

## 실리콘계 고분자막의 제조와 투과증발법에 의한 유기염소계 화합물 제거

백 귀 찬 · 이 용 택 · 김 용 옥

경희대학교 공과대학 화학공학과, 재료과학기술연구소  
(1999년 2월 22일 접수, 1999년 6월 17일 채택)

### Preparation of Silicone Polymeric Membrane and Removal of Chlorinated Organic Compounds by Pervaporation

Gwi-Chan Paik, Yong-Taek Lee, and Yong-Wook Kim

Department of Chemical Engineering Institute of Material Sci. & Tech., Kyung-Hee University,  
Kyungki 449-701, Korea

(Received February 22 1999, Accepted June 17, 1999)

**요 약** : Poly(1-trimethylsilyl-1-propyne)(PTMSP), poly(dimethylsiloxane)(PDMS)막 및 PTMSP-*g*-PDMS막 등의 균질 치밀막을 제조하여 chloroform, trichloroethylene(TCE), perchloroethylene (PCE) 등의 유기염소계 화합물에 대한 투과증발 분리성능을 평가한 결과 PCE에 대해 가장 높은 선택성을 나타내었다. PTMSP 막들의 경우는 시간이 지나면서 투과특성이 현저히 감소하였으나 PTMSP-*g*-PDMS막은 지속적인 투과특성을 나타내어 시간이 경과되어도 물리적 노화현상은 거의 없었다. 또한 접촉각 측정 결과 본 연구에 사용된 고분자막들은 모두 분리대상 용질에 대해 친화성을 보였으며 균질 치밀 막들에 대한 상대적 팽윤도가 클수록 선택도가 증가하였다.

**Abstract** : Dense polymer membranes were made from various silicone polymers such as poly(1-trimethylsilyl-1-propyne)(PTMSP), poly(dimethylsiloxane)(PDMS), PTMSP- *g*-PDMS. These membranes were evaluated in terms of the removal of chlorinated organic hydrocarbons such as chloroform, trichloroethylene(TCE), perchloroethylene(PCE) from water by pervaporation. It was possible for membranes used in this study to remove PCE selectively which is dissolved small quantity in water among other separable solutes. PTMSP membranes exhibited a remarkable decay in permeability with time because of the free volume decreases. However, PTMSP-*g*-PDMS membrane underwent no physical aging and showed the stable flux behavior. From the results of the contact angle measurement, polymeric membranes used in this study showed affinity with solutes for separation and no affinity with water. The relative swelling degree was directly related to the selectivity, while it has no influence on the flux.

### 1. 서 론

무정형이며 공기 안정성과 열적 안정성이 높은 유리상 고분자인 poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) (PTMSP)는 액체와 기체에 대해 높은 투과유량을 나타내기 때

문에 분리막 재료로 연구되고 있다[1, 2]. 특히 기체 분리에 있어서 PTMSP막의 산소투과계수는 투과성이 뛰어난 poly(dimethylsiloxane)(PDMS)막보다 약 10배나 더 큰 결과를 나타내고 있는데, 이러한 PTMSP의 높은 투과성은 trimethylsilyl group의 bulk와 유동성

에 기인한 큰 자유부피 때문일 것으로 사료된다[3-6]. 반면에 PTMSP의 투과유량은 매우 높지만 선택도는 낮고 시간이 경과함에 따라 투과특성이 감소하는 단점을 지니고 있다. 이러한 투과특성 감소는 PTMSP 소재의 물리적 노화에 의한 자유부피 감소에 기인한 것이다[7-9]. 따라서 PTMSP의 투과특성을 지속적으로 유지하기 위해 PTMSP 표면에 UV-조사(irradiation)를 하거나 PTMSP 측쇄에 다양한 지방족 또는 PDMS 그룹들로 개질 시켜 선택투과성을 향상시키고 물리적 노화를 줄이는 연구들이 진행되고 있다[10-12].

Kang 등[7]은 PTMSP를 PDMS를 이용하여 다양한 형태로 개질시켜 복합막을 만든 후, 에탄올-물 혼합물에 대한 투과증발 특성을 연구한 결과 개질에 의해 PTMSP의 물리적 노화를 방지하거나 늦출 수 있었다고 하였다. Sugimoto 등[13]은 투과증발에 있어서 에탄올의 선택투과성을 향상시키기 위해 PTMSP에 소수성을 갖는 플루오르알킬 그룹을 도입시켰으며, Langsam 등[14]은 PTMSP의 선택도를 향상시키기 위해 PTMSP막 표면을 플루오르화시키는 연구를 하였다.

일반적으로 유기염소계 화합물들을 제거하는 방법으로는 폭기(aeration), 활성탄 흡착 및 오존분해 등이 사용되어 왔으나 이러한 방법들은 그 나름대로 문제점을 갖고 있다. 예를 들어 오존분해법은 이들 화합물을 제거하는 과정에서 새로운 독성물질이 발생될 수 있는 가능성이 있고 폭기로 제거된 유기염소계 화합물은 대기중으로 비산하여 대기오염이라는 또 다른 문제점을 일으켜서 활성탄 흡착이라는 후처리 과정이 요구된다[15-17]. 특히 Robeson 등[18]은 PTMSP막을 사용하여 수중의 chloroform과 trichloroethylene (TCE)를 제거하는 실험을 수행한 결과 PTMSP로부터의 유기물제거는 활성탄 흡착보다 더 쉽게 진행된다고 보고한 바 있다. 따라서 기존의 유기염소계 화합물 제거 방법과 비교할 때 경제성과 후처리 면에서 막분리를 이용한 투과증발공정이 다른 분리공정에 비해 경쟁력이 뛰어나서 현재 이 분야에 대한 투과증발의 응용에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

본 연구는 PTMSP막의 물리적 노화현상을 방지하기 위해 주쇄인 PTMSP에 PDMS를 그래프트시켜 화학적으로 개질하여 PTMSP-g-PDMS를 제조한 후 개질된 공중합체의 그래프트 형성 여부를 확인하기 위해 FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR을 통하여 화학구조를 분석하였으며 시차주사열량계(DSC) 및 열중량분석(TGA)기 등을 이용하여 고분자의 유리전이온도(T<sub>g</sub>)와 열화(degradation)온도를 살펴보았다. 또한 PTMSP막,

PTMSP-g-PDMS막, RTV(Room Temperature Vulcanizing) silicone rubber에 의해 제조된 PDMS막 등의 균질 치밀막을 이용하여 투과증발공정에 의해 수중에 미량으로 용해되어 있는 chloroform, TCE, perchloroethylene(PCE) 등의 유기염소계 화합물 제거실험을 통해 이들 막들에 대한 투과증발 특성을 접촉각 측정 및 팽윤(swelling) 실험결과와 비교 분석하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약 및 시료

Chloroform, TCE, PCE 등의 유기염소계 화합물은 모두 Yakuri Pure Chemicals Co. 제(Japan)의 특급 시약을 사용하였다. 실험에 사용된 물은 증류수를 초순수 장치(water purification system, Myron L Company Series 750)로 처리한 탈 이온수를 사용하였으며 PTMSP의 합성과정을 거쳐 PTMSP-g-PDMS를 합성하는데 필요한 1-trimethylsilyl-1-propyne, TaCl<sub>5</sub>, hydroxy-terminated PDMS(2000 Cs) 및 tetrahydrofuran(THF) 그리고 n-buthyllithium 등은 모두 Aldrich Co.제(U.S.A.)의 특급시약을 사용하였다. PDMS막은 Shin-Etsu Chem. Co.제(Japan) RTV silicone rubber(KE-1402)로부터 제조하였다.

### 2.2. 투과증발 실험

Fig. 1에 나타낸 바와 같이 투과실험장치는 막을 장착하는 투과증발분리 cell과 연결관, 항온조 및 온도조절기, 냉각트랩, 압력계, 진공펌프 그리고 공급액 급여장치 및 feed tank 등으로 구성하였으며 공급액과 접촉하는 유효막넓이는 11.94 cm<sup>2</sup>이었다. 또한 막 하부층의 압력은 투과 구동력을 일정하게 유지하기 위하여 2 torr 이하로 유지시켰다. 이러한 조건에서 모든 분리수용액의 농도를 0.05 wt%, 온도를 30℃로 각각 고정시켜 투과증발 분리 실험을 수행하였다. 투과물의 농도는 가스크로마토그래피(Gow Mac 850P)를 이용하여 분석하였고 검출기로는 열전도도 검출기(TCD), 컬럼은 Porapak Q를 사용하였다.

투과유량(flux)는 막 1 m<sup>2</sup> 넓이에 대해 1 h 당 투과된 투과물의 무게(g)로 산출하였으며 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\text{Flux}(\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}) = W/A \times t$$

여기서 W는 투과물의 무게(g), A는 유효막넓이(m<sup>2</sup>) 그리고 t는 운전시간(h)을 나타낸다.

또한 선택도(selectivity)는 아래의 식을 이용하여 계산하였다.

$$\text{Selectivity}(a_{w/c}) = (Y_w/Y_c)/(X_w/X_c)$$

단,  $Y_w$ 와  $Y_c$ 는 각각 투과액의 물과 유기염소계 화합물의 무게 분율이며  $X_w$ 와  $X_c$ 는 각각 공급액의 물과 유기염소계 화합물의 무게 분율이다.

2.3. 접촉각 측정 및 팽윤실험

PTMSP, PDMS 및 PTMSP-g-PDMS막들의 물, chloroform, TCE, PCE에 대한 친화성 정도를 평가하기 위해서 이들 막 표면 위에서 액체에 의한 접촉각을 접촉각 측정기(PCHM Co., PCH575-4, U.S.A.)로 sessile drop법에 의해 7회 측정한 후 평균값을 취하였다.

본 연구에 이용된 균질 치밀막들의 용해도 파라미터를 직접 구하여 유기염소계 화합물의 투과증발 분리실험결과와 비교하려 하였으나 규소(Si)에 대한 group contributions( $F_{CH}$ ,  $F_{Si}$ ,  $E_{Hl}$ )을 얻기가 거의 불가능하여 균질 치밀막들에 대하여 유기염소계 화합물 또는 물의 팽윤실험을 통해 얻어진 결과와 비교하였다.

팽윤실험은 시료(막)를 3 cm<sup>2</sup>의 원형으로 제작하여 유기염소계 화합물 또는 물과 24시간 접촉시킨 후 막 표면에 과량으로 묻어 있는 유기염소계 화합물 또는 물을 tissue paper로 제거하여 흡착된 유기염

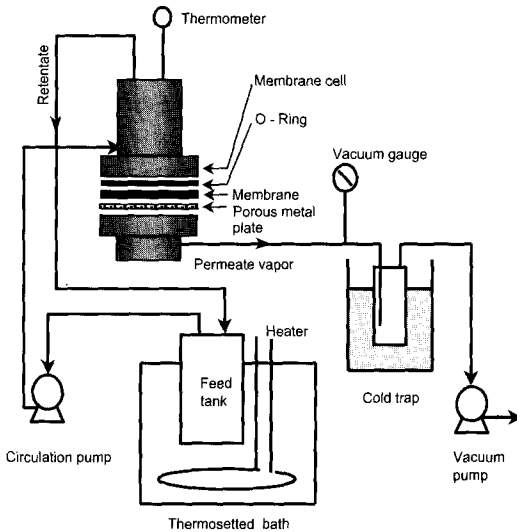


Fig. 1. A schematic diagram of pervaporation apparatus.

소계 화합물 또는 물의 양을 아래 식으로 산출하였다[19].

$$S = \frac{W_s - W_d}{W_d} \times 100(\%)$$

여기서  $W_s$ 는 막에 유기염소계 화합물 또는 물이 흡착된 양,  $W_d$ 는 건조된 막의 무게를 나타낸다.

2.4. 고분자 합성 및 고분자 분리막의 제조

Fig. 2에 나타난 합성 scheme에서 보는 바와 같이 Masuda 등[20]에 의한 방법으로 합성한 PTMSP를 Fig. 3의 장치를 이용하여 PTMSP-g-PDMS를 합성하였다. PTMSP-g-PDMS의 합성 및 막 제조과정을 Fig. 4에 요약하였다. 또한 PDMS막은 RTV silicone rubber와 경화제(Shin-Etsu Chem. Co., CAT-1402, Japan)를 일정비율(9:1)로 균일하게 혼합한 후 고정된 유리판 위에서 100 μm의 knife gap를 가진 casting knife로 casting하여 40℃의 진공 오븐에서 24시간 건조한 후 투과증발실험에 사용하였다.

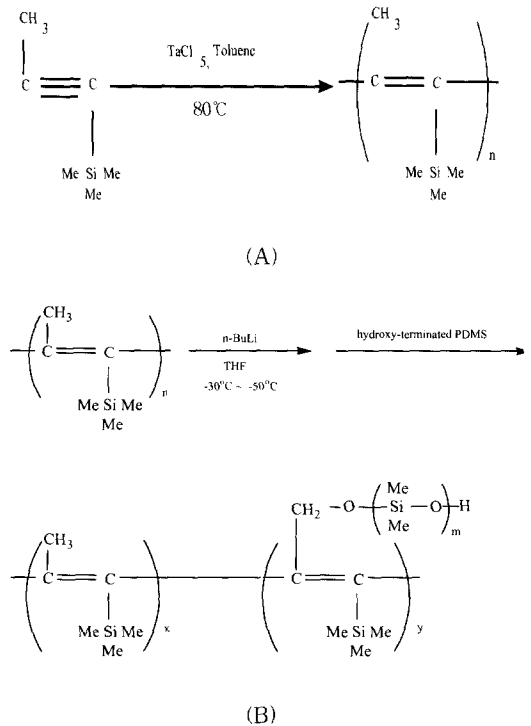
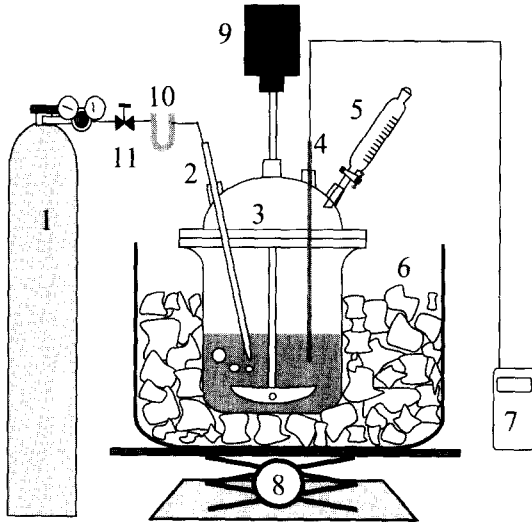


Fig. 2. Synthesis scheme of the preparation of PTMSP(A) and PTMSP-g-PDMS(B).



- |                            |                        |
|----------------------------|------------------------|
| 1. Nitrogen bomb           | 7. Digital thermometer |
| 2. Threaded nitrogen inlet | 8. Support jack        |
| 3. 4-Necked kettle         | 9. Mechanical stirrer  |
| 4. Thermocouple            | 10. Drying tube        |
| 5. Addition funnel         | 11. On-off valve       |
| 6. Dry ice-acetone bath    |                        |

Fig. 3. Apparatus for PTMSP-g-PDMS synthesis.

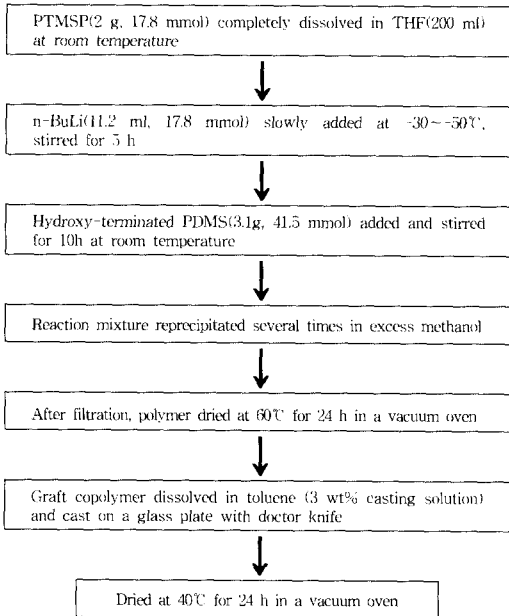


Fig. 4. Procedure of PTMSP-g-PDMS synthesis and membrane preparation process.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 고분자 분리막의 특성조사

##### 3.1.1. 고분자의 화학구조 분석

Fig. 5에 PTMSP, hydroxy-terminated PDMS 및 PTMSP-g-PDMS에 대한 IR curve을 나타냈다. PTMSP homopolymer의 FT-IR spectrum을 나타내는 Fig. 5의 (a)를 보면 PTMSP polymer안에 C=C stretching의 존재로 인해 1560 cm<sup>-1</sup>에서 band가 보였다. 특히 SiC-H deformation의 band 특성이 1244 cm<sup>-1</sup>에서 관찰되었으며 C-Si stretching에 기인한 band들은 835 cm<sup>-1</sup>와 748 cm<sup>-1</sup>에서 나타났다. 이러한 값들은 Masuda 등[20]의 분석 결과와 잘 일치하였다. (b)에는 hydroxy-terminated PDMS polymer의 IR spectrum 분석 결과를 나타내었다. PTMSP homopolymer와는 달리 오일 상태로 분석하였으며 그림에서 보는 바와 같이 1260 cm<sup>-1</sup>에서 Si-C bond가 보이며 1100, 1020 및 800 cm<sup>-1</sup>에서 siloxane bond(Si-O)가 나타났다. (c)에는 PTMSP-g-PDMS의 IR spectrum 분석결과를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 PTMSP polymer로부터 유도된 C=C bond가 1560 cm<sup>-1</sup>에서 관찰되었고 PTMSP의 SiH-C bond 및 hydroxy-terminated PDMS polymer의 Si-C bond로부터 유도된 absorption peak들이 각각 1244와

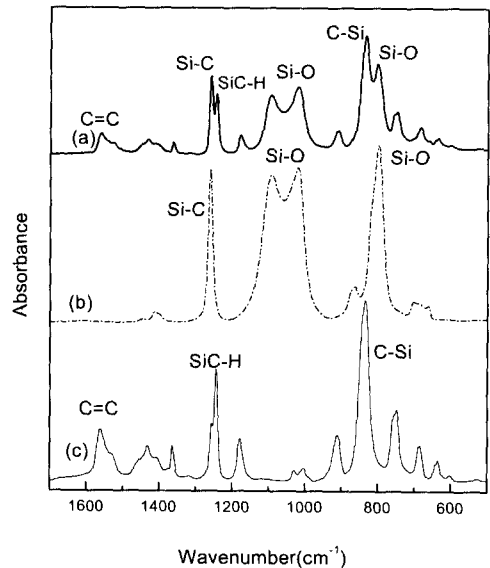


Fig. 5. FT-IR spectra of PTMSP(c), hydroxy-terminated PDMS(b), and PTMSP-g-PDMS(a).

1260  $\text{cm}^{-1}$ 에서 관찰되었다. 또한 hydroxy-terminated PDMS polymer의 Si-O bond로부터 유도된 peak들이 1100, 1020 그리고 800  $\text{cm}^{-1}$ 에서 관찰되었으며 나머지 peak들은 (a)에 보여진 바와 같이 PTMSP polymer의 IR spectrum 분석 결과와 일치하였다. 이와 같이 IR spectrum 분석은 graft copolymer의 화학구조를 지지함은 물론 그래프트 공중합이 성공적으로 수행되었음을 입증하고 있다.

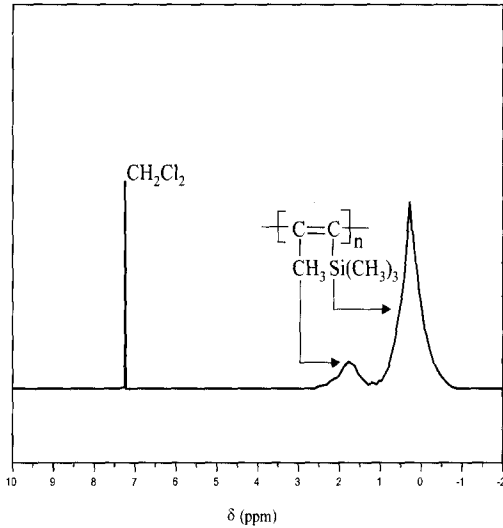


Fig. 6.  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of PTMSP polymer.

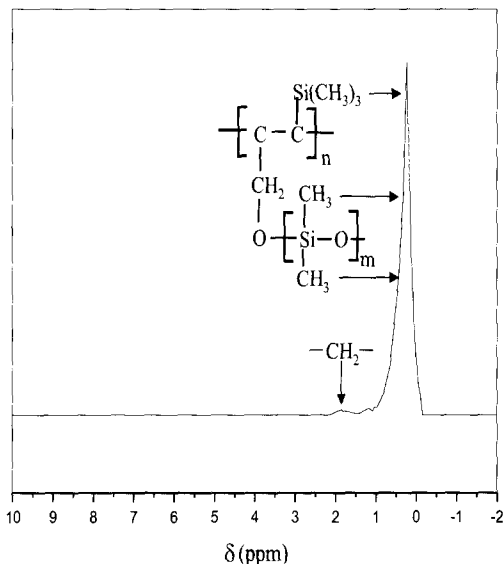


Fig. 7.  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of PTMSP-*g*-PDMS.

또한  $^1\text{H-NMR}$  분석 결과를 Fig. 6과 7에 각각 나타내었다. Fig. 6에서 보는 바와 같이 PTMSP의 경우는 0.3 ppm에서  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  (trimethylsilyl group)의 singlet proton peak와 1.8 ppm에서  $-\text{CH}_3$ 의 broad한 singlet proton peak를 확인 할 수 있었으며  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_3$  peak ratio는 9/3(3/1) 정도로 확인하였다.

그리고 Fig. 7에서 PTMSP-*g*-PDMS의  $^1\text{H-NMR}$  분석 결과 0.2 ppm부근에서 PTMSP의  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 와 hydroxy-terminated PDMS의  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$ 이 같은 환경에 있으므로 sharp한 singlet proton peak를 관찰할 수 있었으며 2 ppm 근처에서 매우 미약하게  $-\text{CH}_2-$  peak를 확인할 수 있었다.

이상의 결과로부터 PTMSP의 합성과 PTMSP로부터 PTMSP-*g*-PDMS의 그래프트 공중합반응이 진행되었음을 알 수 있다.

### 3.1.2. 고분자의 열분석 및 주사전자현미경(SEM)에 의한 막의 단면 관찰

PTMSP와 PTMSP-*g*-PDMS에 대한 DSC 분석 결과를 Fig. 8에, 그리고 TGA 분석 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 또한 Fig. 10에 투과증발실험에서 사용한 PTMSP와 PTMSP-*g*-PDMS 고분자 막들의 단면(cross section)을 나타내었다. Fig. 10의 (a)와 (b)에서 보는 바와 같이 PTMSP막과 PTMSP-*g*-PDMS 그래프트 공중합막은 예상했던 바와 같이 nonporous한 균질 치밀한 구조로 되어 있다. 특히 PTMSP polymer는 유리상 고분자이므로 주사전자현미경을 통해서 봐도 전형적으로 치밀한 유리상 고분자막의 단면구조로 되어있다는 사실을 Fig. 10의 (A)를 통해 관찰할 수 있었다. 한편 Fig. 8에서 보는 바와 같이 PTMSP의 유리전이온도( $T_g$ )는 205 $^{\circ}\text{C}$  근처에서 나타났으나 PTMSP-*g*-PDMS의 유리전이온도는 DSC 측정온도(50~300 $^{\circ}\text{C}$ )범위에서는 관찰되지 않았다. 이러한 이유는 PDMS와 같은 소수성 고무상 고분자는 유리전이온도(순수 PDMS : -117 $^{\circ}\text{C}$ )가 매우 낮으므로 Fig. 10의 (B)에 나타낸 바와 같이 PTMSP polymer의 주쇄에 PDMS가 측쇄로 도입되어 그래프트화 됨으로서 PDMS polymer의 연속상이 PTMSP polymer의 주쇄를 중심으로 서로 불규칙하게 엉켜있는 random coil형태를 취하여 고무상 고분자가 지배적으로 작용하고 있기 때문으로 생각된다.

Fig. 9에서 보는 바와 같이 PTMSP가 340 $^{\circ}\text{C}$  근처에서 열화가 일어난 것으로 보아 무게손실은 질소분위기 속에서 340 $^{\circ}\text{C}$ 에서 시작되었으며 PTMSP-*g*-PDMS의 무게손실은 질소분위기 속에서 PTMSP보

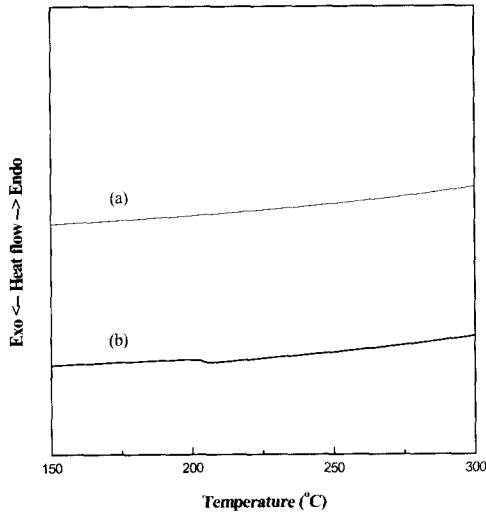


Fig. 8. DSC thermograms of PTMSP(b) and PTMSP-*g*-PDMS(a).

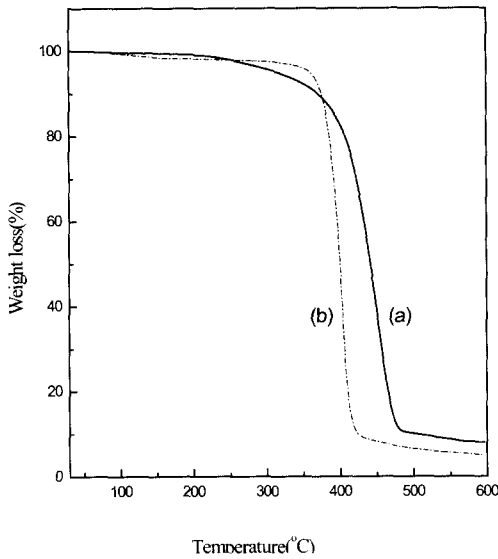
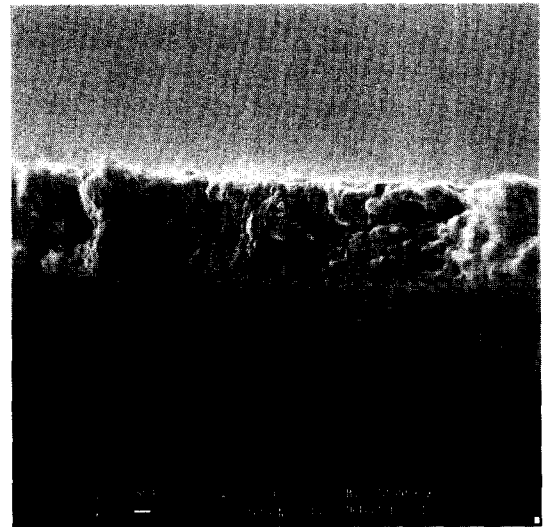


Fig. 9. TGA curves of PTMSP(b) and PTMSP-*g*-PDMS(a).

다 조금 낮은 250°C 근처에서 일어나기 시작하여 380°C 근처에서 급격히 진행되었다. 결과적으로 PTMSP-*g*-PDMS가 PTMSP보다 40°C 높은 온도에서 열화가 일어났음을 알 수 있으며 이는 PTMSP-*g*-PDMS가 PTMSP backbone에 짧은 PDMS 쇄의 도입으로 인하여 열적 안정성이 증가된 다고 보고한 내용[12]과도 일치하였다.



(A) PTMSP



(B) PTMSP-*g*-PDMS

Fig. 10. Cross section at views of PTMSP(A) and PTMSP-*g*-PDMS(B).

### 3.1.3. 접촉각 측정결과

액체성분들에 대한 막의 친화성을 평가하기 위해 각각의 분리대상 물질에 대한 접촉각을 7회 반복 측정한 후 이를 평균하여 결정된 값을 Table 1에 나타냈다. 표에서 보는 바와 같이 실험에 사용한 막들 모

**Table 1.** Contact angles of chlorinated organic hydrocarbons and water to membranes

Membrane	Water	Chloro- form	TCE	PCE
PTMSP	93.28	29.92	29.13	23.24
PDMS	97.24	27.46	25.78	18.47
PTMSP- <i>g</i> -PDMS	94.31	28.56	27.39	21.74

두가 물에 대해서는 가장 높은 값을, PCE에 대해서는 가장 낮은 값을 나타냈다.

본 연구에 사용된 고분자막들은 모두 유기염소계 화합물에 대해 친화성을 나타냈으며 물에 대해서는 거의 친화성이 없었다. 특히 개질된 PTMSP-*g*-PDMS막의 표면은 PTMSP막 표면과 거의 같은 수준의 소수성을 보이고 있어 본 연구에 이용된 모든 막들은 유기염소계 화합물 제거에 유용할 것으로 추정되었다.

### 3.2. 균질 치밀막의 투과증발 분리결과

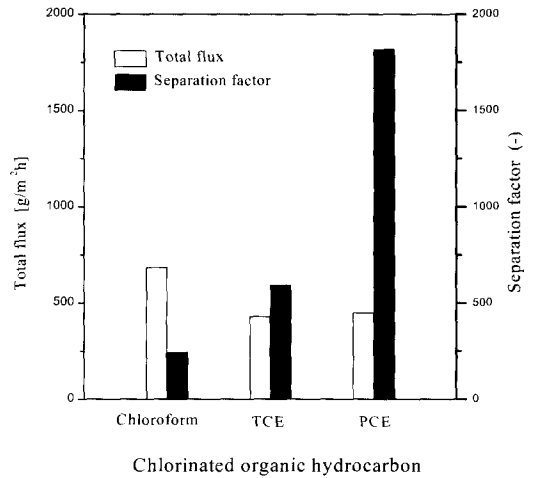
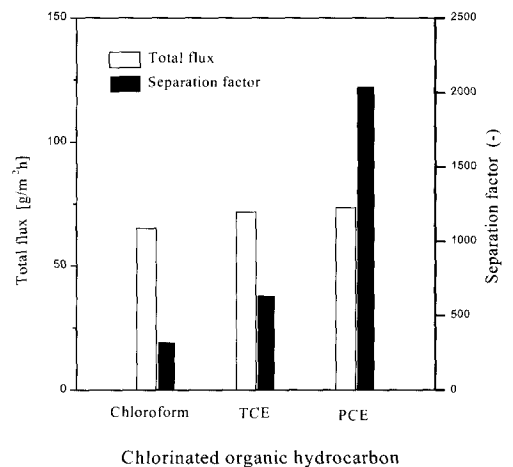
용매 증발법에 의해 제조한 균질 치밀막에 대한 투과증발특성을 수중에 미량 용해되어 있는 유기염소계 화합물의 제거실험을 통해 살펴보았다. 그 결과들은 다음과 같다.

#### 3.2.1. PTMSP막

PTMSP막을 통한 유기염소계 화합물의 분리결과를 Fig. 11에 나타내었다. Fig. 11에 나타낸 바와 같이 투과속도는 342.2  $\text{g/m}^2 \cdot \text{h}$ 에서 685.1  $\text{g/m}^2 \cdot \text{h}$  범위였고 분리계수는 139에서 1822.2의 결과를 보였다. 특히 PCE의 선택도가 1822.2로서 가장 큰 값을 보였고 투과속도는 chloroform이 685.1  $\text{g/m}^2 \cdot \text{h}$ 로서 가장 큰 수치를 보였다. 또한 PTMSP막 표면에서 측정된 접촉각 결과로 미루어 볼 때 가장 낮은 값(23.24°)을 보인 PCE의 선택도가 가장 좋았다.

한편 PTMSP막을 이용한 투과증발 분리실험결과를 PDMS막의 결과(Fig. 12)와 비교해 보면 소수성 고무상 고분자인 PDMS막에 비해 선택성은 떨어지나 투과유량은 각각의 분리대상물질에 대해 거의 7배에 가까운 큰 값을 보여 주고 있다.

PTMSP막은 다른 유리상 고분자막과 비교할 때, 매우 loose한 구조를 갖고 있어 Table 2[21]에 나타낸 바와 같이 segment사이의 거리가 비교적 멀다. 또한 기체 및 액체분리와 관련된 많은 연구논문들이

**Fig. 11.** Pervaporation performances of PTMSP membrane.**Fig. 12.** Pervaporation performances of PDMS membrane.

PTMSP는 rigid polymer임에도 불구하고 용적이 크며 유동성이 좋은 trimethylsilyl group(-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)으로 인하여 siloxane bond(Si-O bond)가 있는 rubbery polymer인 PDMS보다 과량의 자유부피를 갖는다고 보고하고 있다[3-6, 14, 22-23]. 반면에 Table 1에 나타낸 접촉각 측정결과에서도 알 수 있듯이 PTMSP는 PDMS보다 분리대상 물질에 대해 소수성이 낮다. 결국 이러한 이유 때문에 PTMSP막이 PDMS막에 비해 투과유량은 높고 선택성은 낮은 값을 보여주는 것이라고 생각된다.

**Table 2.** Comparison of interchain gap in the several polymers

Polymer	Gap width(Å)
Polyethylene	0.9
Polytetrafluoroethane	2.2
Polyvinyltrimethylsilane	2.0
PTMSP	3.3

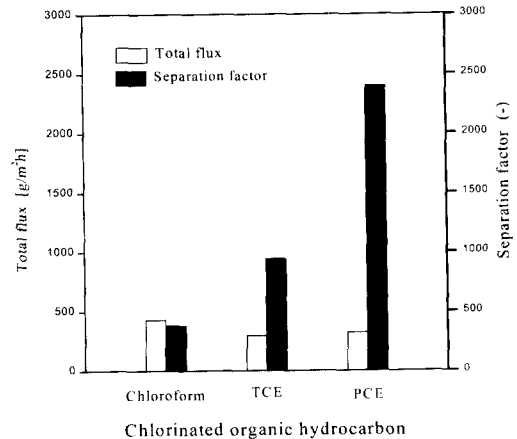
3.2.2. PDMS막

PTMSP막과 PTMSP-g-PDMS막의 투과증발 특성을 비교하기 위한 객관적 자료제공을 위해서 PDMS막을 제조하여 투과증발실험을 수행하였다. 이 결과들을 Fig. 12에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 투과속도는 65.3 g/m<sup>2</sup>·h에서 73.6 g/m<sup>2</sup>·h범위의 값을 보였고 선택도는 152.8에서 2031.2범위의 결과를 나타냈다. 특히 PCE의 선택도가 다른 용질에 비해 월등히 높은 값을 보이고 있으며 투과유량도 가장 좋은 결과를 나타내고 있다. 전체적으로 이들 결과를 PTMSP막과 비교해 보면 선택성은 다소 향상되었으나 투과성은 상당히 낮은 결과를 보이고 있다.

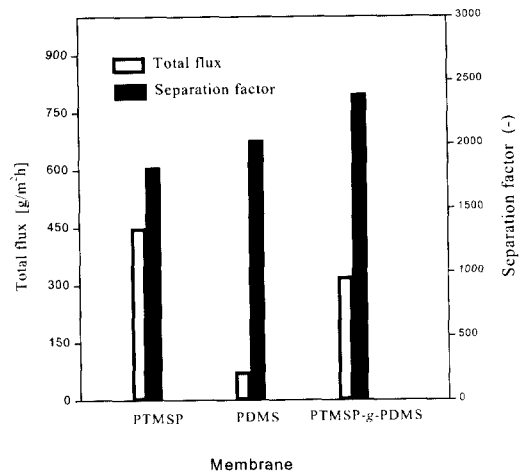
소수성 고분자 고분자인 PDMS는 투과증발법에 의한 액체혼합물의 분리뿐만 아니라 기체투과용 소재로서도 널리 쓰이고 있으며 특히 PTMSP가 등장하기까지는 유연한 siloxane bond 때문에 기체투과성이 뛰어난 소재로 각광을 받았었다. 그럼에도 불구하고 PTMSP막과 비교할 때 모든 분리대상물질에 대해 아주 낮은 투과유량 값을 나타냈다. 역으로 말하면 PTMSP막의 투과성은 chloroform에 대해서 10배 이상 크며 다른 2종류의 유기용질에 대해서도 거의 7배에 가까운 높은 수치를 보이고 있다. 이러한 이유는 PTMSP가 다른 고분자와 비교할 때 자유부피가 매우 크기 때문이며 이들 결과는 기체분리와 관련된 많은 연구보고[4, 22, 23]와도 비교적 잘 일치하였다. 한편 Fig. 14에는 본 연구에 사용된 균질 치밀막에 의한 PCE의 투과증발 분리시험결과만을 나타내었다. PCE의 투과유량은 73.6 g/m<sup>2</sup>·h에서 449.6 g/m<sup>2</sup>·h로서 넓은 범위에 걸쳐있으며 선택도는 1822.2에서 2394.4범위로서 본 실험에서 이용한 막들은 다른 분리대상 용질에 비해 PCE의 선택도가 가장 좋아 PCE의 선택적 제거에 유용함을 확인할 수 있었다.

3.2.3. PTMSP-g-PDMS막의 투과증발 특성

PTMSP-g-PDMS막을 이용한 유기염소계 화합물의 투과증발 분리실험결과를 Fig. 14에 나타내었다. 선택도



**Fig. 13.** Pervaporation performances of PCE with membranes.



**Fig. 14.** Pervaporation performances of PTMSP-g-PDMS membrane.

는 216에서 2394.4범위였으며 투과유량은 244 g/m<sup>2</sup>·h에서 428.2 g/m<sup>2</sup>·h의 값을 보였다. 그림에서 보는 바와 같이 PCE의 선택도가 가장 우수했으며 투과유량은 chloroform에서 가장 좋은 결과를 보여주었다. PCE의 분리계수는 2394.4로서 앞서 기술한 PTMSP막(1822.2)과 PDMS막(2031.2)보다도 큰 값을 보였으나 투과속도는 321.1 g/m<sup>2</sup>·h로서 PTMSP막(449.6 g/m<sup>2</sup>·h)보다는 작고 PDMS막(73.6 g/m<sup>2</sup>·h)보다는 증대된 값을 나타냈다.

종합적으로 이들 결과를 PTMSP막과 비교해 보면 투과유량은 다소 낮은 값을 보였으나 선택도는 크게 향상된 결과를 나타내었다. 또한 PDMS막과 비교해



불 때 선택도는 다소 증가하였으나 투과속도는 크게 향상된 결과를 보여주었다. 즉 PTMSP-*g*-PDMS막을 사용한 투과증발 분리실험 결과는 PTMSP, PDMS막과 비교할 때 선택도는 가장 우수하였으며 투과유량은 PDMS막보다는 크고 PTMSP막 보다는 작은 값을 보였다.

PTMSP막은 많은 microvoid로부터 유도된 과량의 자유부피(excess free volume)를 포함한다고 알려져 왔다[5]. Nagase 등은 투과증발법에 의해 에탄올수용액에서 에탄올의 분리시, PTMSP막에서 에탄올의 선택투과성은 자유부피의 존재와 microvoid의 소수성 때문에 생긴다고 발표하였다[24]. 마찬가지로 본 연구에서도 PTMSP막에서 소수성 유기염소계 화합물의 선택투과성은 막 내부에 자유부피의 존재와 자유부피를 형성하는 microvoid의 소수성 때문이라고 볼 수 있다. 따라서 PTMSP의 주쇄에 PDMS 측쇄의 도입으로 인해 PTMSP막에 존재하는 microvoid는 더욱 소수성이 되며 또한 PDMS 측쇄들이 microvoid을 채워서 막의 자유부피를 감소시킴으로서 공간(void)을 통한 투과가 방해를 받게된다[24]. 결국 이러한 이유 때문에 PTMSP-*g*-PDMS막은 PTMSP막보다는 소수성이 증대되어 선택도는 증가하게되고 반면에 자유부피의 감소로 인하여 투과성은 감소하게된 것으로 해석할 수 있다.

### 3.3. 균질 치밀막의 조업시간에 따른 투과특성 변화

투과증발법에 의한 액체혼합물의 분리실험에서 PTMSP막과 관련한 물리적 노화관련 연구내용을 살펴보면, 松水 등[25]은 초기의 PTMSP막의 투과성능은 투과유량이  $180 \text{ g/m}^2 \cdot \text{h}$ , 선택도가 260이었으나 실험개시 후 40일에 각각  $1/10(18 \text{ g/m}^2 \cdot \text{h})$ ,  $1/40(6.5)$ 로 감소했다고 보고 한 바 있으며 Kang 등[7]은  $100^\circ\text{C}$ 에서 4일 동안 열처리된 PTMSP막의 밀도는  $0.943 \text{ g/cm}^3$ 로서 열처리되지 않은 PTMSP막의 밀도  $0.940 \text{ g/cm}^3$ 보다 증가하여 이로 인하여 투과유량과 선택도가 감소했다고 보고한 바 있다.

또한 기체분리 실험에서 PTMSP막의 물리적 노화 관련 보고를 살펴보면, Takada 등[26]은 기체투과 실험에서 산소투과계수는 PTMSP막을  $100^\circ\text{C}$ 에서 열처리함으로써 급격히 감소했다고 발표하였으며 Shimomura 등[5]도  $30^\circ\text{C}$  진공 속에서 PTMSP막을 약 100일간 두었을 때 isobutane에 대한 투과계수 값이  $1/10$ 로 감소했다고 보고 한 바 있다.

본 연구에서는 Fig. 15와 16에 나타낸 바와 같이 열처리하지 않은 pure-PTMSP막, 1일간  $100^\circ\text{C}$  진공

오븐에서 열처리한 annealed-PTMSP막 및 PTMSP-*g*-PDMS막 그리고 PDMS막을 사용하여 조업시간에 따른 투과특성(transport property)을 연속 10일간 0.05 wt% chloroform 수용액을 이용한 투과증발 분리실험을 통해 살펴보았다. 특히 1일간  $100^\circ\text{C}$  진공오븐에서 열처리한 annealed-PTMSP막을 객관적 비교자료로 활용한 이유는 시간과 온도에 따른 열처리 과정에 의한 PTMSP막의 물리적 노화과정을 살펴보는 것이 주목적이 아니라 PTMSP를 PDMS로 개질하였을 때 물리적 노화 현상이 방지되는지의 여부를 살펴보는 것이 본 연구의 주된 목적이므로 몇몇 연구보고[7, 26]에서 많이 이용된 온도인  $100^\circ\text{C}$ 를 임의로 정하여 보편적으로 많이 이용되는 온도인  $100^\circ\text{C}$ 를 임의로 정하여 다른 막들과 투과특성을 서로 비교하여 보았다. 그림에서 보는 바와 같이 PDMS막은 실험기간동안 꾸준한 투과특성을 보였으나 pure-PTMSP막과 annealed-PTMSP막은 시간의 지나면서 자유부피 감소로 인하여 투과특성이 현저히 감소하였다. annealed-PTMSP막은 1일째 투과유량은  $220.5 \text{ g/m}^2 \cdot \text{h}$ , 선택도는 105.6으로서 pure-PTMSP막에 비해 투과특성이 크게 낮은 상태를 유지하다가 10일째에 이르러 각각  $91.6 \text{ g/m}^2 \cdot \text{h}$ , 59.3으로 크게 감소하였다. 이와 같이 pure-PTMSP막보다 annealed-PTMSP막에서 전체적으로 투과특성이 더 감소하게 된 것은 PTMSP막 내에 존재하는 microvoid가 열처리 중에 수축하여 작아지거나 그 수가 줄어들기도 해서 PTMSP막의 밀

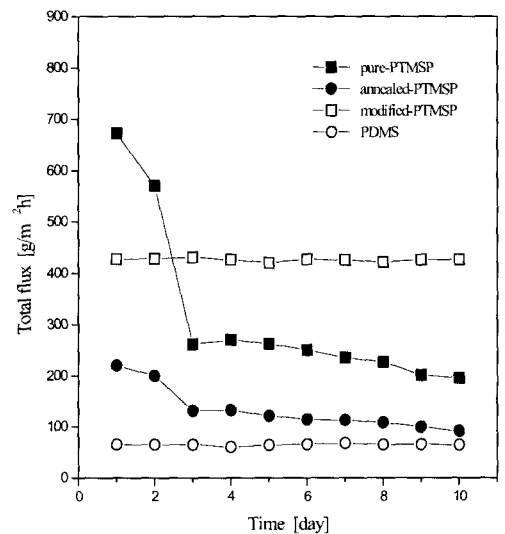


Fig. 15. Long term flux data for dense polymer membranes.

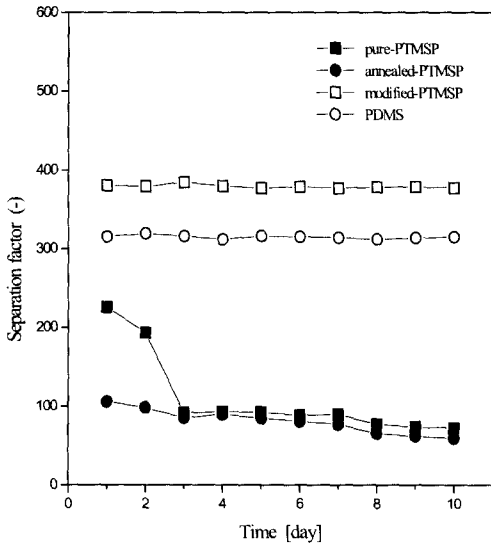


Fig. 16. Long term separation factor data for dense polymer membranes.

도증가를 가속화시켰기 때문으로 짐작된다. 그러나 PTMSP막들의 초기 투과특성과 말기 투과특성 data를 비교할 경우 조업시간에 따른 안정도는 annealed-PTMSP막이 훨씬 크게 나타났다. 이것은 annealed-PTMSP막이 열처리하는 동안 이미 물리적 노화가 어느 정도 일어난 상태라서 실제 조업시간에 따른 투과실험 과정에서는 pure-PTMSP막에 비해 물리적 노화가 일어나는 비율이 줄어들었기 때문이라고 생각된다. 또한 pure-PTMSP, annealed-PTMSP막 모두 물리적 노화가 일어나 투과특성이 감소했음에도 불구하고 초기 PDMS막의 투과유량과 비교하면 여전히 높은 값을 보여주었다. 특히 PDMS로 개질된 PTMSP-g-PDMS막은 PTMSP막들과는 달리 지속적인 투과특성을 나타내어 실험기간 동안 물리적 노화현상을 거의 찾아 볼 수 없었다. 이러한 이유는 아마도 PTMSP의 주쇄에 측쇄로 자리잡은 PDMS가 물리적 노화 과정을 저지하였기 때문이라고 사료되며[7] 본 연구의 목적에 잘 부합되는 결과라고 볼 수 있다.

3.4. 균질 치밀막의 투과특성과 팽윤과의 상관관계

균질 치밀막의 팽윤실험에서 막에 흡착된 유기염소계 화합물(CI-HCs) 또는 물의 양을 측정하였다. 그리고 흡착된 유기염소계 화합물 또는 물의 양을 상대적 팽윤도(relative swelling degree)( $\frac{S_{CI-HCs}}{S_{water}}$ )로 나타내어 균질 치밀막의 투과특성과 상대적 팽윤도의 상관관계를 Fig. 17~19에 나타내었으며 Table 2에는

본 실험에 이용된 유기염소계 화합물의 용해도 파라미터 등의 물리적 특성을 나타내었다.

Fig. 17~19에서 보는 바와 같이 상대적 팽윤도가 증가함에 따라 균질 치밀막에서 유기염소계 화합물에 대한 선택도가 PCE > TCE > chloroform 순으로 증가하는 경향을 보여 막에 sorption되는 양이 큰 유기염소계 화합물일수록 투과증발 분리실험(Fig. 11~14)에서도 선택도가 우수함을 알 수 있었다. 한편 이러한 경향을 松木 등[25]이 제시한 PTMSP막의 용해도 파라미터값(25.1)과 Table 3을 기초로 하여 해석해 보면, PTMSP막의 용해도 파라미터와 근접된 용해도 파라미터값을 갖는 유기염소계 화합물일수록 막에 선택수착되는 양이 많아져 위에 나타난 순서대로 선택도가 증가하는 것으로 해석할 수 있다.

또한 모든 분리대상 용질에 대해 막별로 sorption되는 양을 비교해보면 PTMSP-g-PDMS > PDMS > PTMSP 순으로 나타나 PTMSP-g-PDMS막이 PDMS와 PTMSP막보다 투과증발 분리실험 결과에서도 모든 분리대상 용질에 대해 전체적으로 우수한 선택도를 보여 sorption이 선택도에 절대적인 영향을 미치는 결과를 나타냈다. 그러나 Fig. 17~19에 나타난 바와 같이 균질 치밀막들에서 상대적 팽윤도가 증가하여도 투과유량은 같이 증가하지 않음을 볼 수 있다. 이러한 사실로부터 막이 공급액조성에서 유기염소계 화합물에 대해 선택적수착이 크게 일어나면 상대적 팽윤도가 증가하여 선택도는 큰 값을 갖게 되며, 따라서 상대적 팽윤도값의 크기는 막에 흡착되는 공급액의 양과는 무관하다는 사실을 알 수 있었다. 앞서 Fig. 12의 PDMS막을 이용한 경우가 Fig. 11의

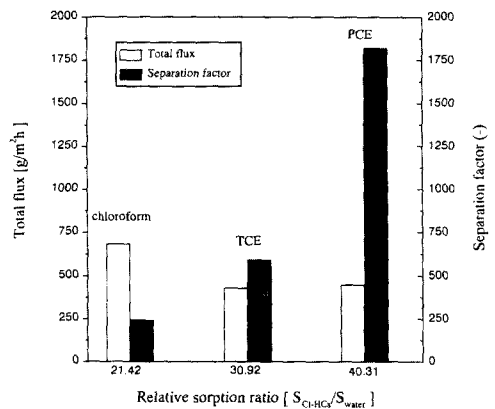


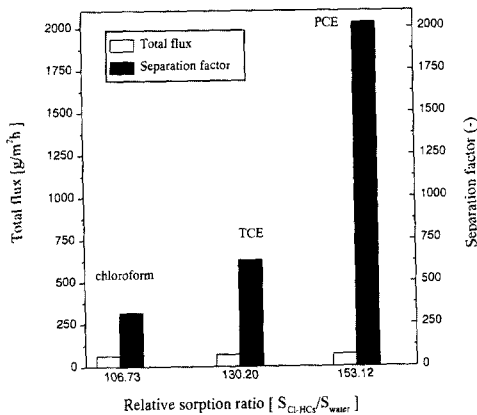
Fig. 17. Effects of relative swelling degree on flux and separation factor for PTMSP membrane.

**Table 3.** Physical properties of chlorinated organic hydrocarbons<sup>a</sup>

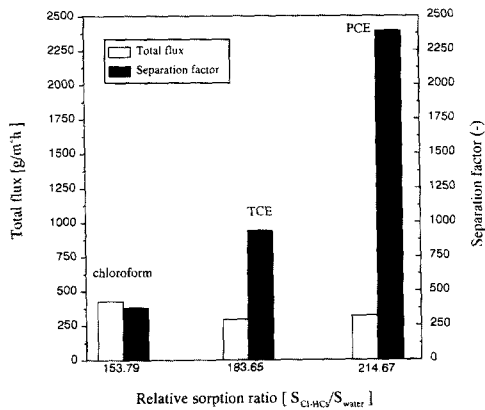
Sample	Molar volume (cm <sup>3</sup> /mol)	$\delta_d$ (J/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>	$\delta_p$ (J/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>	$\delta_h$ (J/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>	Solubility parameter ( $\delta$ ) (J/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>
Chloroform	80.7	17.8	3.1	5.7	20.4
TCE	90.2	18.0	3.1	5.3	22.7
PCE	101.1	19.0	6.5	2.9	24.2

Solubility parameter ( $\delta$ ) of PTMSP membrane is 25.1 Ref. [25].

<sup>a</sup>Data obtained from Refs. [25, 27, 28].



**Fig. 18.** Effects of relative swelling degree on flux and separation factor for PDMS membrane.



**Fig. 19.** Effects of relative swelling degree on flux and separation factor for PTMSP-g-PDMS membrane.

PTMSP막을 이용했을 때에 비해 모든 분리대상 용질에 대해 투과유량은 작은 값을 보이지만 이와 반대로 선택도는 높아 같은 경향을 나타내고 있다. 그러므로 모든 분리대상 용질에 대해 상대적 팽윤도는 PDMS막이 PTMSP막보다 큰 값을 갖게된다고 사료된다. 그 결과 상대적 팽윤도는 투과증발 특성 중 투과유량보다는 선택도에 더 큰 상관관계가 있음을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

본 연구는 시간이 경과함에 따라 자유부피감소로 나타나는 PTMSP막의 물리적 노화를 늦추거나 방지할 목적으로 PTMSP-g-PDMS막을 제조하였다. 그리고 균질 치밀막들의 투과증발 결과와 접촉각 측정 및 팽윤실험을 통해 얻은 결과를 요약하면 다음과 같다.

(1) 본 연구에 사용된 PTMSP막의 투과유량은 PDMS막과 비교할 때 모든 분리대상 물질에 대해 거의 7배나 높은 값을 보였으나 선택도는 오히려 낮은 결과를 나타내었다. 반면에 PTMSP-g-PDMS막은 PTMSP막 보다는 선택도는 높고 투과유량은 낮았으며 PDMS막에 비해 선택도와 투과유량 모두 향상된 결과를 보여주었다.

(2) 접촉각 측정결과 본 연구에 사용된 고분자막들은 모두 분리대상 용질에 대해 친화성을 보여 유기염소계 화합물 제거에 적합함을 알 수 있었다. 그리고 균질 치밀막에 대한 유기염소계 화합물의 접촉각이 작을수록, 상대적 팽윤도( $\frac{S_{Cl-HCs}}{S_{water}}$ )가 클수록 선택도가 증가하여 접촉각과 상대적 팽윤도는 선택도와 밀접한 상관관계를 보였으나 투과유량과는 무관하였다.

(3) 균질 치밀막들을 이용한 조업시간에 따른 투과

특성을 보면 PTMSP막들은 시간이 지나면서 자유부피 감소로 인하여 투과특성이 크게 감소하였으나 개질된 PTMSP-g-PDMS막은 지속적인 투과특성을 나타내어 물리적 노화현상은 거의 없었다. 위의 결과로 본 연구에 사용된 막들은 PCE에 대해 가장 높은 선택도를 나타내어 PCE의 선택적 제거에 유용함을 알 수 있었다.

### 참 고 문 헌

1. T. Masuda, B. Z. Tang, and T. Higashimura, *Polymer J.*, **18**, 565 (1986).
2. T. Masuda, M. Takatsuka, B. Z. Tang, and T. Higashimura, *J. Membrane Sci.*, **49**, 69 (1990).
3. H. Odani and T. Uyeda, *Polymer J.*, **23**(5), 467 (1991).
4. T. Nakagawa, T. Saito, S. Asakawa, and Y. Saito, *Gas Sep. Purif.*, **2**, 3 (1988).
5. H. Shimomura, K. Nakanishi, H. Odani, M. Kurata, T. Masuda, and Higashimura, T.: *Kobunshi Ronbunshu*, **43**, 747 (1986).
6. N. A. Plate, A. K. Bokarev, N. E. Kaliuzhnyi, E. G. Litvinova, V. S. Khotimskii, V. V. Volkov, and Yu. P. Yampol'skii, *J. Membrane Sci.*, **60**, 13 (1991).
7. Y. S. Kang, E. M. Shin, B. S. Jung, and J. J. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **53**, 317 (1994).
8. M. Yoshikawa, M. Kishida, M. Tanigaki, and W. Eguchi, *J. Membrane Sci.*, **47**, 53 (1989).
9. S. Tasaka, N. Inagaki, and M. Igawa, *J. Polym. Sci., Polym. Phys., Ed.*, **29**, 691 (1991).
10. K. K. Hsu, S. Nataraj, R. M. Thorogood, and P. S. Puri, *J. Membrane Sci.*, **79**, 1 (1993).
11. Y. Nagase, Y. Takamura, and K. Matsui, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 185 (1991).
12. Y. Nagase, T. Ueda, K. Matsui, and M. Uchikura, *J. Polym. Sci., Polym. Phys., Ed.*, **29**, 171 (1991).
13. Y. Nagase, K. Sugimoto, Y. Takamura, and K. Matsui, *J. Appl. Polym. Sci.*, **43**, 1227 (1991).
14. M. Langsam, M. Anand, and E. J. Karwacki, *Gas Sep. Purif.*, **2**, 162 (1988).
15. J. Wenchang, S. S. Sikdar, and S. T. Hwang, *J. Membrane Sci.*, **93**, 1 (1994).
16. C. Dotremont, S. Goethaert, and C. Vandecasteele, *Desalination*, **91**, 177 (1993).
17. H. H. Nijhuis, M. H. V. Mulder, and C. A. Smolder, *J. Appl. Polym. Sci.*, **47**, 2227 (1993).
18. L. M. Robeson and M. Langsam, *Sep. Sci. Technol.*, **27**(10), 1245 (1992).
19. G.S. Luo, M. Niang and P. Schaetzel, *J. Membrane Sci.*, **125**, 237 (1997).
20. T. Masuda, E. Isobe, and T. Higashimura, *Macromolecules*, **18**, 841 (1985).
21. Srinivasan, R., Auvil, S.R. and Burban, P.M.: *J. Membrane Sci.*, **86**, 67 (1994).
22. M. Langsam and L. M. Robeson, *Polym. Engin. Sci.*, **29**(1), 44 (1989).
23. T. Nakagawa, S. Fujisaki, H. Nakano, and A. Higuchi, *J. Membrane Sci.*, **94**, 183 (1994).
24. Y. Nagase, K. Ishihara and K. Matsui, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **28**, 377 (1990).
25. 大矢晴彦, 佐藤亨久, 松本幹治, 原 達也, 根岸洋一: *水道協會雜誌*, **59**(8), 2 (1990).
26. K. Takada, H. Matsuya, T. Masuda and T. Higashimura, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 1605 (1985).
27. D. W. Van Krevelen, and P. J. Hoftyzer, "Properties of Polymers", Elsevier Science Publishing Company Inc., 130-154 (1976).
28. J. Brandrup and E. H. Immergut, "Polymer Handbook", 3rd Ed., John Wiley & Sons, Inc., VII 536 (1989).