

## 계면중합에 의한 역삼투용 복합막 제조에 관한 연구

박 종 원 · 김 희 진 · 민 병 렬

연세대학교 공과대학 화학공학과  
(1997년 10월 25일 접수, 1998년 1월 30일 채택)

### Manufacture of the Thin-Film Composite Membranes for the Reverse Osmosis Process using Interfacial Polymerization Technique

Jong Weon Pak, Hee Jin Kim, and Byoung Ryul Min

Dept. of Chem. Eng., Yonsei Univ., 134 Shinchon Dong, Seodaemun Gu, Seoul, Korea  
(Received October 25, 1997, Accepted January 30, 1998)

**요 약 :** 수용상 MPD(m-phenylene diamine)와 유기상 TMC(trimesoyl chloride)를 사용하여 역삼투 복합막의 활성층 고분자인 aromatic polyamide 제조를 행하고 그 성능을 고찰하였다. 또한 polysulfone 다공성 지지막 위에 박막을 회분, 연속식으로 계면중합 제조한 후, 제조변수에 따른 역삼투 성능을 비교하였다. 회분식으로 복합막을 제조한 결과 유기상 용매의 종류, 단량체의 농도와 함침시간, 열처리 온도, 중화제, 알코올 후처리, 산 후처리 등에 의해 다양한 성능을 나타내었다. 이때, 투과량 향상에는 알코올 후처리 효과가, 또 선택도의 향상에는 단량체의 농도와 함침시간이 변수이었다. 최적조건에서 연속식 공정으로 막모듈을 제조하여 NaCl 5,000 ppm, 25 kg/cm<sup>2</sup>에서 상용막과 비교할때, 투과량은 33% 증가하고 배제율은 5% 감소하였다.

**Abstract :** Thin-film composite reverse osmosis membranes of aromatic polyamides were prepared by the interfacial polymerization. Aromatic polyamides as active skin layer were made from the interfacial polymerization of MPD(m-phenylene diamine) in the aqueous and TMC(trimesoyl chloride) in HCFC(1,1-dichloro-1-fluoroethane) organic solvent. The performances of the various reverse osmosis composite membranes prepared by changing processing variables were examined. The performance of membrane manufactured by batch system was varied with organic solvent, monomer concentration, dipping time, heat treatment temperature, acid acceptor, ethanol post treatment, and acid post treatment. Ethanol post treatment was the most dominant factors in increasing permeate amount, while the monomer concentration and dipping time were the main factors in increasing selectivity. The spiral-wound module was produced with the membrane prepared at optimum condition of the continuous process. Comparing the performance of this membrane module made here with that of commercial membrane module, the permeate flux was increased by 33% while the rejection was decreased by 5%.

### 1. 서 론

현재까지 개발된 고분자 분리막은 내열성, 내약품성, 내미생물성, 내구성등에서의 문제점과 고효율 분리면에서 개량할 점을 갖고 있기 때문에 고효율,

고기능을 갖는 고분자막을 개발하기 위해 다양한 연구가 진행되어 왔다. 즉 공중합, 고분자 블렌드, 입체 복합체, 이온, 극성기 또는 친수성기의 도입 가교 구조의 도입등 막의 화학적 구조 변화를 통해 고성능화를 꾀하거나, 제막 및 방사 조건의 변화,

연신 및 결정화의 조절등의 물리적 방법으로 고기능화를 시도하는 연구들이 진행되고 있다[1]. 그 중에서 초박막화를 이용한 복합막화는 분리막에 의한 분리공정의 최대 결점인 낮은 투과량의 개선을 꾀할 수 있고, 산알칼리에 대한 저항성, 고온 사용 가능성, 기계적 물성등의 향상을 꾀할 수 있다는 장점 때문에 다양한 시도가 이루어 지고 있다[2].

복합막은 다공질의 지지층을 만들고 그 위에 활성층을 형성 할 수 있는 고분자가 용해된 캐스팅 용액에 담그거나, 지지층에 캐스팅용액을 spray시켜 제조한다. 복합막에서는 활성층이 비대칭성막의 활성층보다 더 얇게 제조 될 수 있기 때문에 투과속도가 크다. 활성층의 물질은 고선택성과 내열성, 내약품성이 큰 물질이 주로 이용된다[3]. 지지층은 내약품성이 좋은 polysulfone, polypropylene등이 많이 사용되고 있으며 지지층은 기공의 크기가 작은 비대칭성을 갖는 것이 일반적이다. 또한, 지지층의 치밀층이 분리기능을 가질 수도 있으며 활성층이 지지층에 coating될 때 활성층의 casting용액이 지지층의 기공에 들어가지 못하도록 하는 gel 층을 만들어 주기도 하며, 활성층의 두께는 보통 500Å 이하이다. 복합막은 활성층과 지지층의 재료를 각각 선택할 수 있으므로 각각의 기능별로 분별하여 최적화를 기할 수 있고, 고성능 내구성을 꾀할 수 있게 되며 따라서 다양한 물질의 회수를 가능하게 해준다. 또한 초박막화 기술이 사용되는 역삼투막의 경우 건조막으로 사용도 가능하다는 장점을 지니고 있으나, 비대칭막의 경우에 비해서 2 단계 공정이란 단점을 가지고 있으며 연속으로 형성하는 기술이 도입되어야만 하는 문제점을 가지고 있다[4].

분리, 농축하려는 용질에 따라 RO(reverse osmosis), UF(ultrafiltration), MF(microfiltration)로 분류하지만 실공정에서는 RO와 UF의 중간크기의 용질이 많이 다루어 지고 있다. 이러한 관점에서 NF(nano-filtration)의 용어가 등장하기 시작했으며[5], 100에서 1000 정도의 분자량을 가진 용질을 분리 농축하는 공정으로 한외여과(UF)나 초정밀여과(RO)의 중간형태로 언급이 된다. 이러한 막제조의 국내 연구현황은 실험실 수준에서 최근에 코오롱의 UF High Fill Module(Hollow Fiber)[6], 선경의 SKU series module(Capillary Type)[7], 제일합섬의 RO element module[8]이 시판되기 시작했다. 그렇지만 여러장점을 가진 복합막(composite membrane) 제조 자체의 실험실적인 연구는 박[9]에 의한 cellulose acetate 계통의 비대칭막과 상용 복합막의 특성분리를 비교

하여, 성능면에서 탁월한 효과를 보였으며 임[10], 백[11], 김[12]에 의해 수행된 기초적 연구로 계면중합막을 제조하여 그 여러 변수에 따른 역삼투 성능을 고찰했다. 지지막으로 polysulfone(Osmonics Co. U.S.A.)을 사용하여 수용상 monomer와 유기상 가교제를 이용해 투과 특성을 연구한 결과, monomer 함량이 많을수록, 열처리 온도를 높일수록 막이 조밀하게 형성되어, 배제율은 증가하지만 투과 유량은 떨어지는 결과를 얻었다. 특히, 백[11]은 지지막 자체의 열처리 효과가 성능에 큰 영향을 미침을 조사하였다. 또한 열처리 온도보다는 열처리 시간이 큰 영향을 미친것으로 보고되었다. 김[13]에 의해 수행된 것으로 유기상 가교제의 농도 변화에 따른 성능을 고찰했을때, 배제도는 변화가 없었으며 투과 유량은 감소함을 알 수 있었다. 이는 유기상 가교제가 활성층의 조밀도에 의한 염배제의 증가에 대한 기여보다는 막 두께에 의한 투과량의 감소에 더 크게 영향을 미침을 보고하였다. 이후 이[14]에 의해서는 지지막을 함수율이 높은 PES(polyethersulfone)를 써서 막을 제조하였는데 계면중합 단량체들의 문제를 제기하였다. 이에 본 연구는 역삼투용 복합막막을 회분식, 연속식으로 제조하여 제조 변수에 따른 투과성능을 비교·고찰하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 박막 투과 성능 측정

계면중합을 이용한 복합 막막 투과 측정 장치는 Fig. 1.에 나타내었으며 개별적 요소의 특징은 다음과 같다.

(가) Feed tank : 내부용량 36 l의 stainless steel로서 일정한 온도를 유지하기 위해 단열재를 외부에 장치하고 내부 순환펌프로 일정한 농도를 유지하였다.

(나) Prefilter : 공급액의 불순물을 제거하여 막의 손상을 방지하기 위해 1 $\mu$ m용 섬유펴터((주)대영기연, 한국)를 설치하였다.

(다) Pump : 피스톤 펌프(General electronic Co., U.S.A.)로서 압력 조절은 needle valve로 하였으며 damper( $\pm 2$  Kg/cm<sup>2</sup>)를 부착하여 고압작동시의 일정한 유량공급과 압력을 유지하였다.

(라) Test cell : 부식을 방지하고 내압성을 높이기 위해 SUS316으로 제작된 batch cell형태이며 내부에는 농도분극을 최소화하기 위하여 분사노즐(diameter = 0.13 cm)을 장치하였다. 가압에 따른 막의 손상을 막기위해 stainless steel 철망을 부착

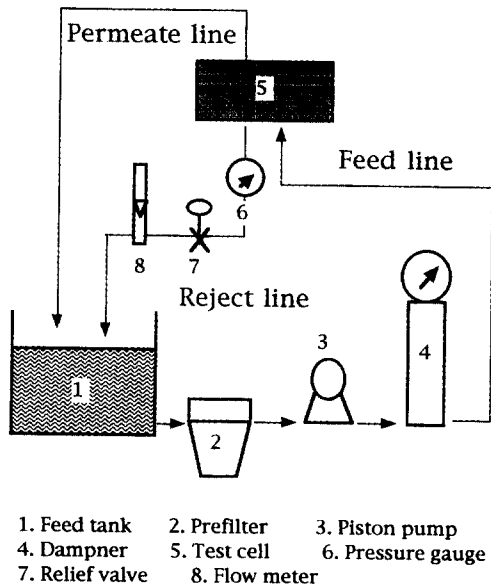


Fig. 1. Schematic diagram of RO experimental apparatus.

하였다. Cell 내부 부피는  $272\text{cm}^3$ 이며, 유효단면적은  $30.191\text{cm}^2$ 이다. 복합막 성능 실험은 feed tank내의 NaCl 수용액 5000~6000ppm 농도를 조절하여, 조작압력  $50\text{Kg}/\text{cm}^2$  정도에서 1시간 compaction시킨 후  $20\text{Kg}/\text{cm}^2$ 에서 정상상태에 도달한 후, 투과유속(flux)을 투과된 질량을 전자저울(Ohaus Co.)로 측정후 밀도로 보정하고, 시간과 단면적으로 나눈 식 (1)을 이용해 구하였고 용질 배제율(solute rejection, R)은 전도도계(CM-40S, TOA Co., Japan)를 이용하여 투과용액과 공급용액의 농도를 측정후, 식(2)로 계산하였다. 이때 공급액의 온도는  $25^\circ\text{C}$ 로 일정하게 유지시켰다.

$$\text{Flux}(\text{L}/\text{m}^2\text{hr}) = \frac{\text{투과질량}(\text{Kg})}{\text{밀도}(\text{Kg}/\text{L}) \times \text{막면적}(\text{m}^2) \times \text{투과시간}(\text{hour})} \quad (1)$$

$$\text{Solute rejection}(\%) = [1 - C_{\text{permeate}}/C_{\text{feed}}] \times 100 \quad (2)$$

## 2.2 회분식 박막 제조

회분식 계면중합 박막은 다음과 같이 제조한다.

(가) 습윤상태의 polysulfone 지지막(가로 15cm,

세로 15cm)를 잘세척하여 준비한다.

(나) MPD 수용액을 준비한다.

(다) 습윤지지막을 MPD수용액에 일정시간 함침시킨 후, 과량용액을 제거한다.

(라) 지지막을 HCFC유기상에 녹인 TMC 용액에 반응시킨다.

(마) 반응시킨 막을 대기중에 건조시킨다. 증류수에 보관한다.

(바) 필요에 따라서 후처리를 행한다.

제조후 성능 평가를 위해 염의 배제율과 투과량을 식을 이용해 구한다.

## 2.3 연속식 박막 제조

연속식 복합 막 제조를 위해 회분식 제조법을 수행한 결과를 설계자료로 삼아, 실제로 연속식 복합막 제조장치(폭 30cm)를 제작하고 연속식으로 복합막을 제조하였다. 또한 연속식으로 제조된 막의 성능 실험도 행하여 최적의 성능을 갖는 막제조 조건을 설정하고 회분식과 비교하였다. 본 장치는 계면중합을 통해 복합막을 제조하기 위하여 연속적으로 공급되는 지지막을 계면 중합을 위하여 설치된 각 조를 지나가게 함으로써 지지막에 polyamide를 형성시키는 장치이다. 본 장치는 복합막의 제조를 위하여 이론적인 계면중합단계에 입각하였으며, 장치의 전체적인 혹은 각 조의 규모 및 사양을 결정하기 위하여 회분식 복합막 제조 결과를 기본 설계 자료로서 사용하였다. 본 장치는 크게 반응 단량체를 녹인 각 조와 열처리를 위한 반응기 그리고 지지막을 이동시키는 구동모터로 구성되어 있으며 전체 구성도는 Fig. 2.에 보였다. 본 장치는 전체 막의 이동을 구동모터에 의해 수행하며, 이때 구동모터의 장력 변화에 따라 각 조에서의 체류 시간을 크게 조절할 수 있으며, 미세한 체류시간의 조절은 각 조에 설치된 roller의 높이 및 간격을 조절하여 수행할 수 있도록 제작 되었다. 본 장치의 각부분의 역할은 다음과 같다.

(가) Diamine 조

지지막이 최초로 도입되는 조로서, 수용상인 amine류의 반응 단량체와 첨가제인 산 중화제를 용액에 녹인 용액으로 채워져 있다. 본 반응조에서는 대략 5~30분까지 지지막을 체류시킬 수 있다.

(나) Diacyl chloride 조

Amine조를 거친 지지막에 본격적으로 amide를 형성시키도록 반응이 일어나는 조로서, 유기상인

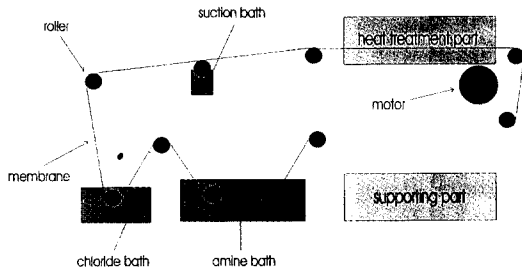


Fig. 2. Schematic diagram of the continuous process for producing thin-film composite membrane.

diacyl chloride가 유기용제에 녹아있는 용액으로 구성되며, 0.5~5분간 체류한다. 이때 유기용제의 특성상 휘발이 잘되는 점을 감안하여 일정량의 유기용제를 액위의 감소에 따라 보충할 수 있도록 하였으며, 또한 일정한 반응시간의 유지를 위하여 액위를 적절하게 조절하도록 drain을 조의 측면에 설치하였다.

(다) Suction 조

본 연구에서는 amide를 형성시킨 후 열처리를 실시하기 전에 흡입조를 설치하였다. 본 조는 회분식 실험의 결과를 토대로 적용한 것으로서 막후면부에 남아 있는 미반응 amine 단량체와 수용상 용제를 제거하기 위해 설치되었다. 이는 수용상 용제의 경우 본 실험에서 실시한 저온 열처리 범위에서는 상당한 시간의 경과 후에야 완전 제거가 되는 경향을 보이며, 또한 잔류 수용상 용제의 경우 지지막과 박막 사이에 존재할 수 있는데 이는 박막과 지지막의 접착성을 저해하게 된다. 또한 미반응 단량체의 잔류는 복합막 제조공정에서 후처리 공정을 삽입하여

야 하는 필요성을 제기하는 바, 열처리 전에 대부분의 미반응 단량체와 수용상 용제의 제거가 필요하다. 본 조에서는 막은 후면부에 roller로부터 도입되는 알코올과 접촉하며 이때 접촉시간은 1초 내외이다.

(라) 열처리조

본 조는 20~250℃사이에서 온도를 조절할 수 있으며, 이때 막으로부터 발생하는 휘발된 유기상 용제를 제거하기 위하여 송풍 시스템을 채택하고 있다. 본 장치의 자세한 사양은 Table 1과 같다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 회분식 박막 성능 결과 및 고찰

3.1.1. 반응 단량체의 종류에 따른 박막 성능

본 실험에 사용된 제조물질은 다음과 같으며 수용상 diamine 및 유기상 chloride류의 화합물의 분자 구조는 Fig. 3과 같다.

- supported membrane : polysulfone(UOP Co.)
- 수용상 diamine : piperazine(동경화성),MPD(m-phenylene diamine, Aldrich Co.) PPD(p-phenylene diamine, Aldrich Co.)
- 유기상 chloride : IPC(Isophthaloyl dichloride, Aldrich Co.), TPC(Terephthaloyl dichloride, Aldrich Co.),TMC(Trimesoyl chloride, Aldrich Co.)
- 용매 : 초순수, n-hexane
- acid acceptor : NaOH

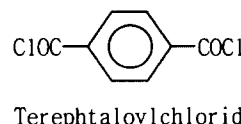
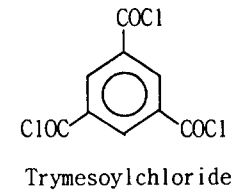
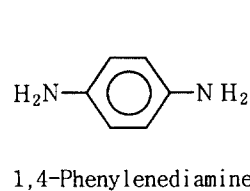
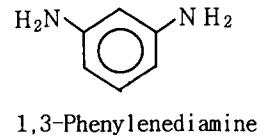
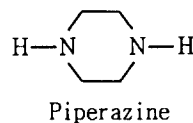


Table 1. Specification of Continuous Membrane Manufacturing Apparatus

조	내용	크기 (cm)	체류시간 (sec)	roller (개)	기타
Amine조		80(L) x 9(H) x 119.5(W)	300~1800	2	-
Chloride조		30(L) x 9(H) x 119.5(W)	30~300	1	-20~0℃ (온도조절)
Suction조		27.5(L) x 6.5(H) x 106.8(W)	<1	1	-
열처리조		275(L) x 44.5(H) x 116(W)	1,000~3,000	-	20~250℃ (온도조절)

※구동모터 : D.C. type 0.75 KW 5A, 1750 rpm (Myung Sung Elec. Co. LTD.)

Fig. 3. Molecular structures of monomers used for the interfacial polymerization.

세가지 종류의 amine(piperazine, MPD, PPD)과 세가지 종류의 chloride(IPC, TPC, TMC)를 각각 반응시켜 복합막을 얻은 결과를 다음의 Table 2에 보였다. Table 2에서 piperazine과 세가지 종류의 chloride를 반응시킨 결과 IPC만이 적절한 성능을 보였다. Piperazine과 TPC의 반응에서는 고른 박막을 얻지 못하였다. 즉, 반응을 끝낸후 막 표면의 일부에서만 박막의 형태를 보였을 뿐이며, 고농도로 갈수록 응집되는 경향을 보여줌으로써 두꺼운 박막과 아예 박막이 없는 부분으로 나뉘었다. 저농도로 실험한 경우 불균일한 박막 생성은 감소되었으나, 막 성능에서는 크게 개선되지 못하였다. TMC와의 반응에서는 비교적 균일한 박막을 얻을 수 있었으며, 이 결과 NaCl 용액의 투과량은 증가하였으나 배제 성능에서는 좋은 결과를 얻지 못하였다. Piperazine과 IPC를 반응시킨 경우 균일하게 지지막에 도포된 박막을 얻을 수 있었다.

Table 2에는 각 막의 최적 염배제 성능을 기준하여 보면, amine류의 단량체 가운데 성능은 piper-

azine > MPD >> PPD의 순서를 보여 주고 있다. 이는 amine의 위치와 탄화수소 고리와 amine간의 물리 화학적인 공간 배치에 따른 반응성과 반응 결과 얻어지는 생성물의 안정성과도 관련되는 것이다. 한편, piperazine과 IPC의 반응으로 만들어진 복합막의 경우 염소에 대한 저항이 우수한 것으로 보고되고 있다. 그러나 poly(piperazine isophthalamide)는 지속적으로 염소에 노출될 경우 저항이 급속히 저하되는 결점을 갖고 있다[7]. 따라서 이를 개선하기 위하여 IPC를 TMC로 대체하여 복합막을 얻으려는 노력이 증대되어 왔다. 이는 TMC의 가교결합 가능성과 TMC의 세 반응기 가운데 한 반응기가 수소 결합이 보다 쉬운 산의 형태로 존재할 수 있어서 뛰어난 투과 유속을 예측할 수 있기 때문이다. 계면중합을 통해 복합막을 제조하여 얻은 polyamide의 반복단위당 amide기의 함유량이 많을수록 친수성이 우수하며, 가교도가 뛰어나다. 또한 TMC로 복합막을 제조할 경우, 구조상 세 부분에서 반응할 수 있으므로 MPD와 반응비는 이상적일 때 MPD : TMC = 3 : 2가 된다. 이때 3번째 TMC의 반응기는 MPD혹은 TMC와 축중합 혹은 자가반응을 할 수 있으므로 구조적으로 가교도 결합을 이룬다. 20~50 kg/cm<sup>2</sup>의 고압에서 운용되는 역삼투의 경우 고분자 구조의 가교도가 높을수록 압력에 의한 충격을 견디는 정도가 뛰어나며, 이로 인해 밀도 있는 박막을 얻을 수 있음으로 해서 배제율도 증가된다[15]. 따라서 반응 단량체에 이러한 가능성을 갖는 물질을 도입할 경우 amide의 함량이 높고, 가교결합 가능성이 높음으로 해서 친수성 및 배제율이 좋은 막을 제조할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 TMC를 diacyl chloride로서 도입하였다. 한편 polyamide제조를 위해 사용되는 diamine단량체중 aliphatic, aromatic, 그리고 alycyclic monomer가 있는데 이 가운데 aliphatic의 경우 반응성은 뛰어나지만 기계적 강도가 약한것으로 보고되고[15] alycyclic monomer(imidazole, thiopene)은 상당히 강한 물리 화학적, 내구성, 친수성등을 보여주지만 계면중합을 통해 만들기는 어렵다. 주로 용액중합에서 사용한다. 따라서 aromatic 단량체를 계면중합시 사용하기 위해서는 물에 대한 용해성, 반응성, 최종생성물의 안정성을 고려하여야 한다[16]. 이러한 종류중 단량체를 선정할 때, 또 하나 감안하여야 하는 것은 최종적으로 얻어지는 고분자의 유기용제 및 화학물질에 대한 내성인 바, o-phenylene diamine, m-phenylene diamine, p-phenylene diamine 가운데, MPD를 선정하였을 때, 반응속도가 가장 높고, 내화학적 역시

**Table 2.** The Change of Membrane Performance with Monomers

materials*	flux (L/m <sup>2</sup> h)	rejection** (%)
Piperazine - IPC	8.49	92.7
Piperazine - TPC	42.26	36.5
Piperazine - TMC	11.01	78.7
MPD - IPC	12.49	77.0
MPD - TPC	36.90	36.0
MPD - TMC	4.17	95.0
PPD - IPC	26.46	63.5
PPD - TPC	45.00	22.7
PPD - TMC	15.73	53.9
commercial membrane (TFC, UOP Co.)	16.75	92.6

\* monomer content : amine - 0.5 wt%, chloride - 0.5 wt%

acid acceptor : sodium hydroxide, 0.1 wt%  
dipping time : amine - 40 min, chloride - 3 min  
curing temperature and time : 113°C, 15 min

\*\* testing conditions : NaCl 5,000 ppm solution, applied pressure - 20 kg/cm<sup>2</sup>

우수하다[17]. 그런데, piperazine의 경우 역시 그 반응속도 및 내화학적 역시 우수하다는 결론을 얻은 바 있다. 다만 piperazine-IPC로 이루어진 고분자의 경우 가수분해될 수 있는 가능성이 있으므로 해서 높은 성능에도 불구하고 막재료로서 채택되지 않고 있다[4]. 따라서 piperazine으로 해서 얻을 수 있는 고유량의 막을 저압용에서 채택하는 것이 바람직하다 하겠다. 다만 기계적 강도, 내화학적 등을 아울러 고려할 경우 MPD와 piperazine의 blend를 amine류로 도입하는 것도 생각할 수 있다.

3.1.2. 유기상 용매와 열처리의 영향

계면중합의 형성과정은 초기에는 유기상 계면에서 확산에 의해 조절된다[18]. 막막의 안정도와 분자량 조절은 적당한 용매선택이 중요하다. 앞의 백[11], 김[13], 임[10]은 유기상 용매를 hexane으로 실험했을때, MPD와 TMC의 반응 후 잔류 미반응물을 제거하고 가교도를 높이기 위해 열처리를 하여 제조한 바에 따르면, 열처리 온도가 높을수록, 단량체의 농도가 높을수록, 중화제(acid acceptor)를 넣는 경우가 배제율을 높이기 위한 방법으로 제안되었지만, 함침시간이 장시간(MPD 70 min, TMC 5-10 min)이었다. 그리고 투과유량이 낮은 단점이 있다. 물론 열처리를 한 후 건조한 상태의 막이 물과 접하는 친수화 공정을 원활히 하기 위해 isopropyl alcohol, ethanol 등에 함침시킨후에 상온의 물에 치환시키는 후처리[13]를 하여 투과유량을 증가시켰지만, 30 kg/cm<sup>2</sup>에서 상용막의 30 L/m<sup>2</sup>h 보다 작았다. 이는 후처리전의 열처리에서 이미 투과유량을 감소시킨 결과 때문이다. 지지막을 수용상 MPD 0.5 wt%에 충분히 함침한 후, 유기상 hexane에 TMC 0.1, 0.5, 1.0 wt%를 녹인 chloride용액에 90s 정도 계면에서 중합시킨 막을 열처리 한 막과 열처리 없이 성능을 구한 결과를 Fig. 4, Fig. 5에 도시하였다. 이 결과에서 열처리 하지 않은 경우, 투과유량이 증가 하였지만, 배제율은 80%를 넘지 못하였다. 유기상 hexane용매를 사용할 경우, 열처리 과정 없이는 배제율을 높일 수 없는 단점이 나타난다. 이 문제를 해결 하고자 열처리 없이 단시간에 반응을 일으키기 위해서는 유기상 용매를 HCFC[C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>F(1,1-dichloro,1-fluoroethane)]로 하여 실험하였다. 이 연구에서 채택한 HCFC의 경우 끓는점이 hexan보다 30 °C 정도 낮다. 상온보다 높은 끓는점을 갖는 용제를 사용하였을 경우 열처리 전에 상당량의 용제가 잔존하여 열처리에 따른 증발시 일시에 끓게 된다. 이는 복합막 성능에 치명적인

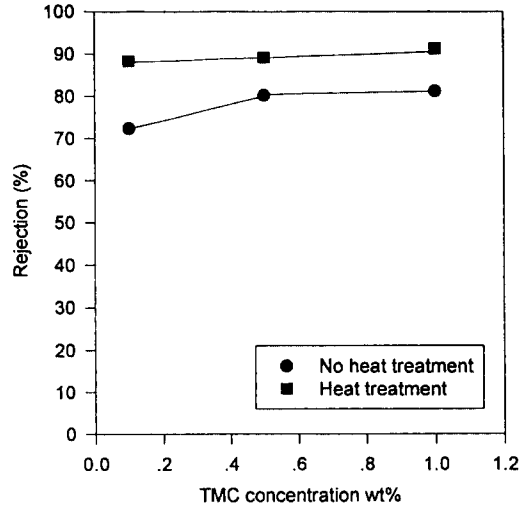


Fig. 4 Salt rejection of membrane prepared at the various TMC concentration; NaCl conc. = 5,000 PPM; operating pressure = 30 kg/cm<sup>2</sup> ; Hexane organic phase; Note that 0.5 wt% of MPD was dissolved in water.

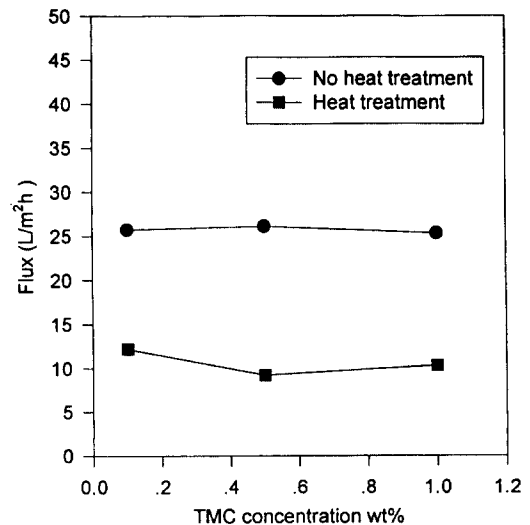


Fig. 5. Water flux of membrane prepared at the various TMC concentration; NaCl conc. = 5,000 PPM; operating pressure = 30 kg/cm<sup>2</sup> ; Hexane organic phase; Note that 0.5 wt% of MPD was dissolved in water.

손상을 가져온다. 따라서 저온에서 끓는 용제를 사용할 경우 용매의 제거가 용이하며 이로 인한 박막의 안정에 기여할 수 있다. 또한 유기상의 경우 용제를 n-hexane 대신 CFC계통의 물질을 사용하여 복합막을 제조하는 상용공정이 일부 회사들[8]에 의해 수행된 바 있다. CFC 계통의 물질은 그 자체가 가지고 있는 화학적 안정성 및 취급의 용이성 등으로 인해 여러 분야에 응용되고 있으며, 막제조 분야에서도 그 성능이 입증된 바 있다. 그러나 이의 이용이 금지되는 상황에 이르렀으므로 그 대체 물질로서 본 연구에서는 HCFC 계통의 물질을 사용하게 되었으며, 그 가운데 상온 근처에서 끓는점을 가지고 있는 HCFC를 그 적절한 품목으로 선정하여 실험에 응용하였다.

본 실험에서는 유기상 용제를 HCFC를 사용하여 임의 농도에서 TMC만 변화시킨 가운데 얻은 데이터를 Table 3에 나타내었다. 열처리한 경우 투과유량이 50% 이하로 감소시켰으며, 배제율에는 큰 영향이 없었음을 알 수 있었다. 이는 HCFC를 사용하면 중합된 후 열처리를 해도 생성된 polyamide에는 큰 영향을 미치지 못한다.

TMC가 2 wt% 이상에서는 배제율이 떨어지고 투과유량이 증가한 것을 볼 수 있다. 이는 일정한

MPD monomer에 일정이상의 TMC 농도 이상에서는 박막은 형성되지만 반응성이 떨어지는 결과를 보여주고 있다. 이는 Gui[18]의 반응 속도 고찰에서 밝혔듯이, MPD를 2 wt%에 TMC를 농도 별로 변화시켜 열처리 없이 제조한 후 성능을 테스트한 결과 Fig. 6을 보면 투과유량이 40 L/m<sup>2</sup>h 이상이고 배제율이 90% 이상으로 TMC가 저농도인 것이 유리하다. 전통적인 계면중합방법에서 amide 합성 후 미반응 단량체의 반응완결 및 용제의 제거를 위해 110 °C 내외에서 10~20 min 사이로 처리하여 준 방법을 변경할 수 있도록 해주는 실험적인 근거이다. 열처리 온도는 대략적으로 박막으로 제조된 polyamide의 유리전이온도 근처로서, 이 온도에서 열처리함으로써 연화된 박막이 지지막 표면에 고루 퍼질 수 있으며, 아울러 열처리 과정에서 미반응물의 제거, 용제의 제거 등을 통해 그 용적이 줄기 때문에 compaction 효과를 볼 수 있어서 배제율의 상승을 가져온다. 비열처리 한 경우가 오히려 배제율이 높은 경우가 있으며, 열처리를 해주어도 배제율의 상승은 특별하게 볼 수 없었던 바, 오히려 지지막의 투과유량을 낮추는 효과가 있다. 유기상 용매를 hexane 대신 HCFC를 사용하여 열처리하면, 막이 불균일하고 박막이 유리된다. 이런 이유로 실제 박막제조시 열처리 없이 사용하는 것이 효과적이다.

Table 3. Effects of Post heat Treatment on the Membrane Performance

NaCl conc. = 5,000 PPM; operating pressure = 30 kg/cm<sup>2</sup>; temp. = 25 °C ;  
Note that 0.5 wt% of MPD was dissolved in water.

MPD wt%	TMC wt%	heat treatment condition	rejection (%)	flux (L/m <sup>2</sup> h)
commercial composite membrane			97	29.77
0.5	0.5	no heat treatment NaOH (0.05 wt%)	81.20	21.04
0.5	1.0		92.31	28.52
0.5	2.0		78.10	37.37
0.5	4.0		77.20	38.23
0.5	8.0		68.20	37.23
0.5	0.5	heat treatment 115 °C, 15 min NaOH (0.05 wt%)	83.53	10.17
0.5	1.0		88.27	13.27
0.5	2.0		72.31	19.24
0.5	4.0		77.21	18.52
0.5	8.0		63.23	715.59

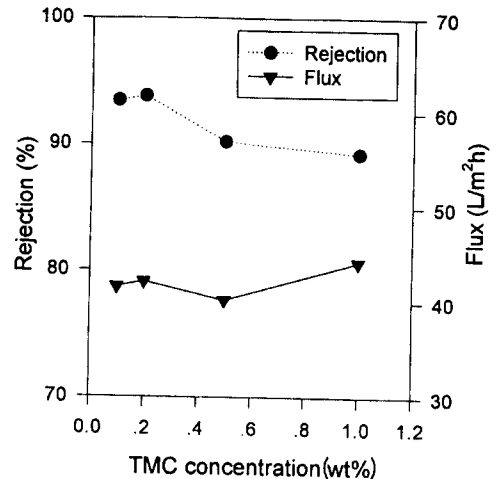


Fig. 6. The effects of membrane prepared at the various TMC concentration;  
NaCl conc. = 5,000 PPM; operating pressure = 30 kg/cm<sup>2</sup>; HCFC organic phase;  
Note that 2.0 wt% of MPD was dissolved in water.

열처리의 효과가 성능에 큰 영향을 주지 못한 이 시스템에서는 유기상의 용제를 HCFC로 교체한 것이 큰 작용을 한 것으로 사료된다. 즉, n-hexane을 사용하였을 경우와 같은 열처리에 의한 강제적인 용제의 제거에 따른 박막의 안정성을 피할 수 있고, 아울러 열처리 오븐에 투입하기 전인 짧은 시간에 이루어지는 자발적인 용제의 제거로 인하여 박막이 완전히 성형됨을 알 수 있다. 따라서 본 연구결과 열처리에 의한 막제조 보다는 단순 송풍을 동반한 비열처리방법이 보다 효과적이었다. 결론적으로 유기상 용매를 HCFC를 사용한 경우 비열처리에 의한 복합막을 제조 할 수 있었고 제조단가를 낮추어 주기 때문에 효과적이다.

3.1.3. 단량체 농도와 함침시간의 영향

이전에 계면중합으로 막제조를 행했던 연구[10, 11, 12, 14]는 유기상 hexane에서 주로 저농도의 장시간, 열처리를 조건으로 하였지만, 여기서는 HCFC 유기상에서 고농도 단시간의 열처리 없이 계면중합시켜 막에 응용해 보고자 하였다. 먼저 MPD의 농도를 0.5 wt%에 TMC 0.02 wt% 인 경우 TMC 함침시

간에 따른 결과를 Fig. 7, Fig. 8에 나타내었다. 60s 이상에서는 투과유량의 변화가 적은것으로 보아 이미 박막을 형성한 후 두께의 변화가 없음을 볼 수 있으며, 배제율은 60 s이후에서도 계속 증가하므로 계면내의 확산 반응이 계속적으로 일어남을 알 수 있다. TMC가 0.1wt% 이상에서는 10 s부터 박막이 형성됨을 알 수 있지만, 2 wt% 에서는 오히려 배제율이 감소한다. 이는 고농도의 경우 반응속도론적 고찰에서 처럼 반응의 지연시간을 두고서 계면이 형성되는 것으로 사료된다. 180 s까지 진행시켰을 경우에도 성능에 영향은 없는 것으로 보아 어느정정 시간이 요함을 확인하였다. 계면반응을 일으키는 지지막을 생각해보면, MPD를 충분히 함침한 상태가 되도록 수용상을 고농도(MPD 2wt%)로 실험한 경우 계면에서 반응을 일으킬 확률은 커지며 막 자체의 안정성과 제막성이 더 우수하다. 이는 Fig. 9, Fig. 10에 도시하였는데, 배제율과 투과율을 동시에 고려할 때 MPD가 0.5 wt%일 때 보다 2 wt%일때가 더 효과적이었음을 알 수 있다. TMC가 MPD 보다 높은 농도이면 제막한 후의 친수화를 느리게 하는데, 이는 미반응 유기상이 물속을 빠져 나가기가 힘들기 때문이다. 그러나 MPD 농도가 TMC 보다 큰 경

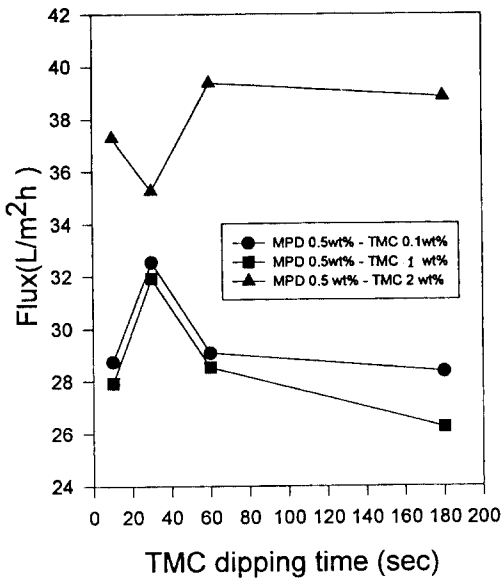


Fig. 7. Water flux as a function of dipping time in the TMC bath; NaCl conc. = 5,000 PPM; operating pressure = 30 kg/cm<sup>2</sup> ; HCFC organic phase; Note that 0.5 wt% of MPD was dissolved in water.

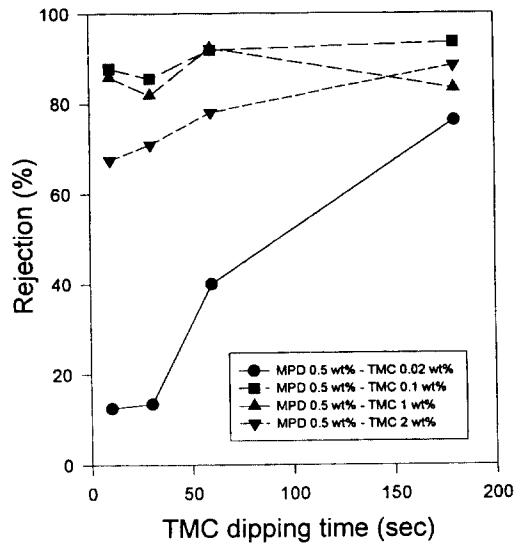


Fig. 8 Salt rejection as a function of dipping time in the TMC bath; NaCl conc. = 5,000 PPM; operating pressure = 30 kg/cm<sup>2</sup> ; HCFC organic phase; Note that 0.5 wt% of MPD was dissolved in water.



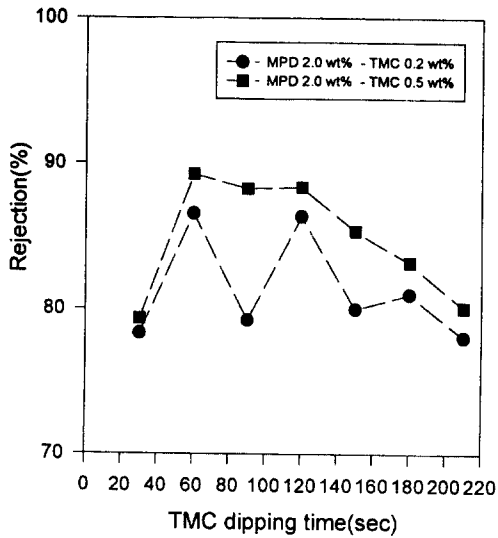


Fig. 9. Salt rejection as a function of dipping time in the TMC bath;  
NaCl conc. = 5,000 PPM; operating pressure = 20 kg/cm<sup>2</sup> ; HCFC organic phase;  
Note that 2.0 wt% of MPD was dissolved in water.

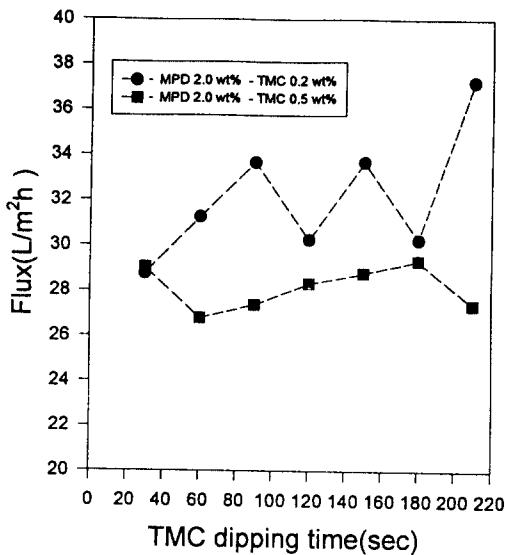


Fig. 10. Water flux as a function of dipping time in the TMC bath;  
NaCl conc. = 5,000 PPM; operating pressure = 20 kg/cm<sup>2</sup> ; HCFC organic phase;  
Note that 2.0 wt% of MPD was dissolved in water.

우 제막후에 물속에서 빨리 친수화가 일어난다. 그리고 성능 테스트중에서도 steady time이 줄어든 것을 확인 할 수 있었다. MPD 보다는 TMC 의 농도 및 반응시간이 막성능에 영향을 주게 된다. 즉, 반응시간이 커질수록 박막의 두께가 일정해지고 가교도가 크게 진행되어 구조가 보다 밀집되는 효과를 얻어 투과유량은 감소하고 배제율은 증가하는 경향을 보였다. MPD의 농도를 변화시킬 경우, 막 성능에 미치는 영향은 적지만, 미반응물이 상당량 막내에 잔존하여 공기 및 햇빛과 접촉하여 변색 및 변질되는 특유의 성질을 보임으로써 막 외관의 변형 및 성능의 감소를 나타내었다.

### 3.1.4. 중화제(NaOH)의 영향

계면중합은 계면에서 중합되면서 나오는 HCl을 중화시켜 물을 빼내는 축중합과정이므로 중화제의 영향도 고려해 보아야 한다. 실제로 중화되면서 물이 나오는지를 250배율의 현미경을 준비하고 중합시킨 후 관찰하면 NaOH가 존재하는 경우 미세한 물방울을 확인 할 수 있었다. 계면에서 일어나는 중합시 나오는 염산의 양은 작지만 오랜 중합시간을 줄 경우 polyamide형성에 영향을 미치는 것으로 보고되고 있다[17]. 고농도인 경우 반응속도 관점에서 보면 박막 제조에는 큰 영향은 없는 듯 보인다. 오

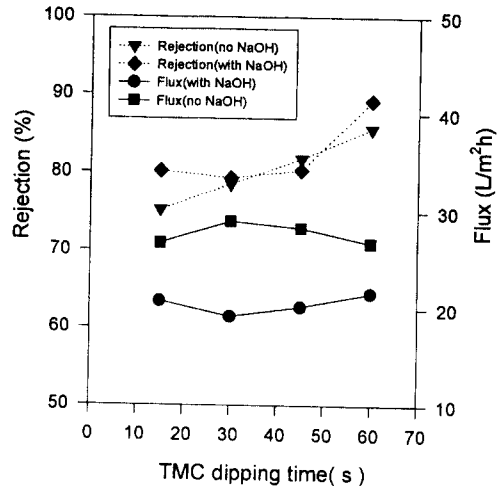


Fig. 11. The effects of NaOH treatment on the membrane performance;  
NaCl conc. = 5,000 PPM; operating pressure = 20 kg/cm<sup>2</sup> ;  
Note that 2.0 wt% of MPD was dissolved in water (0.5 wt% of TMC in HCFC).

히려 중합반응의 안정성을 위한 측면에서는 촉매의 역할을 한다. 실제로 중화제 효과에 따른 성능을 실험하고 Fig. 11에 그 결과를 나타내었다. 투과량과 배제율을 동시에 낮추는 결과를 비추어 볼때, 반응 시 남아있는 HCl은 MPD의 치환기를 공격하여 약하게 하면서 TMC의 두께 증대에만 기여한 것으로 사료된다.

3.1.5. 알코올 후처리 효과의 영향

계면반응이기 때문에 미반응된 용매가 남게 된다. 추출과정에서 물속에서 또는 알코올 속에서 제거하는데 알코올은 용매와 물속에 모두 용해되기에 에탄올 후처리의 효과를 추측할 수 있다. 제막된 이후 알코올을 처리과정을 거치면 오래 물속에서 하는 용

**Table 4.** Membrane performance of ethanol posttreatment on the membrane performance ; NaCl conc. = 5,000 PPM; operating pressure = 20 kg/cm<sup>2</sup> ; temp. = 25°C. Note that TMC was dissolved in HCFC solvent.

TMC dipping time( s )	rejection(%)	flux(L/m <sup>2</sup> h)	remark
30	78.32	28.76	MPD 2 wt% TMC 0.2 wt% NaOH 0.05 wt% no ethanol treatment
60	86.54	31.25	
90	79.24	33.67	
120	86.34	30.25	
150	80.01	33.68	
180	81.02	30.26	
210	78.05	37.25	

MPD wt %	TMC wt %	rejection (%)	flux (L/m <sup>2</sup> h)
2	0.2	93.43	27.74
1	0.2	93.23	20.67
0.5	0.2	92.05	19.50
0.25	0.2	90.48	30.89
0.125	0.2	88.65	28.92
0.0625	0.2	87.36	28.48

MPD dipping time (min)	TMC dipping time (s)	rejection(%)	flux (L/m <sup>2</sup> h)
4	60	83.30	26.66
6	60	86.28	29.66
10	60	92.31	28.11
12	60	89.57	35.70

매추출의 시간보다 단축할 수 있다. 실제로 제막된 성능은 다음 Table 4와 같다. 배제율과 투과유속의 상반성이 명확하지 않는 것은 박막제조시 지지막의 불균일성 때문이다. 반응 단량체 MPD 2wt%, TMC 0.2 wt%로 에탄올 처리하지 않은 복합막 제조 후 20 kg/cm<sup>2</sup> 에서 NaCl 5,000 ppm 수용액에서 투과성능을 실험한 결과, TMC 함침시간이 1 min인 경우, 배제율은 86% 이고, 투과유속은 31 L/m<sup>2</sup> h 였다. 그러나 10% 에탄올 후처리를 행한 경우 배제율이 92%로 증가하였고, 투과유속은 28 L/m<sup>2</sup>h로 감소하였다. 배제율과 투과유속을 동시에 고려할때 에탄올 후처리는 친수화를 촉진시켜 투과유속을 증가시키는 효과가 크다. 또한 미반응 MPD와 용매를 용해시키는 효과를 나타낸다. 실제 Toray사의 복합막(PEC-1000)은 반응시 촉매를 사용하여 투과유속을 후처리과정을 통해 배제율을 높인 경우이다.

3.1.6 막의 물성 및 구조

막의 물성을 알아보기 위해서 계면중합된 상태에서 지지층을 제외한 다공성 지지막과 박막을 DSC (differential scanning calorimeter)에 의한 T<sub>g</sub>를 조사하였다. 분석조건은 25°C에서 300°C 까지 5°C/min의 속도로 승온시키며 0.50 s 단위로 분석하였다. 질소를 purge gas로 이용하였다. 분석결과, 지지막인 polysulfone의 T<sub>g</sub>가 190-200°C 근처에서 나타나고 박막부분의 polyamide는 290-300°C 근처에서 나타났다. 또한, 상용막과 제조된막의 FT-IR을 통해 비교하여 보면 -N-H-그룹을 이루는 파동 3400<sup>1</sup>에서 1600<sup>1</sup>에서 peak가 나타났다.

역삼투에서 성능에 영향을 미치는 활성층 부분을 SEM(scanning electron microscope)을 통해 비교하였다. Fig. 12에 나타낸 바와 같이 상업용은 sponge 구조였으며, 제조된막은 finger 구조 였다. 투과량에 미치는 정도를 비교하기 위해 복합막에서의 투과량은 다음의 저항식으로 표현할 수 있다[5].

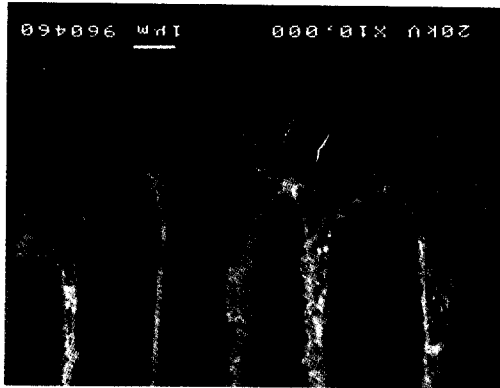
$$\frac{1}{p} = \sum \left[ \frac{x_i}{l} \right] \left[ \frac{1}{p_i} \right] \tag{3}$$

p= overall permeability flux

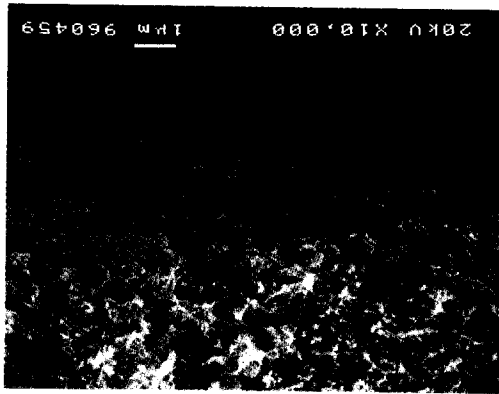
n= number of layers of membrane each of thickness x

l = total thickness of the composite membrane

박막과 지지막부분에서 저항의 정도를 비교하기 위해 두께 측정기로 막두께를 측정하여 보면, 제조



(a) membrane prepared here



(b) commercial membrane

Fig. 12. Cross section photo of membranes observed with SEM :

Membrane was prepared by dipping 2wt% MPD for 10 min and 0.2 wt% TMC for 60 sec

된 막은 박막이 0.12 $\mu$ m, 지지막은 90 $\mu$ m 였다. 30 kg/cm<sup>2</sup>에서 지지막의 투과량이 1366.17 L/m<sup>2</sup>h 이었고, MPD 2 wt%, TMC 0.2 wt% 인 제조막의 투과량이 35.97 L/m<sup>2</sup>h 이므로 박막부분의 저항은  $1/35.97 = 0.12/90 \times (1/p_1) + 89.88/90 \times (1/1366.17)$ 에서 전체저항의 97% 이상을 박막부분의 저항이 차지하고 있으므로 지지막 부분의 저항을 무시할 정도(order 2정도)로 크게 나타났다. 이는 전체 투과량에 영향을 미치는 첫째 요인은 박막 자체이다.

### 3.2. 연속식 실험 결과 및 고찰

#### 3.2.1. 단량체 농도와 함침시간의 영향

연속식 계면중합 실험조건은 회분식 막제조 조건

을 토대로 설정하였다. MPD는 수용상, TMC는 HCFC 유기상 용매에 단량체를 녹였다. 연속식에 의한 전체 막에서의 성능 균일성을 확인하기 위하여 같은 조건으로 제조된 전체 막에서 3 부분 이상을 임의로 선정하여 투과 테스트를 하여, 이의 평균값을 성능값으로 하였다. MPD 0.5 wt% - TMC 1.0 wt% - NaOH 0.05 wt% 건조 처리막의 경우 40kg/cm<sup>2</sup>, 5000 ppm NaCl수용액 성능평가 결과는 Fig. 13에 나타내었다. 회분식이 투과유량 27.4-32.1(L/m<sup>2</sup> h), 배제율이 83-89% 인것과 비교하면 MPD 0.5 wt% - TMC 0.5 wt%의 막보다 투과유량은 비슷하게 유지하면서 배제율이 16 % 증가했다.

위의 조건외에도 MPD 2 wt%의 TMC 0.1, 0.2 wt%중에서 MPD 10min, TMC 1 min에 함침시킨 막을 선택하여 상용막(UOP)과 비교한 결과를 Fig. 14, Fig. 15에 압력에 따른 투과유량과 배제율을 도시한 결과, MPD 2.0 wt% - TMC 0.2 wt%인 경우 상용막보다 투과유량은 떨어지지 않으나, 배제율이 상용막보다 5 % 낮게 나타났다. 이는 연속식의 경우 수용상에 함침후 과량의 MPD수용액을 제거해주지 못한 것으로 사료되며, 이는 회분식의 경우에 과량의 수용상을 제거해 주지 않으면 효과적인 성능을 얻을 수 없다는 것과 일치한다.

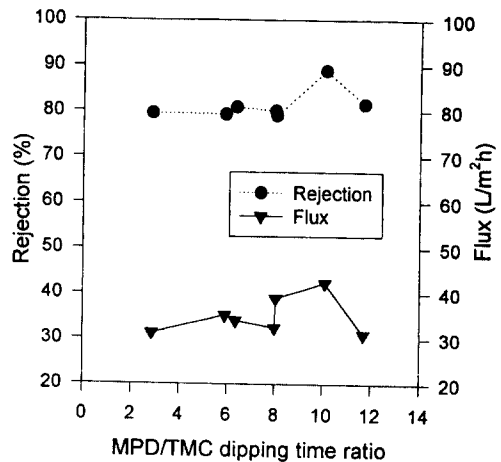


Fig. 13. Water flux and salt rejection as a function of dipping time ratio in TMC and MPD both ; MPD 0.5 wt% ; TMC 1.0 wt% ; NaOH 0.05 wt%.

#### 3.2.2. 나관형 모듈의 성능

MPD 2wt% - TMC 0.2wt%를 연속식으로 제작된 막을 폭 25cm, 직경 4.4cm의 길이 100cm인 1 leaf 모

들을 만들어서 NaCl 과 CaCl<sub>2</sub> 의 성능을 조사했다. 5 kg/cm<sup>2</sup>이내 실험결과 Table 6에 나타내었다. 이가염이 일가염보다는 더 잘 배제되었으며, 연속식 운용의 경우 막의 균일성을 모듈 테스트 결과를 통해 확인 할 수 있었다.

**Table 5.** The change of membrane performance with dipping time ratio ;  
NaCl conc. = 5,000 PPM; operating pressure = 40 kg/cm<sup>2</sup> ; temp. = 25°C;  
Note that MPD and TMC concentration are 0.5 wt% both.

MPD/TMC (dipping time ratio)	flux (L/m <sup>2</sup> h)	rejection (%)
8.0	34.1	60.15
5.3	39.2	70.24
8.73	46.7	62.78
9.72	37.7	62.82
4.6	34.8	71.23
batch membrane	28.1 - 29.3	66.16 - 71.10

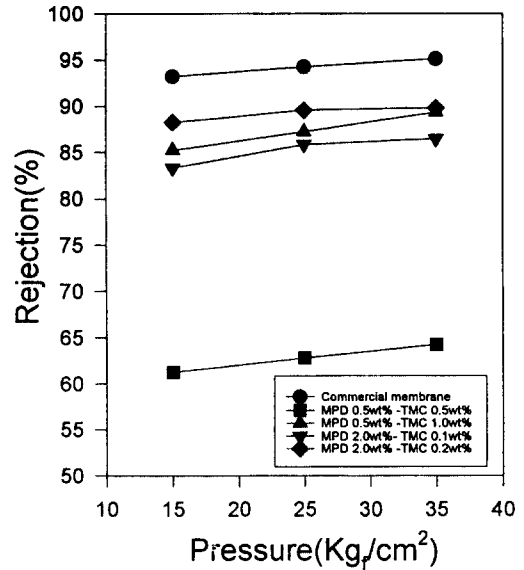
**Table 6.** The performance of spiral wound module containing the membrane prepared with continuous process.

applied pressure (kg/cm <sup>2</sup> )	NaCl 5354 ppm		NaCl 3686 ppm		NaCl 2301 ppm	
	rej(%)	flux (cm <sup>3</sup> /sec)	rej(%)	flux (cm <sup>3</sup> /sec)	rej(%)	flux (cm <sup>3</sup> /sec)
1	0.74	0.1002	0.78	0.1351	0.79	0.1537
3	0.79	0.1516	0.81	0.1966	0.83	0.2270
5	0.81	0.2049	0.83	0.2657	0.85	0.3186

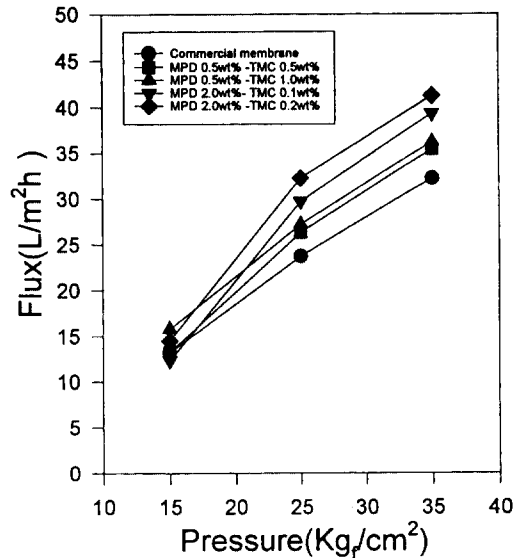
applied pressure (kg/cm <sup>2</sup> )	CaCl <sub>2</sub> 5134 ppm		CaCl <sub>2</sub> 3209 ppm		CaCl <sub>2</sub> 1980 ppm	
	rej(%)	flux (cm <sup>3</sup> /sec)	rej(%)	flux (cm <sup>3</sup> /sec)	rej(%)	flux (cm <sup>3</sup> /sec)
1	0.87	0.1023	0.88	0.1257	0.91	0.1327
3	0.89	0.1423	0.90	0.1725	0.94	0.2025
5	0.92	0.1925	0.95	0.2232	0.97	0.2783

**4. 결론**

polysulfone 다공성 지지막 위에 박막을 회분, 연속식으로 계면중합 제조한 후, 제조 변수에 따른 역삼투 성능을 비교 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.



**Fig. 14.** Comparison of salt rejection between commercial and membrane prepared.



**Fig. 15.** Comparison of water flux between commercial and membrane prepared.

- (1) 회분식으로 계면중합 박막을 제조한 경우, 유기상 용매의 종류, 단량체의 농도, 열처리 효과, 알코올 후처리 효과에 따라 성능에 영향을 미치지만, 단량체 농도와 알코올 후처리

효과가 막투과 성능에 큰 영향을 주었다. 한편, 유기상 용매를 휘발도가 높은 HCFC를 사용할 경우 연속공정의 열처리 단계를 줄이면서 재연성을 보여주고 있다. 단량체 농도는 MPD 2 wt% -TMC 0.2 wt% 에서 계면중합 후, 알코올 후처리로 제작한 막이 NaCl 5,000 ppm, 20kg/cm<sup>2</sup>에서 성능이 투과량 27.74 L/m<sup>2</sup>h 이며 배제율 93.43% 였다.

- (2) 연속식으로 중합시킨 박막을 테스트한 결과, 상용막보다 배제율은 5-7% 떨어졌으나, 투과율은 30% 이상 증가하였다. 계면중합에 의한 박막 제조 공정은 다른 공정보다 단순성을 이용한 장점을 얻을 수 있다. 회분식과의 박막 성능의 차이는 연속 공정에서 수용상 MPD 함침후 수분 제거가 용이하지 못하기 때문이다. 수용상 MPD 2 wt%(10-20 min 함침)-유기상 TMC 0.1-0.2 wt%(45-60 s 함침)으로 알코올 후처리한 막이 성능에 있어서 최적 조건이었다. 나권형 모듈 투과 성능 결과 5,000 ppm NaCl에서 83%의 염배제를 보이고 있으며 이가 염에 대해서는 92%의 선택도를 보이고 있다.

### 감사의 글

본 연구는 통상산업부의 에너지기술개발사업의 연구지원으로 수행된 것으로 이에 감사드립니다.

### 참고 문헌

- [1] R. L. Riley, H. K. Lonsdale, C. R. Lyons and U. Merten, *J. Appl. Polym. Sci.*, 11, 2143 (1967)
- [2] P. H. Carnell and H. G. Cassidy, *J. Polym. Sci.*, 55, 233 (1961)
- [3] R. L. Riley H. K. Lonsdale and C. R. Lyons, *J. Appl. Polym. Sci.*, 15, 1267 (1971)
- [4] D. R. Lloyd (Ed.), "Materials Science of Synthetic Membranes", ACS Symp. Series 269, ACS, Washington, D. C. (1985)
- [5] M. Mulder, "Basic Principles of Membrane Technology", Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, pp. 209 (1991)
- [6] Catalog, Kolon UF HIFIL Module, Kolon, Korea
- [7] Catalog, Sunkyong SKU Series, Sunkyong, Korea
- [8] Catalog, RO Element Module, Saehan, Korea
- [9] 박종원, 민병렬, 한국화학공학회지, 29, 1 (1991)
- [10] 임경빈, "계면중합법에 의한 고분자 복합막의 제조 및 투과특성 연구", 석사학위논문, 연세대, 서울 (1990)
- [11] 백석윤, "계면중합법에 의한 고분자 복합막의 제조", 석사학위논문, 연세대, 서울 (1991)
- [12] 김종수, "계면중합법에 의한 복합막 제조 변수에 관한 고찰", 석사학위논문, 연세대, 서울 (1990)
- [13] 김명만, 민병렬, 한국막학회지, 4, 38 (1994)
- [14] 이동진, 민병렬, 한국막학회지, 4, 46 (1994)
- [15] D. Wilson, H. D. Stenzenberger and P. M. Herogenrother, "Polyimides", Chapman and Hall, New York, pp. 6-10 (1990)
- [16] M. I. Bessonov, M. K. Koton and L. A. Laius, "Polyimides, Thermally Stable Polymers", Plenum Publishing Corp., New York, pp. 21-23 (1987)
- [17] H. R. Kricheldorf, "Handbook of Polymer Synthesis, Part A", Marcel Dekker, New York, p. 835 (1992)
- [18] G. Y. Choi and W. B. Krantz, *J. Memb. Sci.*, 93, 175 (1994)