

소수성 폴리이미드공중합체 막에 의한 저농도 톨루엔함유 수용액의 투과증발분리

장 봉준·김정훈[†]·이수복*

한국화학연구원 신화학연구원 환경에너지연구센터, *한국화학연구원 신화학연구원 바이오피이커리연구센터
(2007년 8월 27일 접수, 2007년 9월 18일 채택)

Pervaporation Separation of Trace Toluene from Water Using Hydrophobic Copolyimide Membranes

Bong-Jun Chang, Jeong-Hoon Kim[†], and Soo-Bok Lee*

Environment & Energy Research Center, Sustainable Chemical Technologies, Korea Research Institute of Chemical Technology

*Biorefinery Research Center, Sustainable Chemical Technologies, Korea Research Institute of Chemical Technology

(Received August 27, 2007, Accepted September 18, 2007)

요약: 수질오염을 일으키는 휘발성 유기 화합물(Volatile Organic Compounds; VOCs)의 대표적인 종류의 하나인 저농도의 톨루엔이 함유된 수용액을 소수성 폴리이미드공중합체막을 이용한 투과증발법으로 분리하였다. 이를 위해 폴리실록산디아민(SIDA)과 과불소알킬기를 가진 방향족 디아민(PFDAB)의 비율에 따른 폴리이미드 공중합체 막을 제조하였다. 막제조에 사용된 SIDA/PFDAB 비에 따른 선택투과특성의 변화를 살펴보았다. 얻어진 투과특성을 용해확산이론으로 해석하기 위해 톨루엔 수용액의 수축특성을 조사하였으며 이를 토대로 확산도 특성을 조사하였다. 그 결과 실록산 고분자에 대한 톨루엔의 친화도의 증가로 SIDA의 함량이 많을수록 막 내의 톨루엔에 대한 용해도 및 톨루엔/물의 수축선택도가 커졌으며, 자유부피가 큰 실록산의 함량증가로 인해 톨루엔의 확산계수, 확산선택도가 증가하는 것을 확인하였다. 이러한 결과로 SIDA의 함량이 증가함에 따라 톨루엔에 대한 투과도는 0.005 kg/m²h에서 0.049 kg/m²h로 증가하고, 톨루엔/물의 투과선택도는 9에서 6380로 증가함을 관찰하였다.

Abstract: Pervaporation separation of toluene from water were studied using hydrophobic copolyimide membranes. The copolyimide membranes were prepared from 4,4'-(hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride (6FDA) and two diamines (polysiloxane diamine (SIDA)/2-(perfluorohexyl) ethyl-3,5-diaminobenzene (PFDAB)). The pervaporation properties for toluene/water were investigated in terms of mol ratio of SIDA/PFDAB in polyimide membranes. Sorption- and diffusion-related properties were measured to analyze the permeation properties in solution-diffusion theory. It was found that as the SIDA content in the membranes increased, sorption of toluene and sorption selectivity of toluene/water increased due to high affinity of siloxane moiety toward toluene. Diffusion coefficient of toluene and diffusion selectivity of toluene/water also increased with SIDA content due to high free volume of siloxane moiety. As the results, the permeation flux and pervaporation selectivity increased markedly from 0.005 kg/m²h to 0.049 kg/m²h and from 9 to 6380, respectively.

Keywords: pervaporation, toluene, hydrophobic, copolyimide, membrane

1. 서론

최근 각종 산업시설로부터의 유해한 환경오염 물질로 인한 피해가 가시화되면서 이에 대한 관리와 규제 대책이 강화되고 있는 실정이다. 이러한 환경오염 물질

중 특히 VOCs에 대한 관심이 증가되고 있다. 이러한 VOCs 중에서 톨루엔은 대기나 수질 중에 포함되었을 때 악취를 유발하고 인체에 잠재적인 독성 및 발암성을 가지는 것으로 알려지며 특히 수질 중에 있을 경우 거의 장시간 분해가 되지 않으므로 심각한 수질오염을 일으키므로 환경 규제가 되고 있는 대표적인 물질이다. 이러한 수질 중에 포함된 톨루엔을 비롯한 많은

[†]주저자(e-mail : jhoonkim@kriict.re.kr)

VOCs의 제거기술은 여러 가지가 있지만, 그 중 많은 관심을 받고 있는 것이 투과증발법이다[1-6]. 투과증발 기술은 막을 사이에 두고 원하는 성분만을 선택적으로 제거하는 저에너지형 분리기술로서, 분리막을 사이에 두고 공급측에 분리하고자 하는 혼합용액을 넣어 분리하고자 하는 성분들이 막에 선택흡착되어 막을 통해 확산되도록 하고 투과측에서 감압하여 그 압력 차에 의하여 증발됨으로써 분리하는 방법이다.

VOCs의 제거를 위한 투과증발막의 재료는 소수성이면서 유연한 사슬에 기인한 큰 자유부피를 갖고 있어 소수성 유기 화합물에 대해 높은 선택도와 투과도를 보이는 실록산계 고분자가 효과적인 것으로 알려져 있다 [7]. 그러나 이러한 실록산계 막의 경우 기계적 강도가 부족하기 때문에 가교를 시키거나 기계적 물성이 우수한 폴리이미드와 같은 고강도의 고분자와의 블렌드나 공중합하는 방법으로 그 단점을 보완하는 연구가 진행되었다. 그러나 폴리이미드와 같은 고강도의 고분자를 많이 사용하는 경우 막의 물성이 경직되어 투과증발의 특성이 떨어지는 단점을 보여 왔다. 본 연구진에서는 이러한 실록산계 고분자의 장점을 살리는 한편 단점으로 지적되어 온 기계적 강도를 보강하기 위해 폴리실록산과 과불소알킬 측쇄를 가진 방향족 화합물로 이루어진 새로운 소수성 폴리이미드 공중합체를 제조하여 이를 메틸렌클로라이드(methylene chloride)를 함유한 수용액을 대상으로 공중합체의 조성, 메틸렌클로라이드 농도, 투과용액의 온도, 투과측 하부압력 등의 변화를 통해 투과증발의 분리특성을 발표한 바 있다[8].

본 연구는 이렇게 제작된 5종류의 소수성 폴리이미드 공중합체막을 바탕으로, VOCs 중에서도 유기합성화학에서 중요한 화합물이며, 많은 고분자 물질을 합성하는 원료로 사용되고, 용매로서도 광범위하게 사용되고 있는 톨루엔에 대한 투과증발 특성을 폴리이미드 공중합체의 조성변화에 따라 관찰하였으며 얻어진 투과특성을 용해확산이론으로 해석하기 위해 고분자에 대한 톨루엔 수용액의 수축특성, 확산도 특성을 조사하였다.

2. 실험

2.1. 폴리이미드막 제조

인용문헌에 나와 있는 바와 같이 서로 다른 5종류의 폴리이미드를 제조하였고, 그 제조방법 및 구조를 Fig.

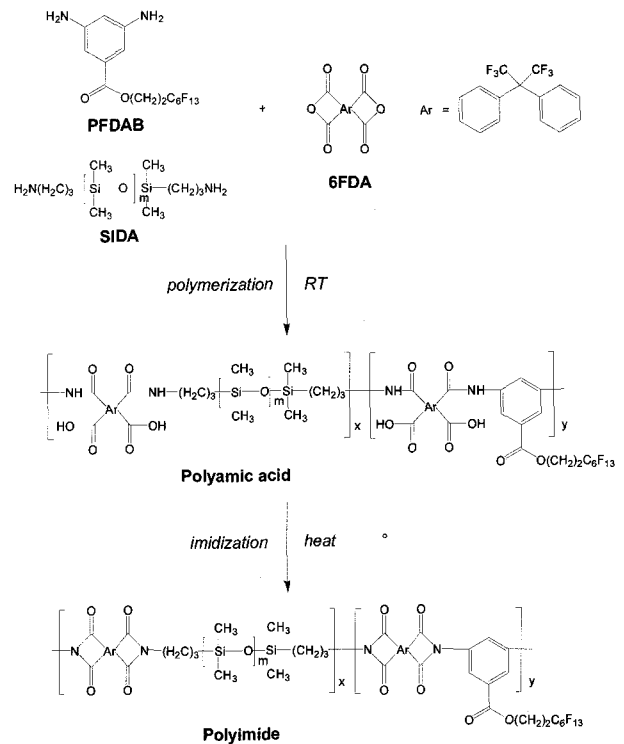
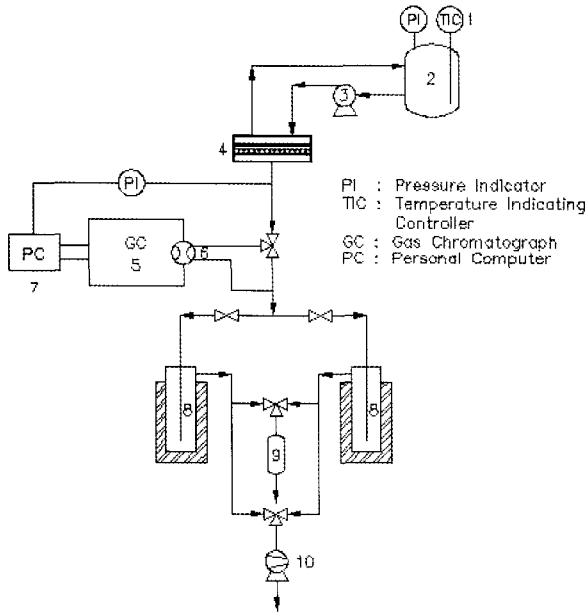


Fig. 1. Schematic illustration of the method used in preparing the polyimides.

1에 나타내었다[8]. 제조 방법을 간단히 설명하면 두 개의 디아민 단량체 즉, diamine-terminated polydimethylsiloxane (SIDA)과 2-(perfluorohexyl) ethyl-3,5-diaminobenzene (PFDAB)를 각각 0/100, 25/75, 50/50, 75/25, 100/0 몰비로 배합하여 6FDA와 질소분위기하에 상온에서 4시간 반응시켜 폴리아믹 에시드(polyamic acid)를 형성한 후 곧장 190°C로 15시간 열을 가하여 이미드화 하였다. 투과증발막은 정제 건조된 폴리이미드를 tetrahydrofuran에 녹여 테플론 판 위에 캐스팅함으로써 얻어졌다.

2.2. 수축 실험

건조된 폴리이미드막의 무게를 측정된 후 상온의 톨루엔 수용액(0.05 wt%)에 48시간 이상 침적시킨 다음 꺼내어 막의 표면에 부착된 용액을 조심스럽게 닦아내고 팽윤된 막의 무게를 측정하였다. 팽윤된 막을 진공하에서 열을 가하면서 콜드트랩을 이용하여 수축된 용액을 냉각 수집하여 GC로 그 성분을 분석하였다. 막의 수축도 및 수축선택도는 아래의 식 (1) 및 (2)를 이용하여 계산하였다.



1. temperature indicating controller 2. feed tank 3. feed pump 4. membrane cell 5. gas chromatograph 6. gas sampling valve 7. personal computer 8. cold trap 9. vent to atmosphere 10. vacuum pump

Fig. 2. Schematic representation of pervaporation apparatus.

$$\text{수착도(degree of sorption)} = \frac{W_{wet} - W_{dry}}{W_{dry}} \times 100 \quad (1)$$

여기서, W_{dry} 와 W_{wet} 는 각각 건조된 막과 팽윤된 막의 무게를 나타낸다.

$$\text{수착선택도(sorption selectivity)} = \frac{M_T / M_w}{X_T / X_w} \quad (2)$$

여기서, M_T 와 M_w 는 각각 팽윤된 막 내의 톨루엔과 물의 무게분율을 나타내며, X_T 와 X_w 는 각각 원액의 톨루엔과 물의 무게분율을 나타낸다.

2.3. 투과증발 실험

투과증발장치의 개략도를 Fig. 2에 나타냈다. 다공성 스테인리스 지지체 위에 막을 놓고 셀안에 장착을 한 다음 상온에서 톨루엔 0.05 wt% 수용액 2.5 L를 펌프로 순환시키며 막과 접촉하게 한 다음 반대편에 진공을 걸어 투과증발 실험을 수행하였다. 원액과 접촉하는 막의 유효면적은 13.85 cm^2 이며, 용액의 순환속도는 2 mL/s 로 고정하였다. 이 때 투과되는 쪽의 압력이 $1 \sim 2$

mmHg 이하로 유지되게 충분히 진공을 걸어주었다. 정상상태에 도달 후 콜드트랩을 이용하여 일정 시간 동안 투과된 증기를 수집하여 투과량을 측정하였다. 또한 투과 중에 온라인식으로 연결된 GC를 이용하여 투과성분을 분석하였다. 식 (3)과 (4)를 이용하여 투과도와 투과선택도를 계산하였다.

$$\text{투과도(permeation flux, kg/m}^2\text{h)} = \frac{Q}{AT} \quad (3)$$

여기서 Q 는 일정 시간 동안 막을 통해 투과된 양, A 는 막의 유효면적, T 는 분리시간을 나타낸다.

$$\text{투과선택도(pervaporation selectivity)} = \frac{Y_T / Y_w}{X_T / X_w} \quad (4)$$

여기서, Y_T 와 Y_w 는 각각 투과된 톨루엔과 물의 무게분율을 나타내며, X_T 와 X_w 는 각각 원액의 톨루엔과 물의 무게분율을 나타낸다.

2.4. 확산계수 및 확산선택도 측정

톨루엔과 물의 농도평균 확산계수는 다음 식 (5)에 의해서 구해졌다[9].

$$J_i L = \int_0^{C_{i,m}} D_i(C_i) dC_i = D_{i,ave} C_{i,m} \quad (5)$$

여기서 J_i 는 투과도, L 은 막두께, $D_i(C_i)$ 는 투과되는 성분 i 의 농도의존 확산계수, C_i 는 투과시 막 내의 성분 i 의 농도, $C_{i,m}$ 은 원액 쪽의 막표면의 성분 i 의 농도 즉, 수착 실험에서 막 내의 성분 i 의 농도와 같으며, $D_{i,ave}$ 는 막 내의 성분 i 의 농도평균 확산계수이다.

확산선택도는 다음 식 (6)에 의해 얻어졌다.

$$\text{확산선택도(diffusion selectivity)} = \frac{D_T}{D_w} \quad (6)$$

여기서 D_T 와 D_w 는 각각 막 내의 톨루엔과 물의 농도평균 확산계수를 나타낸다.

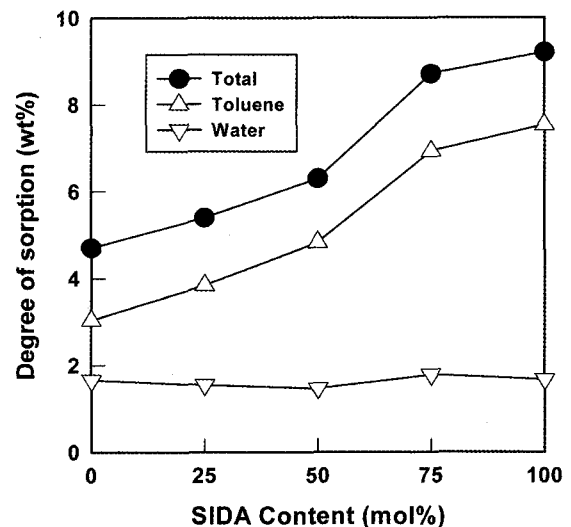
Table 1. Physical Properties of Five Polyimides

Polyimides (mol%)	Intrinsic viscosity (dL/g)	Density (g/cm ³)	Surface free energy (dyne/cm)	d-spacing (Å)	Fractional free volume (vol%)
SIDA100	0.82	1.09	18.1	8.4	19.0
SIDA75-PFDAB25	0.80	1.17	18.6	7.1	18.8
SIDA50-PFDAB50	0.61	1.27	19.2	6.3	18.7
SIDA25-PFDAB75	0.55	1.40	20.2	5.6	18.5
PFDAB100	0.60	1.60	21.1	5.5	18.3

3. 결과 및 토론

본 실험에서 사용된 5가지 종류의 폴리이미드막들의 물성을 Table 1에 요약하였으며, 자세한 설명은 인용문헌에 나와 있다[8]. 제조된 폴리이미드는 고유점도가 0.55 dL/g으로 막으로 사용하기에 충분한 분자량을 가지고 있었으며 제조된 막들도 투과특성을 측정하는데 충분한 강도를 가지고 있었다. 막들은 전체적으로 소수성이 매우 높았으며, 유연한 사슬로 이루어진 SIDA의 함량이 클수록 자유부피가 커지는 반면, 경직된 구조의 PFDAB의 함량이 많아질수록 자유부피가 줄어들고 관능기 내의 극성기 때문에 소수성이 약간씩 감소하는 양상을 나타냈다.

액체 혼합물의 투과증발에 의한 분리는 용액의 막표면에 대한 용해와 용해된 용액의 막중 확산에 의해 이루어진다. 이러한 측면에서 우선 용액의 막에 대한 용해 거동을 알아보기 위해서 수차실험을 실시하였고, Fig. 3에 톨루엔 0.05 wt% 수용액에 대한 폴리이미드막의 수차도에 대한 결과를 도시하였다. 그림에서 보이는 바와 같이 톨루엔은 소수성이 큰 SIDA의 함량이 증가할수록 막에 대한 수차도가 3.04에서 7.53으로 증가하였으며, 전체 용액의 경우에도 톨루엔의 증가에 따른 결과로 역시 SIDA 함량이 늘어날수록 수차도가 4.2에서 9.2로 증가하였다. 이는 소수성이 높은 SIDA의 함량이 증가함에 따라 역시 소수성이 톨루엔이 막에 더 용이하게 용해가 되는 결과이다. 하지만 물의 경우 막에 대한 수차도는 톨루엔의 경우와는 달리 막의 조성 변화에 따른 변화가 거의 없는 것이 관찰된다. 즉 막의 소수성이 증가하더라도 수차도의 감소가 나타나지 않는데, 이는 여기서 사용된 막들이 소수성이 매우 높은 막이기 때문에 물의 수차가 전체적으로 잘 되지 않고, 또한 소수성이 증가하더라도 막내로 더 많이 수차되는 톨루엔에 물이 일부 녹아 팽윤된 막 내부로 같이 흡수

**Fig. 3.** Degree of sorption of the polyimide membranes.

되기 때문에 결국 전체적인 물의 수차량이 상쇄되기 때문인 것으로 풀이된다. 결과적으로는 SIDA의 함량이 증가할수록 톨루엔의 수차도 증가는 물에 비해 커져 그 비교값인 수차선택도를 Fig. 4에서 보이는 바와 같이 살펴보면, 막에 대한 용해성 즉 SIDA의 함량이 증가할수록 수차선택도가 3650에서 9002로 뚜렷이 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

용액의 막중 확산 거동을 알아보기 위해서 톨루엔과 물의 농도평균 확산계수 및 확산선택도를 계산하여 Fig. 5와 6에 나타냈다. Fig. 5에서 보면 물의 경우 PFDAB 100의 경우를 제외하고는 고분자막의 성분에 따른 확산계수의 차이가 큰 변동이 없으나, 톨루엔의 경우 SIDA의 함량이 50 mol%까지 증가할수록 급격한 확산계수의 증가를 보이다가 그 이상의 SIDA 함량에서는 완만한 증가를 나타냄을 알 수 있다. 이와 같이 투과되는 용매의 막 내 확산은 분자의 크기에 의해 크게 좌우되는데, 경직된 구조를 갖는 PFDAB의 함량이 높은 경우는 막의 대부분의 구조가 유리상이고 고분자간

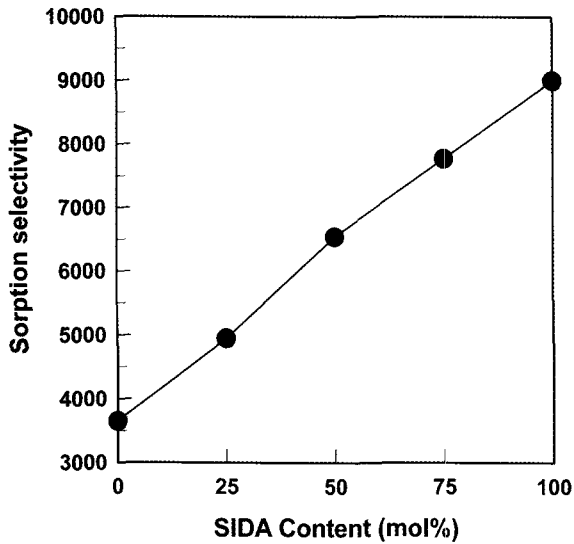


Fig. 4. Sorption selectivity of the polyimide membranes.

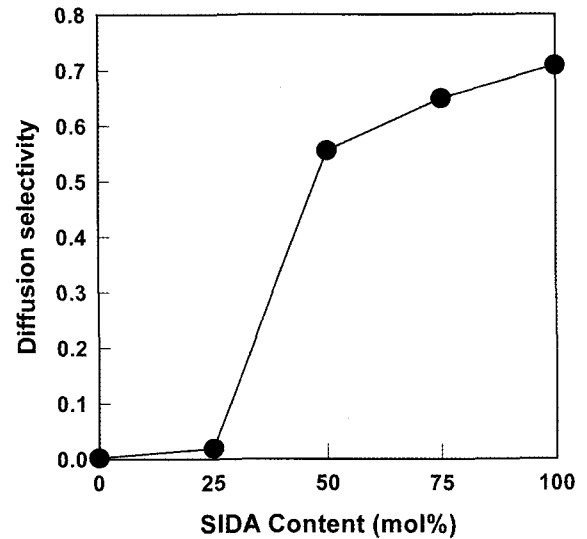


Fig. 6. Diffusion selectivity of the polyimide membranes.

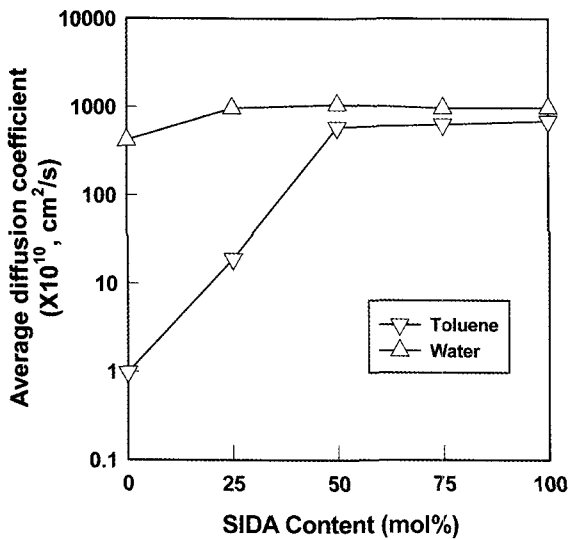


Fig. 5. Average diffusion coefficient of the polyimide membranes.

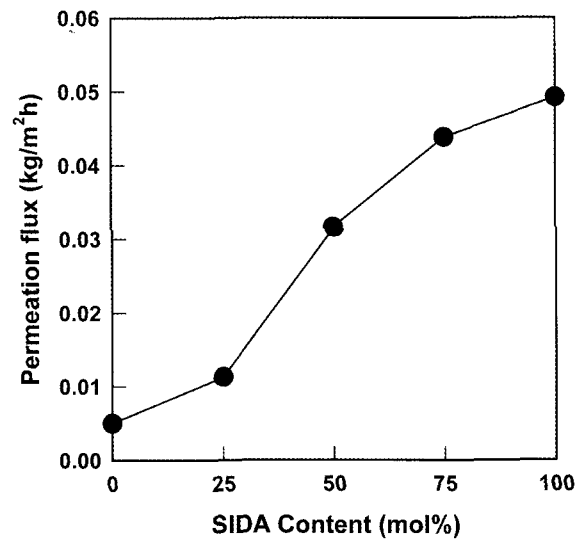


Fig. 7. Permeation flux of the polyimide membranes.

간격이 상대적으로 좁아 분자의 크기가 물보다 상대적으로 큰 톨루엔의 확산이 더 어렵게 된다. 그러나 유연한 사슬인 SIDA의 함량이 늘어날수록 폴리이미드막의 자유부피는 증가하게 되어 톨루엔의 확산이 급격히 증가하게 된다[10]. 이러한 현상은 위에서 언급한 대로 SIDA의 함량이 50 mol%에 이를 때까지 즉, 막의 전반적인 상태가 유리상에서 고무상으로 급격히 변화할 때까지 매우 뚜렷하게 나타나게 되며, 일단 SIDA-지배적인 막이 된 후로는 톨루엔의 확산에 큰 장애를 주지 않는 자유부피가 확보되어 SIDA의 함량이 증가하더라도

매우 급격한 톨루엔의 확산계수의 증가는 나타나지 않게 된다. 전체적으로 살펴보면 물의 확산계수가 톨루엔에 비해서 컸으며, 이러한 현상은 SIDA의 함량이 증가할수록 현저히 줄어들어, Fig. 6에 나와 있는 바와 같이 톨루엔/물의 막에 대한 확산선택도는 SIDA의 함량이 증가할수록 증가하는 것을 알 수 있었다. 또한 막이 전체적으로 고무상이 되는 시점인 SIDA 25~50 mol%에서 확산선택도의 급격한 증가가 나타남을 확인할 수 있었다.

Fig. 7과 8에 폴리이미드막의 0.05 wt% 톨루엔 수용액에 대한 투과도와 투과선택도를 나타냈다. 투과도는

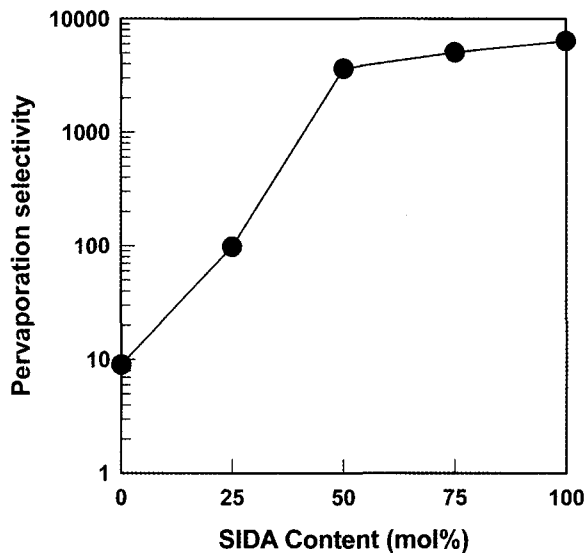


Fig. 8. Permeation selectivity of the polyimide membranes.

SIDA의 함량이 증가함에 따라 $0.005 \text{ kg/m}^2\text{h}$ 에서 $0.049 \text{ kg/m}^2\text{h}$ 로 증가하고, 투과선택도는 9에서 6380로 크게 증가함을 알 수 있다. 이는 앞에서 언급한 대로 SIDA의 함량이 증가함에 따라 막의 톨루엔에 대한 용해도와 자유부피의 증가, 즉 수착과 확산의 증가에 따른 결과이다. 또한 기존의 실록산-이미드 공중합체에서 흔히 관찰되었던 유기용매선택성에서 물선택성으로 바뀌는 percolation point [11]가 관찰되지 않아 톨루엔 수용액에 대한 투과증발막으로서의 큰 가능성을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

불소계 폴리이미드 공중합체 막을 이용하여 휘발성 유기 화합물(Volatile Organic Compounds; VOCs)의 대표적인 물질의 하나인 톨루엔이 미량 함유된 수용액으로부터 투과증발법으로 분리하여 보았다. 유연한 사슬을 갖는 폴리실록산디아민인 SIDA와 경직된 구조를 갖는 불소계 방향족 디아민 단량체 PFDAB를 이용하여 일련의 소수성 불소계 폴리실록산이미드 공중합체 막을 제조하여 디아민의 구성성분에 따른 분리능의 변화를 상온에서 관찰하였다. 공중합체 막 내의 디아민 성분중 SIDA의 함량은 0, 25, 50, 75, 100 mol%로 조절되었으며, 원액의 조성은 톨루엔 0.05 wt%를 사용하였다. 소수성이 높고 자유부피가 큰 SIDA의 함량이 증

가함에 따라 소수성 용매인 톨루엔의 수착도 및 수착선택도가 증가하는 경향을 나타내었으며, 확산계수 및 확산선택도 또한 증가하여 궁극적으로는 투과도와 투과선택도가 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 특히 일반적인 폴리이미드-실록산 공중합체막에서 나타나는 물에서 VOC로 선택투과성능이 바뀌는 percolation point가 발견되지 않아 톨루엔이 소량 포함된 수용액에서 톨루엔 제거에 매우 효율적인 것으로 판명되었다.

참 고 문 헌

1. H. L. Fleming, "Consider membrane pervaporation", *Chem. Eng. Prog.*, **88**, 46 (1992).
2. J. L. Humphrey, "Separation processes: playing a critical role", *Chem. Eng. Prog.*, **91**, 31 (1995).
3. 이용택, 심은영, 안효성, "ZSM-5 제올라이트 분리막에 의한 3가 염소화합물의 투과증발 분리", *멤브레인*, **16**, 159 (2006).
4. T. Uragami, H. Yamada, and T. Miyata, "Removal of dilute volatile organic compounds in water through graft copolymer membranes consisting of poly(alkylmethacrylate) and poly(dimethylsiloxane) by pervaporation and their membrane morphology", *J. Membr. Sci.*, **187**, 255 (2001).
5. M. Peng, L. M. Vane, and S. X. Liu, "Recent advances in VOCs removal from water by pervaporation", *J. Hazard. Mater.*, **B98**, 69 (2003).
6. 임지원, 남상용, 김영진, 천세원, "PU/PDMS 막을 이용한 증기투과공정에 의한 물로부터 휘발성 유기 화합물 제거", *멤브레인*, **14**, 157 (2004).
7. M. Bennett, B. J. Brisdon, R. England, and R. W. Field, "Performance of PDMS and organofunctionalised PDMS membranes for the pervaporative recovery of organics from aqueous streams", *J. Membr. Sci.*, **137**, 63 (1997).
8. B. J. Chang, Y. H. Chang, D. K. Kim, J. H. Kim, and S. B. Lee, "New copolyimide membranes for the pervaporation of trichloroethylene from water", *J. Membr. Sci.*, **248**, 99 (2005).
9. A. Heintz, H. Funke, and R. N. Lichtenthaler, Chapter 6, Sorption and diffusion in pervaporation membranes and R. Y. M. Huang, J. W. Rhim, Se-

- paration characteristics of pervaporation membrane separation process, Chapter 2, in: R. Y. M. Huang, (Ed.), Pervaporation membrane separation processes, Elsevier, Amsterdam, pp. 111-180 (1990).
10. K. Okamoto, A. Butsuen, S. Tsuru, S. Nishioka, K. Tanaka, H. Kita, and S. Asakawa, "Pervaporation of water-ethanol mixtures through polydimethylsiloxane block-copolymer membranes", *Polym. J.*, **19**, 747 (1987).
 11. J. Schauer, P. Sysel, V. Marousek, Z. Pientka, J. Pokorny, and M. Bleha, "Pervaporation and gas separation membranes made from polyimide/polydimethylsiloxane block copolymer", *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 1333 (1996).