

## 분리막용 방향족 축합계 고분자

## Aromatic Condensation Polymers for Membrane Materials

김 재 진\* · 이 순 홍\*

### 서 론

분리막의 응용분야가 급속도로 확대되어 감에 따라 투수성, 배제성 등 본래의 분리특성 이외에 높은 조작압력에 견디고 광범위한 내 pH성(내가수분해성), 내열성을 만족시키는 고분자소재의 개발의 일환으로 방향족 축합계 고분자에 관심이 모아지고 있다.

역삼투막 분야에서는 셀룰로오스 아세테이트막<sup>1</sup>의 결점을 해결한 듀폰사의 방향족 폴리아미드 Permasеп<sup>®</sup>, 데이진의 폴리벤조이미다조론막<sup>2</sup>이 개발되어 수용성 유기물의 농축, 회수에 실용화되고 있다. 한외여과막 분야에서는 각종의 소재가 이용되나 폴리술폰계 막이 내열성이 우수하여 용도가 넓으며, 최근에는 유기용액용의 한외여과막으로 방향족 폴리아미드<sup>3</sup>, 브탄테트라카본산계 폴리이미드막<sup>4</sup> 등이 도료폐액처리나 인쇄, 식용유 공업에 이용을 목표로 하고 있다. 기체분리막 분야에서는 몬산토사의 브롬화 폴리페닐렌 옥사이드막<sup>5</sup>, 듀폰의 방향족 폴리아미드 중공사막<sup>6</sup> 등이 실용화되고 있다. 이처럼 다종류의 방향족 축합계 고분자는 기체, 액체, 고체 등의 물질분리막으로 이용되며, 도전성<sup>7</sup>과 같은 전자기능이나 광전도성, 압전성 등의 에너지 변환기능을 갖는 박막에 이르기까지 광범위하게 이용되고 있다.

현재 실용화되고 있는 대표적인 방향족 축합계 고분자를 Table 1에 나타내었으며 이들의 합성과

Table 1. Some Aromatic Condensation Polymers

| Class                         | Name                                   |
|-------------------------------|----------------------------------------|
| Aromatic Hydrocarbon Polymers | Poly-p-phenylene(PPP)                  |
|                               | Poly-p-xylylene(PPX)                   |
| Aromatic Polyethers           | Polyphenylene oxide(PPO)               |
|                               | Polysulfone(PSF)                       |
|                               | Polyethersulfone(PES)                  |
|                               | Polyetheretherketone(PEEK)             |
|                               | Polyphenylene sulfide(PPS)             |
| Aromatic Polyesters           | Polycarbonate(PC)                      |
|                               | Polyallylate(PA)                       |
|                               | Poly-p-benzoate(PPB)                   |
| Aromatic Polyamides           | Poly-m-phenylene isophthalamide(PMIA)  |
|                               | Poly-p-phenylene telephthalamide(PPTA) |
|                               | Polyamidohydrazide(PAH)                |
|                               | Polyimide(PI)                          |
| Aromatic Polyimides           | Polyamide-imide(PAI)                   |
|                               | Polyether-imide(PEI)                   |
|                               | Polybenzimidazole(PBI)                 |
| Aromatic Polyheterocycles     | Polyquinoxaline(PPQ)                   |

구조, 막소재로서의 응용분야에 관하여 화학적 견지에서 살펴보고자 한다.

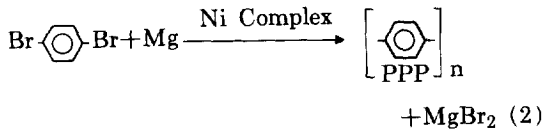
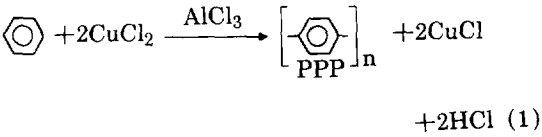
### 방향족 탄화수소 고분자류

방향족 탄화수소 고분자류에는 폴리-p-페닐렌(PPP)과 폴리-p-크실렌(PPX)이 있다.

PPP의 가장 간편한 합성법으로는 (1)식과 같이 루이스산-산화제계를 촉매로 한 벤젠의 산화

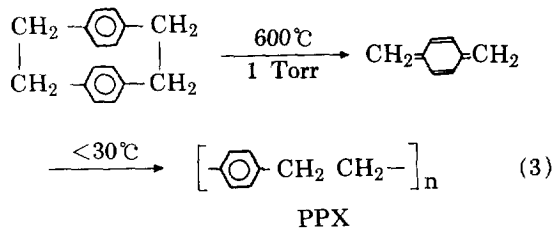
\*한국과학기술원 고분자화학연구실(Jae-Jin Kim and Soon-Hong Lee, Polymer Chemistry Lab., Korea Advanced Institute of Science and Technology, P.O.Box 131, Dongdaemun, Seoul)

양이온중합법<sup>8</sup>에 의해 평균중합도 15정도의 것을 제조하고 있다. 또 (2)식과 같이 p-디브로모벤젠을 출발물질로 하는 방법<sup>9</sup>과 Diels Alder형 중합법<sup>10</sup>이 알려지고 있다.



PPP는 불용불융의 고내열성 폴리머로서 고온 압축성형품, 고내열성 막에 응용될 수 있다. 또 새로운 벤젠의 중합장치를 고안하여 PPP의 투명한 박막을 얻고자 하는 시도도 있다.<sup>11</sup>

한편 PPX는 (3)식과 같이 열분해 증착중합에 의해 2단계로 박막형태로 제조되고 있으며 U.C.C.사의 "Parylene N"으로 상품화 되었다.



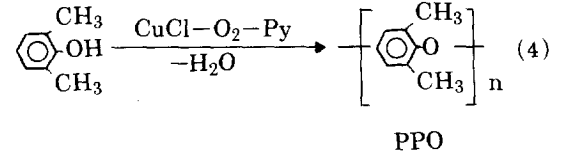
PPX는 T<sub>m</sub>이 420℃, T<sub>g</sub>가 80℃이고, 내약품성이 우수하여 박막이나 보호용 피복제로 사용되고 있으며, PPX 박막에 대한 수증기 투과성이 조사된 바 있다.<sup>11</sup>

### 방향족 폴리에테르류

방향족 폴리머의 주쇄중에 -O-, -S-, -SO<sub>2</sub>-, -CO- 등이 도입된 방향족 폴리에테르류에는 폴리페닐렌 옥사이드(PPO), 폴리술폰(PSF), 폴리에테르술폰(PES), 폴리에테르에테르케톤(PEEK), 폴리

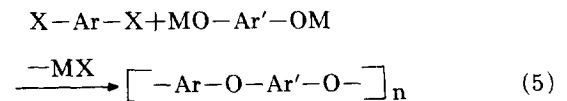
페닐설파이드(PPS)가 있다.

PPO의 가장 대표적인 것은 방향족 폴리에테르로서 (4)식과 같이 2,6-크실렌올의 산화커플링중합에 의해 제조된다.<sup>13,14</sup>

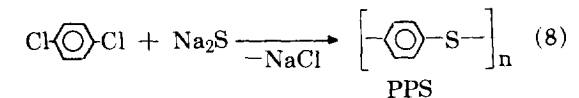
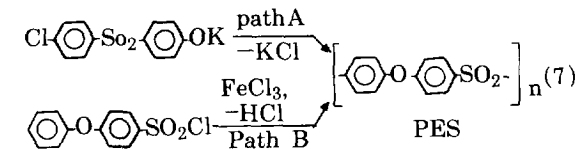
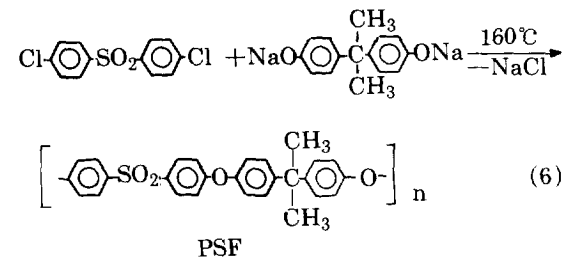


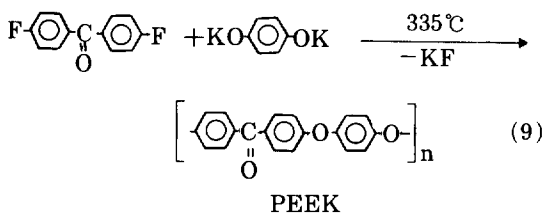
PPO는 T<sub>g</sub>가 210℃이며 1μ 이하의 박막화가 가능하고 측쇄가 있어 높은 투과속도를 얻을 수 있으므로 분리막의 소재로 적당하다. 예를 들면 PPO막의 산소투과속도가 질소투과속도보다 큰 것을 이용하여 40% 산소부화공기를 얻는 장치가 실용화되고 있다.<sup>15</sup>

가장 정통적인 방향족 폴리에테르의 제법은 (5)식과 같이 방향족 디하라이드와 비스페놀알카리염의 친핵치환 중합이다.<sup>16</sup>



위의 방법을 응용한 PSF,<sup>17</sup> PES,<sup>18</sup> PPS,<sup>19</sup> PEEK<sup>20</sup>의 합성식은 (6~9)식과 같다.





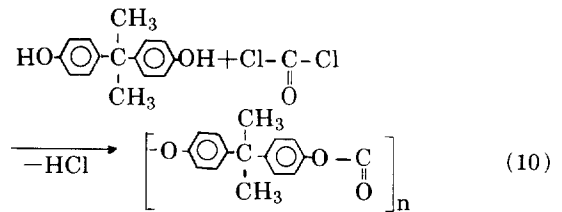
폴리술폰계 고분자는 방향족 축합계 고분자중에서 막소재로 가장 많이 이용되고 있으며, 오래전부터 한외여과막이나 역삼투막의 제막시에 다공성 지지체로 사용되어 왔다. 근래에는 폴리술폰계 폴리머를 직접 제막하여 평판형막이나 중공사형막으로 이용하는 연구가 활발히 진행되고 있다. Table 2에는 폴리술폰계 고분자막의 최대응용분야인 한외여과용 시판막을 나타내었다.

PSF는  $T_g$ 가  $190^\circ\text{C}$ 이며 다공질의 박막이나 중공사를 쉽게 얻을 수 있어<sup>21, 22</sup> 수용액계의 액-액 분리용의 한외여과막,<sup>23</sup> 선택적 기체투과분리에 적합한 복합막의 다공질 지지체<sup>15</sup>로 널리 이용되고 있으며  $80\sim 90^\circ\text{C}$ 까지 사용하여도 막성능이 안정하다. 또 술폰화 PSF막에 관한 연구가<sup>24~27</sup> 행해지고 있으며 최근에는 내열성 PES막도 실용화되고 있다.<sup>28</sup> PPS와 PEEK도 PSF의 경우와 같이 박막소재로의 응용이 기대되고 있으며, PEEK는 고가이므로 범용에는 제약을 받고 있다.

### 방향족 폴리에스테르류

방향족 폴리에스테르류에는 폴리카보네이트(PC),

폴리아릴레이트, 폴리-p-벤조이트 등이 있다. 그러나 PC를 제외하고는 거의 막소재로서 응용이 되고 있지 않다. PC는 (10)식과 같이 비스페놀 A와 포스겐의 이상계 중축합법에 의해 제조된다.



PC는  $T_m$ 이  $225^\circ\text{C}$ ,  $T_g$ 가  $149^\circ\text{C}$ 이며, 필름, 성형품 등 다방면에 이용되고 있다. 막소재로서의 응용을 위하여 PC막의 기체투과성이 검토되고 있다.<sup>29</sup>

### 방향족 폴리아마이드류

방향족폴리아마이드류에는대표적으로폴리-m-페닐렌 이소프탈아마이드(PMIA)와 폴리-p-페닐렌 테레프탈아마이드(PPTA)가 있다.

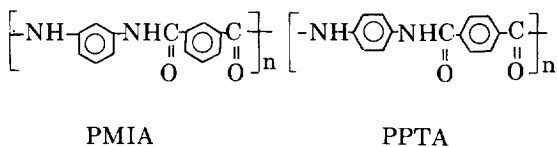
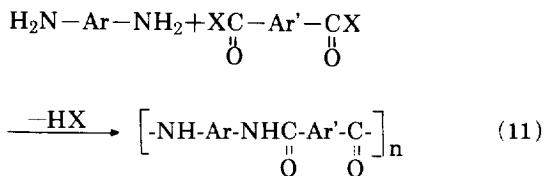
PMIA와 PPTA는 방향족 디아민과 방향족 디카르본산 클로라이드를 저온 용액중축합법 또는 개량계면중축합법에 의해 (11)식과 같이 합성한다.<sup>30, 31</sup>

방향족 폴리아마이드류는 분자간 수소결합 및 분자자체의 강직성에 의해 내열성, 기계적 강도 등의 물성이 우수하다. 막소재로의 응용은 중축합아마이드나, 친수성을 증대시키기 위해 하이드라지드구조가 도입된 (12)식의 구조를 갖는 방향

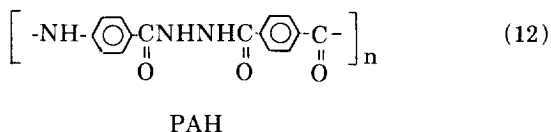
Table 2. Commercial Polysulfone Ultrafiltration Membranes

| Manufacturer     | Module*  | M.W. cutoff        | $Q[\text{Lm}^{-2}\text{day}^{-1}]$ | Test conditions                              |
|------------------|----------|--------------------|------------------------------------|----------------------------------------------|
| DDS              | F. asym. | 8000/20,000/65,000 | 1,000-7,000                        | 3bar, $80^\circ\text{C}$ , pH 0-14, 2% NaOCl |
| Dorr-Oliver      | P. asym. | 10,000             | 10,000                             | 2bar, $70^\circ\text{C}$ , pH 2-12           |
| Kalle            | F.T.     | 10,000-60,000      | 1,000-12,000                       | 3bar, $90^\circ\text{C}$ , pH 1-14, 2% NaOCl |
| Millipore        | S. asym. | 80,000             | 2,000                              | 5bar, $32^\circ\text{C}$ , pH 3-11           |
| Osmonics         | F. asym. | 1,000/20,000       | 4,000/12,000                       | 3.5bar, $93^\circ\text{C}$ , pH 0.5-13       |
| Romicon/Amicon   | C. asym. | 2,000-50,000       | 1,000-14,000                       | 1bar, $75^\circ\text{C}$ , pH 1.5-13         |
| Rhone. Poulenc   | F. asym. | 20,000             | 15,000                             | 2bar, $80^\circ\text{C}$ , pH 1-13           |
| Wafilin          | T. asym. | 5,000              | 8,000                              | 3bar, $95^\circ\text{C}$ , pH 1-12           |
| Western Dynetics |          | 20,000             | 2,500                              | 1bar, $80^\circ\text{C}$                     |

\*Abbreviations : F=flat sheet, C=capillary membrane, P=plate, T=tube, |S=spiral-wound module, asym=asymmetric



즉 폴리아마이드-하이드라지드(PAH), 등을 막소재로 한 역삼투막의 수용액계에 대한 분리특성이 연구<sup>32~38</sup>되었고, 듀폰사에서 Permassep<sup>®</sup>으로 실용화되고 있다.<sup>39</sup>



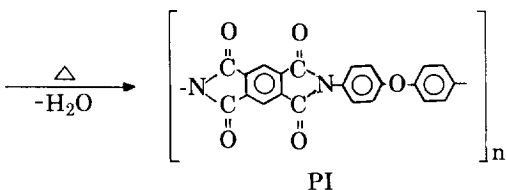
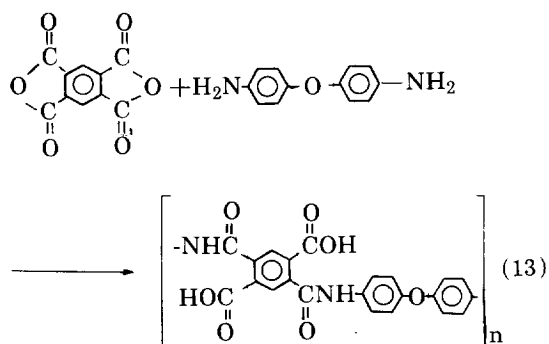
또 듀폰사는 최근 방향족 폴리아마이드 중공사막을 이용한 H<sub>2</sub>분리막 모듈을 개발했다고 한다.<sup>6</sup> 이 밖에도 Kruppo/Berghof에서도 분획분자량이 2,000 정도인 방향족 폴리아마이드 중공사막을 시판하고 있다.

### 방향족 폴리이미드류

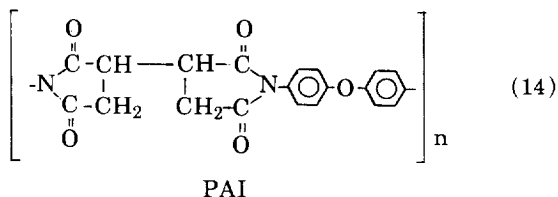
방향족 폴리이미드에는 폴리이미드, 폴리아마이드-이미드, 폴리에테르-이미드가 있다. 방향족 폴리이미드(PI)는 방향족 테트라카본산 이무수물과 방향족 디아민을 개환부가중합-탈수환화반응의 2단계로 (13)식과 같이 합성한다.<sup>40</sup> 디아민 대신에 방향족 디이소시아네이트를 이용하여 1단계로 합성할 수도 있다.

폴리이미드는 250℃에서 사용가능시간이 약 10년, 300℃에서는 약 1개월인 고내열성 수지이다.

방향족 폴리이미드류의 막소재로의 응용은 폴리이미드로 역삼투, 한외여과막의 비대칭막을 만들고<sup>41~43</sup> 유기용매가용성 폴리이미드로 한외여



과막을 만들어 성능평가를 하고 있다.<sup>44~45</sup> 또 그림(14)와 같은 폴리아마이드-이미드(PAI)로 유기용매계의 분리에 적합한 한외여과막을 만들어 실용화 하고 있다.<sup>23</sup>

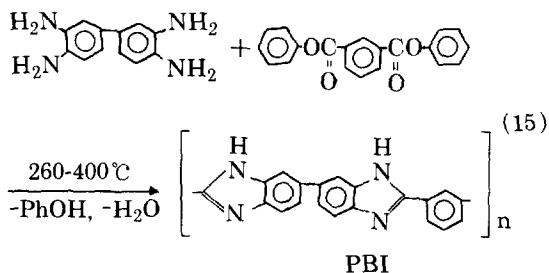


기체분리막 분야에서 폴리이미드 중공사막은 CO<sub>2</sub> 분리용막, 수증기분리용막으로 압력의존성이나 가소화의 영향이 적은 우수한 성능이 확인되었다.

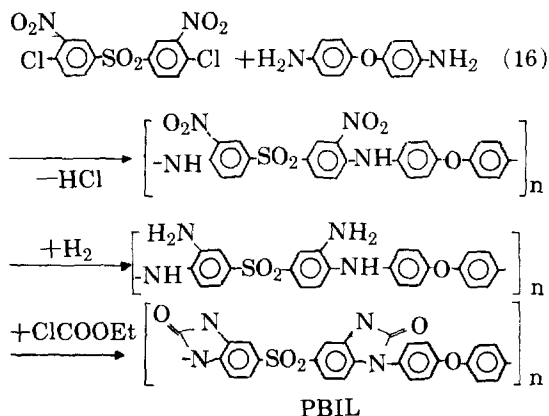
### 방향족 헥테로 고리 고분자류

방향족 헥테로 고리 고분자에는 대표적으로 폴리벤조이미다졸(PBI)과 폴리퀴녹사린(PPQ)이 있다.

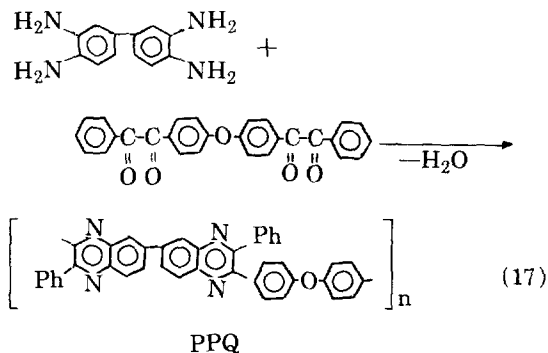
PBI는 방향족 테트라아민과 방향족 디카본산 페닐의 용융-고상중축합법에 의해 (15)식과 같이 합성된다.<sup>46</sup>



PBI는 유기용매가용성의 고내열성 고분자로서 액막이나 중공사막을 제조하여 고온에 견디는 역삼투막으로 이용된다.<sup>47</sup> PBI의 성능을 개량한 폴리벤조이미다존(PBIL)막이 데이진에 의해 개발되어 고온용 역삼투막용으로 성능평가를 하고 있다.<sup>48~49</sup> PBIL은 (16)식과 같이 3단계로 제조된다.



PPQ는 방향족 테트라아민과 비스글리옥사릴 화합물의 중축합에 의해 (17)식과 같이 합성된다.<sup>50</sup>



PPQ는 막소재로서 거의 이용이 안되고 있으나 앞으로의 응용이 기대된다.

## 분리막용 방향족 축합계 고분자의 앞으로의 전망

방향족 고분자는 내열성이 극히 우수하고 도입된 치환기에 따른 특성을 보다 적극적으로 이용하고 강화시키는 기술에 의해 고도의 기능용도를 갖는다.

방향족 고분자의 흡습성, 강직성, 물리 화학적 안정성을 바탕으로 액분리용막이나 가스분리용막 등 고효율분리막 소재로의 이용이 확대되고 있다. 방향족 고분자는 거의 모든 액분리용 막소재분야에 이용되고 있는데 비해 가스분리용 막분야에서의 이용은 늦어지고 있다. 그것은 가스분리용 막분야에서는 높은 투과속도를 갖는 소재에 주안점을 두어 실리콘계 소재가 주류를 이루었기 때문이다. 그러나 유리상 고분자의 동결자유용적을 이용하여 투과속도를 향상시키려는 시도도 있으므로 복합막기술과 함께 방향족 고분자를 응용할 여지가 많다.

이처럼 방향족 고분자는 고성능화와 내구성의 향상이 필요한 고효율막분야의 소재로서 모듈과 시스템 기술을 함께 발전시키면 고효율막의 실용화에 커다란 역할을 담당할 것이다.

## 참 고 문 헌

1. S. Sourirajan and S. Loeb, *Advan. Chem. Ser.*, **38**, 117(1963).
2. S. Hara and Y. Taketani, *Desalination*, **21**, 183(1973).
3. H. Strathman, *Desalination*, **26**, 85(1978), P. Zschocke, etc., *ibid.*, **34**, 69(1980).
4. 特開昭. 55-152507
5. 日特公開 60-51525
6. *Chemical Week*, April 23, 1986.

7. W. A. Little, *Phys. Rev.*, **134A**, 1416(1964).
8. P. Kovacic and A. Kryriakis, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 454(1963).
9. T. Yamamoto, et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 2991(1978).
10. G. K. Noren and J. K. Stille, *J. Polym. Sci., Macromol. Revs.*, **5**, 385(1971).
11. B. Tieke, C. Bubeck and G. Lieser, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **3**, 261(1982).
12. W. H. Hubbell, Jr., H. Brandt, and Z. A. Munir, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **13**, 493(1975).
13. A. S. Hay, *J. Polym. Sci.*, **58**, 581(1962).
14. A. S. Hay, *Polym. Eng. Sci.*, **16**, 1(1976).
15. 仲川 勤, 化学と工業, **35**, 842(1982).
16. 今井淑夫, 有機合成化学協会誌, **40**, 53(1982).
17. R. N. Johnson, et al., *J. Polym. Sci.*, A-1, **5**, 2375(1967).
18. T. E. Attwood, et al., *Polymer*, **18**, 359(1977).
19. H. W. Hill, Jr., *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, **18**, 252(1979).
20. T. E. Attwood, et al., *ibid.*, **22**, 1096(1981).
21. I. Cabasso, E. Klein, and J. K. Smith, *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 2377(1976).
22. I. Cabasso, E. Klein, and J. K. Smith, *ibid.*, **21**, 165(1977).
23. 岩間昭男 : 膜, **7**, 341(1982).
24. 西村正人, 室 哲雄, 辻阪好夫, 高分子論文集, **34**, 713(1977).
25. 小山 清, 西村正人, 膜, **5**, 189(1980).
26. D. R. Lloyd, L. E. Gerlowski, C. D. Sunderland, and J. P. Wightman, et al., "Am. Chem. Soc. Symp. Ser. 153, Synthetic Membranes, Vol. I, Desalination" (A. F. Turbak ed.), p.327, Am. Chem. Soc. (1981).
27. N. Vinnikova and G. B. Tanny : *ibid.* p.351.
28. M. Kai, K. Ishii, H. Tsugaya, and T. Miyano, In "Reverse Osmosis and Ultrafiltration", S. Sourirajan, T. Matsuura, Ed., ACS Symp. Ser., 281(1985).
29. W. J. Koros, A. H. Chan, and D. R. Paul, *J. Membrane Sci.*, **2**, 165(1977).
30. P. W. Morgan, *Macromolecules*, **10**, 1381(1977).
31. T. I. Bair, P. W. Morgan, and F. L. Killian, *ibid.*, **10**, 1396(1977).
32. R. McKinney, Jr. and J. H. Rhodes, *Macromolecules*, **4**, 633(1971).
33. T. Matsuura, P. Blais, J. M. Dickson, and S. Sourirajan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 3671(1974).
34. J. M. Dickson, T. Matsuura, P. Blais, and S. Sourirajan, *ibid.*, **19**, 801(1975).
35. J. M. Dickson, T. Matsuura, P. Blais, and S. Sourirajan, *ibid.*, **20**, 1491(1976).
36. T. Matsuura, P. Blais, L. Pageau, and S. Sourirajan, *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, **16**, 510(1977).
37. P. Zschocke and H. Strathmann, *Angew. Makromol. Chem.*, **73**, 1(1978).
38. H. L. Yeager, T. Matsuura, and S. Sourirajan, *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, **20**, 451(1981).
39. H. W. Pohland, *Desalination*, **32**, 157(1980).
40. C. E. Sroog, *J. Polym. Sci., Macromol. Revs.*, **11**, 161(1976).
41. C. W. Alegranti, D. G. Pye, H. H. Hoehn, and M. Panar, *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 1475(1975).
42. H. Strathmann, *Desalination*, **26**, 58(1978).
43. A. Walch, H. Lukas, A. Klimmek, and W. Pusch, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **12**, 697(1974).
44. A. Walch, A. Klimmek, and W. Pusch, *ibid.*, **13**, 701(1975).
45. A. Iwama and Y. Kazuse, *J. Membrane Sci.*, **11**, 297(1982).
46. E. Neuse, *Adv. Polym. Sci.*, **47**, 1(1982).
47. L. R. Belohlav, *Angew. Makromol. Chem.*, **40**/

- 41, 465(1974).
48. S. Hara, K. Mori, and Y. Taketani, et al.,  
*Desalination*, **21**, 183(1977).
49. H. Murakami and N. Igarashi, *Ind. Eng.*  
*Chem., Prod. Res. Dev.*, **20**, 501(1981).
50. P. M. Hergenrother, *Polym. Eng. Sci.*, **16**, 303  
(1976).