

폴리아마이드계 박막복합막 제조 공정에서 계면중합의 유기용액 퍼짐 속도에 따른 표면 모폴로지의 변화

박 철 호[†]

한국에너지기술연구원, 제주글로벌연구원센터
(2017년 11월 20일 접수, 2017년 11월 29일 수정, 2017년 11월 30일 채택)

Change of Surface Morphology with the Spreading Rate of Organic Solution During Interfacial Polymerization for Polyamide-based Thin Film Composite Membrane Manufacturing Process

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, South Korea

(Received November 20, 2017, Revised November 29, 2017, Accepted November 30, 2017)

요 약: 계면중합법은 혼합되지 않은 두 용액에 용해되어 있는 반응성 단량체들이 계면에서 중합되는 기술로 다양한 분야에 응용되고 있다. 이 중, 수처리 분리막의 경우 m-phenylene diamine과 Trimesoyl chloride를 반응물로 사용하고 있다. 분리막의 성능은 다양한 중합 성능에 의해 영향을 받고 있으며, 본 연구에서는 유기 용액의 퍼짐 속도가 어떻게 분리막 표면 및 구조에 영향을 주는지를 주사전자현미경을 통해 고찰하였다. 퍼짐 속도는 7.6과 25 mm/sec로 조절하였으며, 유기상 용액은 1~3방울까지 조절하였다. 관찰된 결과는 퍼짐 속도가 7.6 mm/sec에서는 한 방울 떨어트릴 경우, 25 mm/sec에서는 두 방울 떨어트릴 경우 폴리아마이드 막에 균열을 발견할 수 없었다. 반면 나머지 경우에 모두 균열이 발생하였다. 따라서, 초기 유기 용액의 퍼짐 속도는 폴리아마이드 분리막의 성능에 영향을 줄 것으로 관찰되었다.

Abstract: The interfacial polymerization method has been applied to various fields as a reaction in which reactive monomers dissolved in two immiscible solutions cause polymerization at the interface. In the case of water treatment membranes, m-phenylene diamine and trimesoyl chloride are used as reactants. The performance of the membrane is affected by various polymerization factors. In this study, we investigated how the spreading rate of the organic solution influences the surface and structure of the membrane. Spreading rate of organic solutions was adjusted to 7.6 and 25 mm/sec. The solution volume of the organic phase was adjusted to 1~3 drops. The observed results showed that cracks were not found in the polyamide membrane when dropping at a drop of 7.6 mm/sec and dropping two drops at 25 mm/sec. On the other hand, cracks occurred in all cases. Therefore, the spreading rate of the initial organic solvent is expected to greatly affect the performance of the polyamide membrane.

Keywords: Interfacial polymerization, membrane, surface morphology, spreading rate

1. 서 론

계면중합법은 혼합되지 않은 두 가지 용액의 계면에서 두 가지 이상의 단량체들이 중합하여 고분자로 성장하는 방법이다. 글로벌 에너지 및 환경에 대한 관심이

증대되면서 계면중합법을 이용한 분리막 개발이 지속적으로 이뤄지고 있다[1]. 특히 새로운 소재 및 구조의 발견은 성능 향상 및 새로운 분리 능력을 가지는 막 개발에 중요한 발전방향이다[2]. 하지만, 선택적인 물투과 성능을 보이는 재료는 한정적으로, m-phenylene diamine

[†]Corresponding author(e-mail: chpark@kier.re.kr, <http://orcid.org/0000-0001-6676-5549>)

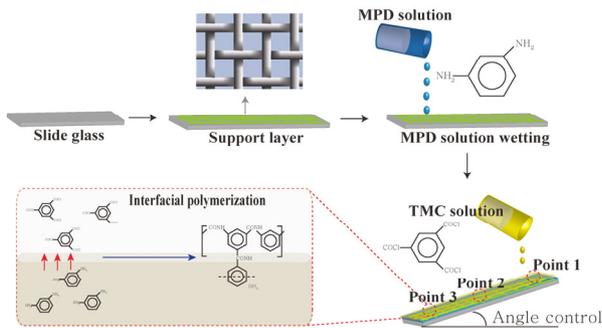


Fig. 1. Schematic illustration to observe the spreading rate of TMC solutions for interfacial polymerization.

(MPD)과 trimesoyl chloride (TMC)이 사용된다. 이들간의 반응은 아민(-NH₂)과 아실클로라이드(-COCl)의 축합반응으로, 아실클로라이드의 높은 반응성으로 인해 수 초 내에 계면중합이 일어난다[3]. 이런 빠른 반응 속도와 계면의 복잡한 물리화학적 특성 변화로 인해 정확한 제어가 불가능하여 재현성 확보가 어렵지만, 조절 가능한 물리화학적 인자 발견을 통해 새로운 성능을 가지는 분리막 개발도 가능하다는 것을 반증하기도 한다.

현재까지 알려진 분리막 성능에 영향을 주는 조절 가능 인자는 반응성 단량체의 농도이다[4]. MPD의 농도가 증가할수록 물투과도는 감소하지만 염배제율은 증가한다. 하지만 어느 농도 이상이 되면 물투과도는 증가하지만 염배제율은 감소한다. 이러한 농도는 지지층의 구조 및 소재에 따라서도 변화한다[5]. 또한, MPD의 농도 뿐만 아니라, TMC의 농도도 중요한 인자이고, 이들 간의 농도비도 또한 중요한 조절인자이다[4]. MPD와 TMC 간의 일정한 비율이 존재하고 이 비율에서 각각의 농도도 중요한 인자로 작용하는데, 농도가 낮을수록 분리막의 표면은 매우 평탄한 구조를 가지는 반면 농도가 높아질수록 용선골(ridge-and-valley)을 가지는 것으로 확인되었다. 성능은 MPD : TMC 10 : 1 (w/w)의 비율에서 염배제율이 가장 높은 것으로 보고되었다. 따라서 두 물질의 농도비는 일정한 분리막 성능을 보이기 위해 만드는 모든 계면에서 균일해야 한다는 것을 추가적으로 제시하고 있다.

하지만 앞서 언급처럼 반응 속도가 매우 빠르기 때문에 초기 MPD와 TMC가 어떻게 만나는지 중요할 것으로 예상된다. 일반적으로 실험실에서는 MPD 용액을 지지층에 적신 후 TMC용액을 그 위에 부어 계면 중합을 수행한다. 하지만, 분리막의 면적이 커질수록, 초기

TMC용액이 MPD와 만나는 계면과 나중에 만나는 계면의 상황은 유체역학적 측면뿐만 아니라, 앞서 이야기처럼 농도 차이가 발생할 것이다. 본 연구에서는 이러한 질문에 대해 이해하기 위해 TMC용액의 퍼짐 속도가 어떻게 계면 중합 시 폴리amide 분리막 표면 구조에 영향을 주는지 관찰하였다.

2. 실험

먼저 지지층의 기공 크기 및 표면에너지에 대한 영향을 최소화하기 위해 스크린 메쉬(355 mesh)를 지지층으로 사용하였다. Slide glass (76 × 26 mm)는 Superior에서 구입하였다. Slide glass 위에 screen mesh를 같은 크기로 절단 후 고정시켰다. 이후 MPD를 증류수에 2 wt%로 용해시킨 후 지지체를 1분 동안 담지시켰다. 이후 과량의 MPD 용액은 고무 롤러를 이용하여 제거하였다. MPD 용액이 함침된 slide glass를 15, 25°로 기울여 0.1 wt% TMC (n-hexane)을 1~3방울(연속적, 한 방울 부피 : 1 mL) 흘려내리도록 하였다. 15°의 경우 약 10초, 25°의 경우 3초가 걸리는데, 이는 처음 떨어트린 후 마지막 slide glass에 용액이 닿는 시간이다. 이후, n-hexane을 이용해 여러 번 세척한 후 증류수로 다시 세척한 후 오븐(80°C, 3분)에 넣어 건조하였다. 분리막 표면 이미지는 스퍼터 코팅기(Sputter coater, Harley Instrument A15DT ES)를 이용해 백금(Pt)을 60초간 코팅한 후 주사전자현미경(a Hitachi 4400 model)을 사용해 관찰하였다. 관찰된 지역은 처음 떨어트린 맨 위(point 1), 그리고 중간지역(point 2, point 1로부터 25 mm), 그리고 맨 아래쪽 지역(point 3)이었고, 구체적인 실험 방법은 Fig. 1과 같다.

3. 결과 및 토론

MPD와 TMC간의 계면 중합을 통해 제작된 폴리amide의 가교도는 약 100% 정도로 Kevlar처럼 매우 높은 기계적 강도를 보인다[6]. 이러한 높은 기계적 강도는 건조 후에도 유지되어 공기 중의 수분 분리막과 같은 기체 분리막으로도 사용되고 있다[6,7]. 따라서 분리막의 표면 균열 관찰 여부는 분리막 성능을 평가하지 않아도, 폴리amide 분리막의 기본적인 기계적 강도를 판단할 수 있다.

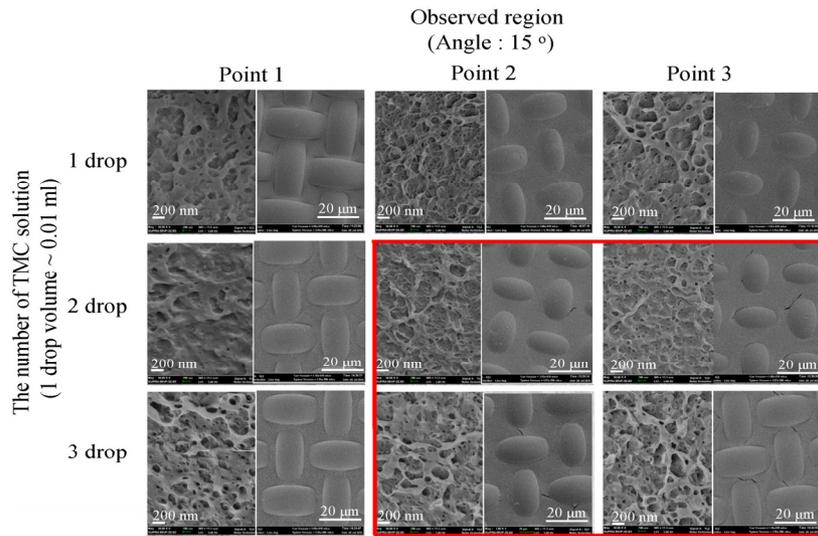


Fig. 2. SEM images of polyamide produced at the spreading rate (angle : 15°) of TMC solutions.

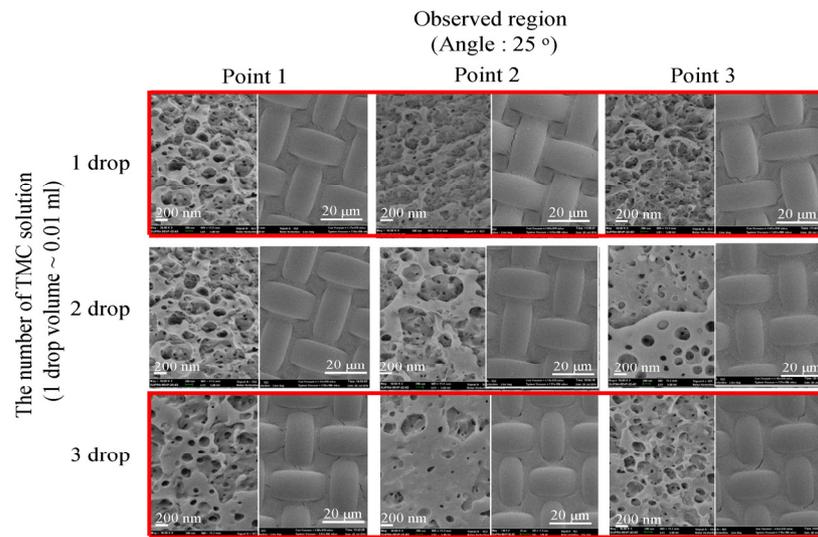


Fig. 3. SEM images of polyamide produced at the spreading rate (angle : 25°) of TMC solutions.

Fig. 2는 15°의 각도로 TMC용액을 slide glass 맨 위 쪽에서 떨어트렸을 때의 표면 이미지를 보여주고 있다. 한 방울 떨어트렸을 때 TMC용액이 가시적으로 잔존하는 시간은 맨 위쪽에는 약 1초, point 2에서는 5초, point 3에서는 capillary effect로 인해 약 10초 정도 남아있었다. 두 방울 떨어트렸을 경우 정체 시간은 약 2배 정도 되었다. 역시 3방울 떨어트렸을 경우 3배 정도 증가하였다. 하지만 방울수에 상관없이 TMC의 초기 퍼짐 속도는 7.6 mm/sec이었다.

일반적으로 반응시간이 길수록 폴리아마이드의 두께

는 증가한다[8]. 두께의 증가는 기계적 강도의 증가와 직접적인 관련성을 가지고 있기 때문에, 분리막의 균열 발생이 적을 수 있다. 또한 균열은 막의 가교도와도 관련성이 있다. 두께가 증가한다고 하더라도, 가교도가 낮은 경우 수축에 의한 균열이 발생할 수 있기 때문이다. 반응 시간이 매우 짧은 point 1에서는 TMC용액의 부피와 상관없이 분리막이 건조 후에도 균열이 발생하지 않았다. 또한 반응 시간이 짧은 한 방울을 떨어트린 경우에 모든 point에 균일하게 막이 형성되는 것을 관찰하였다. 이와 상반되게 TMC용액을 두 방울, 세 방울

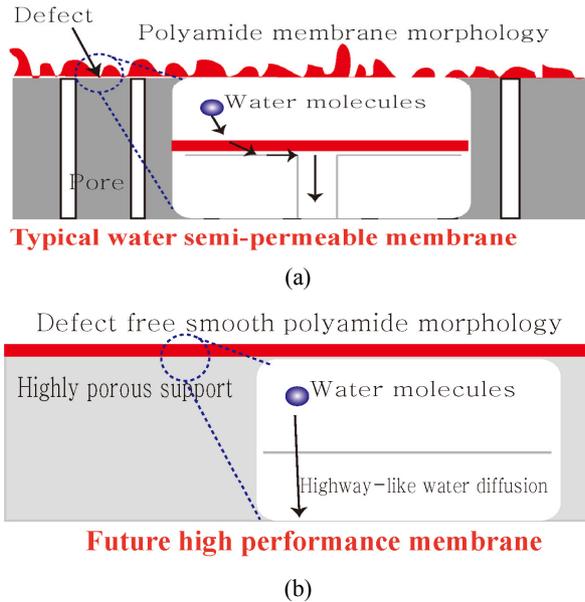


Fig. 4. (a) Illustration of water molecule diffusion across polyamide membrane prepared by typical interfacial polymerization and (b) future high performance membrane inducing highway-like water diffusion.

떨어트린 경우에 point 2와 point 3에서 모두 균열을 발견할 수 있었다. 이는 반응시간이 짧을수록 균일한 막이 만들어지는 것처럼 판단할 수 있다.

Fig. 3은 각도를 25°로 하여 유기 용액의 퍼짐속도가 더 빨라질 때 어떻게 막이 형성되는지에 대한 결과를 보여주고 있다. TMC용액의 퍼짐 속도는 25 mm/sec이었다. 15° 각도보다 초기 TMC용액 퍼짐 속도는 약 3배 정도 빨랐다. Point 1에서는 TMC용액이 약 1초 정도, 반면에 point 2에서는 3초, point 3에서는 약 8초 정도에 n-hexane이 증발되는 것을 관찰하였다. 앞선 언급처럼 point 3에서는 slide glass edge에 의한 capillary force에 의해 TMC용액의 건조시간이 더 길었다. 하지만, Fig. 2와 다르게 TMC용액을 두 방울 떨어트릴 경우 모든 영역에서 균열을 관찰할 수 없었다. 반면에 한 방울, 세 방울 떨어트린 경우에는 모든 영역에서 균열이 관찰되었다. 이는 반응 시간도 중요하지만, 초기 계면 형성에서의 유체역학적인 측면도 동시에 작용하고 있을 것으로 예상된다.

이들의 결과는 일반적으로 수행하는 계면 중합의 실험조건에서 다양한 변수가 동시 복합적으로 작용하여 분리막 성능이 시시각각 변화를 줄 수 있다는 것을 예상할 수 있다. Toshinori et al.은 최근에 스프레이 방식

을 통한 계면중합법을 제시하였다[9]. 이들은 처음에 스프레이를 통해 초기 반응에 의한 Seed-like 분리막을 형성시킨 후 일반적인 함침 방법을 통해 반응을 종결하여 균일한 분리막을 형성시켰다. 이들 역시 초기 TMC용액의 퍼짐 속도 및 조건에 따른 복잡한 변수가 발생하여 분리막의 성능 변화를 최소화하는 방법을 제시한 기술일 것이다. Park et al.은 최근 dual-layer slot coating 방법을 통해 초기 TMC용액의 퍼짐 속도로부터 자유로운 기술을 제시하기도 하였다[10]. 따라서, 본 연구를 통해 정확한 TMC용액 속도에 대한 정량적 수치를 얻지는 못했지만, 이들 역시 분리막 형성에 매우 큰 영향을 주는 것을 정성적으로 이해할 수 있었다.

만약 초기 TMC용액 퍼짐 속도를 조절할 수 없는 경우, 또는 이들 인자로 인해 성능 편차가 크게 작용하는 경우 이를 해결하는 방법은 지지층의 구조를 통해서이다. Fig. 4(a)에서 보여지듯이, 일반적으로 만들어진 분리막에는 결점들이 존재하고 있다. 이 결점들이 지지층의 기공 부분이 아닌 곳에 위치하게 되면 지지층과 폴리아마이드 활성층간의 물리화학적 결합을 통해 결점은 소멸하게 된다. 이를 확인하는 최근 실험결과는 지지층의 기공 크기를 달리하였을 때 폴리아마이드 분리막의 성능을 비교한 실험이다. 기공 크기가 큰 지지층에 계면 중합을 하게 되면 염배제율이 크게 증가하는 것이 관찰되었다[11]. 또한 Liwei et al.은 지지층의 기공 크기와 폴리아마이드 분리막 성능 관계를 통해 역시 기공의 크기가 커질수록 염배제율이 증가하는 것을 관찰하였다[5]. 따라서 현재 폴리아마이드 분리막의 제작 방법은 분명 한계가 있는 것이고, 이는 향후 어떤 방향으로 고성능 분리막을 개발해야 하는지를 제시하기도 한다[12,13]. 먼저, 지금까지 지지층에 의해 사라졌던 무결점이라고 오해되고 있는 폴리아마이드 필름은 Fig. 4(b)에서처럼 실제적으로 무결점 구조를 가져야 한다. 또한 물은 확산을 기본으로 하고 있기 때문에, 기존의 지지층처럼 복잡한 기공 구조가 아닌 물분자의 확산거리가 매우 짧은 구조를 만들어야만 한다. 이는 물 관련 분리뿐만 아니라 MOF (metal organic frameworks) 분야에서도 미래 연구 방향으로 인식되고 있기 때문에, 기존 계면 중합 공정의 방법으로부터 자유로운 기술개발이 필수적으로 선행되어야 할 것이다.

4. 결 론

본 연구에서는 screen mesh에 TMC용액의 퍼짐 속도가 폴리아마이드 구조에 어떤 영향을 주는지 관찰하였다. 제시된 농도 조건은 일반적으로 가장 높은 염배제율을 보이는 조건임에도 불구하고 분리막에서 균열이 발생하는 경우가 보였다. 정확한 상관관계 도출은 어려웠지만, 이는 아직까지 계면 중합의 메커니즘이 완전히 규명되지 않는 이유와 유사할 것이다. 따라서 일반적으로 하고 있는 계면중합법을 통해 제작된 분리막은 성능에 있어 높은 편차 보이는 것이 일반적인 현상일 수 있고, 지지층과의 복합막을 제조를 통해서만 어느 정도 재현성 확보된 성능을 보여주고 있다고 판단된다. 특히, 실험실에서 수행하고 있는 TMC용액의 붓는 방법은 전체면적에서 농도의 불균형을 가져올 수 있기 때문에, 새로운 방법을 통한 재현성 확보가 먼저 수행된 후 성능평가를 해야만 일정한 분리막 비교가 가능할 것으로 사료된다.

감 사

본 연구는 중소기업 수출초보지원사업(B7-7110)으로 수행한 결과입니다.

Reference

1. N. L. Le and S. P. Nunes, "Materials and membrane technologies for water and energy sustainability", *Sustain. Mater. Technol.*, **7**, 1 (2016).
2. R. P. Lively and D. S. Sholl, "From water to organics in membrane separations", *Nat Mater.*, **16**, 276 (2017).
3. R. Nadler and S. Srebnik, "Molecular simulation of polyamide synthesis by interfacial polymerization", *J. Membr. Sci.*, **315**, 100 (2008).
4. C. H. Park, "Viscosity effect of organic solvent on the fabrication of polyamide thin film composite membrane via interfacial polymerization", *Polym. Korea*, **40**, 954 (2016).
5. L. Huang and J. R. McCutcheon, "Impact of support layer pore size on performance of thin film composite membranes for forward osmosis", *J. Membr. Sci.*, **483**, 25 (2015).
6. P. G. Ingole, W. K. Choi, I.-H. Baek, and H. K. Lee, "Highly selective thin film composite hollow fiber membranes for mixed vapor/gas separation", *RSC Adv.*, **5**, 78950 (2015).
7. P. G. Ingole, W. K. Choi, G. B. Lee, and H. K. Lee, "Thin-film-composite hollow-fiber membranes for water vapor separation", *Desalination*, **403**, 12 (2017).
8. P. G. Ingole, K. H. Kim, C. H. Park, W. K. Choi, and H. K. Lee, "Preparation, modification and characterization of polymeric hollow fiber membranes for pressure-retarded osmosis", *RSC Adv.*, **4**, 51430 (2014).
9. T. Tsuru, S. Sasaki, T. Kamada, T. Shintani, T. Ohara, H. Nagasawa, K. Nishida, M. Kanazashi, and T. Yoshioka, "Multilayered polyamide membranes by spray-assisted 2-step interfacial polymerization for increased performance of trimesoyl chloride (TMC)/m-phenylenediamine (MPD)-derived polyamide membranes", *J. Membr. Sci.*, **446**, 504 (2013).
10. S.-J. Park, W.-G. Ahn, W. Choi, S.-H. Park, J. S. Lee, H. W. Jung, and J.-H. Lee, "A facile and scalable fabrication method for thin film composite reverse osmosis membranes: Dual-layer slot coating", *J. Mater. Chem. A*, **5**, 6648 (2017).
11. C. H. Park, H. Bae, S. J. Kwak, M. S. Jang, J.-H. Lee, and J. Lee, "Interconnection of electrospun nanofibers via a post co-solvent treatment and its open pore size effect on pressure-retarded osmosis performance", *Macromol. Res.*, **24**, 314 (2016).
12. M. Fasano, T. Humplik, A. Bevilacqua, M. Tsapatsis, E. Chiavazzo, E. N. Wang, and P. Asinari, "Interplay between hydrophilicity and surface barriers on water transport in zeolite membranes", *Nat. Commun.*, **7**, 12762 (2016).
13. P. Asinari, "Desalinating sea water: Towards novel desalination membranes with enhanced performance", *Membr. Technol.*, **2017**, 10 (2017).