

계면중합조건에 따른 복합막의 물성 변화

이 동 진 · 민 병 렬

연세대학교 공과대학 화학공학과
(1996년 12월 9일 접수, 1997년 2월 21일 채택)

The Change of Properties of reverse Osmosis Thin Film Composite Membrane according to Preparation Conditions

Dong-Jin Lee and Byung-Ryul Min

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Yonsei Univ., Seoul 134, Korea
(Received December 9, 1996, Accepted February 21, 1997)

요 약 : 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.

Abstract : The theoretical and experimental analysis on polyamide used for reverse osmosis thin-film composite membrane had been conducted. The physicochemical properties of polyamide had been varied by preparation recipes which depends on kinds of monomer, solvents and polymerization time. These properties and performance as a reverse osmosis membrane had been calculated by group contribution method. The experimental results has the same trends with theoretical preview.

1. 서 론

역삼투막으로서 널리 사용되고 있는 복합막은 1960년대 이래로 여러 재료 및 방법을 통해 연구되어왔다. 이와 같은 제조방법의 연구는 투과 메커니즘과는 별도로 연구가 진행되어 오다가 메커니즘의 연구로부터 막의 성상을 결정하게 되는 주요 기반사항(재료, 방법)과 결부되어 보다 종합적인 연구가 수행되어 오고 있다. 따라서 투과메커니즘으로부터 용질 및 용매가 막을 통해 전달되는 주요 방식을 이해함으로써 막제조와 관련된 여러 변수를 조절하면 보다 예측할 수 있는 성능을 가진 복합막을 제조할 수 있다.

계면중합은 제조에 따른 박막의 성능 조절이 가능한 이유로 해서 역삼투용 복합막의 주요 제조 방법으로 제

시되어 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 몰 비가 성립하지 않음으로 해서 최적의 막성능으로 제시되는 조건을 만족하기 위하여 주로 시행착오에 의한 방법을 동원하여 여러 변수에 따른 제조막의 성능 고찰을 실시하여 왔다. 그 간의 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 취

하여 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

2.1. 막에 대한 물질 투과와 막과의 관계

역삼투막을 통한 용질의 분리 메커니즘에 대하여는 1960년대 이후로 여러 연구자들에 의해 많은 모델식이 각각 기초한 이론에 근거하여 용질을 포함한 투과액의 물리·화학적 거동과 막물질의 영향을 분석함으로써 제시되어 왔다[8]. 이러한 여러 모델식 가운데 막물질에 의한 영향을 고려한 부분은 작은 부분에 한정되어 있다. 그러나 용액-확산모델과 이에 분야에서는 막의 특성을 모델식의 주요변수로 채용하고 있다. 그러나 이 모델에서는 측정될 수 없는 lumped parameter로서 이들을 다루고 있다. 역삼투분리막을 통한 용질의 투과메커니즘에 관한 연구로부터 여러 연구자들이 공통적으로 제시한 바는 다음과 같다[7].

- 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.

Fig. 1은 일반적인 물질의 막을 통한 이동과정을 표현한 것이다. 막은 공급용액을 향하고 있는 밀도 있는 선택성이 있는 부분과 뒤쪽의 다공성 지지층으로 구성되어 있다. 이 경우 최상부쪽 용질의 농도(C_{im})과 공급용액 쪽 용질의 경계면 농도(C_f) 사이에서는 극단적인 단절을 보인다.

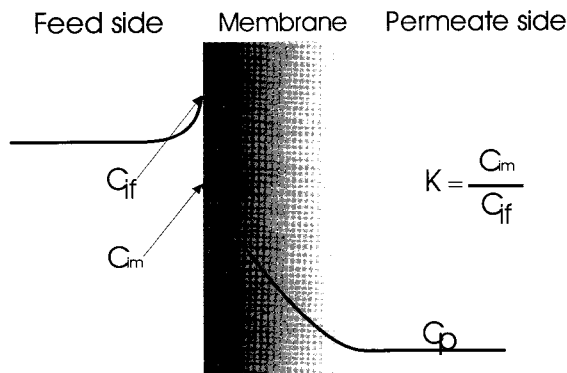


Fig. 1. Schematic diagram of distribution and transfer of solute through membrane.

이러한 단절로부터 양쪽 농도 사이를 연관시켜 주는 매개변수로서 용질의 공급액에 대한 막으로의 분포비를 고려한 분배계수(distribution coefficient)를 이용할 수 있다. 비대칭 역삼투막의 경우 최상부는 1 μ m이하의 얇은 막으로 되어있으며 이 부분에서 물질에 대한 선택성이 발휘된다. 반면 지지층에서는 다공성 구조로 최상부에 대한 기계적 강도와 최상부 형성의 기반으로서의 역할을 수행한다. 따라서 지지층의 경우 용질의 선택성은 없으며 상대적으로 큰 기공을 통한 확산 및 점도흐름으로 용질이 이동한다.

분배계수는 막과 공급용액간의 계면장력, 기공의 크기, 용질의 농도, 용질의 특성(하전량, 분자량 등), 막의 유전상수, 친수성 정도 등의 함수로 표현할 수 있다. 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 수식을 적용할 수 있다[7, 8].

$$R = \frac{[1 - \exp(-\Delta E/kT)][1 - \exp(-\Delta P/P^*)]}{1 + [\exp(-\Delta E/kT) - 1]\exp(-\Delta P/P^*)} \quad (1)$$

$$\text{where } \begin{cases} \Delta E = (q^2/d_r) \cdot F(d/d_1) \\ P^* = 8\mu D_{sw}/R_p^2 \end{cases}$$

식 (1)에서 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 비례관계($\delta \approx 7.0\epsilon$)를 갖으며 아울러 dipole moment는 용해도 상수가운데 극성인 부분을 다른 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 발현이 가능하도록 steric hindrance가 없어야 한다).

2.2. 계면중합에 의한 막성능 변화

계면 중합은 섞이지 않는 두 계면(수용상과 유기상) 사이에서 수용상 단량체가 유기상 쪽으로 확산 침투하

여 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. 본 연구에서는 Fig. 2와 같은 단량체를 대상으로 하였으며, 계면 중합은 Fig. 3과 같은 경로를 통해 진행된다[1, 2, 4].

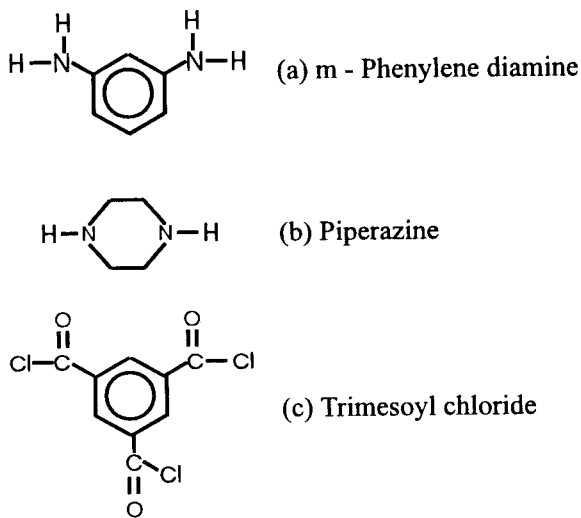


Fig. 2. Schematic feature of aqueous and organic monomers.

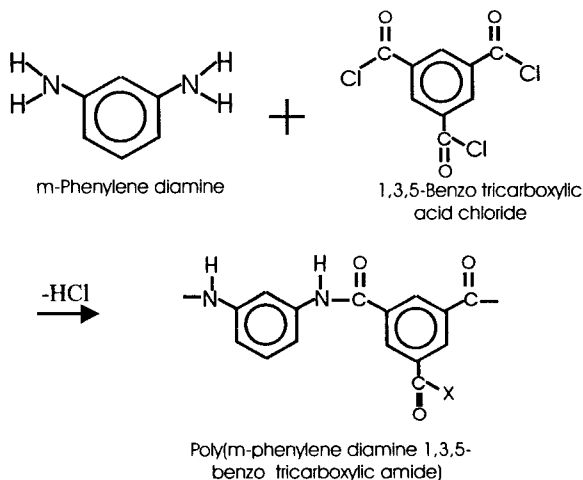


Fig. 3. Schematic flow diagram of formation of polyamide.

고분자의 물성은 단량체의 특성에 의존하며 Table 1에 본 연구에서 고려된 단량체의 물리·화학적 특성

Table 1. The Evaluation of Physicochemical Properties of Diamine and Diacyl Chloride by Group Contribution Method[3, 5, 11]

	MPD	PIP	TMC	
V (cm ³ /mole)	65.50	77.00	165.4	
M. W. (g/mole)	108.14	86.14	265.48	
Solubility parameter (cal ^{1/2} /cm ^{3/2})	δ _{SP}	30.19	18.19	24.24
	δ _P	1.68	3.35	9.93
	δ _H	11.32	8.37	6.60
	δ _D	27.94	15.80	21.10
Diffusivity* (x10 ⁵ cm ² /sec)	Water	1.228	1.115	0.705
	Hexane	1.666	1.512	0.955
	HCFC	1.941	1.761	1.113
Δδ (-)	(1)**	0.5853	0.9270	0.3212
	(2)***	1.3919	0.5476	-
	(3)****	2.3779	0.5907	-

* : From Wilke equation,

$$** : \frac{|\delta_{HCFC} - \delta_M|}{|\delta_{Hex} - \delta_M|} \quad *** : \frac{|\delta_{HCFC} - \delta_M|}{|\delta_{Water} - \delta_M|}$$

$$**** : \frac{|\delta_{Hex} - \delta_M|}{|\delta_{Water} - \delta_M|}$$

을 보였다. Polyamide 박막은 각 단량체의 고분자화 정도에 따라 막으로서의 특성을 아울러 갖는다. 고분자화되는 정도는 반응메커니즘에 의해 유기상 쪽으로의 수용상 단량체 전달량에 의존한다. 본 연구에서 제조된 polyamide 고분자는 계면 중합에 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.

위와 같이 m-phenylene diamine(이하 MPD)과 trimesoyl chloride(이하 TMC)로 합성된 polyamide에서

TMC의 결합기 가운데 하나의 결합기(-COCl)에 위치할 수 있는 것으로서 (1) 미반응한 -COCl기, (2) amine과의 결합에서 -OH가 치환됨으로 해서 얻게 되는 -COOH기 그리고 (3) 다른 amine과 반응하여 가교 결합되는 형태 등을 고려할 수 있다.

Diamine 단량체의 유기상에서의 전달은 분배계수에 의해 정량화될 수 있다. 그러나 이의 측정은 상당한 어려움이 있기 때문에 일반적으로 친화성을 구분지을 수 있는 용해도 상수를 통해 살펴볼 수 있다. 즉, $|\delta_M - \delta_S|$ 의 값이 0에 가까울수록 두 물질은 친화성을 갖는다. 이때 서로 다른 용매에 대한 용해도 상수의 차이의 비로부터 용매에 대한 친화도를 판단할 수 있다. 따라서 본 연구에서 선택한 수용상 단량체의 각 용제간의 친화성은 다음과 같은 용해도 상수 차이의 비로서 설정할 수 있다. Table 1에서 보인 용해도상수의 차이에 관한 세 가지 경우 가운데, (1)의 경우에서 MPD, PIP, TMC 등의 단량체는 용해도 상수 차이의 비가 모두 1이하임을 보이므로 모두 유기용제 가운데 HCFC 141b에 대하여 n-Hexane보다 높은 친화성을 보인다. MPD와 TMC의 경우는 0.5근처이거나 이보다 낮은 값을 보임으로 해서 HCFC 141b가 보다 높은 용해력을 갖는 용제임을 보여준다. 반면 (2)와 (3)의 경우는 물에 대한 유기용제에 대한 수용상 단량체의 용해도 상수 비를 보여주고 있다. 여기서 MPD의 경우가 PIP보다 물에 대한 친화성이 유기용제에 대한 친화성보다 훨씬 높음을 보여준다. 즉, 수용상에 대한 유기상의 단량체 분배 비율을 보여주는 분배상수가 PIP의 경우가 훨씬 크다는 것을 보여준다. 이는 계면중합 과정에서 MPD를 단량체로 하였을 경우 반응속도가 PIP에 비해 적다는 것을 보여준다. 또한 보다 안정적인 고분자 중합을 위해서는 수용상 내의 MPD의 농도가 매우 높아야 함을 보여준다.

위의 예에서 볼 때 MPD는 용해도 상수차이의 비로 보면 유기상 용제 가운데 HCFC 141b에 대하여 Hexane보다 친화력이 높다. 따라서 MPD의 경우 HCFC 141b를 유기상 용제로 하였을 경우 유기상에서의 확산이 촉진되어 결과적으로 분배계수가 높아지며 이로 인해 이론적으로 보다 높은 고분자도를 얻을 수 있다. 반면 PIP의 경우 HCFC 141b와 n-Hexane에 대한 친화성의 차이는 미미한 수준을 보인다. 따라서 MPD를 수용상 단량체로 하여 할 경우 유기상용제를 HCFC를 사용할 경우 분배계수가 높아져서 분자량이 높은 고분자를 얻을 수 있다. 반면 PIP를 사용할 경우에는 n-Hexane이나 HCFC 141b가 별로 차이가 나지 않는다. 그러나 용해도 계수의 각 부분(수소결합, 분산, 극성)을 고려할 경우 분

산력만이 존재하는 n-Hexane보다는 HCFC 141b가 보다 우수한 용제라고 할 수 있다. 이 경우 용제력이 상승함으로써 고분자도를 증진할 수 있다[1, 2].

계면중합에서 유기상 용제의 특성 가운데 계면 장력은 수용상 단량체의 확산 및 계면의 안정성과 밀접한 관련을 갖는다. 즉, 계면 장력이 높은 경우 계면저항이 확대되며 이로 인해 물질전달 저항이 높아진다. 여기서 같은 기공반경 및 길이를 갖고 있는 지지막을 사용하여 같은 농도의 수용상으로 기공이 채워져 있을 때, 막상부로 도입된 유기상용액은 물과 유기상 용제의 계면장력에 따라 기공내 침투 길이가 달라진다[6]. 식 (2)와 같이 주어지는 capillary에서의 meniscus의 높이변화를 보인 식을 이용하여 HCFC 141b와 n-Hexane의 침투길이를 보이면 다음과 같다.

$$\Delta \rho gh = \frac{2\Gamma}{r} \quad (2)$$

식 (2)와 Table 2로부터 식 (3)을 유도할 수 있다.

$$h_{HCFC} = \frac{0.50}{r}, \quad h_{Hex} = \frac{0.31}{r} \quad (3)$$

Table 2. The Physicochemical Properties of Various Solvents of Interfacial Polymerization[3, 5]

Solvents		n-Hexane (C ₆ H ₁₀)	HCFC 141b (CH ₃ CCl ₂ F)	Water
Properties				
M.W.(g/mol)		86.17	116.95	18.02
ρ (g/cm ³)		0.660	1.250	1.000
Solubility Parameter (J ^{1/2} /cm ^{3/2})	δ	14.9	21.24	23.76
	δ_d	14.9	18.56	7.01
	δ_h	0	3.18	16.75
	δ_p	0	9.82	15.33
Interfacial Tension (dyne/cm)		51.44 ^a	61.42 ^b	72.8 (surface tension)
ϵ (-)		1.89	2.46 ^c	78.30
μ (Debye)		0~0.08	0.62 ^c	1.82~1.85

* a : from group contribution method

b : from drop volume method

$$\left(\gamma = \frac{V(\rho - \rho_0)g}{\pi D_p} \right)$$

c : from group contribution method

$$(P_{LL} = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} V) \text{ and } (P_{LL} - R_{LL} \approx 20.6 \mu^2)$$

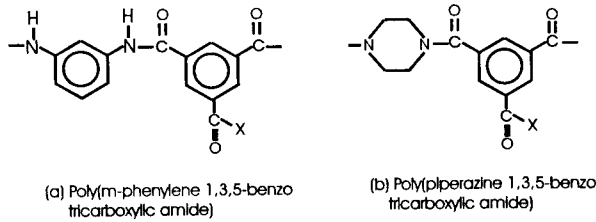


Fig. 4. Schematic feature of polyamide from various monomers.

Table 3. The Evaluation of Physicochemical Properties of Polyamide from Combination of Diamine and Diacyl Chloride by Group Contribution Method

		.PD-TMC	PIP-TMC
M. V.		209.60	182.70
M. W.		265.24	243.25
$r \cos \theta^*$ (mJ/cm ²)		21.11	28.68
Water content**		27.145	29.60
Solubility parameter	δ SP	23.63	23.12
	δ d	17.83	18.81
	δ p	7.11	9.61
	δ h	13.77	9.37
ϵ		5.29	4.18

* : γ_1 - interfacial tension to water, $\cos \theta$ - contact angle

** : g H₂O/100g polymer

식 (3)을 통해 HCFC 141b의 침투길이 n-Hexane보다 짧음을 알 수 있다. 따라서 유기상 쪽에서 반응이 일어남을 감안하면 HCFC 141b를 사용할 경우보다 지지막의 상부 가까이에서 반응이 일어남을 알 수 있다. 이 경우 n-Hexane보다 얇은 박막을 얻을 수 있다.

고분자의 물리 화학적인 특성은 고분자의 반복 단위 내에 포함되어 있는 물질 구조에 따라 달라진다. 본 연구에서 관심을 두고 연구한 고분자는 Fig. 4에 보인 바와 같으며 이의 각각의 물리적인 물성은 Table 3에 보였다. 고분자의 물 함량 능력은 -CONH-기가 다른 부분에 비해 10~1000배 정도 우수하기 때문에 다른 부분의 물 함량을 무시하고 25°C에서 상대습도 100%일 때를 상

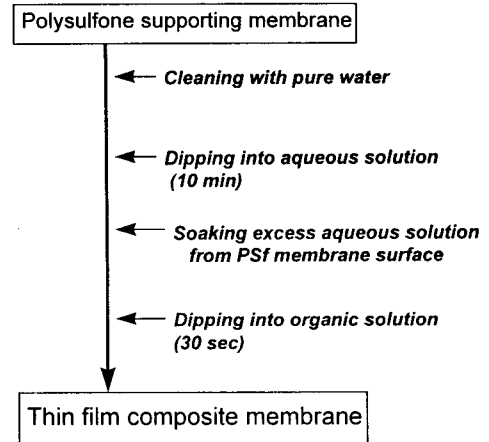


Fig. 5. Flow chart of preparing the thin film composite membrane.

정하면 고분자 100g당 물 함량은 PIP를 사용할 경우가 높다.

3. 실험

3.1. 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 단량체로 사용하였으며, 이때 용제는 n-Hexane(Tedia Co., Japan), 그리고 HCFC 141b(석수화학, 한국)를 사용하였다. 복합막제조를 위하여 지지막으로 한외여과용 polysulfone 막(Film Tech사, U. S. A.)을 사용하였다.

3.2. 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 polysulfone막을 amine 조(0.1~2.0 wt%)에 10분간 함침시킨 후 chloride 조(0.1~2.0 wt%)에 30~120초간 반응시켰으며 이들은 열처리, 친수화처리 등 후처리는 실시하지 않

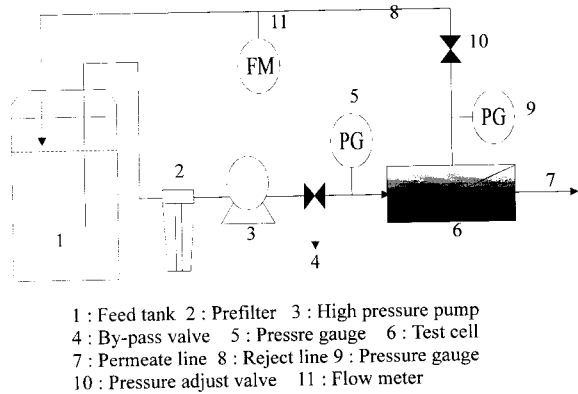


Fig. 6. Schematic feature of reverse osmosis batch test unit.

았으며 제조된 복합막은 상온의 순수에 보관하였다. Fig. 5에 역삼투용 복합막 제조를 위하여 본 연구에서 실시한 연구 경로를 보였다.

3.3. 실험장치

본 연구를 통하여 제조된 polyamide sample의 관능기를 확인하기 위하여 FT-IR (ATI Mattson, Genesis Series FTIR™, U. S. A.)을 사용하였으며, 중합된 고분자의 구성성분을 확인하기 위하여 CHNS-O(Fisons Instrument CO., EA1108, Italy)를 사용하였다. 한편 제조된 역삼투막의 성능은 Fig. 6에 보인 바와 같은 유효 막 면적이 30.191cm^2 를 갖는 batch test cell system을 이용하여 5000ppm의 염수를 공급수로 하여 상온하에서 40kg/cm^2 의 적용압력으로 실시하였다.

4. 결과 및 해석

4.1. 관능기 분석

FT-IR을 통해 합성된 polyamide 고분자의 관능기를 확인하였다. Fig. 4의 여러 단량체로부터 합성된 polyamide의 FT-IR 측정결과로부터 amide peak는 3300cm^{-1} 부근에서 N-H기를 $1600\sim 1700\text{cm}^{-1}$ 에서 C=O 기를 확인 할 수 있다[9, 10]. Fig. 7에서 보면 amide peak는 고분자 합성시의 수용상 단량체 농도에 대한 유기상 단량체 농도의 비율에 따라 peak의 강도가 변화됨을 확인할 수 있다. 즉, 수용상 단량체로 사용된 MPD와 pip의 농도가 유기상 단량체인 TMC의 농도에 비해 높아질수록 amide기의 특성 peak($1600\sim 1700\text{cm}^{-1}$, 3300cm^{-1})의 강도가 증대되었다. 이러한 경우는 pip의 경우 보다 확실한 변화특성을 볼 수 있다. 반면 MPD의 경우 MPD

2/ TMC 0.1인 경우보다 MPD 1/ TMC 0.1인 경우가 보다 확실한 변화를 보인 것은 볼 수 있다. 이러한 결과는 수용상 단량체의 유기상 용제로의 확산과 반응성 등에 의한 차이에 의한 것으로서 MPD/TMC 농도비가 2.0/0.1인 수준에 비해 1.0/0.1인 수준의 반응 peak가 보다 확실한 것은, MPD의 농도가 TMC에 비해 지나치게 과량일 경우 excess MPD의 존재로 인해 유기상에서의 확산은 매우 빠르게 되지만 반응에 있어서 같은 화합물 사이에 반응경쟁이 일어날 수 있기 때문에 이로 인하여 반응성이 오히려 저하되는 경향을 보일 수 있기 때문이다[1, 2]. 따라서 이러한 반응 peak의 관찰로부터 제조된 polyamide의 성능평가와 아울러 각 단량체에 따른 최적 농도비를 산출할 수 있다. 반면 수용상 단량체의 농도에 대한 유기상 단량체의 농도비율이 감소할수록 amide기의 크기가 현저히 줄어들음을 알 수 있다. 따라서 유기상 단량체 농도에 대한 수용상 단량체 농도의 비율이 증가할수록 amide의 형성이 보다 확실하게 일어남을 알 수 있다. 수용상 및 유기상 단량체의 농도비에 따라 TMC의 -COCl기 가운데 하나의 위치에 치환될 수 있는 관능기는 전술한 바와 같이 -COCl, -COOH, -NH-를 들 수 있다. 이때 가교결합 형태인 -NH-를 제외한 나머지 두 경우는 합성된 고분자의 단말기로서 작용하며, 유기상 단량체의 농도가 증가할수록 그 특성 peak를 볼 수 있다. 즉, 수용상 단량체의 농도에 대한 유기상 단량체의 농도가 증가할수록 -COOH기의 peak($3550\sim 3500\text{cm}^{-1}$: -OH stretch peak, $1710\sim 1680\text{cm}^{-1}$: C=O stretch peak)를 볼 수 있다. 또한 MPD-TMC의 반응에 있어서 TMC의 농도가 증가할수록 미치환 -Cl의 peak($1800\sim 1790\text{cm}^{-1}$: -COCl에서 C=O stretch peak) 역시 증가한다. 이로부터 유기상 단량체의 농도가 증가할수록 TMC의 결합관능기 중 일부가 미반응 상태(-COCl)로 남거나 혹은 -OH기와 -Cl이 치환된 -COOH기의 형태로 존재하는 경향이 강해짐을 확인할 수 있다. 합성된 polyamide에서 amide peak 및 농도비에 따른 단말기(-COCl, -COOH)의 증가가 pip가 MPD의 경우보다 낮은 결과를 Fig. 7로부터 확인할 수 있는 바, 이러한 경우는 pip보다는 MPD의 경우가 보다 더 확실하게 나타난다. 이는 계면중합을 비롯한 일반적인 고분자합성에서 나타나는 경향 즉, alicyclic monomer를 포함한 aliphatic monomer가 aromatic monomer에 비해 반응속도가 빠를 뿐만 아니라 반응성이 우수하다는 것이 반영된 결과로 사료된다. 따라서 pip와 같은 aliphatic monomer (alicyclic monomer를 포함한)가 농도, 불순물 등에 영향

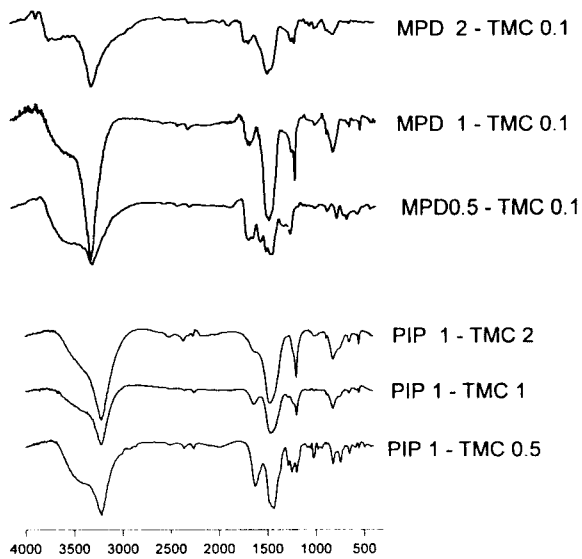


Fig. 7. The FT-IR peaks of polyamides from MPD-TMC and pip-TMC.

을 덜 받을 뿐만 아니라 반응성에서도 우수하다는 것을 확인할 수 있다. 그러나 결국 역삼투막복합막의 박막으로 사용하기 위해서는 일정수준의 물리·화학적인 강도와 지지막과의 친화성 등을 갖출 필요가 있다.

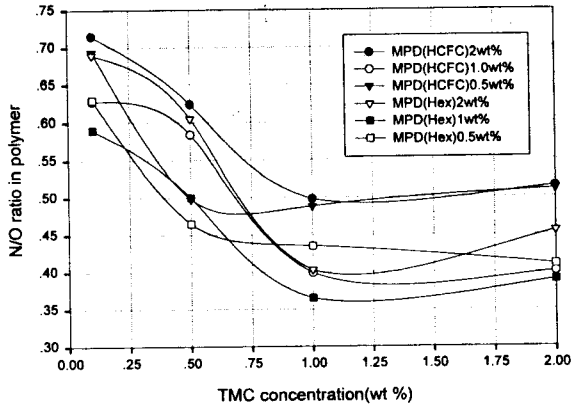
4.3. N/O 비율의 변화

원소 분석 결과 합성된 polyamide에서 diamine과 chloride 단량체가 차지하는 함량을 판단할 수 있는 기준물질로서 질소와 산소를 정할 수 있다. 즉, 수용상 단량체의 경우 산소를 포함하지 않으며 유기상의 경우 질소를 포함하지 않는다.

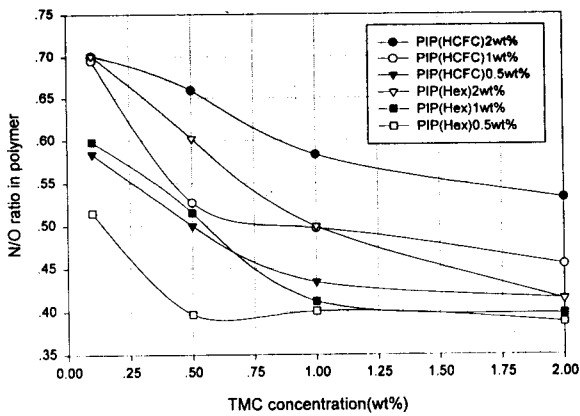
Fig. 8과 같은 구조에서 MPD 그리고 pip과 TMC가 결합할 경우 이의 결합수를 감안하면 이상적인 결합의 경우 반복단위내 N/O 몰 비율은 $2/3 (= 0.66)$ 이다. 즉, TMC의 모든 결합기가 -NH-와 결합한 경우이다. 그림 8의 (a), (b) 각 경우에서 이러한 비율에 접근할 때는 TMC의 농도가 0.25 wt%이하일 경우였다. Fig. 8의 (a)에서 수용상 단량체의 농도에 관계없이 TMC의 농도가 0.25 wt%이하인 경우 N/O비율이 0.6 이상을 보였다. 반면 PIP의 경우 1wt%를 넘는 농도에서만 이러한 범위를 만족하였다. 또한 유기상 용제를 HCFC 141b로 하였을 경우 수용상 단량체의 농도가 낮아지더라도 0.66의 비율에 접근하는 것을 보였다. Fig. 8을 통하여 수용상과 유기상 단량체의 농도차이가 클수록 N/O 비율은 증가하였으며, 농도차이가 감소할수록 이 비율은 감소하였다. 각 경우 모두 0.40 근처의 값을 N/O 비율의 한계 값으로 보인 바, 이는 농도차이가 줄어들수록 수용상 단량체와

유기상 단량체의 반응 비율이 1:1에 접근하는 것을 보여 주며, 이에 따라 TMC의 -COCl 기 가운데 일부가 미반응 혹은 -COOH 등으로 치환됨을 의미한다. Fig. 8을 통해 보면 MPD와 PIP 공히 TMC의 농도가 늘어날수록 고분자 내의 N/O 몰 비율이 감소한다. 이는 고분자내의 산소비율이 증가하는 것을 의미하며, 아울러 N과 결합하지 않은 C=O기의 함량 증가를 가리킨다. 유기상 단량체인 TMC는 약한 가교결합능력이 있으며, diamine과 반응과정에서 남는 한가지 -COCl기가 -COOH로 변환되는 예를 찾을 수 있다[2]. 본 연구에서 실시한 원소분석 결과 H의 함량이 TMC의 농도비가 늘어날수록 약간씩 늘어나기 때문에 -COOH가 단말기인 경우가 늘어난다. 한편 Fig. 9에서는 MPD와 TMC농도비에 따른 sample과 반응용액 내에서의 각 성분별 함유량 변화를 볼 수 있다. 각 원소별 함유량을 변화를 보인 Fig. 9에서 탄소의 비율은 농도비가 증가할수록 약간 감소하는데 이는 다른 원소의 함유비 증가에 기인한 것이다. 탄소, 질소, 수소 등은 농도비가 증가할수록 약간씩 감소함으로 보여준다. 반면 산소의 경우 농도비가 1.00이 되는 점을 기준으로 하여 급격한 증가를 보여준다. 이는 농도비 증가로 인하여 TMC의 -COCl 가운데 일부 치환되지 않거나 -COOH로 치환된 반응기가 늘어날수록 산소의 함량이 증가하기 때문이다. 여기서 수소의 함량이 질소의 함량비를 농도비가 1.00인 부근에서 추월하는데 이는 -COOH로 치환된 반응기가 늘어남에 따른 것이다.

유기상 단량체의 농도가 늘어날수록 친수성이 매우 높은 초산기가 단말기를 차지하게 되는 비율이 증가함으로써 투과유량의 증대를 꾀할 수 있다. 그러나 수용상 단량체의 농도가 유기상 단량체보다 낮을 경우 반응에 의해 얻어지는 고분자의 수율 및 분자량이 감소한다. 그리고 단말기를 초산기로하고 있는 경우 산 및 염기와의 반응 가능성이 크며 아울러 기계적인 강도가 상당히 떨어진다. 기계적인 강도를 다루는 modulus를 group contribution 방법에 의해 계산해보면 benzene 고리를 반복단위 내에 두고 있는 MPD-TMC(Shear modulus : $0.854 \cdot 10^9 \text{ N/m}^2$, Bulk modulus : $7.543 \cdot 10^9 \text{ N/m}^2$)의 경우가 PIP-TMC(Shear modulus : $0.750 \cdot 10^9 \text{ N/m}^2$, Bulk modulus : $4.220 \cdot 10^9 \text{ N/m}^2$)의 경우보다 모두 높았다. 한편 수용상 단량체를 MPD로 하였을 경우 유기상 용제를 HCFC 141b로 하였을 때가 n-Hexane을 사용한 경우보다 높은 N/O비율을 보여준 반면, PIP의 경우는 그 차이가 확연하지는 않았다. 이는 이론 부분에서 용해도상수를 이용하여 예측한 바와 같이 MPD의 경우가 PIP 보다 HCFC 141b에 대해 친화성이 높기 때문이다.



(a) N/O ratio of MPD - TMC in HCFC 141b and n-Hexane



(b) N/O ratio of PIP-TMC in HCFC 141b and n-Hexane

Fig. 8. N/O ratio of polyamide from MPD and PIP for various reaction conditions.

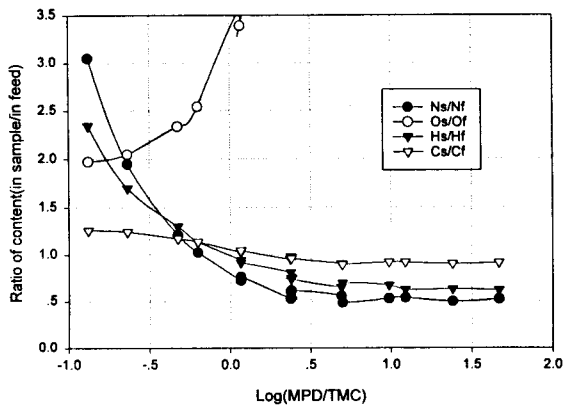
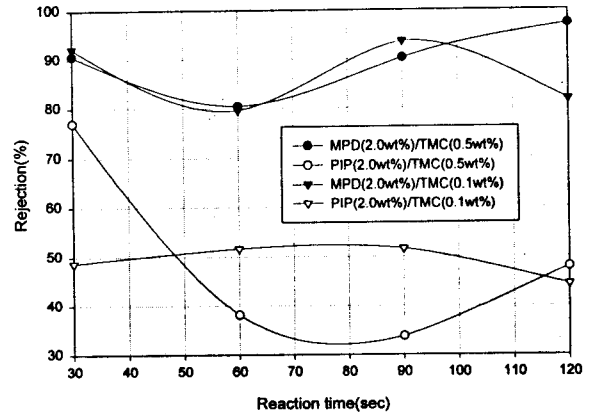


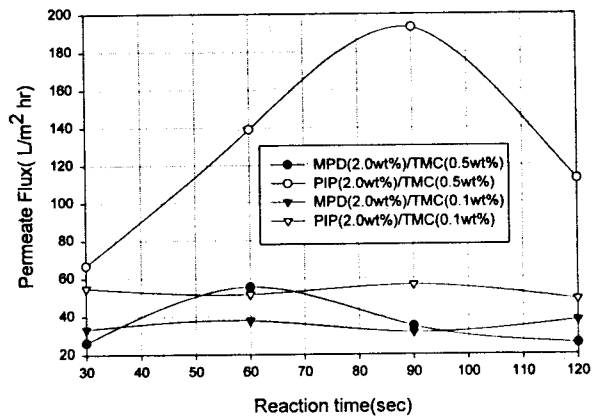
Fig. 9. Change of element content ratio in sample and feed according to variance of MPD and TMC concentration.

4.3. 역삼투막의 성능

유기상 용재를 HCFC 141b로 하여 제조된 역삼투 복



(a) Rejection coefficient of polyamide from MPD-TMC and PIP-TMC



(b) Permeate flux of polyamide from MPD-TMC and PIP-TMC

Fig. 10. The comparison of rejection and permeate flux of polyamide membrane from MPD and PIP by changing reaction time in HCFC 141b.

합막의 5,000ppm 농도의 염수를 공급수로 하여 50 kg/cm²의 적용압력으로 투과실험을 실시한 결과는 Fig. 10과 같다. Fig. 10의 (a)에는 MPD 및 PIP에 대한 배제 성능을 보였다. 그림에서도 볼 수 있듯이 MPD를 단량체로 사용한 경우는 80~97%의 염배제율을 보임으로써 PIP를 사용하였을 때 얻은 염배제율인 33~78%보다 2배 이상 높은 성능을 보였다. 또한 MPD의 경우 PIP보다 배제율 변화의 폭이 작음으로 해서 보다 안정적인 박막을 형성할 수 있음을 보여준다. 반면 PIP의 경우는 역삼투보다는 nanofiltration에 적합한 성능을 보였다. 이러한 경향은 앞의 이론적 예측을 통해 얻은 예상과는 다른 결과인데 이는 고분자를 형성하는 과정에서 고분자 사슬간의 인력으로 인한 치밀성의 확대에 따른 packing density의 증가가 크지 않기 때문으로 이의 증가를 위해 실시하는 특별한 후처리 등이 있지 않는 한 일반적으로 알려진 경향과 부합하는 것이다. 다만 PIP를 사용할 경

우 이론적 해석 부분에서 보인 바와 같이 수지 100g 당 포함할 수 있는 물 함량이 높기 때문에 높은 투과유량을 얻을 수 있는 바, 이러한 성질을 이용하여 MPD 등 다른 수용상 단량체와의 혼합계를 적용하는 방안이 검토될 수 있다.

Fig. 10의 (b)에서도 볼 수 있듯 투과유량은 PIP로 제조된 막이 훨씬 우수하였다. 이는 PIP로 이루어진 박막의 낮은 염배제율에 의한 것으로 볼 수 있다. Fig. 10에서 반응시간에 의한 영향을 살펴보면 MPD의 경우 배제율 및 투과유량 공히 30초 정도의 짧은 반응시간으로도 우수한 성능의 polyamide를 형성함을 알 수 있다. 즉 반응시간을 극히 줄여 주어도 안정적인 박막을 얻을 수 있다. 이러한 경향은 PIP에서도 성립함을 보여준다.

위의 결과를 통해 각각 최적의 성능을 보일 수 있는 조건을 찾을 수 있다. 본 연구의 결과 MPD 2.0wt% / TMC 0.5wt%일 때와 PIP 2.0wt% / TMC 0.5wt%일 때가 우수한 것으로 판단된다. 이는 수용상 단량체의 농도가 유기상 단량체의 농도보다 높아야 한다고 이론적인 부분에서 밝힌 바와 같다. 다만 TMC 농도가 0.1wt%일 경우에는 수용상 단량체와의 농도차이가 매우 커서 반응할 수 있는 TMC의 양이 한정되어 이로부터 형성되는 박막의 균일성 및 안정성을 확보할 수 없다는 것을 알 수 있다.

5. 결 론

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 (1~2)/(0.1~0.5) 범위에 있을 때 amide 특성 peak의 intensity가 최대였다.

2) 수용상 단량체에 대한 유기상 단량체의 농도가 증가할수록 고분자에서의 N/O비율이 0.66에 근접하였으며, 이 비율이 감소할수록 H의 비율이 점증함으로써 단말기에서 -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.

Nomenclature

J_i : permeate flux of i component

C_i : concentration of i in interface of membrane side
 $*D_{im}$: diffusion coefficient of i component in membrane
 μ_i : chemical potential of i component
 R : universal gas constant
 T : absolute temperature
 $f_1(K_S)$: function of distribution coefficient
 $f_2(D_{im})$: function of diffusion
 k : Boltzmann constant
 T : absolute temperature
 ΔP : operating pressure
 q : ionic charge
 d', d_1 : dielectric constant of membrane and solution in pore
 $F(d'/d_1)$: function of dielectric constant
 R_p : pore radius
 μ : viscosity of solution in pore
 D_{sw} : diffusivity of solute in water
 $\Delta \rho$: difference of density
 g : gravimetric constant
 Γ : interfacial tension,
 r : pore radius of membrane
 h : distance between interface and backside of membrane

감 사

본 연구는 1996년도 한국과학재단에서 시행한 연구비 보조에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. P. W. Morgan, "Condensation Polymers : by Interfacial and Solution Methods", Interscience Publishers(1965).
2. J. E. Cadotte, "Evolution of composite reverse osmosis membranes", in Materials Science of Synthetic Membranes, D. R. Lloyd(ed.), ACS Sump. Ser., 269(1985).
3. D. W. Van Krevelen, "Properties of Polymers", 2nd ed., Elsevier(1980).
4. Robert E. Kesting, "Synthetic Polymeric Membranes", 2nd ed., John Wiley & Sons.(1985).

5. S. Sourirajan and T.Matsuura, "Reverse Osmosis / Ultrafiltration Process Principles", National Research Council Canada(1985).
6. Arthur W. Adamson, "Physical Chemistry of Surfaces", 4th ed., John Wiley & Sons.(1982).
7. J. G. A. Bitter, "Transport Mechanisms in Membrane Separation Processes", The Plenum Chemical Engineering Series(1991).
8. Mohammad Soltanieh and William N. Gill, "Review of Reverse Osmosis Membranes and Transport Models", *Chem. Eng. Commun.*, 12. 279~363.
9. Joseph B. Lambert, Herbert F. Shurvell, David A. Lightner and R. Graham Cooks, "Introduction to Organic Spectroscopy", Macmillan Publishing Company(1987).
10. Dieter O. Hummel, "Atlas of Polymer and Plastics Analysis", 3rd ed., Hanser Publish Co.(1991).
11. Robert B. Bird, Warren E. Stewart and Edwin N. Lightfoot, "Transport Phenomena", Wiley and Sons Co.(1960).