

Layer-by-Layer 나노코팅법을 이용한 수분회수용 폴리에테르술폰 중공사막의 표면개질

박소정 · 윤상희* · 최원길* · 조성근** · 이형근*[†] · 허강무[†]

충남대학교 고분자공학과, *한국에너지기술연구원, **한국화학연구원
(2015년 2월 22일 접수, 2015년 3월 10일 수정, 2015년 3월 13일 채택)

Surface Modification of Polyethersulfone Hollow Fiber Membrane for Water Recovery Using Layer-by-Layer Nanocoating Method

So Jung Park, Sang Hee Yun*, Won Kil Choi*, Seong-Keun Cho**, Hyung Keun Lee*[†], and Kang Moo Huh[†]

Department of Polymer Science and Engineering, Chungnam National University,
99 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea

*Low Carbon Process Laboratory, Korea Institute of Energy Research,
152 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea

**Chemical Materials Solutions Center, Korea Research Institute of Chemical Technology,
141 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-600, Korea

(Received February 22, 2015; Revised March 10, 2015; Accepted March 13, 2015)

초록: 본 연구에서는 폴리에테르술폰(PES) 중공사막을 수분 회수용 분리막으로 응용하고자 layer-by-layer(LbL) 코팅법에 의한 표면개질을 통하여 PES 중공사막의 수분회수능을 향상시키고자 하였다. PES의 술폰화를 통해 음이온성 sulfonated PES(SPES)를 합성하였고, 양이온성 고분자인 polyallylamine hydrochloride(PAH)와 함께 LbL 코팅 수용액 제조에 사용하였다. 표면개질된 PES 중공사막의 특성 변화를 접촉각, ζ -potential, XPS, SEM 분석 등을 통해 관찰하였고, 수분투과도 및 선택도에 대한 성능평가를 실시하였다. LbL 코팅된 PES 중공사막은 50~80 nm 두께의 LbL 나노코팅층을 형성하였으며, 상대적으로 낮은 접촉각과 높은 수분투과도를 보였다. 본 결과를 통해 LbL 코팅법을 이용한 PES 중공사막의 표면개질은 표면 친수성 및 분리막 수분투과도 향상에 효과적임을 확인하였다.

Abstract: Polyethersulfone (PES) hollow fiber membrane was surface-modified for application as a separation membrane to recover water vapor from the flue gas. Hydrophilic sulfonated PES (SPES) was prepared by introducing a sulfonic acid group in PES structure and was used for the layer-by-layer (LbL) coating solution with polyallylamine hydrochloride (PAH). The surface characteristics of the modified PES membranes were observed by XPS, SEM, ζ -potential and contact angle measurements. The formation of hydrophilic nano-coating layer with 50~80 nm in thickness on the surface of PES hollow fiber membranes by the LbL coating method led to relatively lower contact angle and higher water vapor permeance. As a result, the LbL coating method could be considered as a useful method for surface-modification of PES hollow fiber membrane to enhance their surface hydrophilicity and water vapor permeance.

Keywords: polyethersulfone, hollow fiber membrane, sulfonated polyethersulfone, layer-by-layer coating, surface hydrophilicity, water vapor permeance.

서 론

세계적인 인구증가에 따른 물에 대한 수요 증가와 산업의 발달 및 오염의 확산으로 인해 물을 재활용할 수 있는 기술 개발이 요구되며, 여러가지 기술 중에서 막을 이용한 담수화 및 재활용 기술을 통해 대체수자원을 개발하는 연구가 활발

히 진행되고 있다.^{1,2} 특히 화력발전소에서 대량으로 방출되는 연소배가스에 포함된 수분을 선택적으로 회수 및 분리하는 막분리 기술에 대한 관심이 증가하고 있다.³

기체분리막 공정은 특수하게 제작된 한쪽 면으로 혼합기체가 접촉되어 막 반대면의 압력이 저압의 상태로 될 때 혼합기체 중의 특정 기체가 막을 투과하는 현상을 이용하여 분리하는 방법이다.⁴ 막분리 공정은 에너지 효율이 높고, 공정이 비교적 간단하여 scale-up이나 scale-down이 용이하다는 장점을 가지고 있다. 또한 기계적인 결합이 간편하여 물리·화학

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: khuh@cnu.ac.kr

©2015 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

적 혹은 생물학적인 공정과 조합되어 사용될 수 있기 때문에 그 적용성이 높다.⁵ 막분리 기술을 적용하여 연소배가스 내 수분의 선택적 회수가 가능하면 추가적인 가열공정을 거치지 않고도 높은 순도의 수분을 효율적으로 분리해낼 수 있다.⁶

고분자 분리막 소재로 널리 쓰이는 폴리에테르술폰(polyethersulfone, PES)은 호박색의 비결정성 수지로서 내크립성이 양호하고, 화학 저항성이 뛰어나다.⁷ 고분자 구조에 유연성을 제공해주는 에테르, 디알릴 술폰 그룹이 존재하기 때문에 기계적인 물성이 우수하며 가공성이 좋다.⁸ 또한 유리전이온도가 225 °C로 높은 사용온도 조건에서도 잘 견딜 수 있어 항공기용 구조재, 내열 도료, 분리막 소재 등으로 널리 사용되고 있다.⁹ 한편, 수분회수용 분리막 응용에 제한을 주는 PES의 낮은 친수성을 개선하기 위해 우수한 기계적 물성을 유지하면서 친수성을 향상시킬 수 있는 다양한 개질 방법에 대한 연구가 활발히 진행 중이다.¹⁰ 분리막용 재료의 물리·화학적 특성을 변화시키는 일반적인 방법에는, 분리막용 고분자 매트릭스를 개질시키거나 막 제조 후에 표면개질을 통해 분리막의 성능을 향상시키는 방법이 있다. 또한 개질제로서 친수성 고분자를 사용하여 두 가지 혹은 그 이상의 개질제와 분리막용 고분자를 물리적으로 혼합하여 조합 비율에 따라 다양한 특성을 구현해내는 방법이 있다.¹¹⁻¹³

술폰화는 PES에 친수성 성질을 부여할 수 있는 대표적인 화학적 개질 방법으로 고분자의 친수성 성질을 향상시키고 수분 투과량, 투과도, 그리고 이온전도도를 증가시킬 수 있다는 장점이 있다.^{8,10,14} 그러나 PES를 술폰화시키는 반응은 PES 분자 구조 내에 존재하는 술폰 그룹의 전자를 끌어당기는 성질이 방향족 고리의 친전자성 치환반응을 비활성화시키기 때문에 술폰화 반응을 위해서는 강력한 술폰화제를 사용하거나 충분히 긴 반응 시간이 필요하다고 보고되고 있다.^{15,16} 일반적으로 많이 쓰이는 술폰화제로는 발연황산(oleum), 클로로술폰산(chlorosulfonic acid, CSA) 등이 있는데, 특히 클로로술폰산은 간단하고 적합성이 뛰어나며 균일한 친전자성 치환반응을 가능하게 하는 장점이 있어 많은 방향족 고분자의 술폰화 반응을 위한 술폰화제로서 이용되어져 왔다.¹⁷⁻²¹ 그러나 PES의 경우 술폰화도(degree of sulfonation, DS)가 증가함에 따라 강한 극성의 술폰산 그룹이 고분자 사슬로 도입됨으로 인해 재료의 기계적 물성이 감소하게 되어 분리막 소재로서의 성능이 떨어진다고 알려져 왔다.^{22,23}

본 연구에서는 PES의 벌크물성에는 영향을 주지 않으면서 수분 회수능을 향상시켜주기 위해 layer-by-layer(LbL) 표면 코팅법을 이용하여 PES 중공사막 표면에 나노코팅층을 도입하고자 하였다.

LbL 코팅법은 상반된 전하를 갖는 고분자전해질의 순차적 흡착에 의한 다층막 코팅층을 형성하는 방법으로²⁴ 각각의 층과 층 사이에 정전기적 인력, 수소결합 또는 공유결합 등으로 연결되어 있어 구조적으로 매우 안정하다.²⁵ 또한 주용매

로 물을 사용하고 용액의 농도가 낮기 때문에 환경적인 영향이 적고, 박막제조 공정이 간단하여 막 두께를 나노 스케일로 제어하기 용이하기 때문에 대면적 코팅에 유리한 장점을 갖고 있다.²⁶⁻²⁹ 따라서 LbL 코팅법은 2차원적 평면 구조 뿐 아니라, 중공사막과 같은 3차원 구조에서도 적용이 가능하여 균일한 나노코팅층을 형성할 수 있을 것으로 기대된다.

본 연구에서는 PES에 친수성 성질을 부여하기 위해 PES 구조에 친수성 관능기 중에 하나인 술폰산 그룹을 치환시킨 음이온성 고분자인 sulfonated PES(SPES)를 합성하고, 양이온성 고분자인 polyallylamine hydrochloride(PAH)와 함께 PES 중공사막 표면에 LbL 코팅법에 의한 나노코팅층 형성을 위해 사용하였다. 제조된 친수성 나노코팅층을 갖는 PES 중공사막의 표면 특성을 분석하고, 성능평가를 위해 수분 투과도 및 선택도를 측정하여 비교하였다.

실 험

시약 및 시료. 본 연구에서 사용된 폴리에테르술폰(PES, $M_n=51000$)은 BASF사(독일)에서 구매하였고, 사용하기 전 진공오븐에서 100 °C 온도 하에서 24시간 동안 건조한 후 사용하였다. PES 중공사막은 한국에너지기술연구원에서 제조한 것을 제공받아 사용하였다.³⁰ *N,N*-dimethylformamide(DMF)와 chlorosulfonic acid(CSA)는 Sigma-Aldrich(미국)에서 구매하였고, dichloromethane(DCM)과 diethyl ether는 (주)삼전화학(한국)에서 구매하였다. LbL 코팅에 쓰인 양이온성 고분자 polyallylamine hydrochloride(PAH, $M_n=120000\sim200000$)는 Polysciences(미국)에서 구입하여 사용하였다. 실험에서 사용한 물은 3차 증류수를 사용하였다.

PES의 술폰화 반응을 통한 SPES 합성. 술폰화 반응을 위하여 PES 10 g을 진공오븐 100 °C에서 24시간 동안 건조 후, DCM 150 mL에 건조한 PES 10 g을 넣고 교반하여 용해시켜 균일혼합물을 제조하였다. 다양한 술폰화도를 유도하기 위해 서로 다른 양(17.6, 26.4, 52.8 g)의 CSA를 천천히 더해준 후 상온에서 6시간 동안 술폰화 반응을 진행하였다. 반응 후 용액을 diethyl ether에 침전시켜 반응을 종료하고, 생성물을 세척 후 진공오븐에서 24시간 동안 건조하여 파우더 상태의 고분자를 수거하였다.

합성 분석. 합성된 SPES의 술폰화 여부를 확인하기 위해서 600 MHz 핵자기공명분광기(nuclear magnetic resonance, NMR, AVANCE III 600)를 이용하였다. SPES 10 mg을 dimethyl sulfoxide- d_6 에 녹여 시료를 제조한 후, 25 °C에서 분석을 실시하였다. 서로 다른 양의 술폰화제를 통해 얻어진 SPES 샘플들의 술폰화도 측정을 위해 titration 방법을 이용하였다. 합성된 SPES 0.5 g을 10 mL의 DMF에 녹인 후, 페놀프탈레인 지시약을 1~2 방울 떨어뜨리고, 0.1 N NaOH 표준용액을 이용하여 titration한 다음 아래의 계산식을 통해 술폰

폰화도(degree of sulfonation, DS)를 계산하였다.

$$DS = 0.232 \text{ M(NaOH)} \times V(\text{NaOH}) / [W - 0.08 \text{ M(NaOH)} \times V(\text{NaOH})] \times 100\%$$

여기서, M(NaOH)는 표준 NaOH 용액의 농도(mol/L), V(NaOH)는 titration에 이용된 NaOH 용액의 부피(mL), W는 넣어준 SPES 시료의 무게(g)를 말한다.

LbL 코팅법을 이용한 PES 중공사막 표면개질. PES 중공사막 시료의 표면에 균일한 LbL 나노코팅층을 형성하기 위해 양이온성 고분자인 PAH와 음이온성 고분자인 SPES(SPES-3)를 3차 증류수에 각각 2 wt%로 녹여 코팅용 수용액을 제조하였다. 코팅 전에 PES의 표면 활성화를 위해 방전세기 1.0 kW, 처리시간 1초의 조건으로 코로나 방전처리를 적용하였다. PES 중공사막 시료를 먼저 양이온성 코팅용액에 담그고, 물로 세척한 뒤 다시 음이온성 코팅용액에 담근 후 물로 세척과정을 반복하는 실험을 진행하였다. 코팅 반복횟수는 0, 4, 8회로 고정하였고, 코팅과정을 거친 PES 중공사막 시료는 상온에서 24시간 동안 건조하였다. LbL 코팅과정을 4회 거친 시료는 L4-PES, 8회 거친 시료는 L8-PES로 표기하여 나타내었다.

접촉각 측정. 접촉각 측정 기기(optical tensiometer, THETA LITE 101, 휴컴시스템, 한국)를 이용하여 LbL 코팅법에 의해 개질된 PES 중공사막 시료의 접촉각 변화를 관찰하였다. 각 시료의 접촉각은 각각 30회 반복 측정 후 평균값을 나타내었다.

X선 광전자 분광기(XPS). LbL 코팅된 후 PES 중공사막의 표면 분석을 위해 X선 광전자 분광기(X-ray Photoelectron Spectroscopy, Thermo, MultiLab 2000)를 이용하였다. 각 처리조건에 따른 PES 중공사막 표면의 화학 결합 및 구조 변화를 분석하였다. Al K α X-ray를 사용하여 energy step size 0.1 eV의 조건으로 측정하였다.

제타전위 측정(Zeta-Potential). 제타전위 측정기(zeta-potential analyzer, ELS-Z2, Otsuka, 일본)를 통해 LbL 코팅 전·후의 ζ -potential 값의 변화를 비교함으로써 PES 중공사막 표면 위에 고분자 전해질 다층막의 형성 여부를 확인하였다.

형태학적 분석(SEM). LbL 코팅법으로 개질된 PES 중공사막 시료의 표면에 나노코팅층의 존재를 확인하고, 두께를 측정하기 위해 주사전자현미경(scanning electron microscopy, S-4800, HITACHI, 일본)을 이용하였다. PES 중공사막 시료를 탄소테이프에 고정시킨 후 30 초간 40 mA로 백금 코팅하고 5.0 kV에서 주사전자현미경의 배율을 50.0 k 배로 고정하여 중공사막의 단면을 관찰하였다.

수분 투과도 및 선택도 측정. LbL 코팅 방법으로 개질된 PES 중공사막의 성능평가를 위해 수분 투과도 및 선택도를 비교 평가하였다.^{30,31} 수분-질소 혼합가스는 중공사막의 shell side로 공급되었고 tube side에 진공을 걸어 투과부에서 일어나는 수분의 농도 분극 문제를 해결할 뿐만 아니라 압력차에 의한 수분 분리가 일어나도록 하였다. 공급부와 잔류부에

HMT(humidity and temperature transmitter, Probe type 344 Vaisala Oyj, Finland)를 연결하여 상대습도 및 절대습도를 측정하였고, 수증기 투과량 Q_{vapor} (cm³(STP)/s)은 식 (1)을 이용하여 얻을 수 있다. 공급부와 잔류부로부터 얻어진 수분-질소 혼합기체는 콜드트랩을 통해 포함된 수증기가 제거된 후에 bubble flow meter(Bilibrator, USA)를 이용하여 측정하였고 이는 식 (1)의 Q_{N_2} (cm³/s)에 해당한다. $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}$ (g/m³)는 절대습도, V_m 은 표준 온도와 압력에서 막을 투과하는 1 mol 당 기체의 부피(22.4 L/mol), $M_{\text{W,H}_2\text{O}}$ 는 물의 분자량(18 g/mol)을 나타낸다.

$$Q_{\text{vapor}} = Q_{\text{N}_2} \gamma_{\text{H}_2\text{O}} V_m / M_{\text{W,H}_2\text{O}} \quad (1)$$

혼합 기체 중 성분 i 의 투과도는 식 (2)에 의해서 결정되었다. 기체 투과도(P_i)는 gas permeation unit(GPU, 1 GPU = 10⁻⁶ cm³(STP)/(cm²sec cmHg)) 단위로 나타내었으며 N_i 는 flux(L/m²h)로서 막의 유효면적 A (cm²)로 Q_i 를 나눠 얻을 수 있었다. ΔP_i 는 혼합기체 중 성분 i 의 공급부와 잔류부의 분압차(cmHg)를 나타내었다. 이때의 부분압력 $P_{i,\text{feed}}$, $P_{i,\text{permeance}}$ 은 공급부와 잔류부의 부분압력으로 같은 온도와 압력하에서 몰분율을 이용하여 계산하였다. 선택도(α_{ij})는 분리막에 단일 기체를 통과시켜 측정한 각 기체의 투과도 비로 나타내며, 기체 j 에 대한 기체 i 의 선택도는 식 (3)과 같이 정의된다.

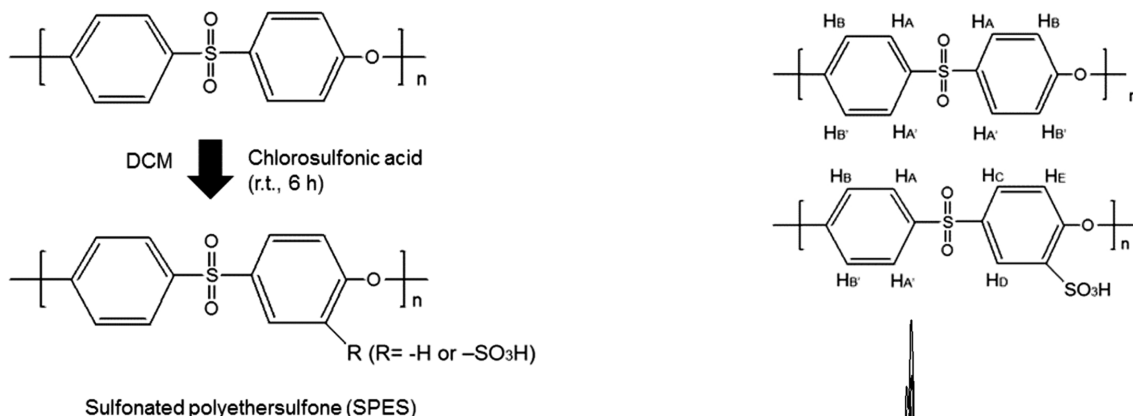
$$P_i = Q_i / A \cdot \Delta P_i = N_i / P_{i,\text{feed}} - P_{i,\text{permeance}} \quad (2)$$

$$\alpha_{ij} = P_i / P_j \quad (3)$$

결과 및 토론

PES 술폰화. PES에 친수성 그룹인 술폰산 그룹을 도입하기 위해서 CSA를 이용하여 Scheme 1에서와 같이 술폰화 반응을 유도하였다. 술폰화 반응은 DCM에 PES를 용해시킨 후 술폰화제인 CSA를 천천히 적하시키고, 6시간 동안 반응시켰다. 술폰화제의 양에 따른 SPES의 술폰화도 변화를 관찰하기 위해 PES와 CSA의 반응중량비를 달리하여 다양한 치환도를 갖는 SPES를 합성하고자 하였다(Table 1). 술폰화 반응이 진행됨에 따라 용매로부터 생성물인 SPES가 상분리되는 것을 관찰함으로써 반응이 진행됨을 확인할 수 있었고, 건조를 통해 얻어진 SPES 파우더는 옅은 노란빛을 띠었다.

¹H NMR 분석을 통해 술폰화 반응 여부를 확인하였다. Figure 1의 분석결과에서 보여지듯이 PES에서의 8 ppm의 signal은 H_{A,A'}을 나타내고, 7.28 ppm은 H_{B,B'}을 나타내며 술폰화는 ortho 위치의 H_{B,B'}에서 일어남을 알 수 있었다. 술폰산기에 의한 방향족 고리의 ortho 위치의 수소가 7.24 ppm에서 8.3 ppm으로 down field shift가 일어나는 것을 관찰하였다. 술폰산기가 도입됨에 따라 H_{C,E} 수소의 signal도 영향을 받아



Scheme 1. Synthesis of sulfonated polyethersulfone (SPES).

Table 1. Synthetic Results of Sulfonated Polyethersulfones

Samples	PES (g)	CSA (g)	DS ^a (%)
SPES-1	10	17.6	32.3±2.0
SPES-2	10	26.4	43.6±2.1
SPES-3	10	52.8	60.5±2.1

^aDegree of sulfonation calculated by titration method.

7.67 ppm 부근에서 새로운 피크가 관찰되었고, 8.3 ppm에서 나타나는 signal은 술폰산기 옆에 위치한 수소(H_D)에 해당하는 signal로서 술폰화 반응의 진행 여부를 알 수 있는 특성 피크이다.²⁸ 이로 인해 PES의 부분 술폰화 반응이 성공적으로 진행되었음을 확인하였다. 또한 넣어준 술폰화제의 양이 증가함에 따라 8.3, 7.67 ppm에서의 피크 강도도 함께 증가함을 확인할 수 있었다. Table 1에서 보여지듯이 DS는 titration 방법을 이용하여 계산하였고, 술폰화제의 비율이 증가함에 따라 DS가 32.3±2.0%에서 60.5±2.1%까지 증가함을 확인하였다. 일반적으로 SPES의 DS가 60% 이상이 되면 수용성을 보이는 것으로 보고되고 있으며,³² 본 실험을 통해 얻은 SPES의 경우에도 DS가 가장 높은 SPES-3이 수용성을 보

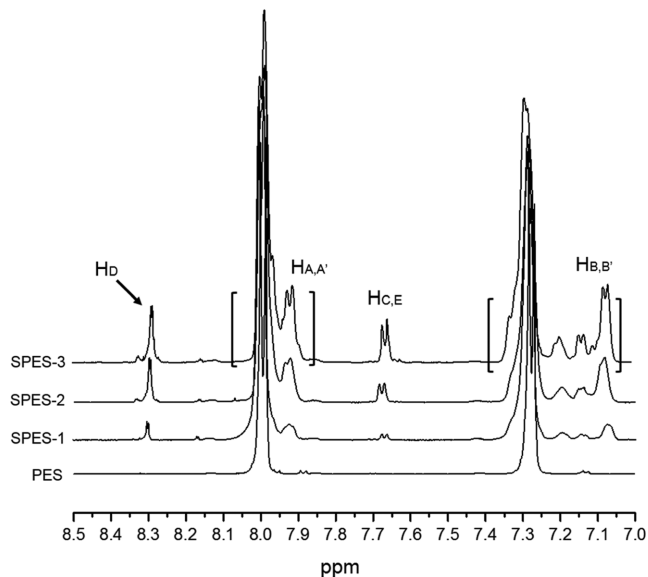
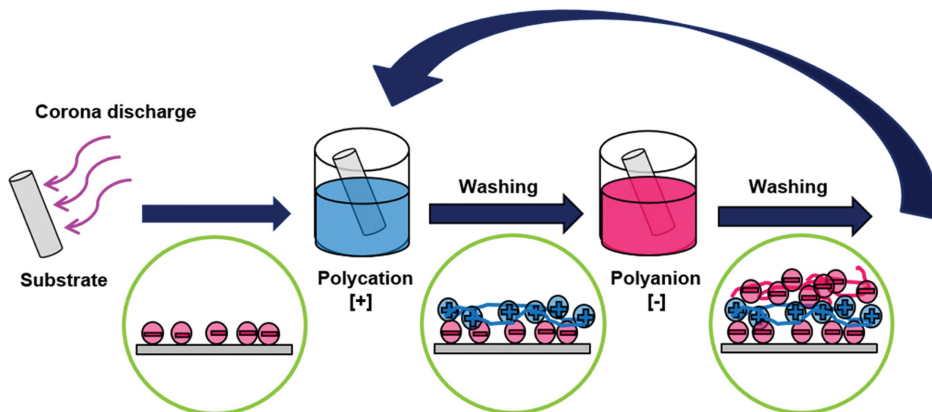


Figure 1. ¹H NMR spectra of polyethersulfone and sulfonated polyethersulfones with different degrees of sulfonation.

였고, 나머지 SPES-1과 SPES-2의 경우에는 불용성이거나 부분적인 수용성을 보였다. 따라서 수용성이 제일 높은 SPES-3를 선택하여 LbL 코팅 수용액 제조에 사용하였다.

LbL 코팅을 이용한 PES 중공사막 표면개질. Scheme 2에서와 같은 LbL 코팅과정을 통해 PES 중공사막 표면에 양이온성 고분자와 음이온성 고분자의 정전기적인 결합을 이용한



Scheme 2. Schematic presentation of the layer-by-layer (LbL) deposition process.

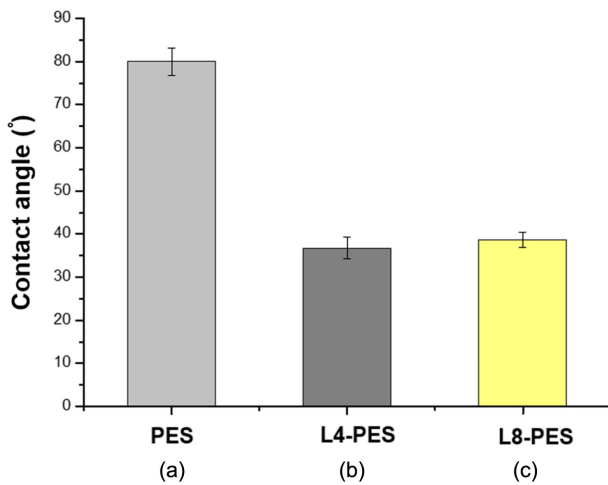


Figure 2. Change of water contact angle of PES hollow fiber membrane with the number of bilayers: (a) unmodified PES; (b) L4-PES; (c) L8-PES.

다층막 나노코팅층을 형성하였다. 표면개질된 중공사막의 접촉각 변화를 측정함으로써 다층박막의 형성에 따른 표면 친수성의 변화를 관찰하였다. Figure 2는 LbL 적층횟수에 따른 접촉각 변화를 나타낸 결과로 표면처리 전 $80 \pm 3.2^\circ$ 에서 4회 적층과정을 거친 후 $36.8 \pm 2.5^\circ$ 로 약 40° 이상의 접촉각 감소 효과를 보임을 확인할 수 있었다. 이는 LbL 코팅층이 형성됨에 따라 고분자 전해질의 적층으로 인한 친수성 향상효과 때문이다. 한편, L8-PES의 접촉각은 $38.7 \pm 1.8^\circ$ 로 L4-PES와 유사한 것을 알 수 있었다. 일반적으로 고분자 박막 위에 물 접촉각은 표면으로부터 약 1 nm 두께의 물리·화학적 조성에 따라 영향을 받는다고 알려져 있는데 LbL 코팅된 PES 중공사막 표면의 접촉각이 비슷한 값을 가지는 이유는 상이한 고분자 전해질들의 서로간에 상호침투 현상이 크게 일어나 내부 구조가 불분명한 계면을 형성하는 혼합된 박막 내부 구조를 가지기 때문이다.^{33,34} 접촉각 측정 결과를 통해 코팅으로 인해 PES 중공사막 표면의 친수성 향상효과를 확인하였고, 이러한 향상 효과는 4회 이상의 LbL 적층 횟수에서는 포화됨을 알 수 있었다.

XPS 분석을 통한 표면 특성 분석. LbL 코팅 후에 PES 중공사막 표면의 화학적 조성 및 결합상태의 특성 변화를 XPS를 이용하여 분석한 결과를 Figure 3에 나타내었다. 일반적으로 X선의 깊이는 수 μm 정도이므로 X선에 의한 이온화 현상은 표면으로부터 수 μm 깊이에서도 일어나게 된다. 그러나 몇 개의 표면원자층에서 발생한 광전자들만이 표면을 탈출할 수 있기 때문에 XPS의 깊이 해상도는 10–30 nm로 알려져 있다.^{35,36} 그러므로 XPS 분석은 LbL 코팅에 의해 개질된 중공사막의 표면 분석에 유용한 방법으로 사료된다. Figure 3(a)를 통해 PES 중공사막 분자구조 내에 존재하는 SO_2 에 해당하는 S2p(167.1, 168.1 eV)피크와 O1s(531.9 eV)

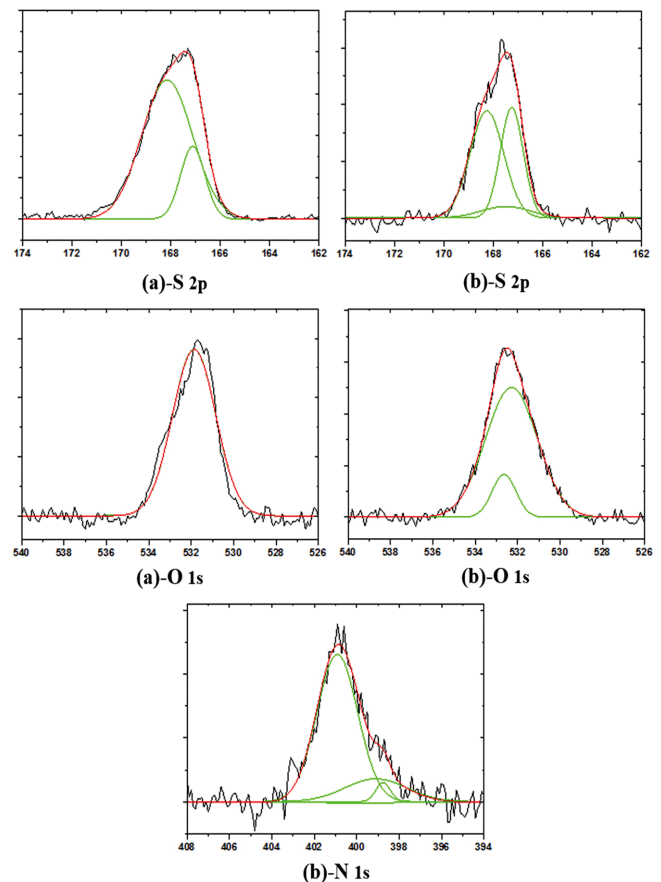


Figure 3. XPS high resolution spectrum of sulfur, oxygen and nitrogen measured at the surface of surface-modified hollow fiber membranes: (a) unmodified PES; (b) L8-PES.

피크를 관찰하였다. Figure 3(b)에서는 SO_3 에 해당하는 S2p(167.3, 167.5, 168.3 eV)피크와 O1s(532.4 eV)피크를 관찰할 수 있었다. 또한 LbL 코팅 후에는 NH_3^+ 에 해당하는 N1s(400.9 eV) 피크가 관찰되었는데 이는 양이온성 고분자 전해질인 PAH 분자구조 내에 존재하는 관능기이며, NH_2 에 해당하는 N1s(398.8, 399.1, 399.8 eV) 피크는 고분자 코팅층이 형성되는 동안에 생성된 것으로 판단하였다. 이러한 결과를 통해 PES 중공사막 표면에 양이온성 고분자 전해질과 음이온성 고분자 전해질의 LbL 나노코팅층이 잘 형성되어있는 것을 확인할 수 있었다.

ζ -Potential 측정을 통한 표면 전하 변화 확인. LbL 코팅 후 PES 중공사막 표면 전하의 변화를 확인하기 위해 ζ -potential을 측정하였다(Figure 4). PES 중공사막의 표면에 양전하를 갖는 PAH를 흡착시키면, 코팅된 막의 표면은 + 값으로 변하게 되고, 다시 음전하를 갖는 SPES를 흡착시킬 경우 - 값으로 내려오게 된다. 이와 같이 서로 다른 전하를 갖는 고분자 전해질을 표면에 순차적인 다층구조로 쌓을 경우에, 적층과정의 마지막에는 음전하를 갖는 고분자 전해질이 치환

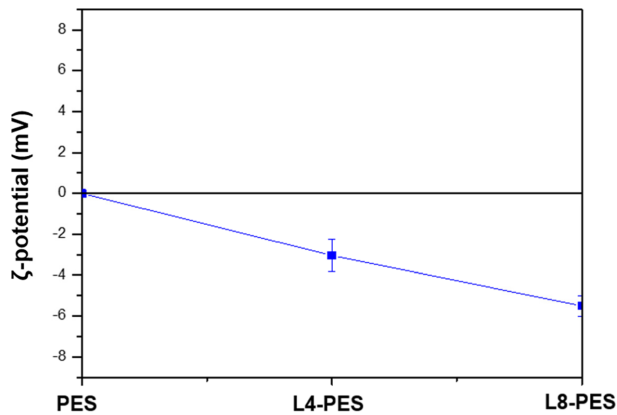
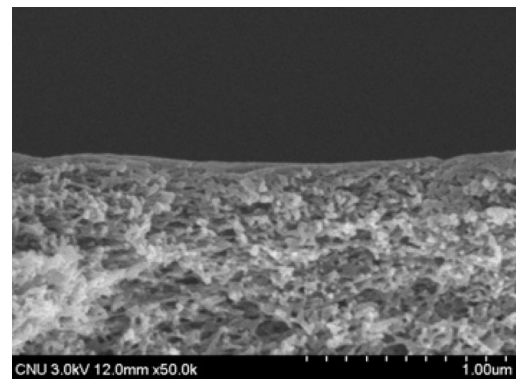


Figure 4. Zeta potential of unmodified and surface-modified hollow fiber membranes with different numbers of coating layers: (a) unmodified PES; (b) L4-PES; (c) L8-PES.

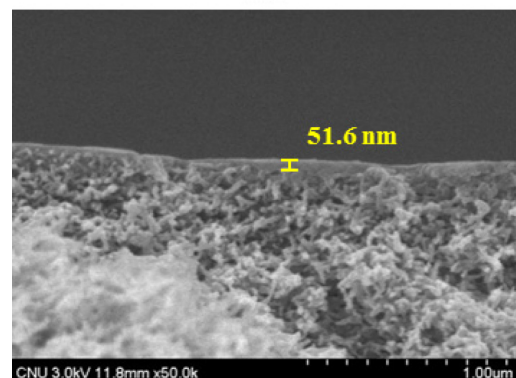
되므로 표면은 음전하를 띠게 된다. 이를 통해 표면에 다층 박막이 잘 형성되었는지를 간접적으로 확인할 수 있으며 ζ -potential의 절대값을 통해서 표면에 전하밀도의 분포를 파악할 수 있다. 또한 ζ -potential 값을 통해 L4-PES는 -3.04 ± 1.2 mV 값을 가지고, L8-PES는 -5.51 ± 1.1 mV 값을 가져 적층횟수가 증가함에 따른 미미한 값의 증가를 확인하였다. 기존의 PES 중공사막은 표면 전하가 존재하지 않기 때문에 ζ -potential 측정을 통해 나노코팅층의 존재를 확인할 수 있었다.

SEM 분석. Figure 5는 LbL 코팅과정 후 PES 중공사막 표면에 형성된 코팅층의 존재 여부를 확인하고, 그 두께를 측정하기 위해 막의 단면을 주사전자현미경으로 관찰한 사진이다. Figure 5(a)는 표면 처리과정을 거치지 않은 PES 중공사막의 가장 바깥쪽 표면의 단면을 보여주고 있다. Figure 5(b)는 L4-PES의 표면을 관찰한 결과로 외부 표면에 51.6 ± 1.2 nm 두께의 나노코팅층이 존재하는 것을 확인할 수 있었다. 또한 Figure 5(c)는 L8-PES의 표면을 관찰한 결과로 표면의 코팅층의 두께가 79.5 ± 0.7 nm로, L4-PES보다 코팅층이 두껍게 형성되었음을 관찰할 수 있었다. 결과적으로, SEM 단면 사진을 통해 PES 중공사막의 표면에 균일한 나노코팅층이 형성됨을 확인할 수 있었고, 이러한 코팅층의 두께는 LbL 적층횟수를 변화시킴으로써 조절할 수 있음을 보여주었다. 또한 LbL 코팅 전·후 기공이 있는 내부층은 코팅용액에 영향을 받지 않고, 가장 바깥쪽 표면에만 선택적인 코팅층이 생성됨을 관찰할 수 있었다. 이는 코팅 용액에 PES 중공사막을 침적하는 동안 PES의 소수성으로 인해 코팅 수용액이 막의 내부까지는 침투하지 않았기 때문이다.²⁵ 따라서 LbL 코팅방법은 PES 중공사막의 벌크물성에는 영향을 주지 않으면서 표면에 친수성 나노코팅층을 도입할 수 있는 효과적인 개질 방법으로 이용될 수 있을 것으로 사료된다.

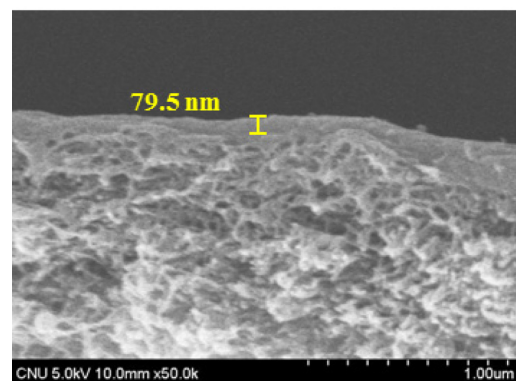
수분 투과도 및 선택도 측정. LbL 코팅된 PES 중공사막의 수분 투과도 및 선택도 측정 결과를 Figure 6에 나타내었



(a)



(b)



(c)

Figure 5. SEM cross-sections of unmodified and surface-modified hollow fiber membranes with different numbers of coating layers: (a) unmodified PES; (b) L4-PES; (c) L8-PES.

다. Figure 6(a)를 통해 표면처리 전 PES 중공사막은 수분투과도 1071 ± 14.5 GPU, L4-PES는 수분투과도 1372 ± 21 GPU 값을 나타냄을 확인하였다. 접촉각 측정 결과로 알 수 있듯이 극성의 고분자 전해질로 이루어진 친수성 LbL 나노코팅층의 형성으로 수분투과도가 크게 향상되었다. 그러나 L8-PES는 기존의 PES 중공사막에 비해서는 수분투과도가 증가하였지만 L4-PES에 비해서는 낮은 1238 ± 17.2 GPU 값을 나

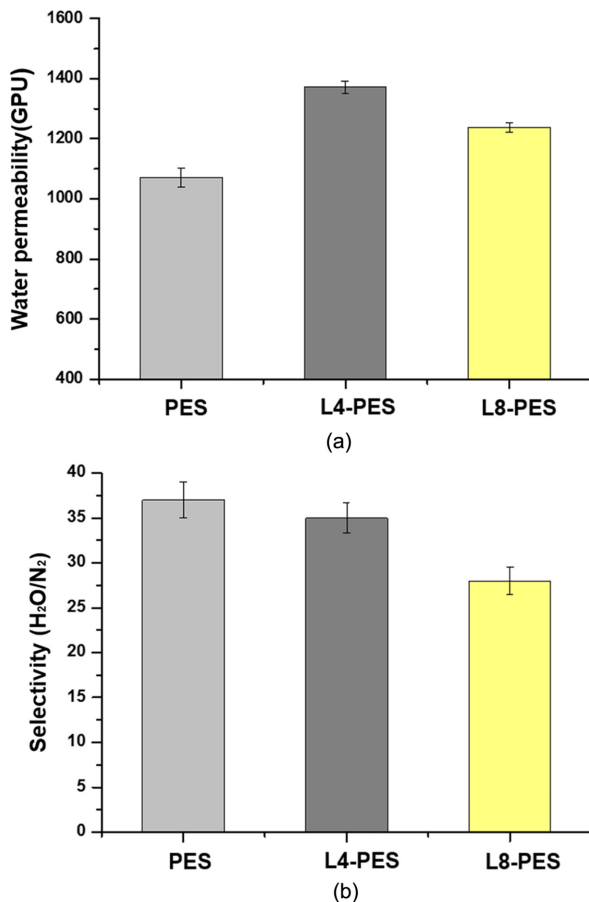


Figure 6. Water permeability and selectivity of unmodified and surface-modified hollow fiber membranes with different numbers of coating layers.

타내었다. 이는 코팅층의 두께가 두꺼워지면 수분 분자들이 코팅층에 존재하는 고분자 전해질과 수소결합과 같은 상호작용이 많아지면서 코팅층을 통해 이동하는 것이 상대적으로 어렵기 때문일 것으로 사료된다.²⁶ Figure 6(b)에서 보여지듯이 PES 중공사막의 개질 전후의 H₂O/N₂ 선택도를 비교하였을 때 표면처리 전 PES 중공사막은 선택도 37±4.0이나 L8-PES는 표면처리 전 PES 중공사막에 비해 크게 낮아진 28±3.0의 값을 나타내었다. 한편, L4-PES는 35±3.5의 선택도를 나타내어, 본래의 PES 중공사막의 선택도를 유지할 수 있었다. 수분투과도 및 선택도 측정 결과를 종합해 보았을 때, LbL 코팅 과정을 거친 후 PES 중공사막의 수분투과도는 표면처리 전에 비해 15~30% 증가하였고, 선택도는 LbL 적층횟수에 따라 다소 감소하는 경향을 나타내었다. LbL 4회 적층의 경우, 수분에 대한 선택도는 크게 떨어지지 않으나 투과도는 30% 이상 증가하는 효과를 보였다. 따라서 LbL 코팅법에 의한 친수성 나노코팅층의 형성은 수분회수용 중공사막 개발에 있어 수분투과도를 증가시키기 위한 효과적인 방법으로 이용될 수 있다.

결론

본 연구에서는 PES를 수분 회수용 분리막 소재로 응용하기 위해 화학적 개질을 통해 PES 구조에 친수성 관능기인 술포산 그룹을 도입한 SPES를 LbL 코팅용액 제조에 이용하였다. Layer-by-Layer(LbL) 코팅법을 이용하여 50~80 nm 두께의 친수성 나노코팅층을 갖는 PES 중공사막을 제조하였다. LbL 코팅과정 후 접촉각이 크게 감소하는 것을 통해 표면 친수성이 크게 향상되었음을 확인하였다. LbL 코팅에 의해 친수성 나노코팅층을 갖는 PES 중공사막은 일반적인 PES 중공사막과 유사한 선택도를 보이나 수분투과도는 크게 증가하는 효과를 보였다. PES 중공사막 표면개질에 대한 본 연구결과를 바탕으로 향후 중공사막 형태의 PES에 표면 친수성 향상을 위해 LbL 코팅법을 적용함으로써 수분흡수능이 향상된 PES 중공사막을 제조할 수 있고, 선택도를 향상시킬 수 있는 고분자 전해질 종류의 선택 및 제조공정개발과 함께 수분회수능이 우수한 중공사막의 개발이 가능할 것으로 사료된다.

감사의 글: 본 연구는 2014년도 한국에너지기술연구원의 주요사업(B3-4247-2)으로 수행한 결과입니다.

참고문헌

1. I. S. Kim and B. S. Oh, *J. Environ. Sci.*, **30**, 1197 (2008).
2. J. H. Jung, S. H. Jang, and Y. I. Choi, *J. Environ. Sci.*, **20**, 767 (2011).
3. S. J. Park, J. S. Hwang, W. K. Choi, H. K. Lee, and K. M. Huh, *Polym. Korea*, **38**, 205 (2014).
4. S. Y. Oh and K. S. Choi, *Membrane J.*, **4**, 63 (1994).
5. Y. G. Park and Y. M. Lee, *Membrane J.*, **6**, 59 (1996).
6. H. Sijbesma, K. Nymeyer, R. V. Marwijk, R. Heijboer, J. Potreck, and M. Wessling, *J. Membr. Sci.*, **313**, 263 (2008).
7. A. Rahimpour, S. Madaeni, S. Ghorbani, A. Shokravi, and Y. Mansourpanah, *Appl. Surf. Sci.*, **256**, 1825 (2010).
8. D. Lu, H. Zou, R. Guan, H. Dai, and L. Lu, *Polym. Bulletin*, **54**, 21 (2005).
9. J. F. Banco, Q. T. Nguyen, and P. Schaetzel, *J. Membr. Sci.*, **186**, 2461 (2001).
10. R. Guan, H. Zou, D. Lu, C. Gong, and Y. Liu, *Eur. Polym. J.*, **41**, 1554 (2005).
11. H. Susanto and M. Ulbricht, *J. Membr. Sci.*, **327**, 125 (2009).
12. W. Zhao, Y. Su, C. Li, Q. Shi, X. Ning, and Z. Jiang, *J. Membr. Sci.*, **318**, 405 (2008).
13. W. Chen, J. Peng, Y. Su, L. Zheng, L. Wang, and Z. Jiang, *Sep. Purif. Tech.*, **66**, 591 (2009).
14. W. Haitao, Y. Liu, Z. Xuehui, Y. Tian, and D. Qiyun, *Chinese J. Chem. Eng.*, **17**, 324 (2009).
15. M. L. Vona, E. Sgreccia, M. Tamilvanan, M. Khadhraoui, C. Chassigneux, and P. Kanauth, *J. Membr. Sci.*, **354**, 134 (2010).

16. K. Jacob, S. Senthil Kumar, A. Thanigaivelan, M. Tarun, and D. Mohan, *J. Mater. Sci.*, **49**, 114 (2014).
17. F. Trotta, E. Drioli, G. Moraglio, and E. Poma, *J. Appl. Polym. Sci.*, **70**, 477 (1998).
18. L. Shen, Z. Xu, Q. Yang, H. Sun, S. Wang, and Y. Xu, *Ins. Polym. Sci.*, **92**, 1709 (2004).
19. P. Dimitrova, B. Baradie, D. Foscallo, C. Poinsignon, and J. Y. Sanchez, *J. Membr. Sci.*, **185**, 59 (2001).
20. E. Drioli, A. Regina, M. Casciola, A. Oliveti, F. Trotta, and T. Massari, *J. Membr. Sci.*, **228**, 139 (2004).
21. D. Poppe, H. Frey, K. Kreuer, A. Heinzl, and R. Mulhaupt, *Macromolecules*, **35**, 7936 (2002).
22. B. Smitha, S. Sridhar, and A. A. Khan, *J. Membr. Sci.*, **225**, 63 (2003).
23. J. W. Park, B. J. Chang, J. H. Kim, and Y. T. Lee, *Polym. Korea*, **34**, 137 (2010).
24. G. Decher, J. D. Hong, and J. Schmitt, *Thin Solid Films*, **210**, 831 (1992).
25. J. H. Cho, *Polym. Sci. Tech.*, **19**, 48 (2008).
26. B. Tylkowski, F. Carosio, J. Castaneda, J. Alongi, R. Valls, G. Malucelli, and M. Giamberini, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **52**, 16406 (2013).
27. Y. Yang, L. Bolling, A. Priolo, and C. Grunlan, *Adv. Mater.*, **25**, 503 (2013).
28. I. C. Kim, J. G. Choi, N. S. Choi, J. H. Kim, and T. M. Tak, *Membrane J.*, **8**, 210 (1998).
29. J. Y. Lee and S. Y. Hong, *Polym. Korea*, **29**, 392 (2005).
30. K. H. Kim, P. G. Ingole, S. H. Yun, W. K. Choi, J. H. Kim, and H. K. Lee, *J. Chem. Tech. Biotech.*, **10**, 4421 (2014).
31. S. H. Yun, P. G. Ingole, K. H. Kim, W. K. Choi, J. H. Kim, and H. K. Lee, *Chem. Eng. J.*, **258**, 348 (2014).
32. C. Klaysom, P. Ladewig, Q. Max Lu, and L. Wang, *J. Membr. Sci.*, **368**, 48 (2011).
33. A. Xie and S. Granick, *Macromolecules*, **35**, 1805 (2002).
34. D. Yoo, S. Shiratori, and F. Rubner, *Macromolecules*, **31**, 4309 (1998).
35. A. Vesel, A. Kosak, D. Halozan, and K. Elersic, *Mater. Tech.*, **46**, 57 (2012).
36. B. Gilbert, F. Rubner, and E. Cohen, *PNAS*, **110**, 6651 (2013).