

술폰화된 polysulfone 비대칭막의 제조와 이를 이용한 물-부탄올 수용액의 탈수 거동

변인섭·백귀찬·차시환*·권창오**·서종원***·김용욱†

경희대학교 공과대학 화학공학과, *김천대학 소방안전과, **환경관리과, ***신흥대학 환경위생과
(1999년 4월 24일 접수, 1999년 9월 3일 채택)

Dehydration Behavior of Water-butanol Solutions through Asymmetric Sulfonated Polysulfone Membrane

In-Seop Byun, Gwi-Chan Paik, Si-Hoan Cha*, Chang-Oh Kwon**,
Jong-Won Seo***, and Yong-Wook Kim†

Dept. of Industrial Chemistry, College of Engineering, Kyung Hee University, Yong In, Korea 449-701

*Division of Fire-Safety Management, **Division of Environmental Management,
College of Kim Cheon, Kim Cheon, Korea,

***Division of Environmental Hygiene, College of Shin Heung, Euijung-bu 480-701, Korea

(Received April 24, 1999, Accepted September 3, 1999)

요 약 : Polysulfone을 술폰화하여 물-부탄올 용액의 분리를 위한 투과증발용 비대칭막을 제조하였다. 술폰화제로는 chlorosulfonic acid-trimethylchlorosilane을 반응시킨 후 이용하였다. FT-IR과 $^1\text{H-NMR}$ 을 이용하여 치환여부를 살펴보고 술폰화정도는 역적정법과 $^1\text{H-NMR}$ 을 이용하여 구하였다. DSC와 TGA를 이용하여 열적 특성변화를 알아보았다. 비대칭막을 제조하기 위하여 N-methyl-2-pyrrolidone (NMP)과 diethyleneglycol dimethyl ether (DGDE)의 혼합용매를 사용하였다. SEM을 이용하여 단면과 skin layer의 구조변화를 살펴보고았다. 본 연구에서 제조한 비대칭막은 dense film에 비하여 물에 대한 선택도는 거의 변화가 없고 투과유량은 약 80배 정도 증가하였다.

Abstract : Asymmetric membranes for pervaporation were prepared with polysulfone and sulfonated polysulfone in order to separate water from 90% by weight butanol solution. Chlorosulfonic acid was reacted with trimethylchlorosilane for using as a sulfonating agent. The prepared polymers were characterized with FT-IR and $^1\text{H-NMR}$. The thermal properties of the polymers were examined with DSC and TGA. Back titration method was used for the evaluation of the degree of sulfonation or the ion exchange capacity. N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) and diethyleneglycol dimethyl ether (DGDE) cosolvent were used for the preparation of asymmetric membranes. The cross section and skin layer of the membranes were examined with scanning electron microscopy to investigate membrane structure formed with cosolvent composition in the casting solution. In this article, the selectivity of the dense films were not different from each other so much. However, the permeation rates were significantly increased as much as 80 times compared to that of dense film.

1. 서 론

최근, 수많은 연구를 통해서 적당한 분리막을 이용한 투과증발이 유기 액체 혼합물의 분리를 위하여 매우 효과적이라는 것이 밝혀졌다[1-3]. 이론적으로, 모든 농도 범위에서 액체 혼합물을 분리하는 기술이 개발되어 왔지만 공비 혼합물(azeotrope)이나 비점이 비슷한 혼합물 혹은 이성질체(isomer)의 분리를 위해서는 투과증발법이 매우 효과적이다. 선택적으로 물을 투과시킬 수 있는 친수성 막을 이용하여 물-알콜 공비 혼합물의 분리에 관한 연구가 많이 진행되어 왔다[4-8]. 투과증발법은 공비를 이루는 알콜 용액에서 물을 선택적으로 제거할 수 있는 매우 잠재적인 분야이다.

생물 공정 분야에서 발효공정을 통해서 방출되는 부탄올은 세포에 치명적으로 작용하므로 지속적인 제거를 해야 할 필요가 있다. 또한 이렇게 제거되는 부탄올을 농축하기 위하여 증류공정이 이용이 되지만 소량의 물이 함유되어 있는 경우 부탄올과의 상호작용으로 인해서 공비혼합물을 형성하게 되고 더 이상의 분리가 어렵게 된다. 물론 실제 공정에 있어서는 poly(vinyl alcohol)이나 poly(acrylic acid)를 가교시킨 친수성 고분자를 투과증발에 이용할 경우 선택도와 투과유량을 크게 할 수 있지만 본 연구에서는 실제 공정에서의 응용을 목표로 한 것이 아니라 소수성 고분자의 친수화에 따른 물의 투과현상에 대한 거동을 고찰하고 또한 dope의 용매 조성에 따른 비대칭 고분자막의 형상에 대한 변화를 살펴보는 데 의의가 있다고 할 수 있다.

본 연구에서는 화학적으로 용매에 대한 저항성이 있고 열적 안정성이 우수하며 물리적 특성이 우수한 polysulfone를 기본 고분자로 하여 chlorosulfonic acid-trimethylchlorosilane을 술포화제로 이용하여 술포화시킨 sulfonated polysulfone을 고분자 소재로 사용하여 투과증발용 비대칭막으로 제조하고 술포화와 비대칭화된 막의 부탄올 수용액에 대한 물의 투과증발 거동을 살펴보았다.

2. 실험

2.1. 시약 및 재료

실험에 사용된 고분자인 polysulfone(PSf, Udel[®]-p 1700, Amoco)은 130℃에서 10시간 동안 건조한 후 정제없이 사용하였다. 술포화제는 chlorosulfonic acid (CSA, Aldrich)를 trimethylchlorosilane(TMCS, Al-

drich)에 정제없이 5시간 동안 교반시키면서 1 : 1의 물비로 반응시킨 후(CSA-TMCS) 사용하였다.

술포화에 사용된 용매로는 dichloroethane(DCE, Aldrich)을 정제없이 사용하였다. 비대칭막을 제조하기 위한 용매로는 N-methyl-2-pyrrolidone(NMP, Aldrich)와 diethyleneglycol dimethyl ether(DGDE, Aldrich)를 정제없이 사용하였다[13].

2.2. 술포화

PSf 10 g(0.024 mol/repeating unit)을 DCE 100 ml에 용해시킨 후 CSA-TMCS 술포화제를 4.6 g(0.024 mol)과 9.2 g(0.048 mol)로 변화시키면서 반응계에서 서서히 투입하였다. 반응시 발생하는 염산 가스를 제거하기 위하여 triethylamine을 4.86 g(0.048 mol) 첨가하였다. 반응계의 온도는 20℃로 고정하고 반응시간은 6시간으로 하였다. PSf의 repeating unit에 대한 CSA-TMCS의 물비를 1/1로 고정시켜서 얻은 sulfonated PSf를 SPSf-1, 1/2로 고정시켜서 얻은 고분자를 SPSf-2로 명명하였다.

2.3. 고분자 특성조사

술포산기의 치환여부를 확인하기 위하여 FT-IR (MIDAC 2000)과 ¹H-NMR(Variann Unity 300, solvent : deuterated DMSO, standard : TMS)을 사용하였고, 열적 특성을 살펴보기 위하여 Differential Scanning Calorimetry(DSC, TA instrument DSC 2910)와 ThermoGravimetric Analysis(TGA, Du-pont model 951)를 사용하였다. 특히 DSC는 승온속도를 20℃/min으로 하여 질소 분위기하에서 350℃까지 2번 가열하여 유리전이온도를 구하였고 TGA는 150℃까지 한 번 가열하여 술포산기에 흡수되어 있는 수분을 완전히 제거한 후 30℃에서 800℃까지 질소 분위기하에서 20℃/min으로 다시 가열하여 무게 감소를 측정하였다.

고분자 주쇄의 분해정도를 살펴보기 위하여 inherent viscosity를 이용하였다. Ubbelohde viscometer를 이용하여 0.5 g/dL NMP 용액을 30±0.1℃에서 낙하시켜서 측정하였다. Sulfonated PSf(PSF)에 함유되어 있는 술포산기의 치환정도를 살펴보기 위하여 Fisher의 역적정법 (Back Titration method)[9-12]과 ¹H-NMR[12]을 이용하였다. Fisher의 역적정법에 의한 이온교환용량(ion exchange capacity (IEC))은 0.1N NaOH 술포산기를 sodium으로 치환시킨 후 남아있는 NaOH를 0.1N HCl로 적정하여 다음 식을 이용하여 구하였다.

$$IEC(\text{meq/g}) = \frac{50 \times N_{\text{NaOH}} - Y \times N_{\text{HCl}}}{\text{Polymer Wt.}}$$

여기서,

Y : 소모된 HCl의 양, N_{HCl} : HCl의 노르말 농도, N_{NaOH} : NaOH의 노르말 농도를 지칭한다.

구해진 이온교환용량을 이용하여 치환도(degree of substitution (DS))를 다음 식을 이용하여 구하였다.

$$DS = \frac{410 \times IEC}{1000 + 410 IEC - 490 IEC}$$

$^1\text{H-NMR}$ 에 의한 DS값을 구하기 위하여 다음 식을 이용하였다.

$$\frac{n}{16 - 2n} = \frac{A H_E}{\sum A H_{2a, 2b, c, d, 4f, 4g}}$$

$$z = \frac{A H_E}{\sum H_{2a, 2b, c, d, 4f, 4g}}$$

$$x = \frac{16z}{1 + 2z} \times 100$$

여기서,

x : degree of substitution(mole %), AH_E : integral H_E , $\sum AH_{2a, 2b, c, d, 4f, 4g}$: integrals

$H_{2a, 2b, c, d, 4f, 4g}$

2.4. 비대칭막(asymmetric membrane) 제조

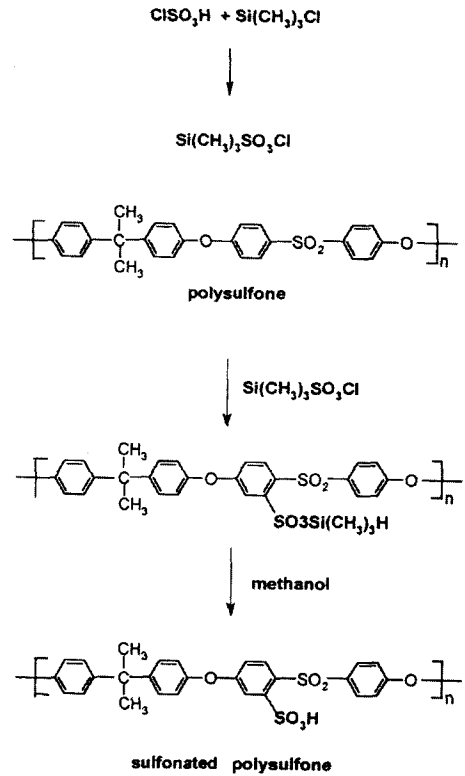
PSf와 SPSf의 투과증발용 비대칭막을 제조하기 위하여 고분자의 농도를 23 wt%로 고정시키고 NMP와 DGDE를 각각 8/2, 6/4, 4/6 및 2/8로 변화시키면서 제막용액을 제조하였다. Polypropylene 부직포 위에 200 μm 두께의 casting knife를 사용하여 65% 상대 습도, 25 $^{\circ}\text{C}$ 의 조건에서 casting한 후, 30초 동안 용매 증발시간을 거치고 4 $^{\circ}\text{C}$ 증류수에 담근 후 하루 동안 흐르는 물에 세척하여 남아 있는 용매를 완전히 제거하였다.

2.5. 주사전자현미경(SEM, Oxford) 관찰

비대칭막의 단면구조를 조사하기 위하여 액체질소 내에서 동결 절단 후, 금을 증착시켜서 관찰하였다.

2.6. 투과증발거동 측정

90 wt%의 부탄올 수용액을 이용하여 50 $^{\circ}\text{C}$ 에서 진공 상태로 만든 후 막을 통과한 수증기를 응축시켜서 선택도와 투과속도를 측정하였다. 투과 cell의 몸체는



Scheme. Reaction procedure scheme of PSf by CSA and TMCS.

안지름 3.5 cm의 스테인레스강제 원통형으로 되어 있으며 투과 cell 내에 다공성 금속판을 설치하고 그 위에 분리막을 얹어 투과서 막의 손상을 방지하였다. 공 급액과 접촉하는 유효 막 넓이는 11.94 cm^2 이었고 막 하부층의 압력은 투과 구동력을 일정하게 유지하기 위하여 2 torr 이하로 유지시켰다.

투과증발 장치를 통해 얻어진 투과시료에 대한 조성은 Gow Mac(USA) 사의 model 850P 가스 크로마토그래피를 사용하여 분석하였다. 이 때 분리관의 충전제는 Porapak Q를 검출기로는 열전도도 검출기(TCD)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 술폰화

PSf의 술폰화를 위해서 CSA-TMCS를 반응시킨 술폰화를 이용하였다. Scheme 1은 술폰화 반응과정을 나타낸 것이다. 일반적으로, CSA를 술폰화제로 사용할 경우, 저온에서 반응을 시키더라도 고분자 주쇄

의 분해가 심하게 일어나므로 TMCS를 이용하여 CSA의 부식성을 완화시키고 또한 고분자 주쇄의 분해의 원인 중 하나인 염산 가스 발생을 triethylamine을 이용하여 염산 가스를 반응계 내에서 잡아주었다. 술폰산기의 확인을 위하여 FT-IR과 ¹H-NMR spectrum을 Fig. 1과 2에 각각 나타내었다.

일반적으로, 술폰산기는 950, 1028, 1180 cm⁻¹에서 흡수 peak으로 나타난다고 알려져 있다. 본 연구의 결과 주로 1028 cm⁻¹에서 술폰산기가 확인되었다. ¹H-NMR에서는 aromatic carbon에 붙어 있는 7.25 ppm의 수소가 술폰산기의 영향을 받아서 7.85 ppm으로 down-field 전이가 일어났으며 peak 면적비를 이용하여 고분자의 치환도를 구하였다. Inherent visco-

sity를 측정된 결과 치환도가 증가함에 따라 약간 감소하였다. 이것은 고분자 주쇄의 분해가 일어났기 때문으로 사료된다. 또한 Fisher의 역적정법을 이용하여 IEC를 구한 후 치환도를 구하는 식에 적용하여 치환도를 구하고 각각의 방법에서 구한 치환도를 Table 1에 보여주고 있다.

술폰화가 일어남에 따라 (치환도가 증가함에 따라) 구분자 주쇄의 회전이 방해로 받고 또한 사슬간의 극성 interaction에 의해 유리전이온도가 상승하였다. 이러한 사실을 Fig. 3과 Table 1에 나타내었다. 술폰화된 고분자의 분해거동을 TGA로 살펴본 결과 2단계의 분해거동을 보였다.

Fig. 4에서 보여주는 바와 같이 180~220°C 근처에서 1차 분해거동을 보이는데 이것은 고분자 주쇄가 분해되기 전에 고분자 주쇄에 치환되어 있는 술폰산

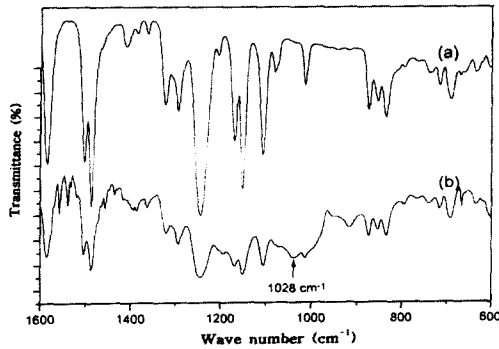


Fig. 1. The FT-IR spectra of (a) PSf and (b) SPSf-2.

Table 1. The properties of polymers

Code	η_{inh} (dL/g) ^a	IEC (meq/g)	DS (mole%)	T _g (°C) ^b
PSf	0.42	0	0	182
SPSf-1	0.39	0.84	0.37	220
SPSf-2	0.37	1.21	0.55	243

^a measured in NMP at a concentration of 0.5 g/dL at 30±0.1°C.

^b data obtained at a heating rate of 20°C/min in nitrogen.

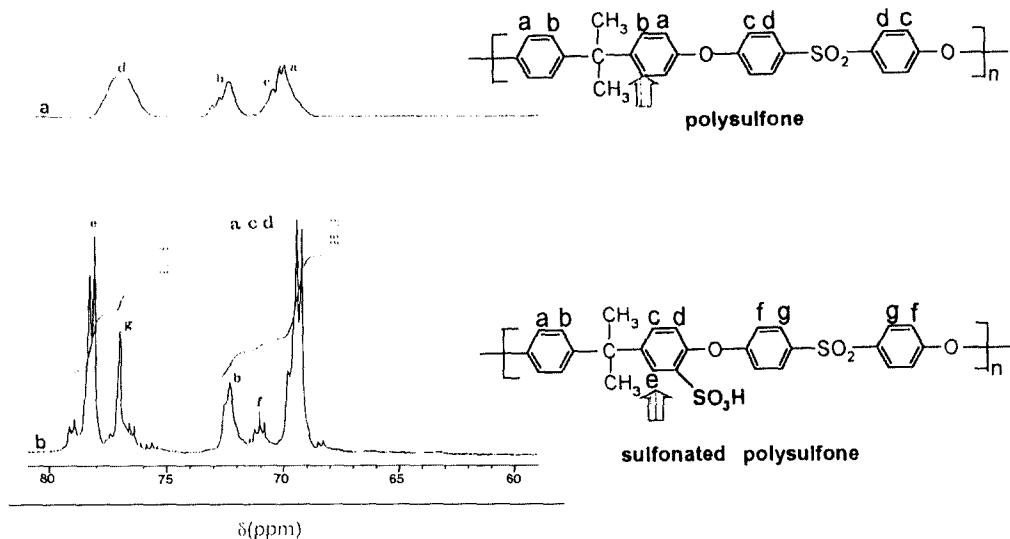


Fig. 2. The ¹H-NMR spectra of (a) PSf and (b) SPSf-2.

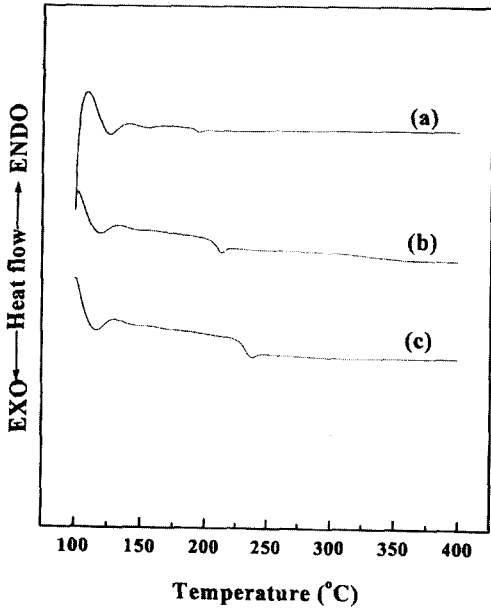


Fig. 3. The DSC traces of (a) PSf, (b) SPSf-1 and (c) SPSf-2.

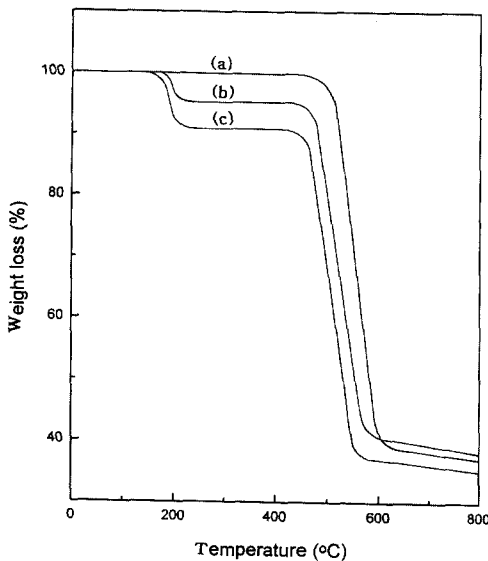


Fig. 4. The TGA curves of (a) PSf, (b) SPSf-1 and (c) SPSf-2.

기가 200°C 부근에서 먼저 분해되어 무게 감소가 생기는 것으로 사료된다[13]. 2차 분해거동은 PSf와 SPSf와 차이가 별로 나지 않았다. 치환도가 높아짐에

따라 1차적으로 나타나는 술폰산기의 분해는 더 커짐을 알 수 있었다.

3.2. 비대칭막 제조

Fig. 5는 NMP와 DGDE의 혼합비에 따른 비대칭막의 구조변화를 주사전자현미경을 사용하여 나타낸 것이다. 본 연구에서 상전환법을 이용하여 막을 제조할 때 사용한 비용매는 물로서 NMP와의 친화도는 매우 크고 DGDE와의 친화도는 상대적으로 떨어진다. 특히 DGDE를 물에 섞을 경우 층이 지는 것을 확인할 수 있었다.

DGDE가 많이 함유됨에 따라 고분자간의 miscibility가 강해지고 결국 고분자간에 위치해 있는 용매들이 물과의 교환이 늦어지는 delayed demixing이 일어나서 NMP 단독으로 사용할 경우 관찰할 수 없었던 skin layer를 관찰할 수 있었고 DGDE가 많이 함유됨에 따라 skin layer의 형성이 뚜렷해지고 두꺼워지는 것을 의미하며 주사전자현미경을 통해서도 이러한 사실을 확인할 수 있었다. 또한 finger-like 구조에서 sponge-like 구조로 DGDE 함유비에 따라 전이되는 것을 확인할 수 있었다. 이것은 DGDE를 casting solution에 첨가하여 제조된 비대칭막이 투과증발용으로 사용 가능하다는 것을 의미한다.

술폰산기의 치환도가 증가함에 따라 polymer-polymer miscibility가 감소하여 고분자 사이에 있는 용매들이 쉽게 비용매인 물과의 치환이 빨리 일어나서 instantaneous liquid-liquid demixing이 일어나서 좀 더 finger-like 구조를 갖는다. 이러한 사실을 Fig. 6에서 확인할 수 있었다.

3.3. 투과증발거동

90%의 부탄올 수용액을 이용하여 dense film의 치환도에 따른 선택도와 투과속도변화를 살펴보고 또한 DGDE의 혼합비에 따른 막들의 투과거동을 살펴본 결과를 Table 2에 나타내었다.

치환도가 증가함에 따라 매우 극성기인 술폰산기의 영향으로 친수성이 커지고 그에 따라 물에 대한 용해성이 증가한 반면에 부탄올에 대한 용해성은 상대적으로 감소하여 선택성과 투과속도가 동시에 증가하는 결과를 얻을 수 있었다. dense film의 경우 투과속도가 너무 낮아서 막의 저항층을 감소시킬 필요가 있다.

NMP를 용매로 사용하고 물을 비용매로 사용할 경우는 투과증발에 적합한 막을 제조할 수 없으므로 DGDE를 혼합용매로 사용하여 얇은 skin layer를 형성시켰다. DGDE를 많이 첨가할수록 skin layer의

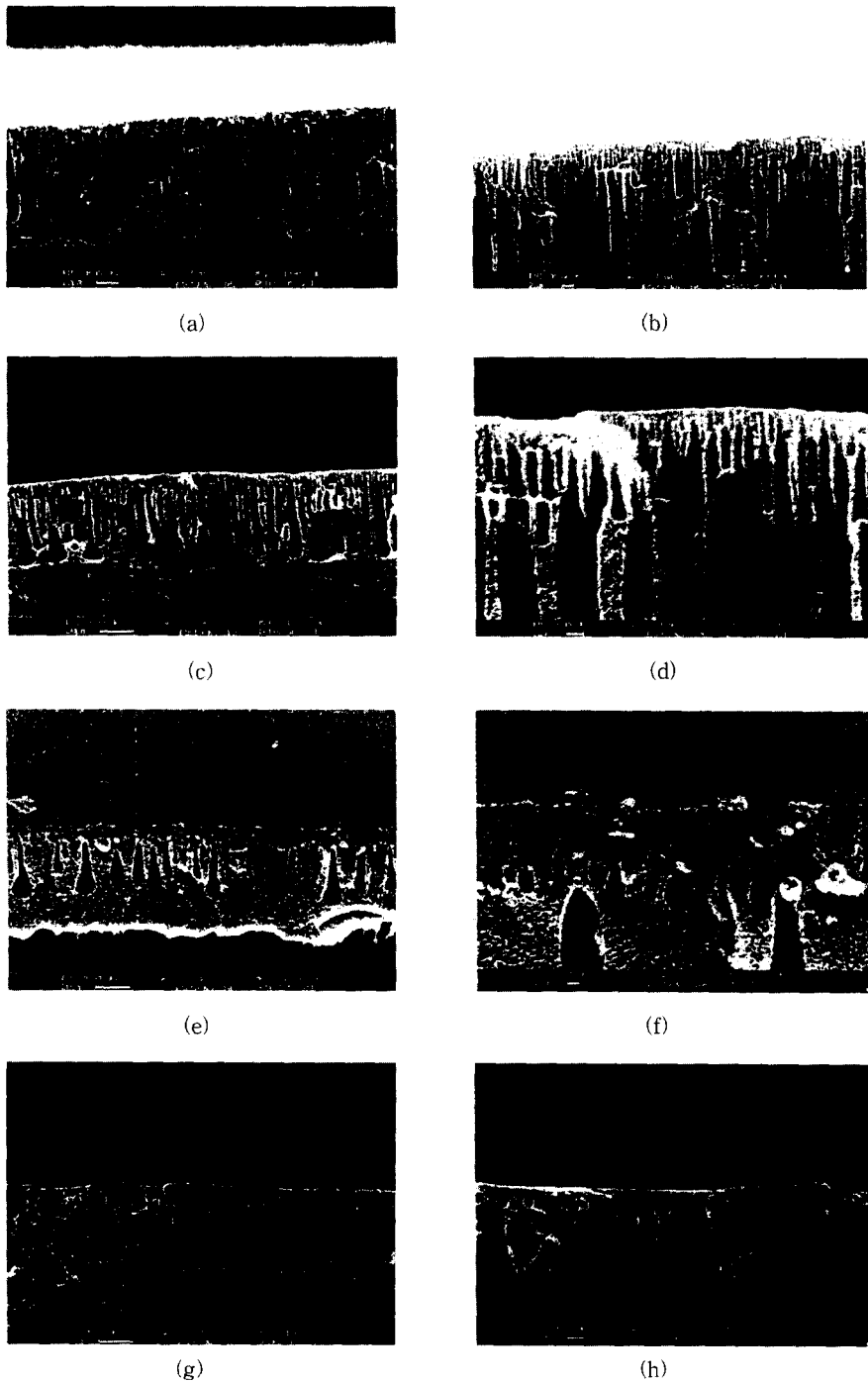


Fig. 5. SEM photographs of the cross-sectional membranes prepared at different cosolvent compositions and 23 wt% of polymer content in casting solution (a) cross section (NMP), (b) top layer (NMP), (c) cross section (NMP/DGDE=8/2), (d) top layer (NMP/DGDE=8/2), (e) cross section (NMP/DGDE=4/6), (f) top layer (NMP/DGDE=4/6), (g) cross section (NMP/DGDE=2/8), (h) top layer (NMP/DGDE=2/8).

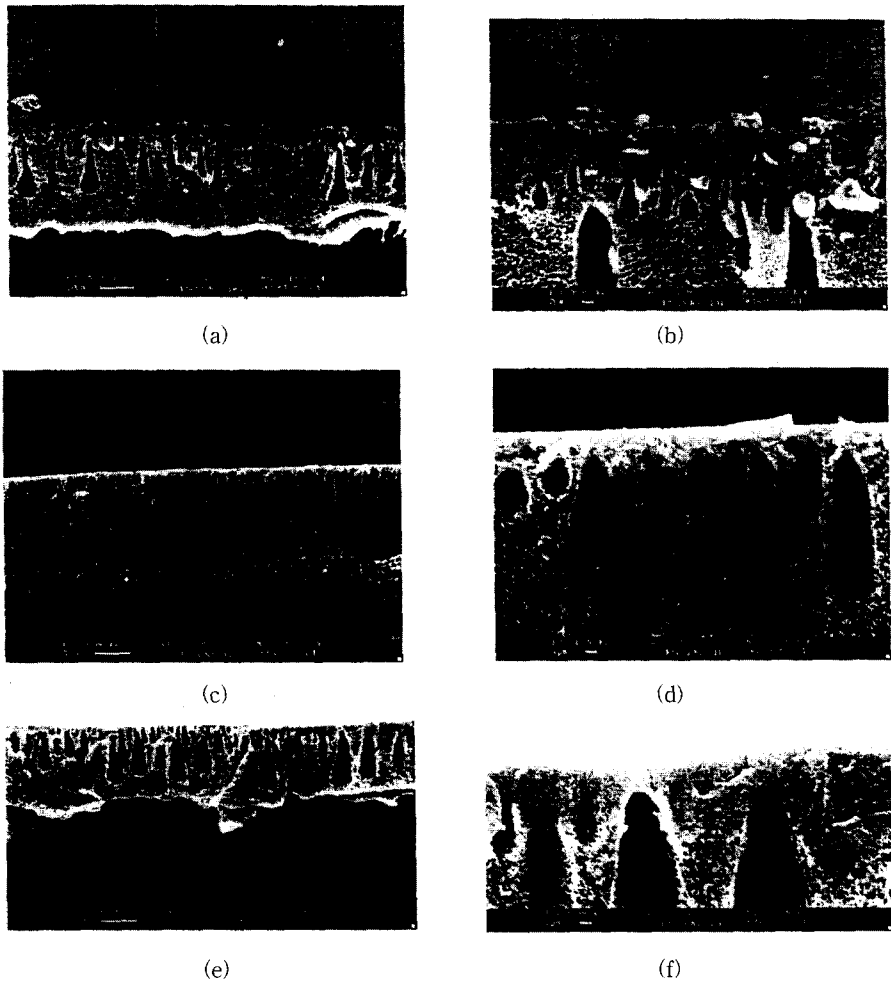


Fig. 6. SEM photographs of the cross-sectional membranes prepared at 23 wt% of polymer content and a cosolvent ratio(NMP/ DGDE=4/6) in casting solutions (a) cross section of PSf membrane, (b) top layer of PSf membrane, (c) cross section of SPSf-1 membrane, (d) top layer of SPSf-1 membrane, (e) cross section of SPSf-2 membrane, (f) top layer of SPSf-2 membrane.

Table 2. Selectivity and permeation rate of water/butanol^a through films and asymmetric membranes

Code	Separation factor (α)					Flux ($\text{kg}/\text{m}^2\text{hr} \times 100$)				
	Film ^b	NMP/DGDE ratio				Film	NMP/DGDE ratio			
		8/2	6/4	4/6	2/8		8/2	6/4	4/6	2/8
PSf	37	18	23	32	36	0.054	2.95	2.72	2.69	2.65
SPSf-1	52	28	39	41	46	0.071	3.50	3.25	3.10	3.05
SPSf-2	82	55	61	74	79	0.078	3.79	3.64	3.33	3.28

^a feed : 90% by weight butanol, feed temperature : 50°C

^b film thickness : 50 μm

두께가 두꺼워져서 선택도는 향상되었지만 투과속도가 감소되는 결과를 얻었다. dense film과 비슷한 선택도를 얻을 수 있는 조성비는 NMP/DGDE=4/6 이었다.

4. 결 론

술폰화제로 CSA-TMCS를 반응시켜 사용하여 PSf를 술폰화시켰다. IEC는 1.21 meq/g(DS=0.55 mole %)까지 높일 수 있었다. CSA를 단독으로 사용할 경우보다 고분자 주쇄의 분해도 적게 일어났고 이러한 사실은 intrinsic viscosity로 확인할 수 있었다. 1028 cm⁻¹에서 술폰산기의 흡수 peak를 확인할 수 있었고, 또한 7.25 ppm에서 7.85 ppm으로의 down-field 전이로도 확인할 수 있었다.

술폰산기의 고분자 주쇄의 회전 방해로 인해서 유리전이온도가 상승하였고 두 단계의 분해거동을 보였다. 술폰산기의 분해로 인한 첫 번째 분해는 술폰산기의 치환도가 높을수록 분해정도가 크게 나타나고 고분자 주쇄의 분해거동은 PSf와 비슷하였다. Casting solution에 DGDE를 첨가함에 의해서 투과증발에 적합한 비대칭막을 제조하는 것이 가능하고 DGDE의 함량이 증가할수록 skin layer의 두께가 두꺼워지고 sponge-like의 단면구조를 나타내었다. 또한 치환도가 증가할수록 물과의 친화도가 증가하여 선택도와 투과속도가 증가하였다.

참 고 문 헌

1. Hans O. E. Karlsson and G. Tragardh, *J. Membr. Sci.*, **76**, 121 (1993).
2. Neel, Introduction to pervaporation, in R. Y. M. Huang, Pervaporation Membrane Separation Process, Elsevier, Amsterdam (1991).
3. E. Lacey and S. Loeb, Industrial Processing with Membranes, Wiley-Interscience, New York (1972).
4. D. R. Seok, S. G. Kang and S-T. Hwang, *J. Membr. Sci.*, **33**, 71 (1987).
5. T. Hirotsu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **34**, 1159 (1987).
6. F. M. Sun and E. Ruckenstein, *J. Membr. Sci.*, **85**, 59 (1993).
7. E. Ruckenstein and H. H. Chen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 2429 (1991).
8. E. Ruckenstein and F. M. Sun, *J. Membr. Sci.*, **81**, 191 (1993).
9. 김윤조, 전종영, 구성희, 탁태문, *멤브레인*, **6**, 10 (1996).
10. 김인철, 최중구, 최남석, 김종호, 탁태문, *멤브레인*, **8**, 210 (1998).
11. S. Fisher and R. Kunin, *Anal. Chem.*, **27**, 1191 (1965).
12. R. Nolte, K. Ledjeff, M. Bauer and R. Mulgaugt, *J. Membr. Sci.*, **83**, 211 (1993).
13. B. Krucz and T. Matsuura, *J. Membr. Sci.*, **146**, 263 (1998).