

특별강연 I-1

계면중합조건에 따른 복합막의 물성 변화에 관한 연구

이동진, 최영국, 이수복, 민병렬*
한국화학연구소 화학기술연구단
*연세대학교 화학공학과

A Study on the Variance of Properties of Thin Film Composite Membrane according to change of Interfacial Polymerization Condition

Dong-Jin Lee, Young-Kook Choi, Su-Bok Lee, Byung-Ryul Min*
Korea Research Institute of Chemical Technology
*Yonsei University, Dept. of Chemical Engineering

1. 서론

계면중합은 제조에 따른 막막의 성능 조절이 가능한 이유로 해서 역삼투용 복합막의 주요 제조 방법으로 제시되어 왔다. 계면중합을 응용하여 제조된 복합막의 성능은 반응 단량체의 종류, 용제의 종류, 단량체의 농도, 반응시간, 열처리 유무 및 온도와 시간 등에 의해 변한다. 한편 위의 변수에 절대적인 영향을 받고 아울러 단량체간의 물 비가 성립하지 않음으로 해서 최적의 막 성능으로 제시되는 조건을 만족하기 위하여 주로 시행착오에 의한 방법을 동원하여 여러 변수에 따른 제조 막의 성능 고찰을 실시하여 왔다. 그간의 연구를 통해 역삼투막으로서 기본적으로 요구되는 수친화성 및 높은 배제율은 단량체의 종류에 따라 주로 결정된다는 것이 알려졌다. 이는 중합방식 뿐만 아니라 반응 후에 제조된 고분자의 물리 화학적인 특성 등이 단량체의 종류에 크게 영향을 받기 때문이다. 이러한 물질에 대한 연구는 제조 후에 성능실험을 통하여 규명하는 방식을 주로 취하여 왔다. 본 연구에서는 이러한 특성을 기본으로 하여 막분리에 사용될 수 있는 물질들의 특성을 이론적인 예측과 이에 대한 실험적인 확인 및 이론적인 제한을 통해 최적의 막제조 조건을 설정하고자 한다.

2. 이론적 배경

(1) 막에 대한 물질 투과와 막과의 관계

역삼투분리막을 통한 용질의 투과메커니즘에 관한 연구로부터 여러 연구자들이 공통적으로 제시한 바는 다음과 같다.

- ① 용매인 물의 경우 대부분 확산에 의해서 전달된다.

- ② 용질의 경우 확산과 대류(기공에 의한 유체의 흐름에 따른)에 의해 전달된다.
- ③ 막에 대하여 무기 용질에 비해 용매의 경우가 보다 높은 용해도를 갖는다.

여러 투과 모델 가운데 막물질의 영향과 역삼투분리에서 용질로 주로 사용되는 이온성 물질의 영향을 함께 고려하여 정전기적인 에너지 변화를 바탕으로 분배계수를 유도하고 이로부터 배제율을 유도한 Bean의 수식에서 고분자막의 유전상수가 3(cellulose acetate 등)일 경우, 막 최상부 기공 크기가 27Å에서 1:1 이온의 경우 90%의 배제율을 보이며, 2:1인 경우는 99%, 2:2인 경우는 >99%를 얻는다. 반면, 막의 유전상수가 10이 되면 같은 기공크기에서 1:1, 2:1, 2:2는 각각 60%, 83%, 97%로 배제율이 감소한다. 유전상수는 용해도상수와 근사적인 비례 관계($\delta \approx 7.0\epsilon$)를 갖으며 아울러 dipole moment는 용해도 상수가운데 극성인 부분을 다룬 δ_p 와 근사적인 관련성을 보인다.

식(1)을 통해 용질 배제성능을 향상시키기 위한 역삼투막으로서 구비하여야 할 기본적인 물성으로 제시할 수 있는 것은 다음과 같다.

- ① 유전상수가 낮아야 한다(dielectric exclusion).
- ② 친수성이 높아야 한다(고분자의 반복단위 내에 친수기를 포함하여야 하며 이들의 친수성 발휘가 가능하도록 steric hindrance가 없어야 한다.)

(2) 계면중합에 의한 막성능 변화

계면 중합은 섞이지 않는 두 계면(수용상과 유기상) 사이에서 수용상 단량체가 유기상 쪽으로 확산 침투하여 일어나며 반응시간은 최대한 수초를 넘지 않는 빠른 반응으로서 수용상 단량체의 확산 율속에 의해 계면에 근접한 유기상 쪽에서 반응이 진행된다. 이때 유기상 쪽에서 확산 침투된 diamine과 chloride의 acrylation 반응에 의해 고분자가 형성된다. 아울러 계면중합은 축중합 반응으로서 반응시에 생성된 HCl은 수용상으로 이동하며 이때 반응은 등량성이 성립하지 않는다. Polyamide 박막은 각 단량체의 고분자화 정도에 따라 막으로서의 특성을 아울러 갖는다. 고분자화 되는 정도는 반응메커니즘에 의해 유기상 쪽으로의 수용상 단량체 전달량에 의존한다. 본 연구에서 제조된 polyamide 고분자는 계면중합에 의해 제조된 바, 등량성을 만족하지 않는다. 이 경우 최종적으로 얻어지는 고분자의 특성 및 조성은 반응물의 농도비에 의존한다. 고분자화 도는 수용상 단량체의 유기상으로의 확산 정도에 의존하는 바, 이의 유기상으로 확산을 증대할 필요가 있다. 그런데 수용상 단량체는 유기상 용매에 대하여 용해도가 떨어지기 때문에 이의 농도를 높임으로써 유기상 쪽으로 이동하는 분율을 높여야 한다.

기본적으로 반응은 유기상쪽 계면에 도착하는 수용상 단량체의 양에 의해 결정된다.

3. 실험

(1) 실험물질

본 연구에서는 계면 중합을 위해서 수용상으로는 *m*-Phenylene diamine(MPD, Aldrich Co., USA)과 Piperazine(PIP, Aldrich Co., USA)을 단량체로 사용하였으며, acid acceptor로서 NaOH(Sigma Co., USA)를 사용하였다. 이때 용제는 Distilled water를 사용하였다.

유기상에는 1,3,5-benzene tricarboxylic acid chloride (Trimesoyl chloride(TMC), Aldrich Co., USA)를 단량체로서 사용하였으며, 이때 용제는 n-Hexane(Tedia Co., Japan) 그리고 HCFC 141b(석수화학, 한국)를 사용하였다. 복합막제조를 위하여 지지막으로 한외여과용 polysulfone막(Film Tech社, U. S. A.)을 사용하였다.

(2) 실험방법

계면 중합 시료 제조를 위하여 각각 0.1 ~ 2.0 wt%의 농도 변화 범위로 수용상과 유기상을 이용하여 계면을 형성시킨 다음 1시간 가량 방치하여 반응시간을 주었다. 계면중합을 통해 제조된 고분자는 3회에 걸쳐 alcohol에서 세척하여 건조하였다. 산제거제인 NaOH는 수용상에 0.05 wt%로 첨가하였다.

역삼투용 복합막의 제조는 지지막으로 사용된 polysulfone 막을 amine 조(0.1~2.0 wt%)에 10분간 함침 시킨 후 chloride 조(0.1~2.0 wt%)에 30~120초간 반응시켰으며 이들은 열처리, 친수화처리 등 후처리는 실시하지 않았으며 제조된 복합막은 상온의 순수에 보관하였다.

(3) 실험장치

본 연구를 통하여 제조된 polyamide sample의 관능기를 확인하기 위하여 FT-IR (ATI Mattson, Genesis Series FTIRTM, U. S. A.)을 사용하였으며, 중합된 고분자의 구성성분을 확인하기 위하여 CHNS-O(Fisons Instrument CO., EA1108, Italy)를 사용하였다. 한편 제조된 역삼투막의 성능은 유효 막 면적이 30.191cm²를 갖는 batch test cell system을 이용하여 5000 ppm의 염수를 공급수로 하여 상온하에서 40 kg/cm²의 적용압력으로 실시하였다.

4. 결론

역삼투복합막의 박막으로 사용되고 있는 polyamide의 성능을 용질투과방식과

연관하여 이론적으로 고려하고 단량체 및 제조 조건을 변화시켜 계면중합을 통해 제조하여 봄으로써 이의 검증을 시도하였다. 제조된 고분자는 중합조건에 따라 물질 구성의 변화를 보여 주었으며, 이는 이론적으로 제시한 값의 범주에 속하였다. 또한 이에 따라 막성능에서도 큰 영향을 발휘한 바, 용매의 변화, 수용상 및 유기상 단량체의 농도 비율에 따라 고분자의 함유성분의 변화를 가져왔다.

위와 같은 연구를 통해 얻은 결론은 다음과 같다.

1. 계면 중합된 고분자의 FT-IR 및 원소분석을 통해서 수용상 단량체의 농도에 대한 유기상 단량체의 농도 비율이 $(1\sim 2)/(0.1\sim 0.5)$ 범위에 있을 때 amide 특성 peak의 intensity가 최대였다.
2. 수용상 단량체에 대한 유기상 단량체의 농도가 증가할수록 고분자에서의 N/O 비율이 0.66에 근접하였으며, 이 비율이 감소할수록 H의 비율이 점중합으로써 단 말기에서 -COOH기의 비율이 증가함을 알 수 있었다.
3. TMC를 유기상 단량체로 하여 각각 MPD와 PIP를 수용상 단량체로 실험한 결과로 얻어진 복합막의 경우 MPD-TMC로 이루어진 polyamide의 배제율이 90% 내외를 보였다. 이에 반해 PIP-TMC로 이루어진 polyamide의 경우 40~80%의 염배제 성능을 보였다.