

개질 비대칭 폴리에테르이미드막을 통한 물-이소프로판올 혼합물의 투과증발 분리: 투과증발 특성에 미치는 표면층 개질에 사용된 NaOH 농도의 영향

김 상 균 · 제갈종건 · 이 규 호[†]

한국화학연구소 분리소재연구센터
(1998년 11월 30일 접수, 1999년 1월 16일 채택)

Pervaporation Separation of Water-isopropanol Mixtures Through Modified Asymmetric Polyetherimide Membranes: the Effect of NaOH Concentration for the Modification of Skin Layers on the Pervaporation Characteristics

Sang-Gyun Kim, Jonggeon Jegal, and Kew-Ho Lee[†]

Membranes and Separation Research Center, Korea Research Institute of Chemical Technology, Taejon 305-606, Korea
(Received November 30, 1998; accepted January 16, 1999)

요 약: 비대칭 폴리에테르이미드막을 상전이 방법으로 제조하였고, 표면층 개질에서 NaOH 농도의 영향과 그에 따른 물/이소프로판올 혼합물 투과증발 분리에 대하여 연구하였다. 실험결과, 개질 용액의 농도가 증가할수록 폴리에테르이미드의 이미드 그룹이 가수분해에 의해서 쉽게 폴리아믹산 구조로 변하여 치밀층의 두께가 증가하였다. 따라서 사용된 NaOH 농도가 증가할수록 전반적인 투과도는 감소하였고, 선택도는 증가하였다. 그러나 NaOH 용액의 농도가 너무 높은 경우, 선택도가 오히려 감소하고 투과도는 증가되었다. 이러한 결과로부터, 비대칭 폴리에테르이미드막의 투과특성이 NaOH 농도에 크게 의존한다는 것을 알 수 있었다. 또한, NaOH로부터 개질된 막들의 투과증발 운전온도가 증가할수록 투과도와 선택도가 모두 증가되었다.

Abstract: Asymmetric polyetherimide membranes were prepared by phase inversion method. In the modification of the skin layers of polyetherimide membranes, the effects of NaOH concentration on the morphology and pervaporation separation of water-isopropanol mixtures were investigated. With increasing concentration of NaOH solution, polyamic acid structure was formed by the hydrolysis of imide group of polyetherimide, and the thickness of dense layer of the asymmetric membrane increased. In the pervaporation separation of water-isopropanol mixtures the overall permeation rate decreased and the separation factor increased with increasing concentration of NaOH solution. However, when the concentration of NaOH solution was very high, the permeation rate increased but separation factor decreased. From these results, it was found that the permeation behaviors of asymmetric polyetherimide membranes depended upon the concentration of NaOH solution. These modified membranes showed that both the permeation rate and separation factor increased as the operating temperature increased.

Key words: Polyetherimide, Water-isopropanol Mixture, Pervaporation, Asymmetric Membrane, NaOH

1. 서 론

투과증발 공정은 공기 또는 근비 혼합물, 이성질체 혼합물 등과 같은 유기 혼합물을 효과적으로 분리할 수 있는 방법으로, 석유화학 산업에서 유기 혼합물의 분리공정으로서 그 가치가 대두되고 있는 막분리 공정이다[1-2]. 투과증발에서의 분리거동은 유기 혼합물들이 막에 대해 상대적으로 갖는 열역학적/속도론적 특성 차에 따라 발생하기 때문에 비다공성 막을 주로 사용하며 지금까지 다양한 투과증발막들이 개발되었다[3]. 그러나 폴리에테르이미드와 같은 강직한 구조의 분리막의 경우, 막을 통한 확산속도가 아주 작기 때문에 좋은 투과선택성과 뛰어난 물성을 갖더라도 투과증발막으로 사용하기 어려운 실정이다[4-5].

최근 들어, 막의 투과도를 향상시키기 위해 플라즈마 처리 또는 계면 증합, in-situ법이나 상전이 방법 등과 같은 여러 가지 방법들을 이용한 투과증발막의 제조 방법들이 개발되었고[6-12], 좋은

결과들이 보고되고 있다. 이 중 상전이 방법을 이용한 비대칭 막의 제조는 다른 방법과는 달리 상대적으로 막 제조법이 간편하고, 막의 활성층 두께를 보다 용이하게 조절할 수 있는 장점 때문에 다른 기타 방법보다 활발히 연구가 진행되고 있다.

비대칭 막에 대한 연구는 다음의 연구자들에 의해 보다 구체적인 것으로 수행되어 왔다. 특히, Huang은 비대칭 막의 제조시 영향을 주는 인자들 (예를 들면, 고분자 농도, 첨가제 함량, 용매 증발 온도와 시간)에 대하여 연구하였고, 저항 모델을 통해 표면층과 지지층의 저항성 관계로써 선택도에 미치는 영향 등을 조사하였으며 [9], Matsuura는 비대칭 폴리에테르설포나믹막을 제조할 때 용매 증발 시간이 중요한 인자로 작용함을 언급하였다[10]. 그리고 Yanagishita는 비대칭 폴리에테르이미드막을 이용한 투과증발 특성 연구에서 막 제조과정에서 리튬 클로라이드를 첨가했을 때의 영향과 열처리 효과에 대한 투과특성 및 물품로지 변화를 살펴보았으며[11], Mulder는 비대칭 구조에서 열역학적, 속도론적 관계 등을 통해 표면층 형성에 대하여 연구하였고, 특히, 용매와 비용매에 따른 막의 형성과 구조에 미치는 영향에 대하여 조사하였다[12].

[†] 주 저자 (e-mail: khlec@pado.kRICT.re.kr)

본 연구에서는 비대칭 막을 이용한 유기 혼합물의 투과증발 분리기에 대한 연구로서 물에 대해 투과선택성이 높고, 기계적, 열적, 내화학적 성질이 우수하면서도 투과속도가 작은 단점을 갖고 있는 폴리테트라하이드로피리미딘을 상전이 방법으로 비대칭 막을 제조하여 투과속도를 개선코자 하였고, 또한, 이미드기를 쉽게 개환할 수 있는 수산화나트륨 수용액을 이용하여 제조된 비대칭 막의 표면을 화학적으로 개질 하였을 때 나타나는 투과증발특성을 개질 용액의 농도에 따라 살펴보고자 하였다.

지난번의 발표 논문에서 비대칭 폴리테트라하이드로피리미딘막의 표면을 수산화나트륨 수용액으로 개질 하였을 때 막의 표면층에서 이미드 그룹이 개환되어 카르복시산과 카르복시산 염으로 화학적 구조변화를 하였고, 표면층의 물몰로지도 보다 치밀한 구조로 바뀌었다. 이때의 투과거동 역시 물몰로지 변화에 크게 의존된 결과를 나타냄을 관찰했다[13-14]. 이번 연구에서는 비대칭 폴리테트라하이드로피리미딘막의 개질에 따른 표면층의 형태학적인 변화와 화학적 구조변화에서 수산화나트륨 수용액의 농도가 투과증발 특성에 미치는 영향을 살펴보고자 하였다.

2. 실험

2.1. 실험 재료

본 연구에서 막 소재로 사용된 폴리테트라하이드로피리미딘은 G. E. (General Electric, Canada)사의 상품명 Ultem 1000으로 100 °C 이상에서 건조 후 사용하였고, 용매로 사용된 N-methyl-2-pyrrolidone (NMP)와 투과실험의 공급액으로 사용된 이소프로판올은 Junsei사 제품을 시약급 그대로 사용하였다. 그리고 표면층의 개질에 사용한 수산화나트륨은 Samchun Pure Chemical Industries LTD. (S.P.C.U.)사 GR급 시약을 사용했다. 또한, 비용매로 사용한 물은 순수를 사용하였다.

2.2. 막 제조 및 표면 개질

25 wt. % 폴리테트라하이드로피리미딘/NMP 용액을 Gardner casting knife를 이용하여 유리판 위에 주조한 후, 순수에 침지하여 막을 제조하고, 막 내부에 존재하는 용매를 모두 제거하기 위하여 60 °C에서 12시간 이상 열수 처리하였으며, 이후 상온에서 건조하여 비대칭 폴리테트라하이드로피리미딘막을 제조하였다. 또한, 비대칭 막의 활성 표면층에 형태 및 구조 변화를 주기 위해 막의 한쪽 면만을 반응할 수 있는 반응기에 막을 장착하고 준비된 개질용액을 일정시간동안 접촉시켜 비대칭 폴리테트라하이드로피리미딘막의 표면을 개질하였다. 이때 사용된 반응용액은 NaOH 수용액이며, 농도는 0.5 M, 1 M, 2 M, 4 M이었다. 또한 사용된 반응시간은 5분부터 최대 20분까지였으며, 반응 후 표면에 잔존하는 수산화나트륨 수용액을 제거하기 위해 순수에 충분히 세척한 후, 상온에서 건조하였다.

2.3. 제조된 막의 특성조사

개질용액 농도에 따른 화학적인 구조 변화를 살펴보기 위하여 ATR-FTIR (Digilab FTS-80, Bio-Rad) 분석기를 사용하여 개질된 표면을 분석 하였으며, 이때 사용한 시료막 두께는 134 μm였다. 그리고 개질용액 농도에 따른 폴리테트라하이드로피리미딘막의 표면층 물몰로지 변화를 전자현미경 (model JSM-80A, JEOL)을 사용하여 관찰하였다.

2.4. 투과증발 실험

본 연구에 사용한 투과 실험 장치를 Figure 1에 나타내었다, 연구에 사용된 투과증발 장치는 공급조의 공급액이 투과셀을 거쳐 다시 공급조로 순환되는 연속 공급식으로써 공급조의 용량은 2.5리

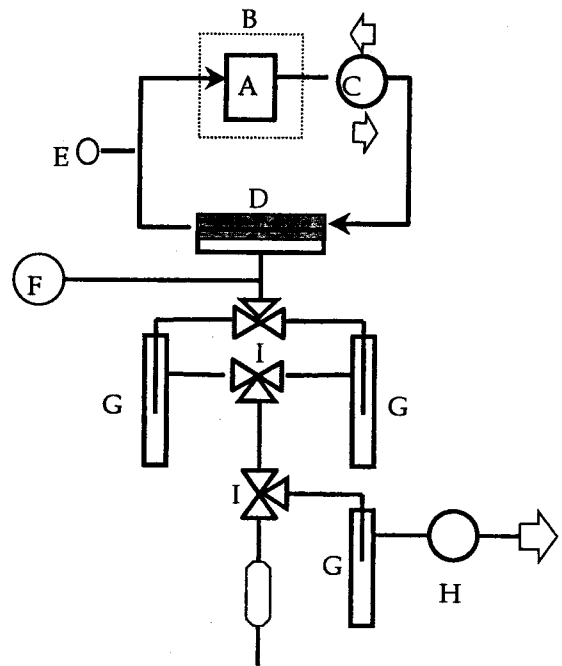


Figure 1. Schematic representation of the pervaporation device: (A) Feed Tank; (B) Heating Controller; (C) Pump; (D) Pervaporation Cell; (E) Temperature Indicator; (F) Pressure Indicator; (G) Cold Trap; (H) Vacuum Pump; (I) 3-way vacuum valve.

터이며, 공급액은 90/10 무게비의 이소프로판올/물 혼합물을 사용하였다. 또한, 공정 중에 발생하는 증기가 새어나가지 못하도록 완전히 밀봉 하여 공급액의 조성을 일정하게 유지하였다. 투과셀은 작은 이송 속도하에서도 높은 유체 흐름 속도가 발생하도록 설계되었으며, 하부 압력은 진공조절기를 이용하여 항상 1 torr 미만으로 유지하였다. 막을 통과한 투과물은 가스 크로마토그래피 (Shimadzu, model GC-9A, Porapak Q 충전재 컬럼)를 사용하여 그 조성을 측정하였고, 액체질소로 포집하여 투과속도 측정에 사용하였다. 이때의 선택도(α)와 투과도(J)를 다음과 같이 정의하여 사용하였다.

$$\alpha = \frac{P_w / P_{iso}}{F_w / F_{iso}}$$

$$J = \frac{W}{A \times T}$$

- α : 물에 대한 선택도
- J : 총 투과도
- W : 투과된 무게
- A : 막의 유효면적
- T : 투과시간

- P_w, P_{iso} : 투과물에서의 물과 이소프로판올의 무게 분율
- F_w, F_{iso} : 공급액에서의 물과 이소프로판올의 무게 분율

3. 결과 및 고찰

3.1. 개질용액 농도에 따른 구조 및 물몰로지 변화

수산화나트륨 수용액으로 폴리테트라하이드로피리미딘 막의 표면을 개질하면, 폴리테트라하이드로피리미딘막의 이미드 그룹이 가수분해되어 카르복시산

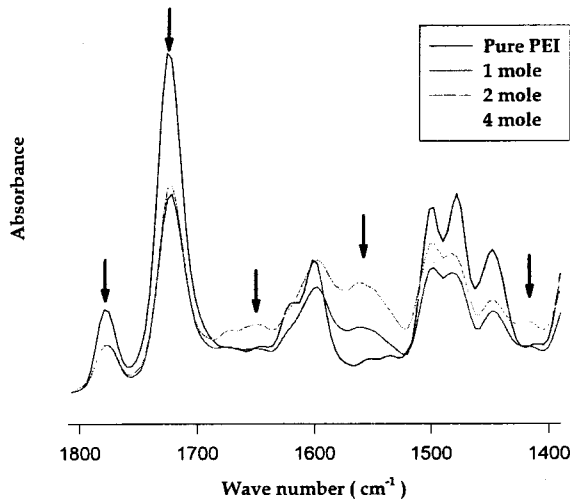


Figure 2. FT-IR spectra of the asymmetric PEI membranes modified for 5 min. with NaOH solutions of different concentrations.

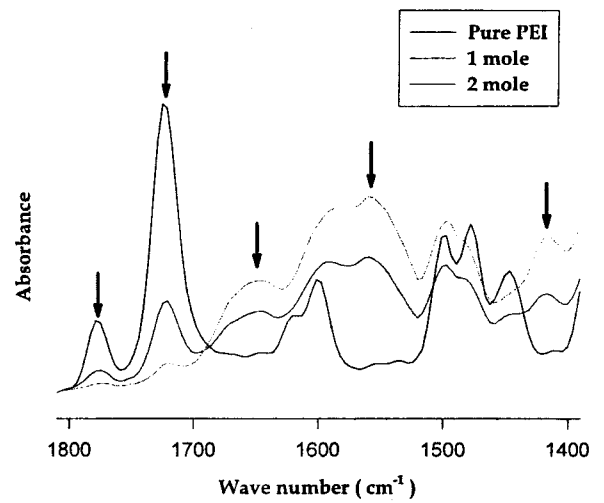


Figure 4. FT-IR spectra of the asymmetric PEI membranes modified for 20 min. with NaOH solutions of different concentrations.

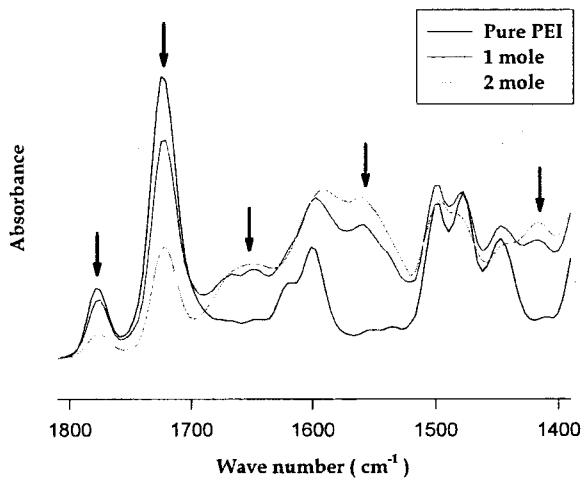


Figure 3. FT-IR spectra of the asymmetric PEI membranes modified for 10 min. with NaOH solutions of different concentrations.

또는 카르복시산 염으로 이루어진 폴리아미산 고분자로 바뀌게 된다[13]. 본 연구에서는 개질 용액 농도와 시간에 따른 개질 현상을 살펴보았다. Figure 2에서는 개질용액 농도를 0~4 M까지 달리해서 비대칭 막의 표면을 5분 동안 반응 시켰을 때의 적외선 흡수 스펙트럼을 보여 주고 있다. 1777 cm^{-1} 과 1723 cm^{-1} 부근의 이미드 특성 피크가 개질용액 농도에 따라 차츰 감소하고 있고, 1648 cm^{-1} 부근에서 secondary 이미드 I 밴드의 C=O 스트레치 피크와 1557 cm^{-1} 에서 secondary 이미드 II 밴드의 NH 변형과 C-N 스트레치가 겹쳐서 증가하고 있는 것을 통해 개질 농도에 따라 폴리아미산 구조로 크게 변화하였음을 알 수 있었다. 그러나 전반적으로 5분의 개질 시간 동안에는 이미드 구조가 모두 반응에 참여하지는 않는 것으로 보인다. 그리고 카르복시산의 OH 피크로서 in-plane OH bending 피크가 1413 cm^{-1} 에서 농도에 따라 증가하는 것을 통해 부분적으로는 수산화나트륨 수용액과의 반응에 의해 폴리아미산이 만들어져서 친수성 그룹인 카르복시산, 카르복시산 염 등이

생성됨을 알 수 있었다.

Figure 3은 10분 동안 개질 용액 농도에 따른 반응 정도를 보여 주고 있다. 이미드 그룹의 가수분해 현상은 5분보다 현저하게 나타나 보이며, 2 M 10분의 경우는 상당히 많은 이미드 그룹들이 반응에 참여하여 폴리아미산으로 바뀌었고, 카르복시산으로 변화하였음을 secondary 이미드 피크인 1648, 1557 cm^{-1} 부근과 1413 cm^{-1} 의 카르복시산의 히드록시기 피크를 통해 확인하였다. Figure 4는 20분 동안 개질 했을 때의 농도의 영향을 보여주고 있는데, 가수분해 반응이 10분보다도 상당히 많이 진행됨을 보여주고 있다. 특히, 2 M 20분의 경우 이미드 그룹이 대부분 반응에 참여하여 극소수만이 남았음을 나타내고 있다. 이상의 결과로 이미드 그룹의 반응성에 대해서 살펴보았는데 반응의 정도는 거의 개질용액의 농도와 시간에 의해 결정되어짐을 알 수 있었다.

Figure 5에서는 개질용액 농도를 0.5 M에서 4 M까지 5분 정도 개질 하였을 때 폴리에테리미드막의 표면층에서 일어나는 물몰로지 변화를 보여주고 있다. 1 M의 개질용액 농도까지는 표면층이 1 μm 정도까지 치밀해진 것을 알 수 있고, 2 M부터는 둥근 입자의 물몰로지가 형성되어 4 M로 증가되면 입자의 크기가 약간 더 커진 것을 관찰 할 수 있다. 이러한 현상으로부터 수산화나트륨에 의해 폴리에테리미드의 이미드기가 가수분해되어 폴리아미산 고분자로 바뀌면 개질층의 물몰로지가 치밀해지나 수산화나트륨의 농도가 크게 증가되면 오히려 치밀층이 감소하는 것을 관찰 할 수 있었다.

3.2. 개질용액 농도에 따른 투과증발 거동

수산화나트륨 수용액의 농도를 0.5 M에서 4 M까지 변화시켜 비대칭 폴리에테리미드막의 표면을 5분 정도 개질하였을 때의 물-이소프로판올 혼합물 분리투과실험 결과를 Figure 6에 나타내었다. 0.5 M에서 2 M 농도까지의 투과도는 크게 감소하였고, 물에 대한 선택도는 7배 정도 증가하였다. 그러나 2 M 이후부터 물에 대한 선택도는 약간 감소하였고, 투과도는 증가하였다. 이러한 결과는 전반적으로 수산화나트륨 수용액의 농도에 따라 이미드 그룹이 개환되어 카르복시산 또는 염 형태의 폴리아미산 구조로 변하면서 표면층의 물몰로지가 개질용액의 농도에 따라 치밀한 형태로 변하였기 때문에 나타나는 투과 거동으로 고려된다. 즉, 0.5 M에서 2 M

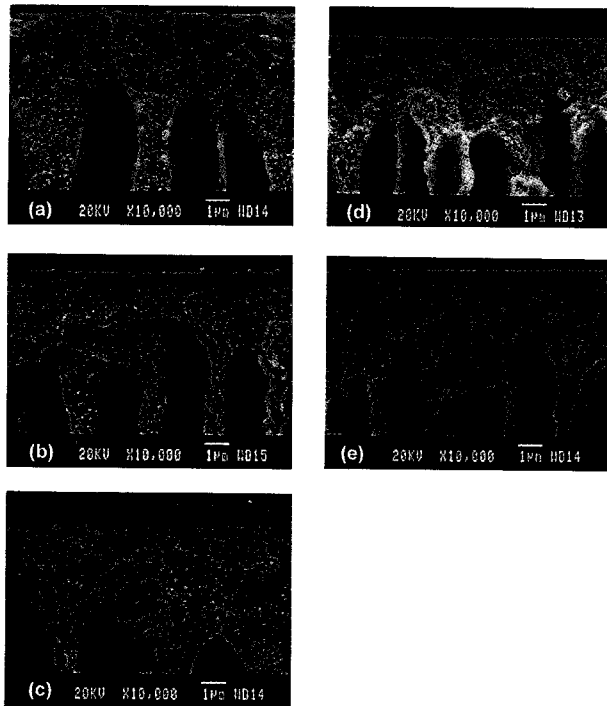


Figure 5. SEM photographs of the cross sections of the asymmetric PEI membranes modified for 5 min. with different NaOH solutions of different concentrations: (a) non-modified; (b) 0.5 mole; (c) 1 mole; (d) 2 mole; (e) 4 mole.

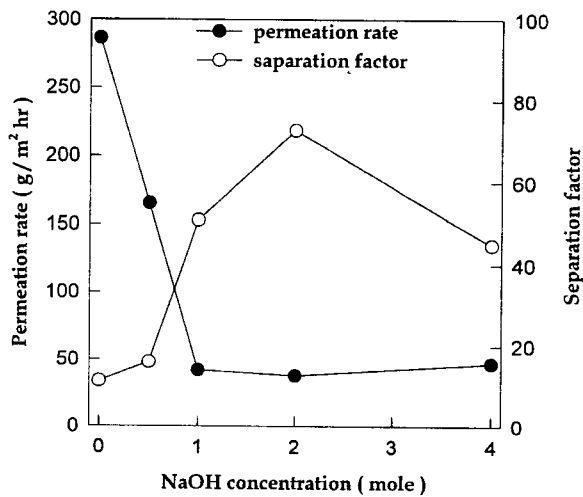


Figure 6. Effect of NaOH concentration on the permeation rate and separation factor in the pervaporation separation of the isopropanol-water mixtures (90/10 wt. %) through the modified asymmetric PEI membranes: operation temp.; 40 °C, modification time; 5 min.

까지는 수산화나트륨의 농도가 증가됨에 따라 치밀층이 증가되어 투과물의 확산 속도가 상대적으로 감소하였기 때문에 전체적인 투과도는 감소하였고, 부분적인 폴리아미산의 친수성과 투과물의 상대적인 분자 크기 때문에 이소프로판올보다 물의 확산 속도가 크게 작용하여 물에 대한 선택도는 증가된 것으로 생각된다.

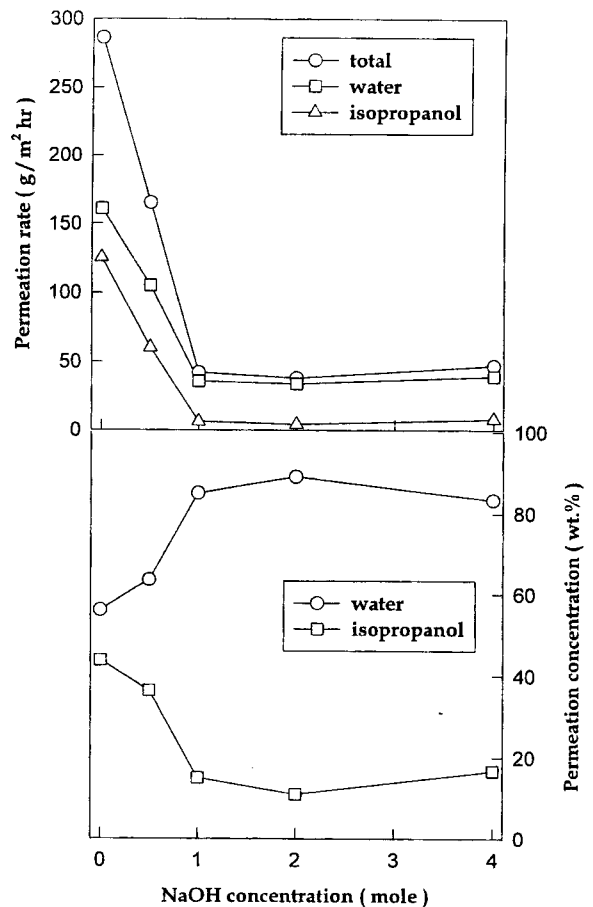


Figure 7. Effect of NaOH concentration on the individual flux and permeate concentration in the pervaporation separation of the isopropanol-water mixtures (90/10 wt. %) through the modified asymmetric PEI membranes: operation temp.; 40 °C, modification time; 5 min.

이러한 투과현상을 고려하기 위해 개별 성분에 대한 투과 속도를 Figure 7에 투과 조성도와 함께 나타내었다. 전반적으로 수산화나트륨 수용액의 농도가 증가할수록 이소프로판올보다 물의 투과속도가 전반적으로 더 높았고, 이때의 투과 조성 역시, 개질용액의 농도가 증가할수록 투과막에서의 이소프로판올 농도는 감소하였고, 물의 농도는 크게 증가되었다. 따라서 수산화나트륨 수용액의 농도에 따른 표면층의 치밀구조의 영향이 투과증발 특성에 크게 영향을 주고 있는 것을 알 수 있었다.

그러나 4 M의 경우에는 2 M보다 오히려 투과속도가 약간 증가하였고, 물에 대한 선택도는 다소 감소된 결과를 나타냈다. 이러한 투과결과에 대해서는 Figure 2와 Figure 5의 농도에 따른 적회선 흡수 스펙트럼과 전자현미경의 물폴로지 사진분석을 통해 다음과 같이 예측할 수 있었다. 수산화나트륨의 농도가 높으면 표면층에서 치밀화되는 속도가 증가하나 폴리아미산의 아미드 결합의 카르보닐기와 수산화나트륨 용액의 히드록시기와 반응할 수 있는 기회가 제공되어 분자의 사슬 절단이 일어나기 때문에, 표면에서의 치밀층의 두께는 수산화나트륨 수용액의 농도가 증가할수록 오히려 감소되는 것으로 보여진다. 따라서, 치밀 영역의 감소에 따른 확산속도 증가 때문에 4 M에서 투과도는 다소 증가하였고, 물에 대한 선택도는 감소된 결과를 나타낸 것으로 여겨진다. 결과적으로

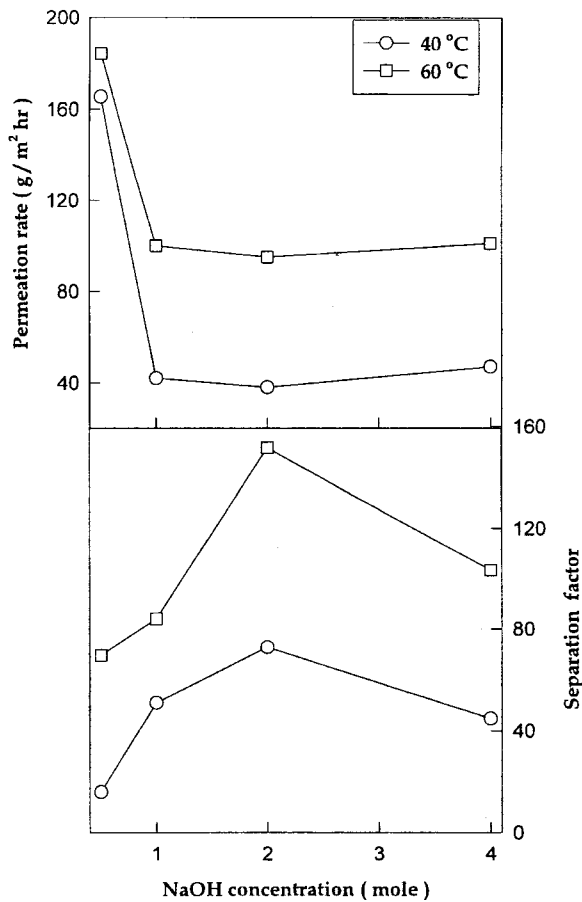


Figure 8. Effect of operation temperature on the permeation rate and separation factor in the pervaporation separation of the isopropanol-water mixtures (90/10 wt. %) through the modified asymmetric PEI membranes: modification time; 5 min.

짧은 반응시간에서도 농도변화는 활성층인 치밀층과 지지층의 물폴로지 변화에 영향을 주며 치밀층과 지지층의 물폴로지에 의해 투과증발 특성이 결정되어짐을 알 수 있었다.

Figure 8은 조업온도에 따른 투과 거동으로 40 °C에서 60 °C로 증가되면 투과도와 물에 대한 선택도가 모두 크게 증가되는 현상을 나타냈다. 먼저, 투과도 증가에 대한 결과는 수산화나트륨 수용액에 의해 이미드 그룹이 아미산 구조로 바뀌면서 고분자 사슬의 유동성이 증가되었기 때문에 조업 온도에 따라 투과물의 확산속도가 커진 결과로서 투과도는 크게 증가된 것이고, 물에 대한 선택도 증가는 개질되지 않은 지지층 부분의 이미드의 rigid한 성질 때문에 친수성기인 아미산 구조는 조업 온도에 따라 제한적인 유동성을 나타내게 된다. 따라서 물분자들은 보다 쉽게 투과되지만 이소프로판올은 오히려 확산속도가 감소되는 영향 때문에 상대적으로 선택도는 증가한 것으로 여겨지며, 이러한 투과특성은 개질농도와 상관없이 동일한 결과를 나타냈다.

4. 결 론

비대칭 폴리에테리미드막의 표면 개질에서 수산화나트륨의 농도 증가에 따라 이미드 구조의 개환 반응은 증가되었고, 표면층에서의 물폴로지 변화도 전반적으로 농도 증가에 따라 치밀한 형태가 증가하였다. 그러나 반응 농도가 너무 높으면 오히려 치밀 영역이 감소되었다. 이들 막의 투과증발 특성은 이미드가 아미산으로 변하면서 나타내는 물폴로지 변화에 크게 의존하는 투과거동을 나타냈다. 즉, NaOH 용액의 농도가 2 M까지 증가되면 표면층의 물폴로지가 보다 치밀해졌기 때문에 투과도는 감소하고, 물에 대한 선택도는 증가하였다. 그러나 4 M로 농도가 높아지면 치밀층의 두께가 약간 감소되어 투과도는 다시 증가하고, 선택도는 감소되었다. 결국, 개질용액 농도는 비대칭 폴리에테리미드막의 투과 거동에 많은 영향을 미치는 것으로 보인다. 또한, 조업 온도가 증가할수록 투과도와 선택도 모두 증가되는 투과증발 특성을 나타냈다.

참 고 문 헌

1. D. R. Seok, S. G. Kang and S.-T. Huang, *J. Membr. Sci.*, **33**, 71(1987).
2. H. L. Fleming and C. S. Slater, in "Membrane Handbook", ed. by W. S. W. Ho and K. K. Sirkar, 105, Van Nostrand Reinhold, New York (1992).
3. J. Néel, in "Pervaporation Membrane Separation Processes", ed. by R.Y.M. Huang, 1, Elsevier, Amsterdam (1991).
4. I. W. Serfaty, in "Polyimides: Synthesis, Characterization, and Application", Vol. 1, ed. by K. L. Mittal, 149, Plenum Press, New York (1991).
5. X. Feng, S. Sourirajan, H. Tezel, T. Matsuura and B. A. Farnand, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 533(1993).
6. K. R. Lee, S. J. Yu, S. L. Huang, D. M. Wang and J. Y. Lai, *J. Appl. Polym. Sci.*, **67**, 1789(1998).
7. H. H. Schwarz, K. Richau and R. Apostel, *Macromol. Symp.*, **126**, 95(1997).
8. M. Ulbricht and H.H. Schwarz, *J. Membr. Sci.*, **136**, 25 (1997).
9. R. Y. M. Huang and X. Feng, *J. Appl. Polym. Sci.*, **57**, 613 (1995).
10. Y. Fang, Y. A. Pham, T. Matsuura, J. P. Santerre and R. M. Narbaitz, *J. Appl. Polym. Sci.*, **54**, 1937(1994).
11. H. Yanagishita, T. Nakane, H. Nozoye and H. Yoshitome, *J. Apply. Polym. Sci.*, **49**, 256(1992).
12. M. H. V. Mulder, J. Oude Hendrikman, J. G. Wijmans and C. A. Smolders, *J. Apply. Polym.*, **30**, 2805(1985).
13. S. G. Kim, J. G. Jegal and K. H. Lee, *J. Korean Ind. & Eng. Chem.*, **8**, 853(1997).
14. S. G. Kim, J. G. Jegal and K. H. Lee, *J. Korean Ind. & Eng. Chem.*, **8**, 945(1997).