

## 계면중합 반응 고찰 및 박막의 두께측정에 관한 연구

박종원 · 진병복 · 민병렬<sup>†</sup>

연세대학교 공과대학 화학공학과  
(1997년 11월 7일 접수, 1998년 4월 30일 채택)

## Reaction Mechanism and Thickness of Thin Film in Interfacial Polymerization

Jong Weon Pak, Bok Byoung Jin and Byoung Ryul Min<sup>†</sup>

Dept. of Chem. Eng., Yonsei Univ., 134 Shinchon Dong, SerdaemunGu, Seoul, Korea  
(Received 7 November 1997; accepted 30 April 1998)

### 요 약

역삼투 복합막의 활성층 고분자인 aromatic polyamide 제조를 위해 수용상 MPD(m-phenylene diamine)와 유기상 TMC(trimesoyl chloride)의 계면중합 과정을 고찰하였다. 먼저, 계면중합 형성과정을 이해하는 실험방법으로서, 자외선 흡광도 분석법을 이용하여, 시간에 따른 막 중합과정을 해석하였다. 그 결과 계면 반응의 조절은 초기에는 수용상 확산이 지배적이나, 유기상의 단량체가 저농도(0.125 wt%)일 때는 유기상이 확산하면서 반응을 조절한다는 사실을 확인하였다. 이때, 박막 형성은 초기에는 20s 정도의 지연시간이 있었지만, 모두 60s 이내로 비화학양론적으로 완료되었다. 또한 계면을 형성하기까지의 농도변화를 수학적으로 예측하여, 계면의 두께를 이론적으로 구한 결과 실험치와 잘 일치하였다. 한편 이론적 두께식은 다음과 같다.

$$\delta = \int_{t_1}^{t_2} N_1 \bar{V}_1 dt + \int_{t_1}^{t_2} N_2 \bar{V}_2 dt$$

**Abstract**—To manufacture aromatic polyamide which is active layer in reverse osmosis composite membrane, interfacial polymerization using MPD(m-phenylene diamine) in water phase and TMC(trimesoyl chloride) in HCFC(1,1-dichloro-1-fluoroethane) organic solvent was researched. By using UV absorbance analysis method, thin film formation process was studied according to time. As a result, aqueous phase diffusion was dominant in the control of interfacial polymerization of early time, but when the concentration of monomers in organic phase was low(0.125 wt%), organic phase diffusion controlled the reaction. In addition, interfacial reaction which proceeded with delayed time of early 20 seconds was completed within 60 seconds unstoichiometrically. Also concentration change on the interface was mathematically predicted and the thickness of thin film was calculated by using this result. The calculated value of thickness of thin film provides good consistence with experimental results. Also theoretical equation of thickness in thin film is as follows.

$$\delta = \int_{t_1}^{t_2} N_1 \bar{V}_1 dt + \int_{t_1}^{t_2} N_2 \bar{V}_2 dt$$

Key words : Reverse Osmosis, Interfacial Polymerization, Thin Film, Thin Film Thickness

### 1. 서 론

막에 의한 선택적 분리가 국내에 소개되어 응용되기 시작한 것은 1980년대이다. 그후 여러 산업 현장에서 역삼투(reverse osmosis), 한외여과, 정밀여과 공정이 응용되고 있다[1].

막공정의 상업적 응용은 증류, 증발, 전처리 과정과 같은 기존의 분리공정을 부분별로 대체해 오고 있는데, 이는 막공정이 좁은 공간에서 모듈화 할 수 있고, 자본과 에너지 절감면에서 가장 큰 장점을

갖고 있기 때문이다. 막을 이용한 분리기술의 실용화의 최대 과제는 선택성이 높고 용매의 투과 용매의 투과속도가 높은 막재질 및 처리면적이 큰 막의 개발이 필요하게 되었다. 이러한 성능 개발은 1960년대 cellulose acetate 계통의 막개발 이후 1980년대 지지층 고분자 위에 다른 고분자 물질을 도포한 복합막(thin film composite layer)이 개발되어 막의 성능을 급격히 발전시켰다[2].

그 중에서 초박막화(ultrathin membrane)는 분리막에 의한 분리공정의 최대 결점인 낮은 투과량의 개선을 피할 수 있고, 복합막화는 산알칼리에 대한 저항성, 고온 사용 가능성, 기계적 물성 등의 향상을 피할 수 있다는 장점 때문에 다양한 시도가 이루어 지고 있다[3].

<sup>†</sup>E-mail : pjwojs@chollian.net, minbr345@bubble.yonsei.ac.kr

이러한 박막 제조 방법[2]에는 박충분산법, 침지코팅법, 기상증착법, 계면중합법이 있으나, 섞이지 않는 두 계면 사이에서 고분자를 형성시키는 계면중합법은 수용상에 합침된 지지막위에 유기상을 계면에서 중합시켜 박막을 얻는 기술이다. 이와 같은 방법으로 처음으로 개발된 복합막이 NS-100외에 epiamine과 phthaloyl chloride의 반응에 의한 UOP의 PA-300, m-phenylenediamine과 trimesoylchloride의 반응에 의한 FT-30 등이 상업화되었다[2, 4]. 섞이지 않는 두 상이 결합하는 힘은 Bartels[5]의 실험을 통해 두 박막간의 접합은 화학적인 요인이 아닌 물리적인 것으로 설명할 수 있다. 계면에서의 장력이 중합하면서 줄어들어 지지막과 박막간의 void가 없다면, 계면쪽으로 끌려가고자 한다. 이 힘이 접착력이라 사료된다.

이러한 계면중합에 의한 복합막(composite membrane) 제조 자체의 실험실적인 연구는 임[6], 박[7], 백[8]에 의해 수행된 기초적 연구로 계면중합막을 제조하여 그 여러 변수에 따른 역삼투 성능을 고찰했다. 그렇지만 중합과정에서 일어나는 계면의 형성과정에 대한 연구는 미흡하기에 이에 본 연구는 시간에 따른 계면중합 반응 형성과정을 고찰하는 방법을 소개하고, 형성된 박막의 이론적, 실험적 두께 측정법을 비교하였다.

## 2. 이 론

### 2-1. 계면중합 반응

계면중합법은 오래된 방법이기도 하나 1960년대와 1970년대 Morgan과 Carraher의 노력으로 최근에 와서 관심을 끌게 되었다. 이 방법은 일반적으로 이염기 산화물과 diamine의 단량체가 두 종류의 섞이지 않는 용매의 계면에서 반응을 일으켜 중합체를 형성하는 중합 방법으로 두 액상간의 가역반응이므로 평형 측정법에서와 같이 반응기 사이의 등량성이 중요하지 않으며 열에 민감한 중합체의 분자량을 고온의 용융중합으로 얻어지는 중합체의 경우보다 일반적으로 크다[9, 10]. 계면중합법의 한 예인 수용상 MPD(m-phenylene diamine)와 유기상 TMC(trimesoyl chloride)가 반응하여 aromatic polyamide를 생성하는 반응을 Fig. 1에 나타내었다.

반응에 사용되는 용매 중 하나는 물이며, 전형적으로 수용액은 다른 첨가물과 함께 Lewis 염기(diols, diamine 혹은 dithiol)를 포함하고 있다. 이 수용액상에는 중축합시 발생하는 염산을 중화하기 위하여 알칼리를 첨가하기도 하는데, 그렇지 않는 경우에는 염산이 반응

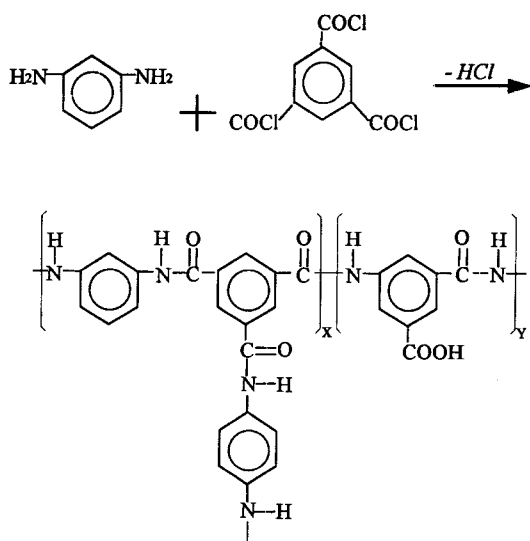


Fig. 1. Chemical structure of the crosslinked fully aromatic polyamide.

하지 않고 남아 있는 Lewis 염기와 함께 염을 생성하여 생성 속도를 저하시킨다[9]. 유기상은 적당한 유기용매(benzene, chloroform, diethyl ether, toluene, hexane, carbon tetrachloride)에 acyl chloride와 같은 Lewis산으로 구성된다. 수용상과 유기상은 서로 섞이지 않지만, 계면사이에서 교반없이 중합이 진행되며, 상온에서 단시간에 얇은 고분자막을 계면에서 얻을 수 있다. Morgan[10]은 계면중합공정에 사용될 수 있는 diamine과 aliphatic chloride들의 반응시간이 빠르며, Mikos와 Kiparissides[11]는 수용성 methylmethacrylate의 계면중합으로부터 얇은 고분자를 형성하는데 2.5 s 보다 작다고 보고하였다. 계면중합 반응은 수용상과 유기상의 확산속도가 율속단계이고, 두 단량체가 섞이지 않기에 계면을 사이에 두고 확산이 양쪽에서 일어난다. 시간이 지나면서 계면의 두께가 생성이 되며 반응은 종결된다. 이때 반응이 진행되면서 계면에 빛이 투과하는 특성이 달라지는 것을 이용하여 흡광도를 시간에 따라 측정할 수 있다. 이러한 흡광도 분석을 통해 반응 시간에 따른 계면중합 형성과정을 이해할 수 있다.

이 분석방법은 쉽고 간편하며 초단위로 변량을 측정할 수 있다. 이미 고분자 용액의 고형화나 산유 용액에서 이용되었다[13]. 용액이나 고체 상태의 고분자 물질이 다른 광학적 특성을 가지고 있는 점을 이용하여 중합형성 과정을 연구할 수 있다. 이는 시험샘플과 광학 센서사이의 거리와 빛 강도사이의 흡수강도가 표면과 계면층의 광학적 성질에 영향을 주기 때문이다. 어떠한 빛을 흡수하는 시료에 단색광 빛살이 통과하며, 빛살에 수직하게 놓인 얇은 시료층에 입사되는 빛의 세기를  $I_0$ 라고 가정하면, 빛살이 시료의 두께  $dx$ 를 지나면서 변한 세기의 분율  $-dI/I$ 는 다음과 같이 주어진다.

$$-dI/I = b \, dx \quad (1)$$

모든 입사광이 투과되거나 흡수될 경우(산란하지 않을 경우)  $b$ 를 흡광 계수라고 한다. 일정한 두께  $l$ 의 시료를 투과한 빛의 세기  $I$ 를 얻기 위해서 (1) 식을 다음과 같이 적분할 수 있다.

$$-\ln I/I_0 = -\ln \tau = A = b \, l / 2.303 = a \, l \quad (2)$$

위의 식에서  $I_0$ 는 시료에 입사되는 빛의 세기이며  $\tau = I/I_0$ 는 투광도이다. 그리고  $-\ln \tau = A$ 를 흡광도라 한다. 여기서 유기상층내에서 단량체 확산 때문에 일어나는 흡광도는 두께에 비례한다. 계면에서 형성되는 두께의 변화 정도를 시간에 따라 알 수가 있다.

### 2-2. 단량체 농도에 따른 박막의 두께

Fig. 2처럼 계면 양쪽의 일정농도를 가진 monomer가 각각 계면 방향으로 확산에 의하여 순간적으로 반응이 진행되면서 두 monomer의

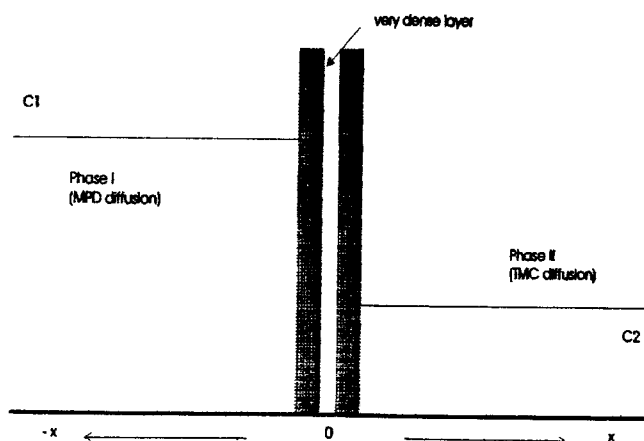


Fig. 2. Concentration profile by MPD-TMC reaction at interface.

농도는 순간 감소한다. 일단 반응이 진행되면서 새로운 고분자 생성 물질이 형성되기 까지의 시간에 따른 농도의 분포를 예측해 볼 수 있다[14, 15]. 여기서 다음의 가정이 필요하다. 계면중합 반응은 반응속도보다 확산속도가 빠르고 계면이 형성되는 두께는 전체 길이에 비해 무시할 정도로 작다.

지배 방정식은 확산에 의해서만 되므로,

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2}, \quad x < 0 \quad \text{at phase I} \quad (3)$$

$$\frac{\partial C_2}{\partial t} = D_2 \frac{\partial^2 C_2}{\partial x^2}, \quad x > 0 \quad \text{at phase II} \quad (4)$$

이때 경계조건은,

$$C_1(-l, 0) = C_1^0 \quad C_2(l, 0) = C_2^0 \quad (5)$$

$$C_1(0 - \varepsilon_1, t) = 0 \quad C_2(0 + \varepsilon_2, t) = 0 \quad (6)$$

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. 이 방정식을 풀기 위해서, 무차원함수를 이용하여 풀어보면 다음과 같다.

$$C_1(x, t) = -C_1^0 \operatorname{erf}\left(\frac{x}{\sqrt{4D_1t}}\right), \quad x < 0 \quad (9)$$

$$C_2(x, t) = -C_2^0 \operatorname{erf}\left(\frac{x}{\sqrt{4D_2t}}\right), \quad x > 0 \quad (10)$$

확산계수는 용매내의 용질이 적은 농도일 경우, Wilke[16]가 제안한 (11) 식을 이용하여 구할 수 있다.

$$D_{AB} = 7.4 \times 10^{-8} \frac{(\psi_B M_B)^{0.5} T}{\mu \tilde{V}_A^{0.6}} \quad (11)$$

한편, 어느 시간에서 단위면적당 계면의 몰속도[14]는

$$N_1 = -D_1 \left( \frac{\partial C_1}{\partial x} \right)_{x=0} = -D_1 C_1^0 \frac{2}{\sqrt{4D_1t\pi}} \quad (13)$$

$$N_2 = -D_2 \left( \frac{\partial C_2}{\partial x} \right)_{x=0} = -D_2 C_2^0 \frac{2}{\sqrt{4D_2t\pi}} \quad (13)$$

로 된다. 한편, 양쪽 계면에서 반응이 완료되면서, 계면을 형성하고 그때의 두께는 양쪽계면에서 형성된 두께의 합인 식 (14)로 표현될 수 있다. 한편, (12), (13) 식에 각각의 몰부피로 곱한 후 계면형성시간까지 적분하면 식 (15)와 같이 반응에서 생성된 계면 두께를 구하는 식을 제안할 수 있다.

$$\delta = \delta_1(\text{수용상}) + \delta_2(\text{유기상}) \quad (14)$$

$$\delta = \int_{t_1}^{t_2} N_1 \tilde{V}_1 dt + \int_{t_1}^{t_2} N_2 \tilde{V}_2 dt \quad (15)$$

### 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 고찰하는 장치를 Fig. 3에 나타내었다. 이전 연구자[6-8]들은 유기상 용매로 hexane을 사용하였으나, 본 연구는 휘발도가 더 낮은 HCFC(1,1-dichloro-1-fluoroethane)를 사

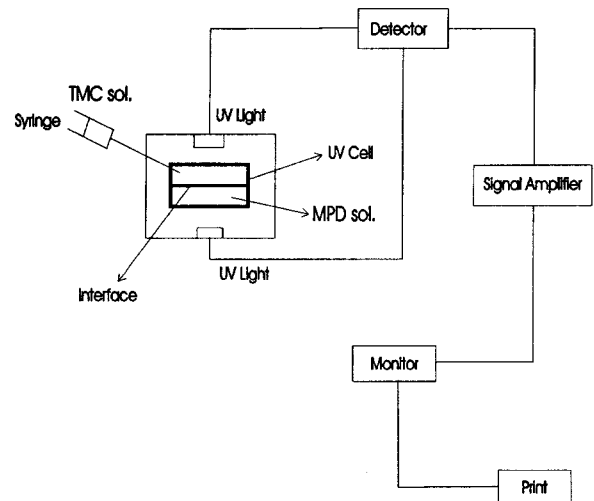


Fig. 3. Schematic diagram of the UV experimental apparatus.

용하여 계면중합 polyamide를 형성하였다. 그 물질들은 다음과 같다. 수용상 중류수의 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, 0.25 wt%)와 TMC(1.0, 0.5, 0.25, 0.125 wt%)를 사용하였다. 실험은 다음 순서로 농도를 변화시키면서 행하였다.

- (1) 석영 UV(ultraviolet) cell내에 1.5 ml의 수용상 MPD-용액을 넣는다.
- (2) 계면에서 수직으로 광원이 비치는 바로 위에 TMC 25μl를 syringe로 주입시켜 반응을 시킨다.
- (3) 반응함과 동시에 시간에 따른 흡광도를 plot한다.
- (4) 여러 농도에 대해 조사한다.

### 4. 결과 및 고찰

MPD와 TMC 반응시간에 따른 흡광도 변화를 Fig. 4-6에 나타내었다. Fig. 4에서 MPD 4 wt%일 때 TMC농도에 따른 시간의 흡광도 변화에서 나타나듯이, TMC 0 wt%인 경우 시간에 따른 흡광도가 변하지 않고 있지만, TMC 0.125, 0.25, 0.5, 1.0 wt%인 경우 시간에 따른 최대 흡광도 변화가 서서히 증가하여 두께가 TMC농도가 클 때 두께

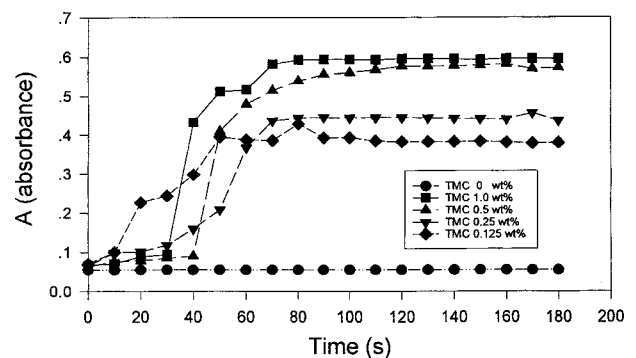


Fig. 4. UV absorbance as a function of time(s) for 4 wt% MPD in water and concentration 1.0, 0.5, 0.25, 0.125 wt% TMC in HCFC.

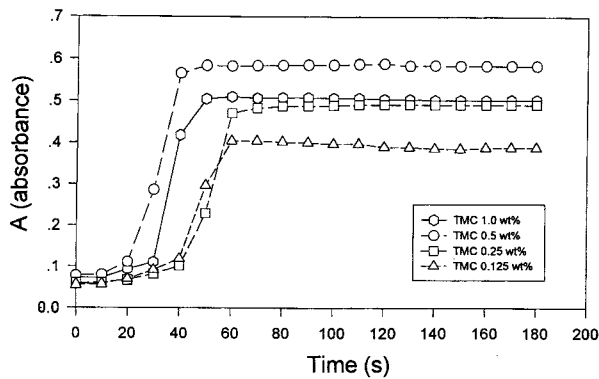


Fig. 5. UV absorbance as a function of time(s) for 2 wt% MPD in water and concentration 1.0, 0.5, 0.25, 0.125 wt% TMC in HCFC.

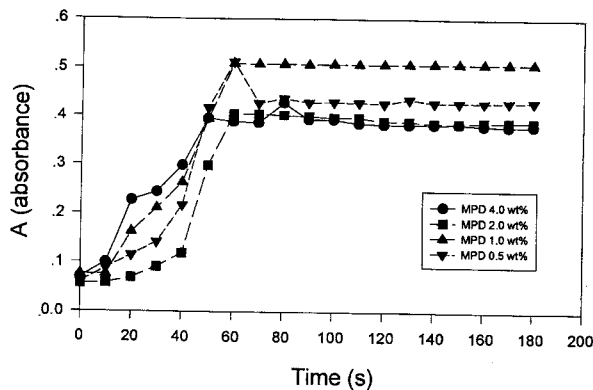


Fig. 6. UV absorbance as a function of time(s) for 0.125 wt% TMC in HCFC and concentration 4.0, 2.0, 1.0, 0.5 wt% MPD in water.

가 증가하고 있음을 보여준다. 이는 이들의 확산에 의한 반응이 저해될 정도로 고분자가 생성되면 어느 한계에서 생성을 멈추는 계면 한계 반응이다. 또한 이러한 차이는 자외선 흡광도 기법이 계면중합 형성을 이해하는데 사용될 수 있음을 뒷받침하고 있으며, 또한 MPD 농도의 양과 UV cell내의 MPD층 두께는 흡광도에 거의 영향이 없으므로 이 방법을 사용하는데 타당성을 더해준다. 특히, TMC가 0.125 wt%에서는 반응 초기부터 흡광도의 변화가 나타나는데, 이는 Fig. 6에서 확인할 수가 있다. 이러한 이유는 TMC의 농도가 0.125 wt%인 경우 TMC 확산에 의한 반응이 지배적임을 보여주고 있다. 박막 제조 시 반응을 고려한다면, TMC의 농도를 저농도로 하여 계면중합시키는 것이 효과적이라 하겠다.

Fig. 5에서는 MPD 2 wt%와 반응하는 TMC의 흡광도 변화를 나타낸 것이다. TMC 0.5 wt%와 TMC 1 wt%에서 흡광도 변화가 반대로 나타났는데, 이는 계면중합반응이 비화학 양론적으로 일어난다는 것을 보여주고 있지만, 이 이유는 확실하게 알 수는 없다.

전체적으로 Fig. 4-6을 볼 때, 반응개시후 60-70s까지는 반응이 진행되었으나, 그 이상에서는 일정하여 박막 형성이 끝났음을 알 수가 있다. 이러한 결과를 토대로 이 시스템의 경우에는 반응시간이 60-70s인 것을 확인할 수 있었으며, 그 시간 이후에도 계속적인 변화가 나타나는데 이는 박막 형성후 남은 유기상과 수용상이 확산되면서 보여주는 변화이다. 실제로 막을 제조할 때 지속적인 반응과 미반응된 MPD와의 종결 반응을 유기용매의 대기 중 확산으로 건조시키는 과정에서 나타나는 변화라 할 수 있다. 박막 제조시 MPD와 TMC의 반응 종결후 유기상 용매를 대기 중에서 건조시키는데, 이 경우 지지막 위의 박막이 전체적으로 균일하지는 않다. 유기상 용매를 제거하지 않은 부분은 층을 이루는 현상도 나타난다. 실제 막제

Table 1. Maximum absorbance value for the MPD-TMC reaction monomer concentration

MPD(wt%) TMC(wt%)	4.0	2.0	1.0	0.5
1.0	0.595	0.503	0.446	0.540
0.5	0.573	0.584	0.535	0.458
0.25	0.442	0.491	0.618	0.480
0.125	0.383	0.388	0.508	0.431

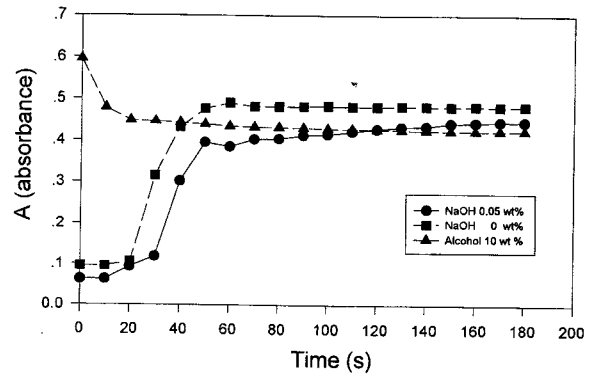


Fig. 7. Effect of NaOH additive and alcohol 10 wt% posttreatment. (MPD 1 wt%, TMC 1 wt%)

조시 충분히 건조하지 않은 막의 계면부분만 물위에 띄워보면, 굳은 상태지만 가교도가 떨어져 균열이 생기는 것을 확인할 수 있다. 한편, 박막 형성시 시간에 따른 흡광도가 0.4-0.6인 것으로 나타나 두께의 변화는 한계를 가지고 있다고 할 수 있으며, 60s내에 반응은 완료가 된다. 실제로 박막의 두께를 SEM으로 측정한 Gua[17]의 결과에서 0.1-0.25  $\mu\text{m}$ 까지 변화하는 것을 밝힌 바 있다.

두께의 변화와 관련이 있는 최대 흡광도의 변화를 Table 1에 나타내었다.

일반적으로 계면중합에서 반응 monomer의 농도가 클수록 박막의 두께가 두꺼워 진다고 알려져 있다. Table 1에서는 저농도일수록 흡광도가 줄어드는 경향은 보이지만, 몇부분에서 일치하지 않는 것을 볼 수 있다. 또한 MPD 보다는 TMC 농도 변화가 일반적 경향에 비교적 일치되므로, 계면에서 형성되는 박막의 두께는 TMC 단량체로 조절하는 것이 바람직하다.

Fig. 6에 TMC가 0.125 wt%인 경우 흡광도가 0.5를 넘지 않음으로 다른 농도에 비해서 두께도 작고 흡광도의 변화가 반응 초기부터 급격함을 알 수 있다. 저농도에서는 TMC가 반응의 정도를 좌우한다는 Guo-Yong Chai[17]의 실험과 일치하지만, 반응초기 20-30s 정도 흡광도의 변화가 크게 변하지 않는 것은 수용상과 유기상이 계면에서 접촉하여 반응을 일으키기 위한 시간으로서 처음부터 TMC와 접촉하여 반응은 일어나지 않고 MPD가 불용성인 용매내의 TMC로의 확산이 되다가 반응은 빠르게 진행된다. 이는 Morgan[10]이 계면중합 메커니즘을 밝히면서 주장한 바와 일치한다.

Fig. 7은 계면중합시 생성되는 HCl을 중화하기 위해 NaOH 효과 나타낸 것이다. MPD 1 wt%-TMC 1 wt%이며 산 제거제인 NaOH를 넣지 않고 반응을 시킨 경우, 지연시간이 적어지고 두께가 약간 증가하였지만 큰 영향은 없었다. 그러나 Morgan[10]은 산 제거제가 없는 경우에 계면의 안정성에 영향을 미친다고 보고했지만 이 기법을 통해서 정확히 규명하기는 힘들다. 계면위에 알코올 10%를 후처리한 경우, 유기상과 수용상의 계면을 중심으로 알코올이 흡광도에 영향을 미친 것으로 보아 막제조 후처리 효과를 간접적으로 Fig. 7을 통해 확인할 수 있다. 이는 알코올이 두 용액에서 모두 용해되기

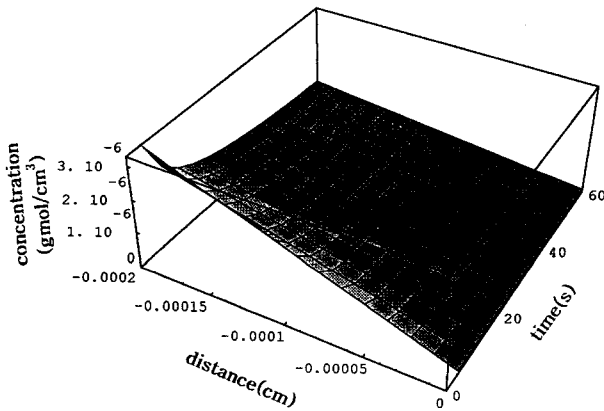


Fig. 8. Concentration profile at interface(left side).

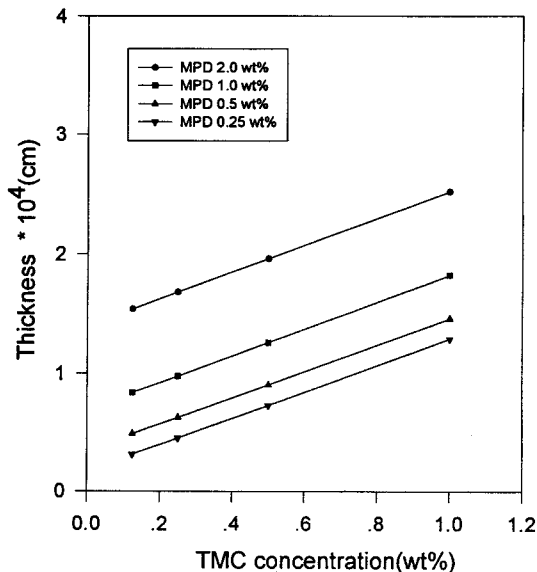


Fig. 9. Thin layer thickness with TMC concentrations for various MPD concentration.

때문에 나타나는 영향이다.

IP(interfacial polymerization) 공정의 메카니즘을 Morgan[10]이 제안하였지만, 본 실험의 경우 반응 초기에 지연시간을 20-30s내에 두고 있음을 전 과정을 통해 알 수 있었다. 그리고 이 결과는 서로 섞이지 않는 상 사이에 계면을 형성하는 시간이 요구된다는 것이다. 일반적으로 반응속도를 빠르게 하기 위하여 농도와 온도를 조절하지만 이 IP 공정은 등량성이 없고 반응을 조절하기가 쉽지는 않다. 그러나 계면이 생성되기 위해서 열역학적으로 가장 낮은 상태의 자유 에너지를 가져야 한다. 이는 엔트로피 증가가 필수적으로 수반되고 이 과정에서 지연시간이 있어야 되는 이유이다. 이 계면 형성 과정을 통해서 수용상은 고농도, 유기상은 저농도일 때, 박막이 점진적으로 형성되어 안정한 계면을 유지할 것으로 사료된다.

계면위에서의 농도 변화를 구하기 위해, 확산계수는 식 (11)로부터 구하면, 20 °C일 때 MPD 확산계수  $D_1=0.966 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ , TMC 확산계수  $D_2=1.43 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 이 되고 초기농도를 MPD 2 wt%, TMC 0.2 wt%인 경우, 다음의 단위로 환산하면,  $C_1^0=1.85 \times 10^{-4} \text{ gmole/cm}^3$ ,  $C_2^0=0.96 \times 10^{-5} \text{ gmole/cm}^3$ 이므로 각각의 농도 분포는 다음과 같다.

$$\text{MPD 측, } C_1(x, t) = -1.85 \times 10^{-4} \operatorname{erf} \left( \frac{x}{\sqrt{4 \times 0.966 \times 10^{-5} t}} \right), x < 0 \quad (18)$$

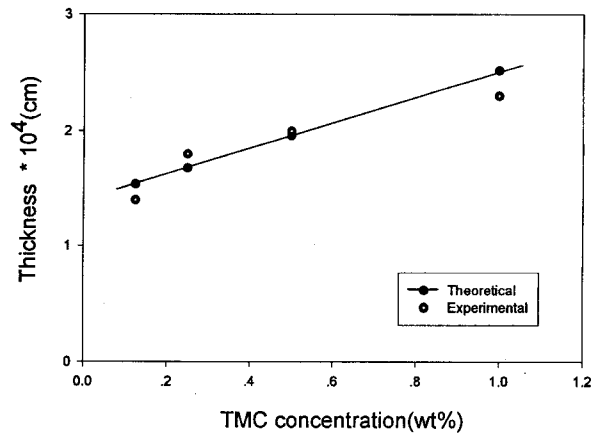
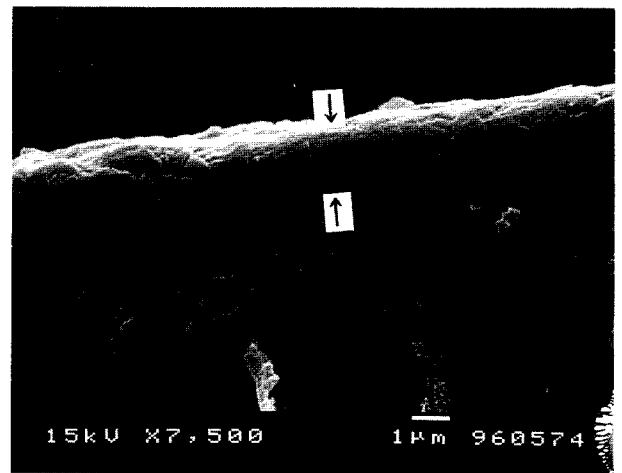


Fig. 10. Comparison of theoretical and experimental thickness value according to the TMC concentration(2 wt% MPD solution).

Fig. 11. Measurement of thin layer thickness by SEM.  
(MPD 2.0 wt%, TMC 0.5 wt%, HCFC organic phase)

$$\text{TMC 측, } C_2(x, t) = 0.96 \times 10^{-5} \operatorname{erf} \left( \frac{x}{\sqrt{4 \times 1.430 \times 10^{-5} t}} \right), x > 0 \quad (19)$$

위의 (18) 식에 대한 시간과 거리에 따른 농도 분포를 계면을 중심으로 Fig. 8에 나타내었다. 계면을 중심으로 시간과 거리에 따라서 왼쪽계면에서 농도가 감소함을 보여주고 있다. 계면형성까지의 이론적 두께는 식 (14), (15)를 이용하여 계산하는데 적분 시간을 정해 주어야 한다. 계면 형성 시간은 Fig. 4-6에 나타난 바와 같이 평균적으로 30s부터 빠르게 반응이 진행되어, 60s에서 박막이 형성되므로 적분시간은 30s에서 60s로 두고 계산하면 식 (20)과 같다.

$$\delta = \int_{30}^{60} C_1^0 \sqrt{\frac{D_1}{\pi}} \bar{V}_1 dt + \int_{30}^{60} C_2^0 \sqrt{\frac{D_2}{\pi}} \bar{V}_2 dt \quad (20)$$

MPD농도와 TMC 농도에 따른 이론 두께를 식 (20)을 이용하여 도식하면 Fig. 9와 같다. 반응 모노머의 농도가 작을수록 두께가 선형적으로 감소하였으며, 한편, MPD 2 wt%로 고정하고, TMC 농도에 따른 두께와 박막 부분을 물 위에 띄운 후, SEM으로 찍은 두께를 비교한 것을 Fig. 10에 도식하였다. 이론값과 측정치는 10% 내외에서 일치하였다. MPD 2.0 wt%, TMC 0.5 wt%로 중합한 박막을 SEM으로 찍은 사진은 Fig. 11에 한예로 나타내었다.

## 5. 결 론

역삼투 복합막의 활성층 고분자인 aromatic polyamide 제조를 위하여 지지막 없이 수용상 MPD(m-phenylene diamine)와 유기상 TMC(trimesoyl chloride)의 계면중합 반응 과정을 고찰하였다. 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 0.125 wt%에서는 유기상이 확산하면서 반응을 지배하며 0.125 wt% 이상에서는 초기에는 수용상 확산 지배에 의해 반응이 일어난다.

(2) 계면반응은 60s 이내 비화학 양론적으로 자기 제한 반응이 완료되며 초기 20초 정도는 지연시간을 두며 진행된다.

(3) 시간에 따른 계면전까지의 농도 분포와 두께를 다음과 같은 식으로 표현할 수 있다.

$$\text{MPD 측 } C_1(x, t) = -C_1^0 \operatorname{erf} \left( \frac{x}{\sqrt{4D_1 t}} \right), \quad x < 0$$

$$\text{TMC 측 } C_2(x, t) = C_2^0 \operatorname{erf} \left( \frac{x}{\sqrt{4D_2 t}} \right), \quad x > 0$$

$$\delta = \int_{t_1}^{t_2} N_1 \tilde{V}_1 dt + \int_{t_1}^{t_2} N_2 \tilde{V}_2 dt$$

한편, 계면 형성후 두께의 변화는 MPD 2wt%인 경우 TMC 농도에 따라 선형적으로 증가하는 경향을 나타내었다. TMC 0.1 wt%에서 1.0 wt%까지 변화할 때 박막의 두께가 1.54-2.52  $\mu\text{m}$ 로 실험치와 이론적으로 계산한 결과와 오차범위 10 %내에서 일치하였다.

## 감 사

본 연구는 통상산업부의 에너지기술개발사업의 연구지원으로 수행된 것으로 이에 감사드립니다.

## 사용기호

- A : absorbance  
b : absorbance coefficient  
 $C_1, C_2$  : concentration of monomer [solute gmole/cm<sup>3</sup>]  
 $C_1^0, C_2^0$  : initial concentration of monomer [solute gmole/cm<sup>3</sup>]  
 $D_1, D_2$  : diffusivity coefficient [cm<sup>2</sup>/sec]

- $D_{AB}$  : diffusivity of solute in solvent  
I : intensity of light  
 $N_1, N_2$  : solute flux [gmole/cm<sup>2</sup> sec]  
s : time [s]  
T : absolute temperature [K]  
t : time [s]  
x : distance [cm]  
 $\tilde{V}_A$  : molar volume of the solute A [cm<sup>3</sup>/gmole]  
 $\delta$  : thickness of interface [cm]  
 $\eta$  : dimensionless function [ $\eta = \eta(x, t)$ ]  
 $\mu$  : viscosity of the solution [cp]  
 $\Phi_B$  : association parameter for the solvent B

## 참고문헌

- Bungay, P. M., Lonsdale, H. H. and de Pinho, M. N.: "Synthetic Membranes: Science, Engineering and Applications", D. Reidel Publishing Company, pp. 39(1983).
- Riely, R. L., Lonsdale, H. K., Lyons, C. R. and Merten, U.: *J. of Applied Polymer Sci.*, **11**, 2143(1967).
- Carnell, P. H. and Cassidy, H. G.: *J. of Polymer Sci.*, **55**, 233(1961).
- Cadotte, J. E.: US Pat., 4,277,344(1981).
- Bartels, C. R.: *J. of Memb. Sci.*, **32**, 291(1987).
- Im, K. B.: Dept. of Chem. Eng. The Graduate School, Yonsei(1990).
- Pak, J. W. and Min, B. R.: *HWAHAK KONGHAK*, **29**, 1(1991).
- Baek, S. Y.: Dept. of Chem. Eng. The Graduate School, Yonsei (1991).
- Odian, G.: "Principles of Polymerization", 3rd., New York, pp. 94(1991).
- Morgan, P. W.: "Condensation Polymer by Interfacial and Solution Methods", Interscience, New York(1965).
- Mikos, A. G. and Kiparissides, C.: *J. Memb. Sci.*, **59**, 205(1991).
- Reuvers, A. J. and Smolders, C. A.: *J. Memb. Sci.*, **34**, 67(1987).
- Rice, R. G. and Do, D. D.: "Applied Mathematics and Modeling for Chemical Engineerings", John Wiley & Sons, Inc, New York, pp. 409(1995).
- Danckwerts, P. V.: "Gas-liquid Reactions", F.R.S., MacGraw-Hill, pp. 30(1970).
- Bird, R. B., Stewart, W. E. and Lightfoot, E. N.: "Transport Phenomena", John Wiley & Sons, Inc., New York, pp. 515(1960).
- Choi, G. Y. and Krantz, W. B.: *J. of Memb. Sci.*, **93**, 175(1994).