

## 양이온성 폴리카보네이트-폴리우레탄의 합성과 분리특성

이상우 · 오부근\* · 이영무\* · 노시태 · 김계용\*

한양대학교 공학대학 화학공학과  
\*한양대학교 공과대학 공업화학과

(1990년 8월 24일 접수)

### Synthesis and Permeability of Cationic Polycarbonate-Polyurethane

Snag-Woo Lee, Boo-Keun Oh\*, Young-Moo Lee\*  
Si Tae Noh and Kea-Yong Kim\*

Dept. of Chemical Engineering, College of Science and Engineering

\*Dept. of Industrial Chemistry, College of Engineering

Hanyang University, Seoul .133-791, Korea

(Received August 24, 1990)

#### 요 약

폴리카보네이트 폴리올, MDI 및 N-methyldiethanolamine(MDEA)로부터 폴리카보네이트형 우레탄 수지를 합성하고, MDEA의 4차 암모늄염화 반응에 의해서 양이온성 폴리카보네이트 우레탄 수지를 제조하였다. 우레탄 연쇄내 이온기의 함량이 증가함에 따라 인장강도 탄성율은 현저하게 증가되었으나 내가수분해성등은 저하되는 경향을 표시하였다. 에탄올/물 혼합용액 분리실험에서 양이온성 폴리카보네이트형 우레탄 막의 선택도는 20 정도였으며, 이때의 분리기구는 carrier mediated transport mechanism을 따른것으로 생각된다.

**Abstract :** Cationic polycarbonate type polyurethane was prepared from the quaternization reaction of N-methyldiethanolamine(MDEA) in urethane backbone which was obtained from the reaction of polycarbonate polyol, MDI and MDEA(chain extender). Tensile strength and modulus of the cationic urethane resins were increased sharply with increasing the ionic content in urethane backbone. But hydrolysis resistance was decreased with increasing ionic contents. The selectivity of the cationic polycarbonate urethane membrane for water/ethanol separation by pervaporation was about 20. The carrier mediated transport mechanism was considered the most probable separation mechanism for these membranes.

### 1. 서 론

폴리우레탄 수지는 소재의 선택성이 다양하고 풍부한 반응성을 갖기 때문에 물성의 개질이 손쉬운 재료이다. 이러한 성질로 부터 분자 구조적으로 불균일한 상분리 현상을 이용하거나 선택성을 부여할 수 있는 유기 단량체들의 그래프트 중합, 또는 공중합 반응으로 우레탄 수지의 물성을 개질하여 항혈전성 소재나 의약품 분리막 소재로서 이용하려는 연구가 검토되어 왔다[1-5].

전보[6]는 디올류와 알킬카보네이트의 축중합반응에 의해서 카보네이트를 기본 고리로 하는 폴리카보네이트-폴리올을 합성하고 프레폴리머법으로 부터 폴리카보네이트형의 새로운 수지를 제조하였다. 이들 새로운 우레탄 수지의 물성을 기존의 에스테르형이나 에테르형 우레탄 수지와 비교하여 분리막소재로서의 응용성을 검토하였으며, 일차적으로 산소 및 질소에 대한 기체투과 실험을 수행하였다[6].

본 연구에서는 폴리카보네이트형 우레탄 수지를 새로운 액체 분리막 소재로서 응용하기 위한 기초연구에 중점을 두어 투과증발법(pervaporation)에 의한 분리특성을 검토하였다. 고분자재료를 이용한 투과증발법은 최근에 개발된 분리공정으로 에너지 절약 효과가 매우 크며, 특히 기존의 한외여과법이나 역삼투법으로 분리하기 힘든 등비혼합물계의 분리에 효과가 크다. 최근들어 물/에탄올 혼합계에 대한 투과증발법에 의한 분리농축에 관한 연구가 매우 활발히 진행되고 있다[7-11]. 일반적으로 물/에탄올 분리에 사용되는 고분자 재료는 친수성기를 가진 재료와 소수성기를 가진 재료 그리고 친수성기와 소수성기가 혼합되어 있는 재료로 구분할 수 있으며, 소수성기를 가진 재료는 에탄올 투과에 쓰이며 친수성기를 가진 재료는 에탄올 대신 물의 투과가 쉬워서 고농도의 에탄올 농축에 쓰인다. 이 친수성 재료는 에탄올 농축에는 효율적이지만 증류 공정과 함께 hybrid공정으로 사용되어야 하며 물과 에탄올에 의한 막재료의 팽윤 현상으로 분리능이 저하되기 때문에 장시간 지속적으로 사용하기가 어렵다. 따라서 이런 문제점을 보완하기 위해 친수성기와 소수성기가 혼합된 재료가 제안되었으며 실제로 이러한 기능을 지닌 재료들을 분리용 막으로 사용해 소수성 부분에 의한 지속적인 막성능 유지와 친수성 부분의 미세영역에 의한

“water tunnels through”현상으로 에탄올을 농축시키는 효과를 거둔 연구들이 최근 보고되고 있다[12-15]. 따라서 본 연구에서는 합성한 폴리카보네이트 폴리올과 디이소시아네이트로부터 합성된 프레폴리머(prepolymer)에 쇄연장제로서 N-methyldiethanolamine(MDEA)를, 이온화 반응에는 2-chloroacetamide(CAA)를 이용하여 양이온성 폴리카보네이트 우레탄 수지를 합성하여 양이온 함량에 따른 우레탄 수지의 기계적 물성, 열적성질 및 내가수분해성등 제반 물성을 검토하였고, 양이온 함량에 따른 물-에탄올 혼합물에서 물의 선택분리성능을 투과증발법으로 검토하였다.

### 2. 실험방법

#### 2. 1. polycarbonate형 glycol의 합성[16,18]

polycarbonate형 glycol의 합성에 사용한 시약은 Table 1에 나타내었으며, 온도계, 교반기, 환류장치를 부착한 1000ml 3구 플라스크에 1,6-hexanediol 300g(2.54mole)과 diethylcarbonate 285g(2.42mol)을 넣고 금속나트륨 촉매를 0.293g(0.05 wt%)을 첨가하여 일차적으로 반응온도 120°C 에서 약 3시간 동안 에스테르화 반응을 시켰다 (Fig.1 참조). 이후 90°C 까지 냉각한 다음 수분 정량수기를 부착하고 7시간에 걸쳐 170°C 까지 서서히 가열하면서 에스테르 에탄올을 이론량의 90% 까지 제거하여 반응을 완결시켰다. 반응생성물을 냉각시킨후 미반응 diethylcarbonate와 1,6-hexanediol 또는 oligomer를 제거 하기 위해 수회에 걸쳐 아세톤으로 세척하였으며 최종적으로 촉매로 사용한 Na 이온을 제거하기 위하여 2% HCl 수용액

Table 1. The Characteristics of Reagent

Reagent	molecular weight	bp/mp(°C)	structure formular
1,6-HD	118.18	208/42.8	HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> OH
NPG	104.15	211/127	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C(CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>
1,4-BD	90.12	235/19.5	HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> OH
DEC	118.13	126/-43	(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> CO
MDI	250.2	190*/39	OCN-(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> -NCO
MDEA	119.16	246/	(CH <sub>3</sub> )N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH)
CAA	93.51	/116	ClCH <sub>2</sub> C(=O)NH <sub>2</sub>

\* : at 5 mmHg

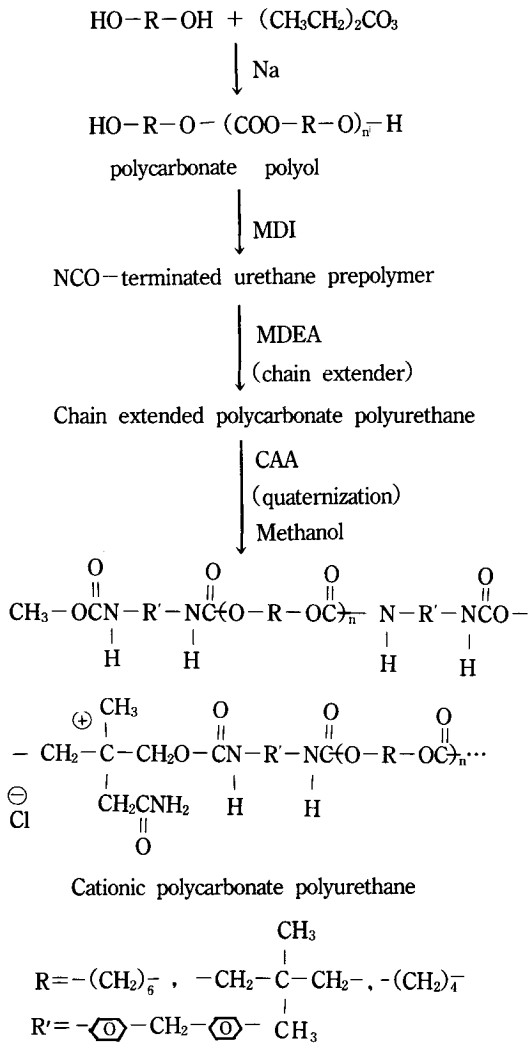


Fig. 1. Reaction scheme for synthesis of polycarbonate type diol and cationic polyurethane.

으로 세척한 다음 200°C, 2mmHg 감압하에서 2시간 동안 건조시켜 수분 및 잔류 에탄올을 제거하여 poly (hexamethyl carbonate) glycol (이하 PHMCG)를 합성하였다.

분자량(수평균 분자량)은 피리딘 무수초산법[19]으로 수산기가를 측정하여 (1)식으로 부터 평균 분자량을 산출 하였다(Table 2 참조).

$$\text{Molecular Weight} = (2 \times 1000 \times 56.11) / \text{OH value} \dots (1)$$

동일한 방법으로 neopentyl glycol과 1,4-butanediol 을 각각 반응시켜 poly (neopentyl carbonate) glycol (PN-PCG) 및 poly (tetramethylene carbonate) glycol (PT-MCG)를 합성하였다.

Table 2. Molecular Structure and Molecular Weight of Polycarbonate Glycols

polyol	MW	mp(°C)	Molecular Structure
PHMCG	1095	/40	HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> O{COO(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> O} <sub>n</sub> H
PNPCG	826	/90	HOCH <sub>2</sub> -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -O- {COO-CH <sub>2</sub> -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -O} <sub>n</sub> H
PTMCG	1185	/55	HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> O{COO(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> O} <sub>n</sub> H

### 2. 2. polycarbonate 양이온성 폴리우레탄 수지의 합성

110°C, 25mmHg하에서 30분간 탈수된 PHMCG를 정제된 DMF로 용해시켰다. NCO-말단 prepolymer를 제조하기 위하여 반응온도를 60°C로 조절한 후 증합열을 고려하여 소요 MDI량을 분할하여 첨가하였다. 즉 초기투입량을 전체량의 60%로 하였으며 초기투입 후 2시간 동안 반응시킨 후 나머지를 투입하여 4시간 추가 반응시켰다. NCO-말단 prepolymer 용액을 40°C로 냉각한 다음 MDEA 소요량을 첨가하여 반응온도를 60°C로 유지하면서 3시간동안 반응시킨 후 폴리카보네이트형 폴리우레탄 수지 [이하PU(PH-MCG), PU(PNPCG), PU(PTMCG)]을 합성하였다. NCO-prepolymer 제조시 NCO와 OH의 반응 몰비 (NCO/OH)는 1.2, 1.5, 2.0, 3.0, 4.0으로 변화시키면서 반응시켰으며 전체 [NCO(MDI)/OH (glycol의 OH + MDEA의 OH)]을 1.05:1로 고정하기 위하여 prepolymer 각각에 대한 MDEA의 첨가량은 polycarbonate glycol의 반응몰수에 대하여 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0의 비율로 반응시켰다. 이후 10mL 메탄올을 첨가하여 말단 NCO-기를 메틸기로 치환한후 물에 석출시키고 여과, 건조 하였으며, 양이온성 우레탄수지[이하 CPU(PH-MCG), CPU(PNPCG), CPU(PTMCG)]는 위에서 합성된 3종의 우레탄 수지를 DMF에 용해시킨후 반응에 사용된 MDEA와 같은 몰수의 CAA를 첨가하여 60°C에서 30분간 반응시켜 4차 암모늄염화반응으로 이온화시킨후 물에 석출, 건조시켜 제조하였다.

### 2. 3. 측정

제조한 polycarbonate glycol의 분자구조는 FT-IR (Nicolet, Model 5DX)와 P-NMR(Varian, EM-360)로 분석 하였으며, 최종적으로 합성한 PU 및 CPU의 분자량은 gel permeation chromatography(GPC, Shimadzu LC-6A)를 이용하였다. GPC 측정시 사용한 용매는 THF에 합성한 polymer을 0.4wt%로 녹인후 사용하였으며, 검량선은 polystyrene 표준용액을 사용하여 작성하였다. 흐름속도는 1ml/min, 온도는 40°C에서 UV detector를 사용하였다. 필름형태의 시편을 universal testing machine (TOYO Baldwin UTM-4-100)을 이용하여 인장강도와 신장율을 측정하였으며, 이때 필름시편의 크기는 두께 50-100µm, 폭 1cm, 길이 3cm로 절단하여 사용하였다. 내가수분해성 측정[20]은 필름상태의 각 시편을 상대습도 100% 온도 70°C에서 36시간 방치후 인장강도를 앞결과 동일한 방법으로 측정하여 강도의 저하 정도를 내가수분해성 척도로 사용하였다. 열적 성질 측정은 DSC (Du pont 9900 thermal analyzer)를 이용하여 유리전이온도(Tg), 용융온도(Tm), 상대적 결정화도를 측정하였다.

2. 4. 투과 증발 실험

양이온성 우레탄 수지의 농도를 25wt% 정도로 조절하여 제조한 용액을 여과후 유리판 위에 캐스팅하여 제막후 65°C, 110torr 하에서 48시간 건조시켜 제조하였다. 투과장치는 그림 2와 같다. 유효 막 면적은 25.98cm<sup>2</sup>이며 막 하부의 압력은 3-5 torr로 유지하였고, 공급액의 온도는 23°C로 유지하였다. 투과된 증기는 액체질소내의 유리 trap에 의해서 trapping하였다. 투과유속은 (2)식에 의해서 계산하였다.

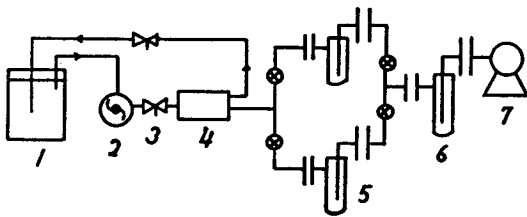


Fig. 2. Pervaporation test system. components include 1) feed tank, 2) circulating pump, 3) sampling valves 4) membrane test cell, 5) cold traps for sample collection, 6) absorbent trap, 7) vacuum pump.

$$P = \frac{W \times L}{A \times T} \dots\dots\dots(2)$$

여기서 W는 투과물의 중량, L은 막의 두께, A는 막의 유효면적, 그리고 T는 조작 시간이다. 또한 선택도 지수(α)는 (4)식과 같이 투과물의 무게분율(Y<sub>1</sub>/Y<sub>2</sub>)과 공급액의 무게분율(X<sub>1</sub>/X<sub>2</sub>)로 계산하였다.

$$\alpha = \frac{(Y_1/Y_2)}{(X_1/X_2)} \dots\dots\dots(3)$$

여기서 하첨자 1,2는 각각 Water 와 Ethanol을 나타낸다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. polycarbonate glycol 및 양이온성 PU의 분광학적 분석

3종의 diol과 diethylcarbonate와의 에스테르 교환에 의한 polycarbonate glycol을 합성하였으며, 이들에 대한 IR 및 NMR 스펙트럼은 Fig.3와 Fig.4에 표시

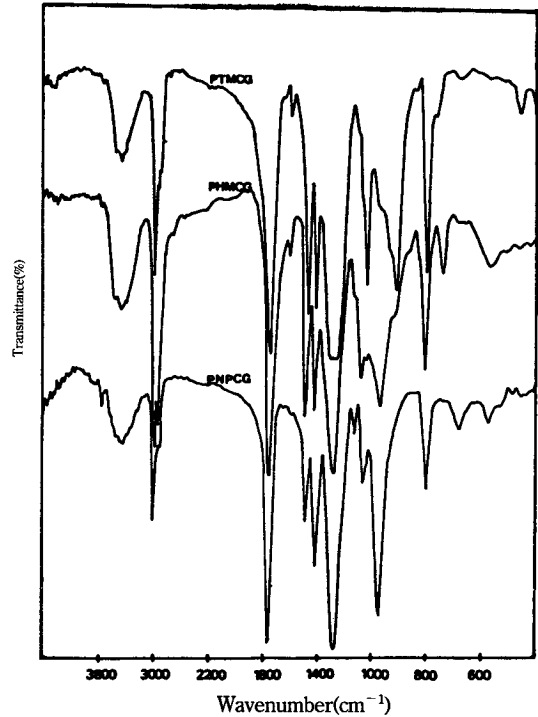


Fig. 3. IR spectra of polycarbonate glycols.

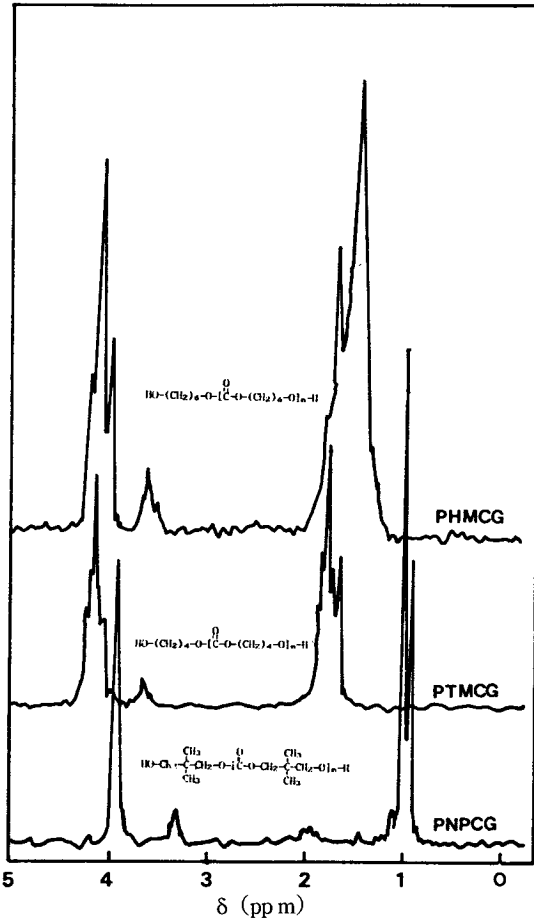


Fig. 4. NMR spectra of polycarbonate-type diols.

하였다. Fig. 3에서 O-H 신축진동에 의한  $3600\text{ cm}^{-1}$ 에서의 특성 흡수대와 카보네이트기의 특성 흡수대가  $1745\text{ cm}^{-1}$ 와  $1267\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나고 있으며, PNPCG의 경우  $-\text{CH}_3$ 에 의한  $1385\text{ cm}^{-1}$  흡수대도 확인할 수 있다. 또한 Fig. 4의 NMR스펙트럼에서  $\delta 0.9$  및  $\delta 3.8\text{ ppm}$ 에서의  $-\text{CH}_3$  및  $-\text{CH}_2-$ 의 피크 및 상대적 면적이 6:4로 PNPCG를 확인할 수 있으며,  $\delta 4\text{ ppm}$ 의 카보네이트 인접  $-\text{CH}_2-$ 의 피크와  $\delta 1.4\text{ ppm}$ 에서의 내부  $-\text{CH}_2-$ 의 피크에 의해 PHMCG임을 확인할 수 있다. PTMCG의 경우에도  $\delta 4\text{ ppm}$  부근의 카보네이트 인접  $-\text{CH}_2-$ 의 피크와 내부 메틸렌기의  $\delta 1.6\text{ ppm}$  흡수피크를 확인할 수 있다. 이들 세 종류의 polycarbonate glycol을 MDI 및 MDEA와 반응시켜 얻은 폴리카보네이트형 양이온성 PU의 IR스펙트럼은 Fig. 5

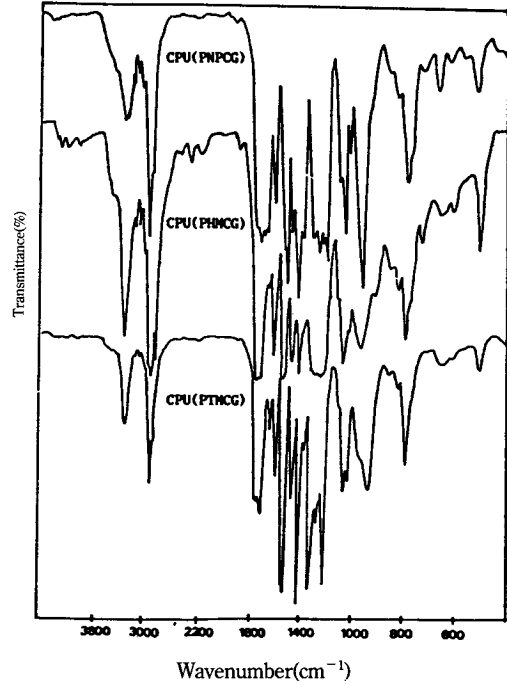


Fig. 5. IR spectra of polycarbonate-type cationic polyurethane.

에 표시하였다. 그림에서 NH 신축진동에 의한 특성 흡수대인  $3350\text{ cm}^{-1}$ 와  $1599\text{ cm}^{-1}$ 를 확인할 수 있으며 카르보닐기의 신축 진동에 의한  $1750\text{ cm}^{-1}$ 의 흡수피크를 확인할 수 있다.

### 3. 2. Polycarbonate 양이온 PU의 기계적성질

Fig. 6는 본 실험에서 3종류의 polycarbonate glycol을 사용하여 합성한 양이온성 PU의 항복점과 파단점에서 인장강도의 변화를 쇄연장제로 첨가한 MDEA의 첨가량 변화에 따라 표시한 것이다. Fig. 7은 이들 우레탄 수지의 신장을 변화를 MDEA의 첨가량에 따라 나타낸 것이다. CPU(PHMCG)계 및 CPU(PTMCG)의 경우 파단점에서 인장강도가  $30\text{ Kg/cm}^2$ 에서 MDEA의 첨가량이 증가함에 따라  $120\text{ Kg/cm}^2$ 으로 인장강도도 증가됨을 알 수 있고 그에 반해 Fig. 7에서는 신장율은 MDEA의 첨가량이 증가함에 따라 1400%에서 약 600%로 감소하고 있어 hard segment로써 MDEA의 효과가 정량적으로 나타나고 있음을 알 수 있다. 또한 CPU(PTMCG)에서 MDEA의 첨가량이 증가되면 강

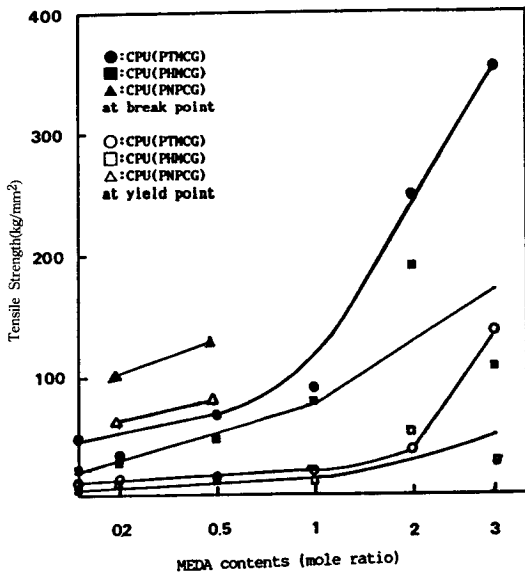


Fig. 6. Tensile strength of polycarbonate polyurethane according to the MDEA contents.

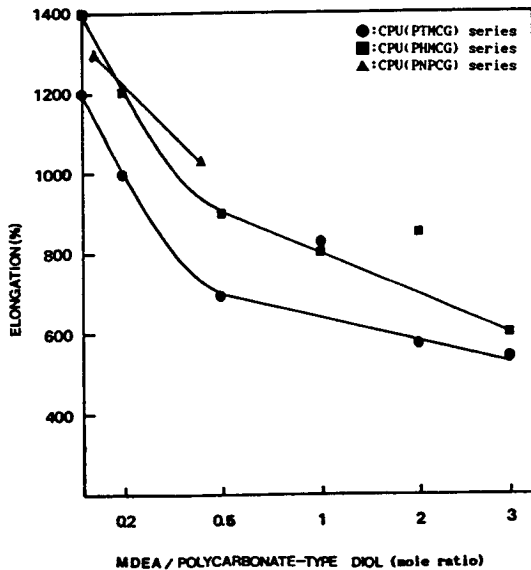


Fig. 7. Elongation of polycarbonate-type polyurethane according to the MDEA contents.

도는 50Kg/cm<sup>2</sup>에서 300Kg/cm<sup>2</sup>정도 증가되고 있으며 신장율도 CPU(PHMCG)계와 같이 1,6-hexanediol의 함량에 따라 반비례 해서 감소되고 있으나 신장율의

감소율이 둔화되고 있음을 알 수 있다. 그러나 CPU(PNPG)의 경우 MDEA의 첨가량에 따라서 증가함을 보이나 CPU(PNPG)-15 이상에서 측정이 어려운 것은 폴리올인 PNPG가 MDEA와 같이 haed segment로 기여하고 있음을 의미하는 것이다. 즉 PNPG 자체가 분자구조적 측면에서 대칭성을 갖는 side group을 가지고 있기 때문이라고 생각된다. 그러나 Table 3에서 알수 있듯이 CPU(PNPG)의 낮은 분자량에 의한 영향도 고려할 수 있다. 이와 같은 경향은 Fig. 7의 신장율 변화에서도 나타나 MDEA의 첨가량 변화에 따라 CPU(PNPG)의 신장율이 급격하게 감소하는 것으로 보아 neopentyl group 자체가 hard segment로서의 거동을 나타내고 있음을 알 수 있다. 그러나 Table 3에서 알 수 있듯이 CPU(PNPG)의 낮은 분자량에 의한 영향도 받고 있음을 알 수 있다. Fig. 8은 이들 3종류의 PU에 있어서 MDEA와 polycarbonate glycol의 몰비가 0.5/1 일때의 전형적인 응력-변형곡선 표시한 것이다. CPU(PNPG)의 경우 단단한 PNPG에 기인한 초기탄성율이 매우 큰 값으로 표시되고 있으며, 유연한 PHMCG를 이용한 CPU(PHMCG)의 경우 초기탄성율이 낮으나 변형과 응력의 관계가 거의 직선적으로 비례하고 있어 유연하고 강인한 필름이 형성되고 있음을 알 수 있다. 한편 CPU(PMCG)의 경우 분자구조적 유사성 때문에 전체적인 응력-변형곡선의 형태는 CPU(PHMCG)계와 유사하나 유연성을 갖는 메틸렌기의 길이 차이로 인하여

Table 3. Thermal Properties and Molecular Weight of Polycarbonate-type Cationic Polyurethane

SAMPLE	Tm(°C)	Tg(°C)	Relative crystallinity	M.W
PU(PMCG)-0	44	-36	100	30000
CPU(PMCG)-12	43	-35	80	29700
CPU(PMCG)-15	41	-34	72	30000
CPU(PMCG)-20	42	-31	65	27000
PU(PHMCG)-0	32	-41	100	28000
CPU(PHMCG)-12	33	-39	83	26000
CPU(PHMCG)-15	35	-37	62	31500
CPU(PHMCG)-20	36	-37	77	26500
CPU(PNPG)-12	86	-40	100	15500
CPU(PNPG)-15	84	28	80	17000

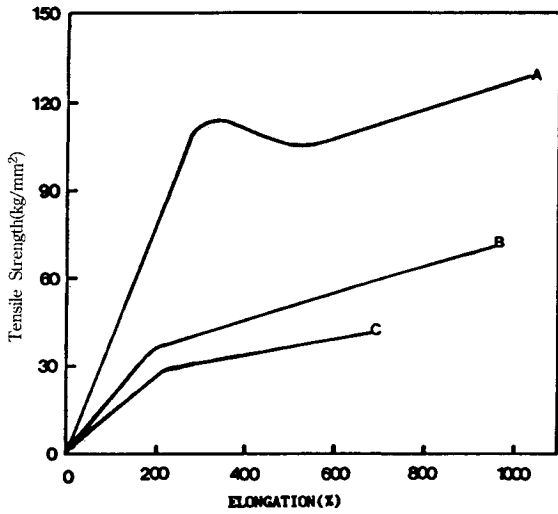


Fig. 8. Stress-strain curves for Polycarbonate-type cationic polyurethane. [A:CPU(PNPCG)-15, B:CPU(PMTCG)-15, C:CPU(PHMCG)-15]

낮은 신장율과 인장강도를 표시하여 탄성을 면에서도 높은 값을 나타내고 있음을 알 수 있다.

3. 3. Polycarbonate PU의 내가수분해성 측정[20]

내가수분해성을 측정하기 위하여 온도 70°C, 상대 습도 100%에서 36시간 방치한 후 인장강도의 변화를 잔류 강도 비율로 Fig.9에 표시하였다. CPU(PMTCG) 및 CPU(PHMCG)의 경우 우레탄 연쇄내에 이온기를 도입함으로써 전반적으로 내가수분해성이 저하되고 있음을 볼 수 있다. 즉 시료중 이온기를 갖지 않는 두종류의 leather skin 용 우레탄 수지 A와 B는 동일한 가수분해 조건하에서 60%에서 75%의 인장강도 유지율을 표시하나 대부분의 양이온성 우레탄 수지는 이 보다 낮은 유지율을 나타내고 있다. 그러나 양이온기의 함량이 폴리올 물수의 3-4 배인 CPU-30, -40 경우에만 비교적 우수한 내가수분해성을 표시하고 있다. 이것은 다량의 쇠연장제 첨가에 따른 수소결합의 강화와 hard segment의 증가에 기인한다고 생각된다.

3. 4. Polycarbonate-type 양이온성 PU의 열적성질

Fig. 10은 합성한 Polycarbonate type 양이온성 PU에

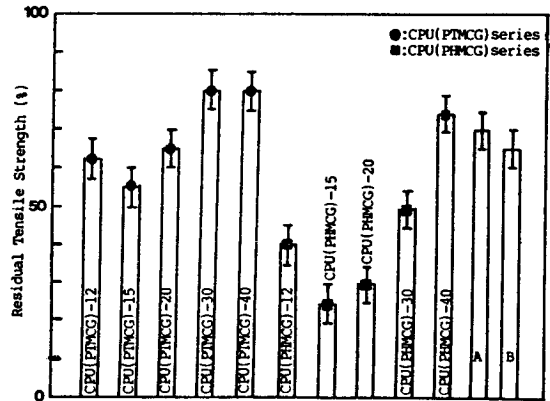


Fig. 9. Comparison of residual tensile strength(%) after hydrolysis.

[A:Commercial polyether type polyurethane]  
[B:Commercial polyblend type polyurethane]

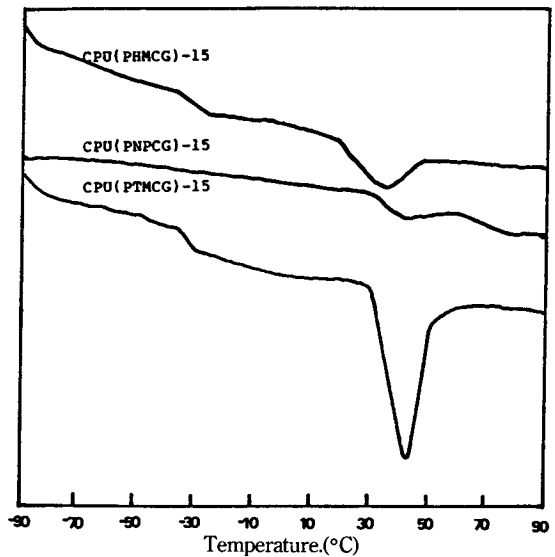


Fig. 10. DSC thermograms at 10°C/min scan rate of polycarbonate-type polyurethane.

의한 DSC thermogram을 나타낸 것이다. 이들 thermogram으로부터 각각의 우레탄 수지에 대한 유리전이 온도(Tg), 결정용융온도(Tm) 및 상대결정화도 등을 산출하여 Table 3에 표시하였다. 상대결정화도 산출

에는 2-chloroacetamide를 반응시키지 않은 각각의 비이온성 우레탄 수지 시료를 기준으로 하였다. 유연한 methylene 기를 갖는 PHMCG-MDI 계 양이온성 PU의 경우 Tg는 -39°C 이하의 값을 표시하고 있으며 MDEA의 첨가량이 증가함에 따라 상승되는 경향을 표시하나 상대 결정화도는 감소되는 경향을 나타내고 있다. 이러한 경향은 같은 methylene 기를 갖지만 결정성이 큰 PTMCG-MDI 계 양이온성 PU에서도 나타난다. 이것은 쇠연장제인 MDEA 첨가량을 증가시킴으로써 우레탄기의 농도가 증가되어 상대적인 수소 결합량의 증가에 의해서 유리 전이온도가 상승되지만, MDEA의 연쇄내에 CH<sub>3</sub> side group에 의해서 분자배열은 방해받기 때문에 상대결정화도가 감소되는 것으로 생각된다. 연쇄내에 단단한 블럭을 구성하는 CPU(PNPCG)의 경우에는 Tg가 상온보다 높은 값을 나타내고 있으며, MDEA의 첨가량에 의한 상대적 결정화도가 비교적 크게 감소되고 있음을 알 수 있다. 또한 결정의 용융온도에 있어서는 CPU(PNPCG)의 경우 80°C 이상이며 CPU(PHMCG)의 경우 36°C 부근의 값을 표시하며, CPU(PTMCG)계의 경우는 40°C 이상의 값을 나타낸다.

3. 5. 투과 증발

폴리를 연쇄내에 tetramethylene 기, hexamethylene 기 그리고 neopentyl 기를 가진 폴리카보네이트형 폴리우레탄 수지를 새로운 액체 분리막 소재로서 응용성을 검토하기 위해 투과증발법을 이용한 물-에탄올 혼합용액 분리에 응용하였다. 또한 3차 아민의 quaternization에 의한 이온화 반응으로 우레탄 수지에 친수성을 도입하고 이들 양이온 함량에 따른 각각의 양이온 우레탄 수지, CPU(PTMCG), CPU(PHMCG), 그리고 CPU(PNPCG) 막의 분리 특성 변화를 측정하였다. 25°C에서 이들 측정결과를 Table 4에 분리막 소재별, 이온 함량별로 표시하였다.

Neopentyl 기를 갖는 CPU(PNPCG) 경우 낮은 분자량과 기계적 성질로 인하여 분리 특성 측정에 어려움이 따랐다. CPU(PNPCG)30의 경우는 막 자체가 매우 brittle해서 분리실험을 행할 수 없었으며 Table 4에서 알 수 있듯이 이온함량이 낮은 CPU(PNPCG)-0,15의 경우에서 α 값이 1.4-2.7 정도로 낮은 선택도를 나타냈다. Hexamethylene 기를 가진 CPU(PHMCG) 계

Table 4. Pervaporation Separation of Water-Ethanol Mixture through Polyurethane Copolymer Membranes(Temp. 25°C)

POLYMERS	FEED CONC (wt%)	FLUX (kg/m <sup>2</sup> hr)	α	Permeation Rate (kgm/m <sup>2</sup> hr)
CPU(PTMCG)-0	90	0.01230	2.38	0.4920×10 <sup>-6</sup>
CPU(PTMCG)-15	88	0.04470	4.39	3.7995×10 <sup>-6</sup>
CPU(PTMCG)-30	91	0.02460	18.60	2.2149×10 <sup>-6</sup>
CPU(PNPCG)-0	86	0.09800	2.67	5.5468×10 <sup>-6</sup>
CPU(PNPCG)-15	90.1	3.27475	1.43	2.7835×10 <sup>-4</sup>
CPU(PHPCG)-0	89	0.09800	3.69	2.2500×10 <sup>-6</sup>
CPU(PHPCG)-15	81	5.89470	1.28	5.5999×10 <sup>-4</sup>
CPU(PHPCG)-30	91	0.02331	9.77	2.2611×10 <sup>-6</sup>

막에서는 CPU(PHMCG)-30의 경우 CPU(PHMCG)-0에 비해 선택도가 3배정도 증가되어 양이온기에 의한 분리특성 향상을 알 수 있다. Tetramethylene 기를 갖는 CPU(PTMCG)계 우레탄의 경우 이온함량에 따른 선택도가 가장 크게 향상되는 결과를 나타내고 있으며, 더우기 다른 우레탄수지에 비해 가장 좋은 제막 특성을 얻을 수 있었다. 이온함량에 따른 CPU(PTMCG)계 우레탄막의 선택도 변화를 검토하기 위하여 CPU(PTMCG)-20과 CPU(PTMCG)-40 막의 실험을 보충하여 그 결과를 Fig. 11에 도시하였다. 그림에서 이온함량이 1과 2사이, 즉 PTMCG 폴리올 1 mole에 대하여 MDEA 첨가량이 몰비율로 1와 2배인 경우, 선택도가 18에서 20 정도로 크게 향상되고 있음을 알 수 있다. 투과속도는 대략 3.8X10<sup>-6</sup>Kgm/m<sup>2</sup>hr 범위의 값을 표시하고 있어 이온함량증가에 따른 투과 속도의 변화는 크지 않으나 비이온성 우레탄막, CPU(PTMCG)-0에 비하여 2-3배 정도 향상되고 있음을 알 수 있다. 한편 선택도 18-20의 값은 물/에탄올 혼합액 중 에탄올의 농도가 90%인 공급액을 투과증발법으로 분리시켰을때 투과물에서의 에탄올 농도는 31-33%로 감소됨을 의미한다. 따라서 우수한 제막성을 가지며, 선택도가 높고 투과속도가 낮지않은 이온농도 범위인 CPU(PTMCG)-30 우레탄막을 선택하여 공



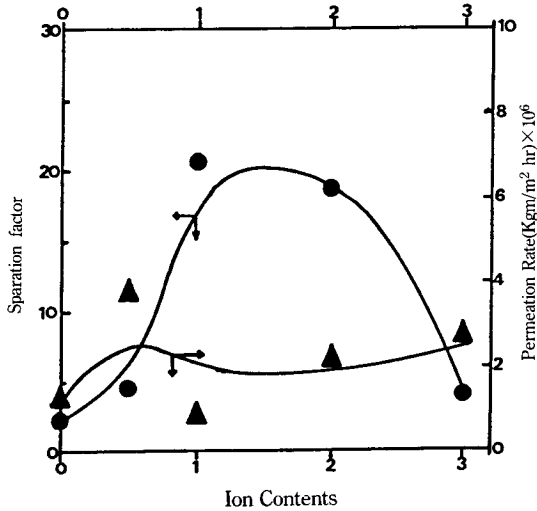


Fig. 11. Pervaporation separation of CPU(PTMCG) membranes according to different ion contents at 25°C.

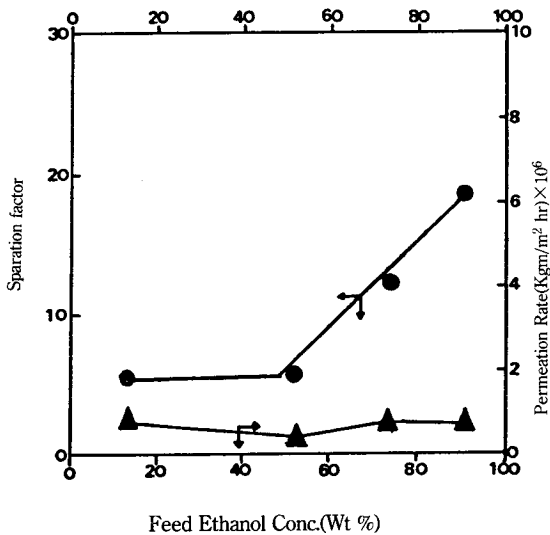


Fig. 12. Separation factor and permeation rate of CPU (PTMCG)-30 membrane according to different feed ethanol concentrations at 25°C.

급액 중 에탄올 농도 변화에 따른 분리특성을 측정하였다. Fig. 12에 공급액 중의 에탄올농도를 10%에

Table 5. Comparison of the Separation Properties by Pervaporation through CPU(PTMCG)-30 Membrane and PU(PTMCG) Membrane

FEED EtOH Conc (wt%)	CPU(PTMCG)-30		PU(PTMCG)-30	
	$\alpha$	Permeation Rate*	$\alpha$	Permeation Rate*
30	2.09	0.195	1.12	6.30
50	5.69	0.122	1.73	13.9
70	12.25	0.225	2.05	22.6
90	18.59	0.222	3.40	19.3

\* :  $\times 10^6 \text{ Kg/m}^2 \text{ hr}$

서 90% 까지 변화시키면서 측정된 결과를 표시하였다. 전반적으로 공급액 중 에탄올 농도가 증가할수록 선택도가 증가되고 있으나, 투과속도는 큰 변화가 없음을 알 수 있다. 따라서 CPU(PTMCG)-30인 우레탄막을 물/에탄올 혼합액에서 물을 탈수하는 투과 증발 공정에 사용할 경우 공급액 중 에탄올농도가 90% 이상일 때가 더 효율적임을 알 수 있다.

CPU(PTMCG) 막의 분리특성 결과에 대한 상대적인 평가를 하기 위해 동일한 화학구조를 갖는 비이온성 폴리카보네이트 폴리우레탄막에 대한 물/에탄올 분리특성 결과를 비교하여 Table 5에 나타내었다. Table에서 알 수 있듯이 이온기가 없는 우레탄막에 비하여 투과속도는 떨어지지만 선택도에 있어서는 더 우수한 것을 볼 수 있다. 최근에 막을 통한 용질 분리기구에 관한 연구에서 막내에 존재하는 특정 carrier에 의한 용질의 transport에 대해 많은 논문들이 발표되고 있다[21,23]. 이들 연구에 따르면 용질이 막내를 투과하는 과정은 특정 carrier에 의해 공급액 중 용질의 농도와 상관없이 일정하게 유지되는 경향을 나타낸다. 이러한 transport mechanism을 carrier mediated transport라고 한다. 본 연구에서는 양이온기가 특정 carrier로 작용할 수 있으므로 carrier transport mechanism을 따를 것으로 생각되었기에 공급액중 에탄올 농도에 따른 물과 에탄올 flux data만을 Fig. 13에 도시하였다. Fig. 13에서 알 수 있듯이 에탄올의 flux는 공급액 중 에탄올 농도가 증가함에 따라 지수함수적으로 증가되는 결과를 나타내지만 물의 flux 값은 전반적인 범위에 걸쳐  $1.3 \times 10^{-2} \text{ Kg/m}^2 \text{ hr}$  사이에

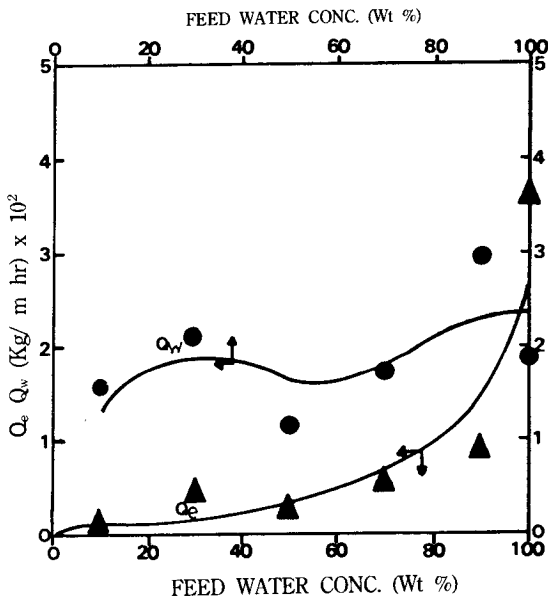


Fig. 13. Relation between flux and feed concentrations of CPU(PMCG)-30 membrane.

존재함을 알 수 있다. 따라서 양이온성 우레탄막 내의 물의 transport는 carrier mediated transport mechanism과 유사한 기구를 따르는 것으로 생각할 수 있다.

#### 4. 결 론

연쇄내에 hexamethylene기, neopentyl기 및 tetramethylene기를 갖는 polycarbonate형 양이온성 polyurethane 수지의 물성에 대하여 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

- 1) 연쇄 내에 hexamethylene 기나 tetramethyl 기를 갖는 우레탄수지의 경우 -35°C 나 -40°C 부근의 유리전이온도를 표시하나 양이온의 함량이 증가함에 인장강도가 크게 증가되었다.
- 2) neopentyl 기를 갖는 우레탄수지의 경우 고분자량의 수지를 얻기가 어려웠으며, 유리전이온도는 40°C, 용융온도는 85°C 부근의 비교적 높은 값을 표시하였으며 200% 정도의 신장율을 표시하였다.
- 3) 연쇄 내에 양이온기의 도입에 의해서 내가수분해

성이 저하되나 설펜장제의 함량이 높은 경우(폴리올 물수의 3배 이상)에는 비교적 좋은 값을 얻을 수 있었다.

한편, 양이온성 폴리카보네이트형 폴리우레탄 막 소재에 대한 투과증발법에 의한 물/에탄올 분리특성 실험에 대해서는 아래와 같은 결론을 얻었다.

- 1) 실험 범위내에서 투과 막분리특성은 tetramethylene 기를 갖는 우레탄수지가 가장 우수하였으며 이온 함량에 대해서는 이온농도가 1과 2몰사이(폴리카보네이트 폴리올의 1-2 배)인 경우 막의 선택도가 가장 우수하였으며
- 2) 공급액중 에탄올농도가 증가함에 따라 선택도가 증가하는 경향을 나타냈으며 water flux는 carrier mediated mechanism을 따르는 것으로 생각 된다.

#### 참 고 문 헌

1. J.L.Brash, B.K.Fritziager, *J. Biomed. Mat. Res.*, 7, 313 (1973).
2. B.D.Rattner, A.S.Hoffman, *ACS Sym. Ser.*, 31, (1976).
3. K.Y.Kim, K.H.Lee, *Polymer(Korea)*, 7(2), 96(1983).
4. K.Y.Kim, J.H.Kim, *Polymer(Korea)*, 8(2), 98(1984).
5. K.Y.Kim, J.H.Kim, *Polymer(Korea)*, 10(6), 620(1980).
6. K.Y.Kim, S.T.Noh, *Polymer(Korea)*, (1990) in press.
7. H.E.A.Bruschke, G.F.Tussel, R.Rautenbach, *ACS Symp. Ser.* 281, (Revers Osmosis and ultrafiltration), 467(1985).
8. Y.E.Xu, R.Y.M.Huang, *J. Appl. Polymer Sci.*, Vol.36, 1121(1988).
9. I.Cabasso, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 22, 313 (1986).
10. M.Yoshikawa et al., *Polymer Journal*, 18(5), 447(1986).
11. H.Karakane, M.Tsuyumoto, Y.Maeda, K.Sato and Z. Honda, Proc. 3rd. Int'l. Conf. Pervaporation Proc. in the Chem. Ind., Nancy, 194(1988).
12. M.Karakelle and R.J.Zdrahala, "Synthetic Polymeric Membrane", Ed. by B.Sedlacek and J.Kahovec, p 403-410 de Gruyter, Berlin(1987).
13. J.S.Park, *J. Appl. Polymer Sci.*, 38, 453(1989).
14. Y.M.Lee, *Polymer Bulletin*, 20, 261(1988).

15. 고성능분리막의 개발, KOSEF 860513.
16. D.Dieterich, Progress in Organic Coatings, 9, 281 (1981).
17. J.M. McClellan, *Rubber Age*, 100(3), 66(1967).
18. D.Dieterich, W.Keberle, *J.Oil Col. Chem. Assoc.*, 53, 363(1970).
19. 日本油化協會 “基準油脂分析試驗法(1972).
20. S.C.Kim, Y.K.Lee and D.W.Park, *Polymer(Korea)*, 6(2), 127(1982).
21. M.Yoshikawa, T.Yukoshi, K.Sanui and N.Ogata, *J. Polym. Sci., Polym. Letters Ed.*, 22, 473(1984); *ibid.*: *Polymer Chemistry*, 24, 1585(1986).
22. M.Yoshikawa, T.Yukoshi, K.Sanui and N.Ogata, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 22, 2159 (1984).
23. M.Yoshikawa, T.Yukoshi, K.Sanui and N.Ogata, *Polymer J.*, 18(5), 447(1986).