

1,3,5-Benzenetricarbonyl Trichloride의 화학적 불안정성과 분리막 성능

박철호*.[†] · 김찬수* · 심준목** · 박현설** · 조운행**

*한국에너지기술연구원 제주글로벌연구센터, **한국에너지기술연구원 미세먼지연구단
(2020년 4월 20일 접수, 2020년 5월 6일 수정, 2020년 5월 18일 채택)

Membrane Performance and Chemical Instability of 1,3,5-Benzenetricarbonyl Trichloride

Chul Ho Park*.[†], Chan-soo Kim*, Joonmok Sim**, Hyun-Seol Park**, and Yun-Haeng Joe**

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

**Fine Dust Research Department, 152, Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34129, South Korea

(Received April 20, 2020, Revised May 6, 2020, Accepted May 18, 2020)

요약: 1,3,5-benzenetricarbonyl trichloride는 3개의 아실클로라이드가 벤젠고리 1,3,5에 위치한 화학물질로, 높은 가교도를 통한 물리적·화학적 특성을 요구하는 곳에 사용하는 중요한 화학물질이다. 특히 일정 기공크기를 갖고 있는 3차원 구조체 형성이 가능하며, 다양한 분리 정제 분야에 사용되고 있다. 하지만 아실클로라이드의 높은 반응성은 반응속도가 빠른 장점을 갖고 있지만, 다른 측면에서는 일정한 성능을 가질 수 있도록 화학적 제어가 어려운 점도 있다. 따라서 본 연구에서는 1,3,5-benzenetricarbonyl trichloride의 화학적 변화가 어떻게 분리막 성능에 영향을 주는지 관찰하였다.

Abstract: 1,3,5-benzenetricarbonyl trichloride is a chemical substance in which three acyl chlorides are located at 1,3,5 position in the benzene ring, and is an important chemical for the area where the good physical and chemical properties are required through high degree of crosslinking. In particular, it is possible to form a three-dimensional structure having a certain pore size, it is used in various separation and purification fields. However, the high reactivity of acyl chloride has the advantage of a fast reaction rate, which means that it is difficult to control chemically to have a certain performance in other aspects. Therefore, in this study, we observed how the chemical change of 1,3,5-benzenetricarbonyl trichloride affected the membrane performance.

Keywords: trimesoyl chloride, chemical stability, interfacial polymerization, membrane

1. 서론

Acyl chloride는 carboxylic acid와 유사하지만, -OH의 반응기 대신에 Cl의 반응기를 갖고 있어, 매우 높은 화학반응속도를 갖고 있다[1]. Acyl chloride는 아민(amines), 알코올(-OH) 또는 carboxylic acid (-COOH) 등과 상온에서 화학반응을 일으킨다[2]. 따라서 복잡한 고가의 촉매가 없이, 쉽게 고분자를 만들 수 있어 다양한 플라스틱을 만드는데 핵심 반응기로 사용되고 있다.

1,3,5-benzenetricarbonyl trichloride (or, trimesoyl chloride, TMC)는 벤젠구조에 3개의 acyl chloride의 관능기를 갖고 있는 화학물질이다[3]. 다양한 acyl chloride 화학물질 중에 TMC는 3개의 반응기를 갖고 있는 특징으로 인해, 매우 높은 가교밀도를 형성시킬 수 있다. 높은 가교밀도는 치수안정성을 높일 수 있는 장점을 바탕으로, linker의 종류와의 조합을 통해 다양한 covalent frameworks를 형성시킬 수 있다[4]. 예를 들면 linker로 m-phenylene diamine을 사용하여, 계면중합을 통해 TMC와 반

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

응 시킬 경우, 물만 선택적으로 투과시키는 구조체를 형성시킬 수 있다[5]. Piperazine이 linker로 사용할 경우, 1가 이온과 물만 선택적으로 투과시키는 nanofiltration 분리막을 형성시킬 수 있다[6]. 이 뿐만 아니라, 반응하고자 하는 linker의 종류를 통해 원하는 3차원 구조체를 만들 수 있기 때문에, 그 활용도는 무궁무진할 것이다[6-8].

하지만 TMC는 앞선 언급처럼, 높은 반응속도를 갖고 있다는 것은 화학적 불안성이 높다는 것을 의미하기도 한다. 또한, -OH와 반응할 수 있다는 이야기는 물(H₂O)과 반응하여, HCl을 형성시키고, acyl chloride는 carboxylic acid로 변화할 수 있다는 것이다[9]. 이의 변화는 3차원 구조체 형성을 위해 1,3,5 위치에 모두 acyl chloride가 존재하고 있어야 하지만, 화학적 변화가 일어나게 되면, 원하는 구조를 만들 수 없게 되어 성능에도 커다란 영향을 줄 것이다. 특히, 온습도관리가 어려운 일반적 연구실환경에서 지속적으로 공기 중 수분에 TMC가 노출될 경우, 실험결과와 재현성 확보가 어려울 수 있다. 따라서 실제 양산에서는 소량 생산된 TMC를 여러 번 사용하기보다는 한 번 사용하는 것으로 알려져 있다. 따라서 본 연구에서는 TMC가 지속적으로 수분에 노출되었을 때 이를 분리막 소재로 활용 시 어떻게 성능이 변화하는지 조심스럽게 접근하였다.

2. 실험

먼저 TMC, trimesic acid (TMA), tributyl phosphate (TBP), 4-dimethylaminopyridine (4-DMAP)는 Sigma-Aldrich에서 구입하였다. Toluene, n-hexane, n-methylpyrrolidine (NMP)은 HPLC grade로 덕성화학에서 구입하였다. TMC-1은 시약을 개봉하고 바로 사용하는 것이고, TMC-2는 약 한 달간 반복적으로 개봉한 샘플을 지칭한다. 이때 개봉된 환경은 그날그날의 대기온습도에 의존하였으며, 변화폭은 온도 18~27°C, 습도는 45~92%이다. 개봉시간은 1회 1분 내외로 10~50회였다. TMC의 화학적 구조 변화를 확인하기 위해, DSC, TGA, FT-IR, NMR 등을 통해 확인하였다. 이들 간의 화학적 변화가 분리막 성능에 어떻게 영향을 미치는지 파악하기 위해 계면중합법을 이용하였다. MPD는 2 wt% 수용액으로 준비하고, TMC는 n-hexane에 0.1 wt%로 용해시켜, 폴리설펜(pore size: 4 nm, thickness: 150 μm) 위에서 계면중합을 하였다. 먼저 폴리설펜지지층을 isopropyl alcohol

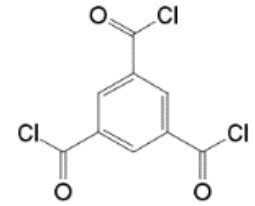


Fig. 1. Pictures of TMC-2 solution in n-hexane and chemical structure of TMC.

에 적신 후 10분이 지난 후, 과량의 증류수에 옮겨 용매 교환을 수행한다. 30분 경과 후, 2 wt%의 MPD 용액에 10분 동안 함침 시킨 후, 폴리설펜 표면에 남아 있는 과량의 MPD 용액을 고무롤러를 이용하여 제거하였다. 이후 TMC-1/2 용액을 조심스럽게 부어 계면중합을 10분 동안 유도하였다. 이후 90°C 오븐에 5분간 열처리를 한 후, 증류수에 넣어 미반응 잔존물을 제거하였다. 분리막 성능 평가는 0.2 wt% NaCl을 사용하여 15 bar에서 투과수의 양과 전도도를 측정하여 물투과도(LMH/bar) 및 염배제율(salt rejection)을 측정하였다.

NMR은 0.05 g TMC-1/2를 CDCl₃에 용해시킨 후 Bruker 600 MHz를 통해 측정하였다. FT-IR 측정 KBr powder에 일정량의 TMC를 넣은 후 JASCO (Japan) 제품을 사용하여 측정하였다. DSC/TGA의 경우 TA instrument사의 제품을 사용하였으며, 10 °C/min의 scanning 속도로 측정하였다. TGA의 경우는 산소분위기를 조성하였다. DSC의 경우(질소분위기) 400°C에는 10분간 유지시킨 후 cooling을 하면서 secondary scanning을 수행하였다.

3. 결과 및 토론

먼저 TMC 화학적 특성을 알아보기 위해서, 가시적 용해도를 확인해 보았다. TMC-1은 n-hexane에 투명하게 잘 녹아 있었다. 반면 TMC-2는 Fig. 1에서처럼 n-hexane 용해 시 뿌옇게 보였다. 이러한 원인을 추측하기 위해 우리는 TMA를 사용하여 비교 실험을 진행해 보았다. 먼저 0.1 g TMA를 5 mL NMP에 용해시켰다(90°C 오븐, 1시간). 이후 toluene 및 n-hexane을 45 mL 넣어

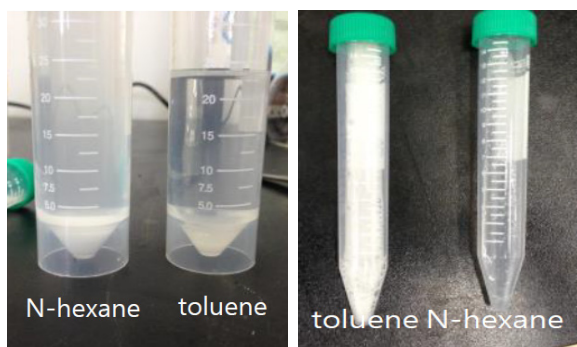


Fig. 2. Photo-images of TMC-1/-2 dissolved in toluene and n-hexane.

가시적인 현상을 확인하였다. Toluene에서는 투명하게 보이지만 실제 튜브 아래쪽에 하얀색 침전물이 형성되었다. N-hexane의 경우에는 전체적으로 TMC-2와 유사하게 뿌옇게 보였다.

이들을 이용하여 계면중합을 수행해 보았다. 일반적으로 carboxylic acid와 amine의 반응 속도는 매우 느리며, 속도를 향상시키기 위해 TBP (0.4 wt%)을 유기상에 용해시키고, 4-DMAP (0.15 wt%)는 물에 용해시켜 반응 속도를 향상시켰다. 먼저 MPD 수용액 위에 toluene에 용해된 TMA를 살며시 계면중합을 시도하였다. 이때, MPD와 TMA는 반응을 하여 유기상에 하얀색의 입자가 존재하는 것을 확인할 수 있었다. 반면 TMA를 n-hexane에 용해시켜 계면중합을 수행하였을 때, 어떠한 반응성 물질을 관찰하지 못하였다. 추가적으로 TMA와 MPD의 반응에 큰 영향을 주는 TBP와 4-DMAP를 넣지 않은 경우에는 어떠한 반응도 관찰할 수 없었다. 이는 carboxylic acid 형태는 acyl halide에 비해 반응성이 낮다는 것으로 만약 TMC가 수분에 의해 carboxylic acid 형태로 변화하게 된다면 반응 촉매 없이 계면중합을 하였을 경우, 분리막을 형성시키기 어려울 것이다.

따라서 TMC-2 샘플은 반복된 개봉과정에서 공기 중의 수분에 의해 carboxylic acid로 변화했을 것으로 추측하였다. 이를 확인하기 위해, FT-IR 및 NMR를 통해 분석을 수행하였다. COOH로 TMC가 변화하였다면, FT-IR에서 OH에 의한 수소결합 특성이 보여야 할 것이다. 하지만 Fig. 3에서 보듯이 2,500~3,600 cm^{-1} 에서의 OH 그룹 특성피크는 TMC-1과 -2사이에 큰 차이점을 찾아보기 어려웠다.

Fig. 4에서는 NMR 결과를 보여주고 있다. Sigma-Aldrich에서 받은 TMC-1의 경우 -OH가 이미 존재하고 있

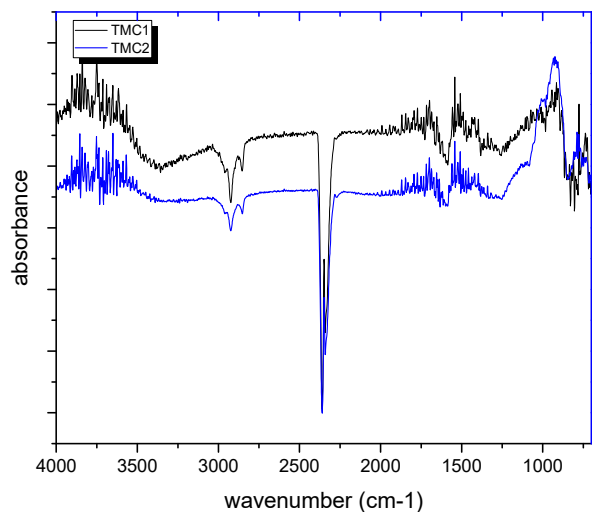


Fig. 3. FT-IR graph of TMC-1 and -2.

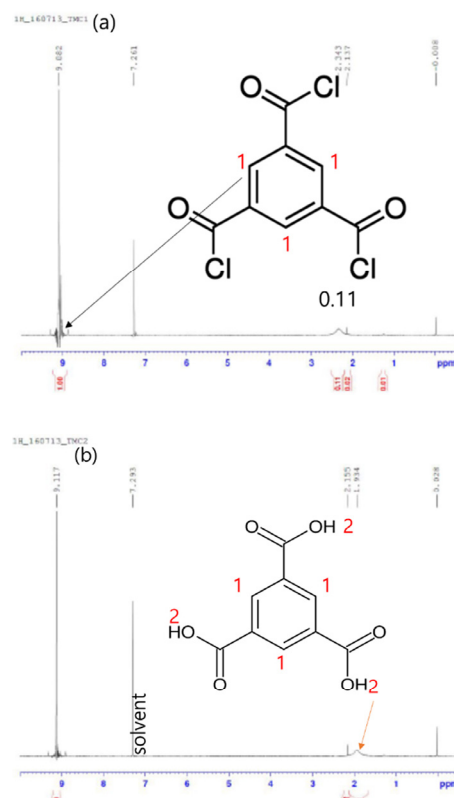


Fig. 4. NMR data of TMC-1/-2 with CDCl_3 .

으며, 약 0.11 정도의 강도를 갖고 있었다. OH peak의 위치는 수소결합을 하는 특성에 의해 위치가 변동될 수 있으나, 함량의 경우 한 달 정도 사용한 샘플의 경우 0.21의 강도를 갖고 있는 것을 알 수 있었다. 즉 예상했던

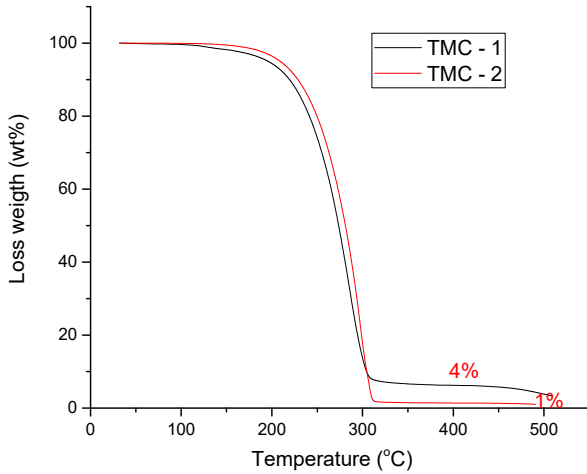


Fig. 5. TGA data of TMC-1/-2.

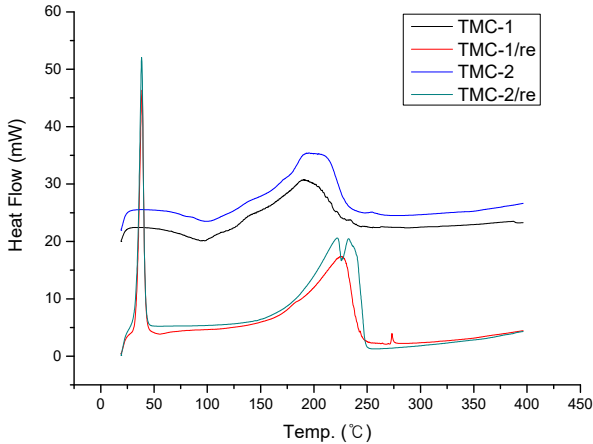


Fig. 6. DSC data of TMC-1/-2.

것과 유사하게 지속적인 사용은 -OH를 형성시키는 것을 알 수 있었다.

추가적으로 TGA를 통해 분석해 보았다. Fig. 5에서 보이듯이, TMC-1의 경우 1 wt%정도 남아 있는 것을 보이지만, TMC-2의 경우에는 4 wt%정도 무엇인가 열 분해가 되지 않고 남아 있는 것으로 보인다. 이러한 물질들은 열적 성질에 변형에 의한 것일 수 있고, 또는 acyl chloride, carboxylic acid와 반응하여 anhydride의 구조체를 통한 다른 변경된 물질일 수 있을 것으로 추측한다[10].

더욱 흥미로운 결과는 Fig. 6의 열적 특성결과이다. TMC-1과 -2의 DSC 분석결과, first heating시 약 TMC-1의 melting peak이 약 189°C에서 보이는 반면 TMC-2의 경우에는 좀 더 넓은 영역에서 나타나는 것을 알 수

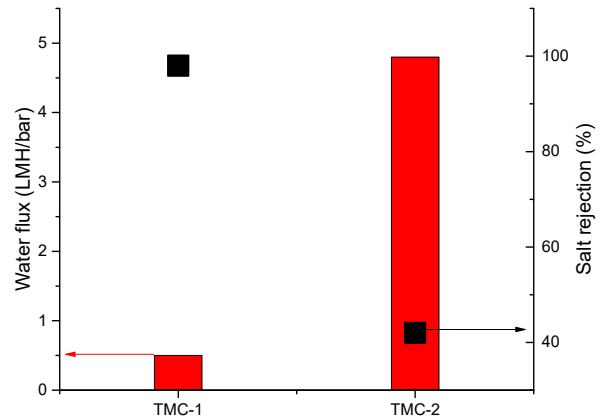


Fig. 7. Water flux and salt rejection of MPD/TMC-1 or TMC-2.

있다. 이는 시간이 지남에 따라 결정구조가 바뀌는 것으로 예측할 수 있다. Secondary heating시에도 TMC-2는 210°C 부근에서 melting peak이 넓게 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

이러한 화학적 변화는 분리막 성능에 영향을 줄 수 있다. Fig. 7에서 보이듯이, TMC-1의 경우 0.5 LMH/bar, TMC-2는 4.8 LMH/bar의 물투과율을 보였다. 염배제율의 경우 TMC-1는 약 98%, TMC-2의 경우 43%로 급격하게 성능이 감소하는 것을 알 수 있었다.

이러한 TMC의 화학적 변화를 최소화하기 위해 LG 화학에서 제시한 특허에서는 biguanide compound, dicarbonate compound, pentathiodicarbonate compound와 같은 물질을 첨가하여 hydrolyzed acyl halide를 제거하여 염배제율을 향상시킬 수 있다는 것을 보고하였다[11].

4. 결 론

본 연구에서는 1,3,5-benzenetricarbonyl trichloride의 화학적 안정성과 분리막의 성능 관계를 다양한 분석법을 이용하여 이해하였다. TMC-2의 조건은 구체적인 제한된 조건이 아닌, 일반적인 실험실 환경에서 사용되는 조건이었으며, 약 한 달 이후에 분리막 성능에서 커다란 차이점을 보이는 것을 관찰하였다. 따라서 재현성 확보를 위해 TMC의 보관 및 이용 방법에 대한 심도 있는 고찰이 필요할 것으로 사료된다.

감 사

이 연구는 2019년도 산업통상자원부 및 산업기술평가관리원(KEIT) 연구비 지원에 의한 연구(20007027)입니다.

Reference

1. R. J. Ouellette and J. D. Rawn, 21 - Carboxylic Acids, “*Organic Chemistry* (Second Edition)”, in: R. J. Ouellette, J. D. Rawn (Eds.), pp. 625, Academic Press (2018).
2. S. R. Sandler and W. Karo, 11 - AMIDES from S. R. Sandler, and W. Karo, “*Organic Functional Group Preparations, Vol. I* (2nd ed) (New York, 1983), 315ff, by permission of Academic Press, Inc, “*Sourcebook of Advanced Organic Laboratory Preparations*”, in: S. R. Sandler and W. Karo (Eds.), pp. 92, Academic Press, Boston (1992).
3. B. Yuan, P. Li, H. Sun, S. Zhao, P. Li, H. Sun, and Q. J. Niu, “Novel non-trimesoyl chloride based polyamide membrane with significantly reduced Ca²⁺ surface deposition density”, *J. Membr. Sci.*, **578**, 251 (2019).
4. P. C. Ho, “Change of surface morphology with the spreading rate of organic solution during interfacial polymerization for polyamide-based thin film composite membrane manufacturing process”, *Membr. J.*, **27**, 506 (2017).
5. C. H. Park, “Viscosity effect of organic solvent on the fabrication of polyamide thin film composite membrane via interfacial polymerization”, *Polymer (Korea)*, **40**, 954 (2016).
6. C. H. Park, H. Bae, W. Choi, K. Lee, D.-g. Oh, J. Lee, and J.-H. Lee, “Thin film composite membrane prepared by interfacial polymerization as an ion exchange membrane for salinity gradient power”, *J. Ind. Eng. Chem.*, **59**, 362 (2018).
7. W. Zhao, L. Xia, and X. Liu, “Covalent organic frameworks (COFs): Perspectives of industrialization”, *Cryst. Eng. Comm.*, **20**, 1613 (2018).
8. C. H. Park, H. Bae, K.-S. Ryu, Y.-H. Nam, D.-J. Kim, G.-S. Lee, J.-J. Lee, S. I. Yoo, and B. Kim, “Foldable multiple-energies harvester consisting of a thin ion-exchange membrane prepared by a two-step interfacial polymerization”, *Desalination*, **476**, 114242 (2020).
9. J. Zhang, J. H. Atherton, and P. R. Unwin, “Investigation of the kinetics and mechanism of acid chloride hydrolysis in an oil/water system using microelectrochemical measurements at expanding droplets (MEMED)”, *Langmuir*, **20**, 1864 (2004).
10. J.-G. Kim and D. O. Jang, “Synthesis of symmetrical carboxylic acid anhydrides from acyl chlorides in the presence of in metal and DMF”, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **30**, 27 (2009).
11. A. F. J. Koehler, K. Song, Y. Lee, and C. Shin, Additives for salt rejection enhancement of a membrane, in: *US Patent*, US20170056840A1 (2015).