 1-51(2006).
7. Chung, T.-S., "Forward Osmosis Processes: Yesterday, Today and Tomorrow," *Desalination*, **287**, 78-81(2012).
8. Chen, G. E., Sun, L., Xu, Z. L., Yang, H., Hunag H. H. and Liu, Y. J., "Surface Modification of Poly(vinylidene fluoride) Membrane with Hydrophilic and Anti-fouling Performance via a Two-step Polymerization," *Korean J. Chem. Eng.*, **32**, 2492-2500(2015).
9. Lee, K.-W., Han, M.-J. and Nam, S.-T., "Characteristics of Flux Decline in Forward Osmosis Process for Asymmetric Cellulose Membrane," *Korean Chem. Eng. Res.*, **52**, 328-334(2014).
10. McCutcheon, J. R. and Elimelech, M., "Influence of Concentrative and Dilutive Internal Concentration Polarization on Flux Behavior in Forward Osmosis," *J. Membr. Sci.*, **284**, 237-247(2006).
11. Gray, G. T., McCutcheon, J. R. and Elimelech, M., "Internal Concentration Polarization in Forward Osmosis: Role of Membrane Orientation," *Desalination*, **197**, 1-8(2006).
12. Mehta, G. D. and Loeb, S., "Performance of Permasep B-9 and B-10 Membranes in Various Osmotic Regions and At High Osmotic Pressures," *J. Membr. Sci.*, **4**, 335-349(1979).
13. Yip, N. Y., Tiraferri, A., Phillip, W. A., Schiffman, J. D. and Elimelech, M., "High Performance Thin-film Composite Forward Osmosis Membrane," *Environ. Sci. Technol.*, **44**, 3812-3818(2010).
14. Chou, S., Shi, L., Wang, R., Tang, C. Y., Qiu, C. and Fane, A. G., "Characteristics and Potential Applications of a Novel Forward Osmosis Hollow Fiber Membrane," *Desalination*, **261**(3), 365-372(2010).
15. Widjojo, N., Chung, T.-S., Weber, M., Maletzko, C. and Warzelhan, V., "The Role of Sulphonated Polymer and Macrovoid-Free Structure in the Support Layer for Thin-Film Composite (TFC) Forward Osmosis (FO) Membranes," *J. Membr. Sci.*, **383**(1-2), 214-223(2011).
16. Ma, N., Wei, J., Qi, S., Zhao, Y., Gao, Y. and Tang, C. Y., "Nanocomposite Substrates for Controlling Internal Concentration Polarization in Forward Osmosis Membranes," *J. Membr. Sci.*, **441**, 54-62(2013).
17. Emadzadeh, D., Lau, W. J., Ismail, A. F. and Rahbari-Sisakht, M., "Synthesis and Characterization of Thin Film Nanocomposite Forward Osmosis Membrane with Hydrophilic Nanocomposite

Support to Reduce Internal Concentration Polarization," *J. Membr. Sci.*, **449**, 74-85(2014).
18. Emadzadeh, D., Lau, W. J. and Ismail, A. F., "Synthesis of Thin Film Nanocomposite Forward Osmosis Membrane with Enhancement in Water Flux without Sacrificing Salt Rejection," *Desalination*, **330**, 90-99(2013).
19. Emadzadeh, D., Lau, W. J., Matsuura, T., Rahbari-Sisakht, and Ismail, A. F., "A Novel Thin Film Composite Forward Osmosis Membrane Prepared from Psf–Tio2 Nanocomposite Substrate for Water Desalination," *Chem. Eng. J.*, **237**, 70-80(2014).
20. Klemm, D., Heublein, B., Fink, H.-P. and Bohn, A., "Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material," *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **44**, 3358-3393(2005).
21. Tiraferri, A., Yip, N. Y., Straub, A. P., Castrillon, S. R.-V. and Elimelech, M., "A Method for the Simultaneous Determination of Transport and Structural Parameters of Forward Osmosis Membranes," *J. Membr. Sci.*, **444**, 523-538(2013).
22. Neises, B. and Steglich, W., "Simple Method for the Esterification of Carboxylic Acids," *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **17**, 522-524(1978)
23. Widjojo, N., Chung, T.-S., Weber, M., Maletzko, C. and Warzelhan, V., "The Role of Sulphonated Polymer and Macrovoid-Free Structure in the Support Layer for Thin-Film Compoiste (TFC) Forward Osmosis (FO) Membranes," *J. Membr. Sci.*, **383**(1-2), 214-223(2011).
24. Ghosh, A. K., Jeong, B. -H., Huang, X. and Hoek, E. M. V., "Impacts of Reaction and Curing Conditions on Polyamide Composite Reverse Osmosis Membrane Properties," *J. Membr. Sci.*, **311**, 34-45(2008).
25. Ming, X., Price, W. E. and Nghiem, L. D., "Rejection of Pharmaceutically Active Compounds by Forward Osmosis: Role of Solution pH and Membrane Orientation," *Sep. Purif. Technol.*, **93**, 107-114 (2012).
26. Han, G., Chung, T.-S., Toriida, M. and Tamai, S., "Thin-Film Composite Forward Osmosis Membranes with Novel Hydrophilic Supports for Desalination," *J. Membr. Sci.*, **423**, 543-555(2012).
27. Zhengzhong, Z. Lee, J. Y. and Chung, T.-S., "Thin Film Composite Forward-Osmosis Membranes with Enhanced Internal Osmotic Pressure for Internal Concentration Polarization Reduction," *Chem. Eng. J.*, **249**, 236-245(2014).
28. Han, J., Cho, Y. H., Kong, H., Han, S. and Park, H. B., "Preparation and Characterization of Novel Acetylated Cellulose Ether (Ace) Membranes for Desalination Applications," *J. Membr. Sci.*, **428**, 533-545(2013).