

계면중합법에 의한 폴리아마이드 박막복합분리막 제작에 있어 유기용매 점도의 영향

박철호[†]

한국에너지기술연구원, 제주글로벌연구원
(2016년 6월 17일 접수, 2016년 7월 21일 수정, 2016년 7월 22일 채택)

Viscosity Effect of Organic Solvent on the Fabrication of Polyamide Thin Film Composite Membrane via Interfacial Polymerization

Chul Ho Park[†]

Jeju Global Research Center (JGRC), Korea Institute of Energy Research (KIER), 200, Haemajihae-ro, Gujwa-eup, Jeju Specific Self-Governing Province 63357, Korea

(Received June 17, 2016; Revised July 21, 2016; Accepted July 22, 2016)

초록: 계면중합법은 나노두께의 선택층(분리막)을 용액상에서 만들 수 있어 다양한 응용분야에 적용되고 있다. 분리막 성능은 반응에 참여하는 단량체 종류뿐만 아니라, 계면중합 조건에 따라 변화한다. 본 연구에서는 유기용매 점도가 분리막 형성 및 성능에 어떤 영향을 주는지 알아보려고 하였다. 점도 영향을 관찰하기 위해 유기상에 *n*-hexane, light mineral oil, heavy mineral oil을 사용하였다. 계면중합에 트리메소일 클로라이드(trimesoyl chloride, TMC)와 메타페닐렌디아민(*m*-phenylenediamine, MPD)을 사용하여 담수화용 폴리아마이드 복합분리막을 제작하였다. 0.2 wt% 소금물을 사용하여 15 bar에서 물투과도 및 염배제율을 측정하여 분리막 성능을 평가하였다. 가장 높은 염배제율을 보이는 비율은 1:10 w/w% TMC/MPD이었다. 동일한 농도비에서 농도가 증가할수록 물투과도는 감소하는 반면 염배제율은 증가하였다. 저점도 *n*-hexane 고점도 mineral oil을 사용할 경우 TMC 농도가 낮을수록, MPD 농도는 높을수록 분리막이 형성되지 않았다. 이들 조건에서, TMC의 아실클로라이드(acyl chloride)는 모두 반응에 참여하여 말단의 아민기들과 충분한 네트워크를 만들기 위해 새로운 TMC 공급이 필요할 것이다. 하지만, 고점도 유기상에서는 TMC 확산속도가 느리기 때문에 주어진 계면중합 시간 동안 공급이 원활하지 않아 분리막이 만들어지지 않았을 것이다.

Abstract: Interfacial polymerization has been used for various applications because it can synthesize a nanometer scale selective layers via a solution process. The performance of membrane depends on the type of reactive monomers as well as reaction conditions. This study focuses on how the viscosity of organic phase affects the performance of the corresponding thin film composite (TFC) membrane. To investigate the effect of viscosity, three different types of organic solvents including *n*-hexane, light/heavy mineral oils were used. Trimesoyl chloride (TMC) and *m*-phenylenediamine (MPD) were selected for monomers in the organic and the aqueous phase, respectively, to produce TFC membranes for desalination. The membrane was characterized by measuring the water permeability and the salt rejection by using 0.2 wt% NaCl feed solution at 15 bar and 25 °C. The highest salt rejection was achieved by using a TMC/MPD ratio of 1:10 w/w%. At this concentration ratio, the water permeability decreases with increasing the concentration, while the salt rejection increases. When mineral oil is used for the organic phase, there exist certain conditions at which the formation of TFC membranes failed. It is most likely because high viscosity substantially reduces the diffusion rate of TMC, inhibiting TMC monomers from reacting with MPD monomers during interfacial polymerization.

Keywords: interfacial polymerization, viscosity, mineral oil, polyamide thin film composite, membrane.

서 론

계면중합법은 혼합되지 않는 두 용액 계면에서 축합반응을 통해 나노두께의 막을 형성하는 기술로 다양한 응용분야에

이용되고 있다. 이중, 선택적 물투과막을 제작하기 위한 계면중합법은 최근 물부족 현상의 심화와 함께 관심이 커지고 있다.¹ 분리막을 이용한 물정화 시스템은 에너지 소비 공정이기 때문에 동일한 분리막 면적에서 많은 양의 물이 넘어가야 하는 반면, 물속에 용해되어 있는 각종 이온들은 배제해야 한다.² 따라서 오랜 시간 동안 높은 물투과도 및 염배제율을 갖는 소재 연구개발이 되고 있으며, 1959년에 소개된 박막 복

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: chpark@kier.re.kr

©2016 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

합분리막(thin film composite membrane, TFC)이 현재까지 제일 우수한 성능을 보이고 있다.³ 선택적 물투과막을 위한 계면중합 소재로 *m*-phenylenediamine(MPD)과 trimesoyl chloride(TMC)가 사용된다. MPD는 물에 일정량의 농도로 용해시켜 다공성 지지층에 적신 후, 물에 섞이지 않은 용매에 TMC를 일정량의 농도로 용해시켜 형성된 계면에서 축합반응을 통해 분리막을 제작한다.⁴ 하지만, 화합물과 복합분리막 제작 방법이 잘 알려져 있음에도 불구하고, 현재까지도 반응 조건에 대한 연구가 지속적으로 이뤄지고 있다.

이는 계면에서 MPD/TMC간의 반응 속도가 매우 빠르게 일어나 분리막 형성과 관련된 kinetic 메커니즘이 명확하게 규명되지 않았기 때문이다.⁵ 많은 연구결과들을 바탕으로 현재 이해되고 있는 메커니즘은, 수초 내에 MPD와 TMC의 축합반응이 일어나면서 수십~백 나노두께의 막이 형성된다는 것이다.⁶ 따라서 축합반응에 영향을 주는 MPD 및 TMC의 농도조건과 분리막 성능의 관련성에 초점을 맞춰 연구가 진행되고 있다.⁷ 일반적으로 MPD의 농도가 높아지면, 반응속도가 빨라져 물투과도는 낮아지는 반면 염배제율은 증가한다.⁸ 다른 관점으로는, 유기용매 종류에 따른 영향으로, 분자량이 낮은 유기용매를 사용할 경우 물투과도 및 염배제율이 증가하는 것으로 보고하고 있다.⁹ Ghosh의 연구결과에서는, 계면중합 온도가 높아짐에 따라 분리막 두께는 얇아지고, 표면 거칠기는 증가하여 물투과도가 증가하는 것으로 보고하였다.⁹ 이와 유사하게 Yu 또한 반응온도에 따른 물투과도 관련성을 보고하였다.¹⁰ 다른 접근방법으로 유기상에 MPD의 용해도를 높이기 위해 아세톤을 첨가하는 공용매 첨가 방법(co-solvent assistance)이 있다.^{11,12} 이때 아세톤 첨가량이 증가함에 따라 물투과도는 증가하는 반면 염배제율은 감소하는 경향을 보였다. 이외에도, 다양한 화학물 첨가에 의한 성능 변화관련 연구도 많이 보고되고 있다.¹

본 연구에서는 고점도 유기용매를 사용하였을 때, 폴리이미드 역삼투 분리막이 어떻게 형성되는지 관찰하였다. 이를 위해 유기상에 *n*-hexane, light mineral oil, heavy mineral oil을 사용하였으며, 만들어진 분리막의 물투과도 및 염배제율을 성능평가를 통해 이들간의 관련성을 이해하고자 하였다.

실 험

TFC 분리막 제작에 앞서 지지층은 전기방사방법을 통해 제작하였다.⁴ 먼저 PES(polyether sulfone, Ultrason E6020P)는 독일 BASF에서 구매하였다. 유기용매는 다이메틸폼아마이드(dimethylformamide, DMF)를 덕산화학에서 구매하였다. PES를 DMF에 30 wt%로 준비한 후 80 °C에서 하루 정도 교반 후 용액을 준비하였다. 전기방사는 18 gauge SUS 노즐을 통해 1 mL/min의 용출속도(NanoNC, Korea)로 PES 용액을 토출하였으며, 20 kV 고전압(NanoNC, Korea)을 노즐에 인가

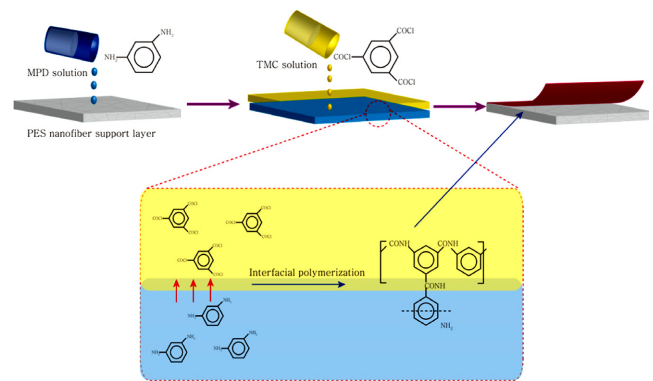


Figure 1. Illustration of interfacial polymerization for the fabrication of thin film composite membrane.

한 후 회전드럼 (100 rpm)에 나노섬유 부직포를 형성시켰다. 만들어진 나노섬유 부직포는 공용매 후처리 방법을 통해 섬유간 결합력을 증가시킨 후 지지층으로 사용하였다.⁴

계면중합을 위해 MPD 및 TMC는 시그마 알드리치에서 구매하였다. 유기상 점도영향을 이해하기 위해 미네랄 오일 (heavy: 63.6-70.4 cSt at 40 °C, light: 14.2-17.2 cSt at 40 °C), *n*-hexane를 시그마 알드리치에서 구매하였다. MPD는 증류수에 0.1~2 wt%로, TMC는 유기용매에 0.01~0.2 wt%로 준비하였다. Figure 1에서 보여지듯이, 먼저 MPD 수용액을 나노섬유 지지층에 적신 후 10분 경과 후 과량의 MPD용액을 고무 롤러로 제거 후 TMC 용액을 부은 후 3분 동안 계면중합을 했다. 이후 표면에 남아있는 mineral oil 및 미반응 TMC를 *n*-hexane을 통해 깨끗이 세척한 후 80 °C 오븐에서 3분 동안 열처리를 했다. 이후 상온에서 1시간 방치 후 증류수로 미반응 MPD를 제거한 후 증류수에 24시간 상온에서 보관 후 분리막 성능평가를 했다. 역삼투 측정셀(유효면적 18 cm²)에 분리막을 넣은 후 0.2 wt% NaCl(덕산화학) 용액을 이용하여 15 bar를 걸어, 투과되는 물의 양을 통해 물투과도를 투과된 물의 전도도(Mettler Toledo conductivity meter)를 통해 염배제율을 측정하였다. 이후 완전 건조 후, 백금(Pt)을 60초간 스퍼터 코팅 후 전자현미경(Hitachi 4400 module)을 통해 분리막 표면을 관찰했다.

결과 및 토론

일반적으로 *n*-hexane은 계면중합 시 사용되는 유기용매이다. *n*-hexane은 상대적으로 낮은 끓는점으로 인해 계면중합 후 잔존 용매를 빠르게 제거할 수 있을 뿐만 아니라 염배제율 및 물투과도가 다른 용매에 비해 높기 때문이다.⁹ Figure 2에서는 *n*-hexane을 이용하여 만들어진 TFC 분리막의 성능 측정 결과이다. MPD의 농도가 낮은 경우 물투과도는 높았으나 염배제율은 낮았다. MPD의 농도가 2 wt%까지 증가할

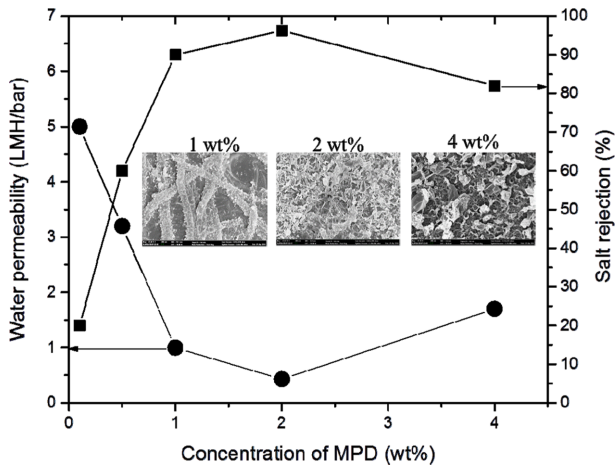


Figure 2. Water permeability and salt rejection as a function of MPD concentration (0.1 wt% TMC with *n*-hexane).

수록, 물투과도는 감소하는 반면 염배제율은 증가하였다. 하지만, MPD 농도가 4 wt% 일때 물투과도는 증가하지만 염배제율은 감소하였다. 이는 MPD와 TMC 사이의 농도비와 분리막 성능과의 관계가 존재하는 것으로 예측된다. 또한 MPD의 농도가 낮을수록 지지층의 나노섬유구조가 두드러지게 보이고 있으며, 커다란 크기의 valley가 줄어드는 경향을 보이고 있다. 위의 결과는 일반적으로 관찰되는 계면중합 결과와 유사하다.⁹

미네랄 오일 및 *n*-hexane의 계면장력은 51.8과 51.1 mN/m이다.¹³ 반면, 점도는 *n*-hexane의 경우 ~0.45 cSt, light mineral oil은 ~14 cSt, heavy mineral oil은 ~64 cSt이다. MPD의 유기상 용해도는 유전상수와 관련성을 가지고 있기 때문에(i.e., *n*-hexane: 1.88, mineral oil: 2.1) 계면중합에 있어 유기상 점도 영향만을 고려할 수 있게 된다. Stokes-Einstein 수식에서 점도는 확산상수에 반비례하기 때문에 TMC 확산속도는 *n*-hexane에 비해 light mineral oil은 약 28배, heavy mineral oil은 128배 느릴 것이다. Figure 3에서는 heavy mineral oil를 유기상으로 사용하여 합성된 분리막의 SEM 이미지이다. TMC 농도가 0.01 wt% 일 때, MPD농도가 0.1 wt%만 분리막이 형성되었다. TMC 농도가 0.05 w%일 때는 1 wt% MPD까지 형성되었다. 0.1 wt% TMC 농도에는 2 wt% MPD까지 형성되었다. 0.15 wt% TMC 이상의 농도에는 모두 분리막이 형성되었다. 재미있는 사실은 *n*-hexane에서는 0.1/4 wt/wt% TMC/MPD 분리막이 형성되지만, mineral oil에서는 보이지 않았다.

Heavy mineral oil보다 약 4.5배 점도가 낮은 light mineral oil을 유기용매로 사용하여 계면중합을 수행하였다. Figure 4에서도 높은 MPD와 낮은 TMC 농도의 계면중합 조건에서 분리막이 형성되지 않았다(0.01/1, 0.01/2, 0.01/4, 0.05/4, 0.1/4 wt/wt% TMC/MPD). Heavy mineral oil에서 형성되지 않았던 농도비(0.01/0.5, 0.05/2 wt/wt% TMC/MPD) 조건에서

분리막이 형성되었다. 또한 동일한 농도비(0.15/2, 0.15/4, 0.2/2, 0.2/4 wt/wt% TMC/MPD)에서 하얀색으로 보이는 valley 수가 많아지는 것처럼 보인다. Figures 2, 3, 4를 통해 유기용매의 점도가 분리막의 형상 및 구조에 영향을 주는 것으로 알 수 있었다.

Figure 5에서는 heavy mineral oil를 이용하여 제작된 분리막의 성능을 보여주고 있다. 물투과도와 염배제율은 trade-off 관계를 가지고 있다.^{14,15} 이와 유사하게 다양한 농도비에서 물투과도의 감소는 염배제율 증가를 보인다. Figure 2에서처럼 높은 염배제율을 갖는 농도조건(1:10 wt/wt% TMC/MPD)이 있다. 동일한 농도비에서 MPD의 농도가 높아질수록 물투과도는 감소하는 반면 염배제율은 증가하였다. 이는 아마 계면중합 시 용선골(ridge-and-valley) 구조가 많이 보이는 것으로 보아, 분리막 두께 증가로 인한 현상일 것이다.¹⁶

담수화 분리막의 성능에서 제일 중요한 염배제율을 올리기 위해 많은 연구결과들에서는 Figure 2에서처럼 2 wt% MPD와 0.1~0.2 wt% 사이의 TMC 용액을 주로 사용한다. 이보다 낮은 농도 및 비율에서는 물투과도가 높지만 염배제율이 낮기 때문이다.^{3,6,8,9,17} Matthews는 *in-situ* reflectance spectroscopy와 Rutherford backscattering spectrometry를 사용하여 실시간으로 폴리이미이드가 형성되는 과정을 관찰하였다.¹⁶ 그들의 결과에 의하면 MPD 및 TMC의 축합반응은 2초 내에 50% 이상 반응에 참여한다고 보고하였다. 하지만, Figure 2와 5에서 보여지듯이 분리막의 성능은 MPD/TMC간의 농도 및 농도비에 영향을 받는다. 따라서 Matthews의 연구결과를 바탕으로, 초기 계면이 형성된 후 수초 내에 TMC와 MPD의 비율이 분리막 성능을 크게 좌우할 것이다. 따라서 담수화 분리막으로 사용되기 위한 높은 염배제율은 1:10 wt/wt% TMC/MPD 얻어졌으며, 이의 결과는 Song의 연구보고와 유사하다.¹⁵

n-hexane과 고점도 유기용매의 차이점은 분리막이 만들어지지 않는 비율이 존재한다는 것이다. Figure 2에서 0.1 wt% TMC 농도에서 MPD가 4 wt%일 *n*-hexane은 분리막이 형성되지만, heavy 및 light mineral oil은 동일 농도조건에서 분리막이 만들어지지 않는다(Figure 3, 4). 또한 TMC의 농도가 낮을 경우 MPD의 농도가 높을 경우 분리막은 형성되지 않는 조건들이 보인다. Freger는 이온염색법을 이용하여 전자투과현미경 분석을 통해 상용화된 복합분리막 내에 잔존 기능을 확인하였다.¹⁷ 그들 연구에서 아민기(-NH)보다는 카복실산(-COOH)이 다량으로 분리막 내부에 존재하고 있다고 보고하였다. 이를 바탕으로 카복실산이 사슬 내에 존재하기 위해서는 TMC 농도가 높아야 할 것이다. Figure 6에서는 계면중합에 있어 분리막이 형성될 수 있는 메커니즘을 보여주고 있다. 초기 계면이 형성되었을 때, 계면에 존재하고 있는 MPD 및 TMC 사이에서 불특정도로 축합반응이 일어날 것이다. 이때 MPD의 비율이 TMC보다 과량으로 있으면 모든 아실클로라이드(acyl chloride)는 MPD와 모두 반응할 것이다. 특히,

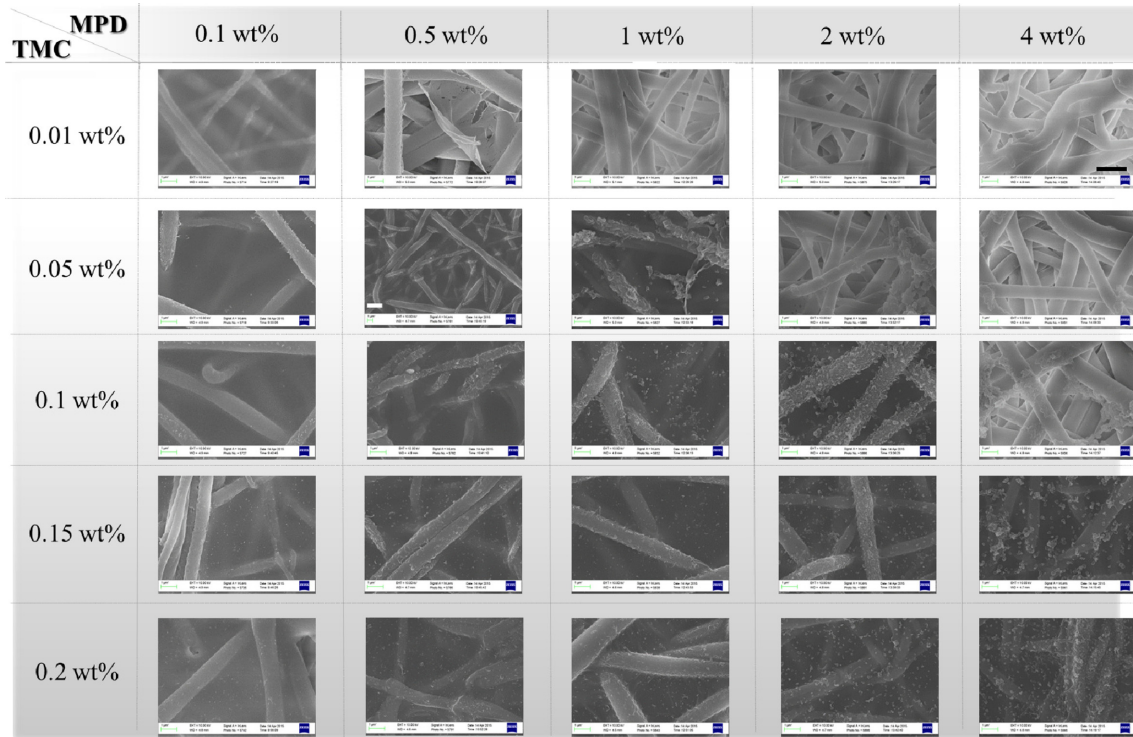


Figure 3. SEM images of polyamide thin film prepared with different MPD and TMC concentrations (heavy mineral oil). The scale bar responds to 1 μ m.

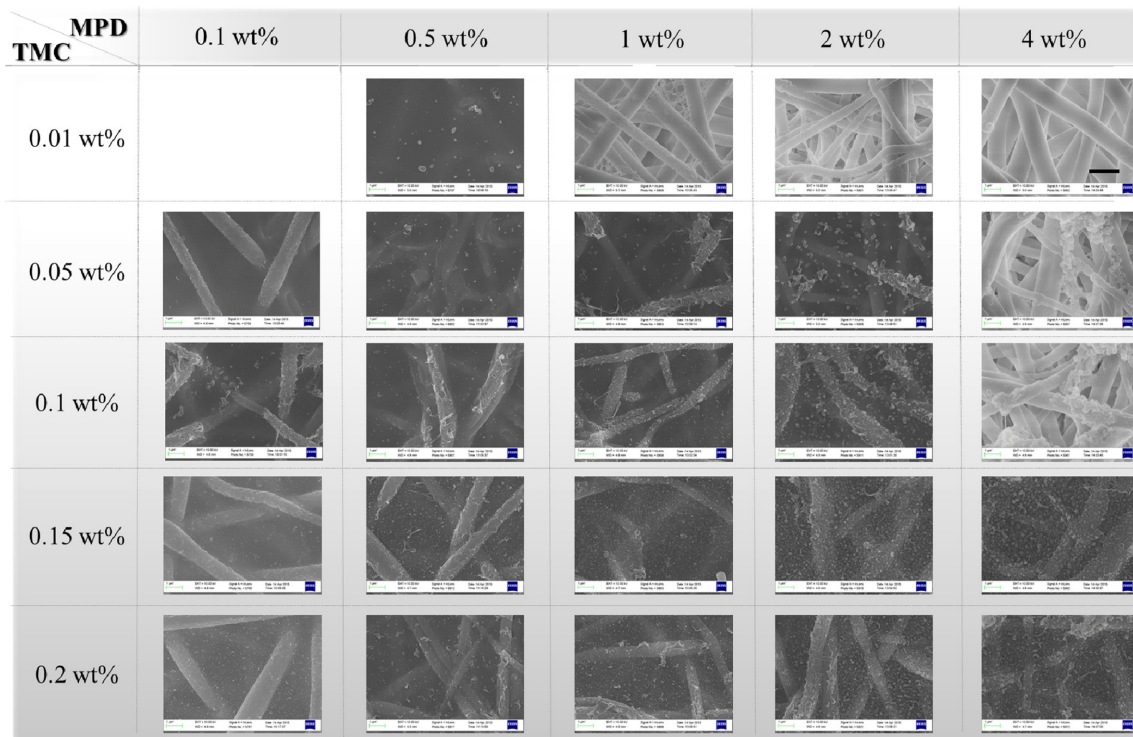


Figure 4. SEM images of polyamide thin film prepared with different MPD and TMC concentrations (light mineral oil). The scale bar responds to 1 μ m.

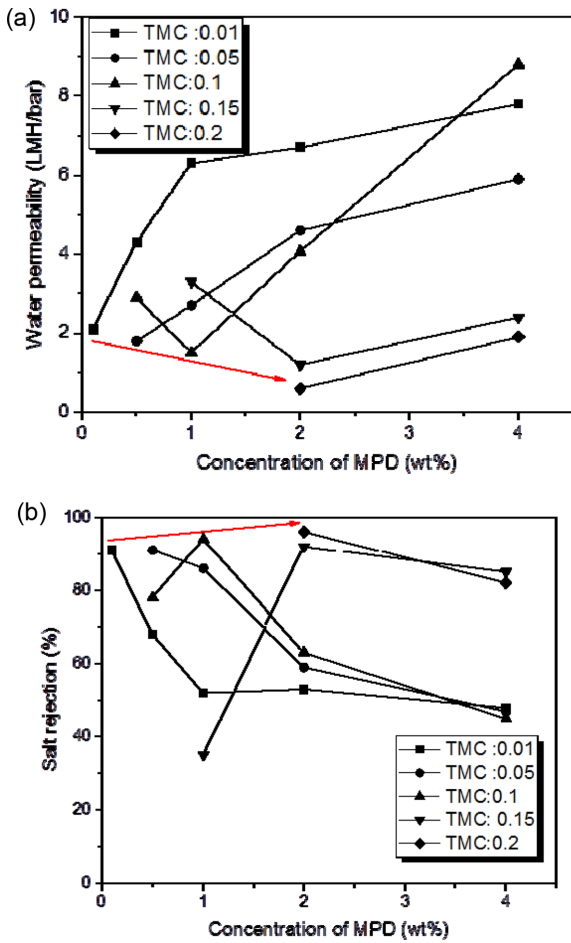


Figure 5. Water permeability (a); salt rejection (b) as a function of MPD concentration (heavy mineral oil).

낮은 TMC 농도 조건에서 MPD의 농도가 높다는 것은 TMC 내에 잔존하고 있는 아실클로라이드가 사라지게 될 가능성이 높다. 이때, 만약 고분자로 성장되지 않고 저분자로 존재한다면 세척과정에서 모두 씻겨 나갈 수 있을 것이다. 모든 아실클로라이드가 사라진 후, 분리막으로 만들어지기 위해서는 bulk 내에 용해되어 있는 새로운 TMC가 유입되어야 할 것이다. 이때 유기용매의 점도가 낮은 n-hexane은 새로운 TMC 공급이 원활하여 분리막으로 성장할 수 있지만, 고점도 유기상에서는 확산속도가 상대적으로 느려 3분이라는 반응시간 동안 공급이 충분치 못할 것이다. 이러한 이유로 TMC 농도가 0.05 및 0.1 wt/wt%에서도 MPD의 농도가 높은 경우 분리막이 형성되지 않았을 것이다.

그럼 0.01/0.1 wt/wt% TMC/MPD에서는 왜 분리막이 형성되었을까? 농도의 의미는 반응을 위한 분자간의 충돌횟수, 즉 반응속도와 직접적인 관계를 가지고 있다. 상대적으로 낮은 MPD 농도는 계면에서 TMC와 충돌할 횟수가 줄어들 것이다. 이렇게 되면 TMC 내에 반응하지 않은 아실클로라이드

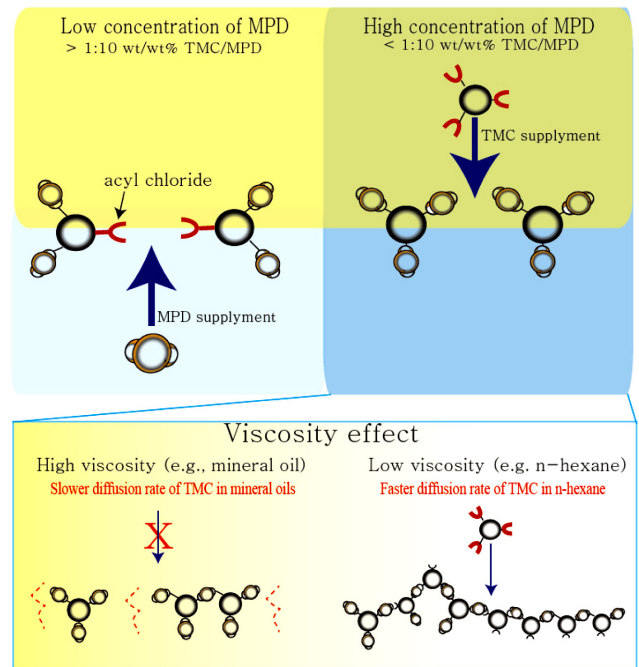


Figure 6. Illustration of reaction mechanism affected by concentration of MPD/TMC and viscosity of organic solvent.

는 존재하고 있을 것이고, 수용액상에 MPD는 계면으로 공급되면서 미반응 아실클로라이드간의 결합에 참여하여 분리막으로 형성되게 할 것이다(Figure 6에서 왼쪽). 앞선 언급처럼 수 초 내에 50% 이상이 반응에 참여하지만, 분리막의 성능을 보이기 위해서는 보통 3분 이상의 반응시간이 필요하다. 즉 형성된 고분자간의 긴밀한 네트워크를 위해 필요한 시간일 것이다.

결론

본 연구에서는 담수용 분리막 제작을 위한 계면중합법을 이용함에 있어, 유기용매의 점도에 대한 영향을 관찰하였다. 분리막의 성능은 유기용매의 점도에 상관없이 1:10(TMC/MPD w/wt%) 비율에서 가장 높은 염배제율을 보였다. 이 비율에서 물투과도는 농도가 높아질수록 낮아지지만, 염배제율은 증가하는 경향을 보였다. 하지만, 점도가 높은 유기용매를 사용할 경우 분리막이 형성되지 않은 조건이 있었다. 특히 1:10 wt/wt% TMC/MPD 비율보다 많은 MPD가 사용되었을 때 분리막이 형성되지 않는다. 계면중합을 통해 얻어진 분리막의 표면은 점도가 높을수록 점점 작아지는 경향을 보인다. 또한 전체적인 농도가 감소할수록 역시 valley의 수가 감소하고 있다. 이러한 관찰은 MPD/TMC 조건에서 점도 조절을 통해 표면의 거칠기를 조절할 수 있는 가능성이 있어,^{18,19} 이와 관련된 연구는 계속 진행할 계획이다.

감사의 글: 본 연구는 한국에너지기술연구원의 주요사업으로 수행한 결과입니다(주요사업 계정번호, B6-2466).

참 고 문 헌

1. W. J. Lau, A. F. Ismail, N. Misdan, and M. A. Kassim, *Desalination*, **287**, 190 (2012).
2. T. Y. Cath, M. Elimelech, J. R. McCutcheon, R. L. McGinnis, A. Achilli, D. Anastasio, A. R. Brady, A. E. Childress, I. V. Farr, N. T. Hancock, J. Lampi, L. D. Nghiem, M. Xie, and N. Y. Yip, *Desalination*, **312**, 31 (2013).
3. B. H. Jeong, E. M. V. Hoek, Y. Yan, A. Subramani, X. Huang, G. Hurwitz, A. K. Ghosh, and A. Jawor, *J. Membr. Sci.*, **294**, 1 (2007).
4. C. H. Park, H. Bae, S. J. Kwak, M. S. Jang, J.-H. Lee, and J. Lee, *Macromol. Res.*, **24**, 314 (2016).
5. R. Nadler and S. Srebnik, *J. Membr. Sci.*, **315**, 100 (2008).
6. S. A. Sundet, *J. Membr. Sci.*, **76**, 175 (1993).
7. I. J. Roh, J.-J. Kim, and S. Y. Park, *J. Membr. Sci.*, **197**, 199 (2002).
8. I. J. Roh, A. R. Greenberg, and V. P. Khare, *Desalination*, **191**, 279 (2006).
9. A. K. Ghosh, B.-H. Jeong, X. Huang, and E. M. V. Hoek, *J. Membr. Sci.*, **311**, 34 (2008).
10. S. Yu, M. Liu, X. Liu, and C. Gao, *J. Membr. Sci.*, **342**, 313 (2009).
11. C. Kong, T. Shintani, T. Kamada, V. Freger, and T. Tsuru, *J. Membr. Sci.*, **384**, 10 (2011).
12. C. Kong, M. Kanezashi, T. Yamamoto, T. Shintani, and T. Tsuru, *J. Membr. Sci.*, **362**, 76 (2010).
13. C. A. Stan, S. K. Y. Tang, and G. M. Whitesides, *Anal. Chem.*, **81**, 2399 (2009).
14. G. M. Geise, H. B. Park, A. C. Sagle, B. D. Freeman, and J. E. McGrath, *J. Membr. Sci.*, **369**, 130 (2011).
15. Y. Song, P. Sun, L. L. Henry, and B. Sun, *J. Membr. Sci.*, **251**, 67 (2005).
16. T. D. Matthews, H. Yan, D. G. Cahill, O. Coronell, and B. J. Mariñas, *J. Membr. Sci.*, **429**, 71 (2013).
17. V. Freger, *Langmuir*, **19**, 4791 (2003).
18. E. H. Cho and J. W. Rhim, *Macromol. Res.*, **23**, 183 (2015).
19. W. Choi, H. Bae, H.-K. Lee, J. Lee, J. H. Kim, and C. H. Park, *Polym. Korea*, **39**, 317 (2015).