

계면중합 반응과정 고찰 및 박막의 두께 측정

박종원, 민병렬*
연변과학기술대, 연세대*

Interfacial Polymerization Formation and Thickness of Thin Film

Jong Weon Pak, Byoung Ryul Min*

Dept. of Bio. and Chem. Eng., YUST, Beishan St., Yanji City, Jilin Province, China, 133000
Dept. of Chem. Eng., Yonsei Univ., 134 Shinchon Dong, SerdaemunGu, Seoul, Korea, 122-014*

1. 서 론

막을 이용한 분리기술의 실용화의 최대 과제는 선택성이 높고 용매의 투과 용매의 투과속도가 높은 막재질 및 처리 면적이 큰 막의 개발이 필요하게 되었다. 이러한 성능 개발은 1960년대 cellulose acetate 계통의 막개발 이후 1980년대 지지층 고분자위에 다른 고분자 물질을 도포한 복합막(thin film composite layer)이 개발되어 막의 성능을 급격히 발전시켰다. 그 중에서 초박막화(ultrathin membrane)는 분리막에 의한 분리공정의 최대 결점인 낮은 투과량의 개선을 꾀할 수 있고, 복합막화는 산알카리에 대한 저항성, 고온 사용 가능성, 기계적 물성 등의 향상을 꾀할 수 있다는 장점 때문에 다양한 시도가 이루어지고 있다. 이러한 박막 제조 방법에는 박층분산법, 침지코팅법, 기상증착법, 계면중합법이 있으나, 섞이지 않는 두 계면 사이에서 고분자를 형성시키는 계면중합법은 수용상에 함침된 지지막위에 유기상을 계면에서 중합시켜 박막을 얻는 기술이다. 중합 과정에서 일어나는 계면의 형성과정에 대한 연구는 미흡하기에 이에 본 연구는 시간에 따른 계면중합 반응 형성과정을 고찰하는 방법을 소개하고, 형성된 박막의 이론적, 실험적 두께 측정을 비교하였다.

2. 이 론

Fig. 1.처럼 계면 양쪽의 일정농도를 가진 monomer가 각각 계면 방향으로 확산에 의하여 순간적으로 반응이 진행되면서 두 monomer의 농도는 순간 감소한다. 일단 반응이 진행되면서 새로운 고분자 생성 물질이 형성되기 까지의 시간에 따른 농도의 분포를 예측해 볼 수 있다. 여기서 다음의 가정이 필요하다. 계면중합 반응은 반응속도보다 확산속도가 빠르고 계면이 형성되는 두께는 전체 길이에 비해 무시할 정도로 작다.

지배 방정식은 확산에 의해서만 되므로,

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2}, \quad x < 0 \quad \text{at phase I} \quad (1)$$

$$\frac{\partial C_2}{\partial t} = D_2 \frac{\partial^2 C_2}{\partial x^2}, \quad x > 0 \quad \text{at phase II} \quad (2)$$

이때 경계조건은,

$$C_1(-l, 0) = C_1^0 \quad C_2(l, 0) = C_2^0 \quad (3)$$

$$C_1(0-\varepsilon_1, t) = 0 \quad C(0+\varepsilon_2, t) = 0 \quad (4)$$

이때 l 은 계면두께에 비해 무한히 먼지점의 길이이다. $t=t$ 일 때 반응 종결된 순간 얇은 계면 두께를 가지면서 각각의 농도가 순간 0에 가깝게 감소하므로 $0-\varepsilon_1, 0+\varepsilon_2$ 로 두었다. 한편, 어느시간에서 단위면적당 계면의 몰속도는

$$N_1 = -D_1 \left(\frac{\partial C_1}{\partial x} \right)_{x=0} = -D_1 C_1^0 \frac{2}{\sqrt{4D_1 t \pi}} \quad (5) \text{로 된다.}$$

한편, 양쪽 계면에서 반응이 완료되면서, 계면을 형성하고 그때의 두께는 (5)식을 각각의 몰부피로 나눈후 계면형성시간 까지 적분하면 계면 두께를 구한다.

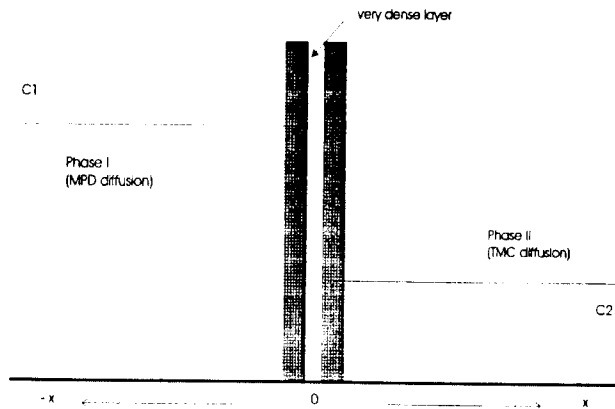


Fig. 1. diffusion at interface

3. 실험

역삼투 복합막의 활성층 고분자인 aromatic polyamide 제조를 위하여 지지막 없이 수용상 MPD(m-phenylene diamine)와 유기상 TMC(trimesoyl chloride)의 계면중합 과정을 고찰하였다. 이전 연구자들은 유기상 용매로 hexane를 사용하였으나, 본 연구는 휘발도가 더 낮은 HCFC(1,1-dichloro-1-fluoroethane)를 사용하여 계면중합 polyamide를 형성하였다. 그 물질들은 다음과 같다. 수용상 증류수의 MPD(m-phenylene diamine, Aldrich chemical,99%)와 유기상 HCFC의 TMC(trimesoylchloride, Aldrich chemical,99%)가 사용되었으며, 중합시 생성되는 HCl의 중화제(acid acceptor)로 NaOH를 사용했다.

단량체 농도는 MPD(4.0,2.0,1.0,0.5,0.25wt%)와 TMC(1.0,0.5,0.25,0.125wt%)를 사용하였다. 실험은 다음 순서로 농도를 변화 시키면서 행하였다.

- 1) 석영 UV(ultraviolet) cell 내에 1.5ml의 수용상 MPD용액을 넣는다.
- 2) 계면에서 수직으로 광원이 비치는 바로 위에 TMC 25 μ l를 syringe로 주입시켜 반응을 시킨다.
- 3) 반응함과 동시에 시간에 따른 흡광도를 plot한다.
- 4) 여러농도에 대해 조사한다.

4. 결 론

반응 속도론적 고찰에서 계면(interfacial reaction)생성 반응의 형태를 추측할 수 있는 기법(자외선 흡광도 기술)을 제시하였으며, 이를 통해 시간에 따른 박막 측정 연구가 제안되었고 그 결과는 다음과 같다.

- 1) 계면 반응의 조절은 이 시스템에서는 TMC가 아주 적은 농도 0.125wt%에서는 유기상이 확산하면서 반응을 지배하며 0.125 wt% 이상에서는 초기에는 수용상 확산 지배에 의해 반응이 일어난다.
- 2) 계면반응은 60 s이내 비화학 양론적으로 자기 제한 반응이 완료되며 초기 20 초정도는 지연시간을 두며 진행된다.
- 3) 시간에 따른 계면전까지의 농도 분포를 구한 결과는 다음과 같다.

$$\text{MPD 측, } C_1(x, t) = -1.85 \cdot 10^{-4} \operatorname{erf}\left(\frac{x}{\sqrt{4 \times 0.998 \times 10^{-5} t}}\right), \quad x < 0$$

$$\text{TMC 측, } C_2(x, t) = 0.61 \cdot 10^{-4} \operatorname{erf}\left(\frac{x}{\sqrt{4 \times 2.16 \times 10^{-5} t}}\right), \quad x > 0$$

한편, 계면 형성후 두께의 변화는 MPD 2 wt%인 경우 TMC 농도에 따라 선형적으로 증가하는 경향을 나타내었다. TMC 0.1 wt%에서 1.0 wt%까지 변화할 때 박막의 두께가 1.4 μ m - 2.3 μ m 로 실험치와 이론적으로 계산한 결과와 오차 범위 10%내에서 일치하였다.

5. 참고문헌

- [1] P.M.Bungay, H.K.Lonsdale and M.N.de Pinho: " Synthetic membranes : Science, Engineering and Applications", D.Reidel Publishing Company, pp.39-56(1983).
- [2] R.L.Riely, H.K.Lonsdale, C.R.Lyons, and U.Merten: "Preparation of ultrathin reverse osmosis membranes and the attainment of theoretical salt rejection", Jr. of applied polymer sci., vol 11, pp.2143-2158(1967).
- [3] A.G. Mikos, C.Kiparissides: "Skin formation in heterogeneous polymerization reactions", Jr. Memb. sci., Vol.59, pp.205(1991)
- [4] A.J. Reuvers and C.A. Smolders : " Formation of membranes by means of immersion precipitation II. The mechanism of formation of membranes prepared from the system cellulose acetate-acetone-water", Jr.Memb.Sci., Vol.34, pp.67(1987).
- [5] Richard G.Rice, Duong D. Do: "Applied Mathematics and Modeling for chemical engineerings, John Wiely & Sons, Inc, New York, pp.409-415(1995).
- [6] P.V.Danckwerts: "Gas-liquid reactions, F.R.S. , Magraw-Hill, pp.30-36(1970).
- [7] R.B.Bird, W.E.Stewart, E.N.Lightfoot : "Transport phenomena", John Wiely & Sons. Inc., New York, pp.515(1960).
- [8] G.Y.Choi, W.B.Krantz: "Formation and characterization of polyamide membranes via interfacial polymerization", Journal of Membrane Science, Vol.93, pp.175-192(1994).