일반강연 I -9

Poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) Modified Membrane을 통한 유기염소계화합물의 투과증발 분리 특성

백귀찬, 변인섭, 이용택, 김용욱
경희대학교 공과대학 화학공학과

Pervaporation Separation Properties of Chlorinated Hydrocarbons through Poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) Modified Membrane

Gwi-Chan Paik, In-Seop Byun, Yong-Taek Lee, Yong-Wook Kim
Department of chemical engineering, Kyung-Hee University

1. 서 론

본 연구는 시간이 경과함에 따라 free volume감소로 나타나는 PTMSP [Poly(1-trimethylsilyl-1-propyne)] membrane의 physical aging을 늦추거나 방지할 목적으로 PTMSP polymer를 합성하여 여기에 hydroxy-terminated PDMS를 graft 시켜 PTMSP/PDMS graft copolymer를 제조하였다. 용매증발법에 의해 PTMSP membrane 및 PTMSP/PDMS graft copolymer membrane을 제막한 후 PTMSP막의 물리적 노화를 관찰하기 위한 관점에서 조업시간에 따른 이들 막의 transport property을 살펴 보았다. 또한 이들 polymer을 사용하여 0.5 wt%의 희박 dope solution을 제조한 후 여기에 상전환법(phase inversion)에 의해 제조된 비대칭 PEI(polyetherimide) 지지막을 dip-coating시켜 PTMSP-PEI, PTMSP/PDMS-PEI 복합막을 제조하여 상기의 두 막과 투과증발 특성을 상호 비교하여 보았다. 그리고 객관적 비교 자료를 얻을 목적으로 PDMS막과 PDMS-PEI 복합막을 각각 제막하여 동일조건에서 실험을 수행하였다.

따라서 본 연구는 수중에 미량 용해된 chloroform, trichloroethylene, perchloroethylene, 1,1,1-trichloroethane 등의 유기염소계화합물 제거 실험을 통해 PTMSP, PTMSP/PDMS 등의 dense membrane과 asymmetric composite membrane사이의 상관관계 및 이들 막들의 투과특성을 서로 비교, 분석하는데 목적을 두었다.

2. 실 험

투과실험장치는 막을 장착하는 투과증발분리 cell과 연결관, 항온조 및 온도조절기, 냉각트랩, 압력계, 진공펌프 그리고 공급액 급여장치(feed

pump) 및 feed tank 등으로 구성하였으며 막 하부층의 압력은 투과 구동력을 일정하게 유지하기 위하여 2 Torr 이하로 유지시켰다. 이러한 조건에서 분리수용액의 농도를 0.05 wt%, 공급액의 농도를 30℃로 고정시켜 투과증발 분리 실험을 수행하였다.

3. 결과 및 토론

Fig. 1에 PTMSP, hydroxy-terminated PDMS 및 modified-PTMSP polymer에 대한 IR curve을 나타냈다. 그림에서 보는 바와 같이 700~1500 cm^{-1} 범위에서 modified-PTMSP polymer curve에 PTMSP와 PDMS polymer curve을 모두 포함하고 있어 화학적 개질이 이루어졌음을 시사하고 있다.

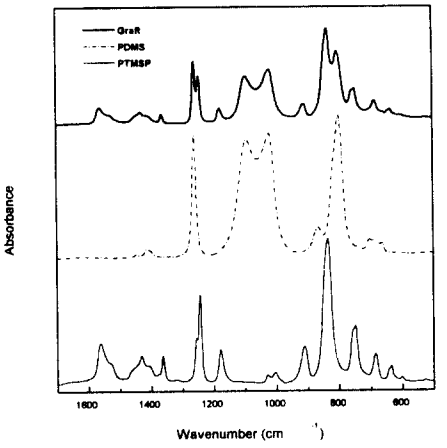


Fig. 1. IR curves of PTMSP, PDMS and PTMSP/PDMS graft copolymer.

Fig. 2는에 열처리하지 않은 pure-PTMSP막, 1일간 100℃ 진공오븐에서 열처리한 annealed-PTMSP막 및 modified-PTMSP막 그리고 PDMS막을 사용하여 운전시간에 따른 transport property을 0.05 wt% chloroform 수용액을 이용한 투과증발실험을 통해 얻어진 투과특성 결과들을 나타내었다.그림에서 보는 바와 같이 Dense polymer membrane들을 이용한 조업시간에 따른 transport property을 알아보는 실험에서 PDMS막은 실험기간동안 꾸준한 투과특성을 보였으나 pure-PTMSP막과 annealed-PTMSP막은 시간의 지나면서 자유부피 감소로 인하여 투과특성이 현저히 감소하였다.

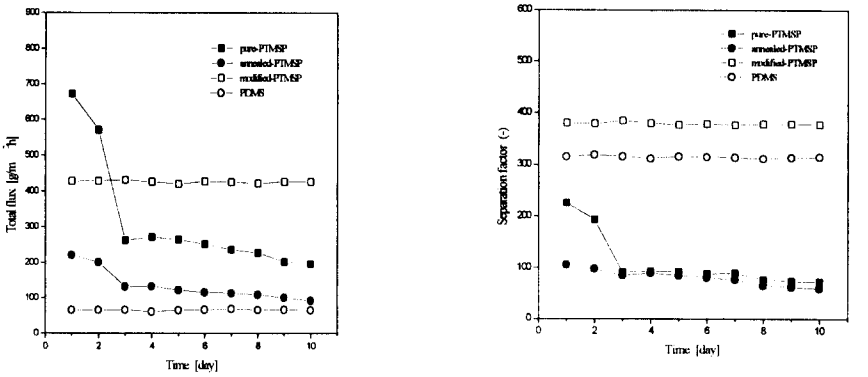
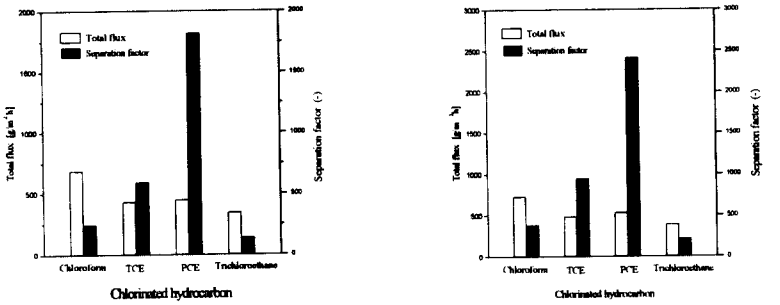


Fig. 2. Relationship of total flux and separation factor vs, time in the pervaporation separation of chloroform-water mixture through dense polymer membranes at 30℃.

pure-PTMSP, annealed-PTMSP막 모두 물리적 노화가 일어나 투과특성이 감소했음에도 불구하고 초기 PDMS막의 flux와 비교하면 여전히 높은 값을 보여주었다. 특히 PDMS로 개질된 modified-PTMSP막은 PTMSP막들과는 달리 지속적인 투과특성을 나타내어 실험기간 동안 물리적 노화현상을 거의 찾아볼 수 없었다. Fig. 3에 PTMSP막과 PTMSP/ PDMS-PEI 복합막을 사용한 유기염소계화합물의 투과증발 분리 결과를 나타내었다. 그림에서 보는 것처럼 PTMSP/PDMS-PEI 복합막을 사용한 투과증발 실험에서 flux와 선택도 모두 우수한 결과를 보여주고 있다.

본 실험에 사용된 고분자막들의 flux는 65에서 890 g/m².h 범위의 값을 보였으며, 분리계수는 139에서 2420범위에 있었다. 특히 PTMSP막의 flux는 PDMS막과 비교할 때 모든 분리대상 물질에 대해 거의 7배나 높은 값을 보였으나 선택도는 오히려 낮은 결과를 나타내었다. 반면에 modified- PTMSP막은 PTMSP막 보다는 선택도는 높고 flux는 낮았으며 PDMS막에 비해 선택도와 flux 모두 향상된 결과를 보여주었다.

한편 Asymmetric composite membrane의 투과증발 특성을 이들의 선택층에 해당하는 nonporous dense polymer membrane과 각각 비교한 결과 전체적으로 선택도에는 큰 차이를 보이지 않았으나 flux는 상당히 증대된값을 보였다.



(a) (b)

Fig. 3. Pervaporation separation results of chlorinated hydrocarbons through PTMSP membrane(a) and PTMSP/PDMS-PEI composite membrane(b) at 30℃ feed solution. TCE; trichloroethylene, PCE; perchloroethylene

본 연구에 사용된 모든 고분자막들의 투과특성을 종합적으로 비교, 분석 한 결과 PTMSP/PDMS-PEI 복합막이 선택성과 flux 모두에서 비교적 우수한 결과를 나타내었다. 기계적 성질이 우수하며 열적, 화학적으로 매우 안정한 고분자 소재인 PEI를 지지체로 한 PTMSP/PDMS-PEI 복합막이 지속적인 투과특성을 나타낼 수 있을 뿐만 아니라 PTMSP/PDMS막에 비해 내구성과 기계적 강도가 우수하다고 판단되므로 이러한 복합막이 향후 수중에 용해된 미량의 유기염소계화합물 제거에 응용이 가능한 소재로서 각광 받기를 기대한다.

4. 참고문헌

1. T. Masuda, E. Isobe, and T. Higashimura, *Macromolecules*, **18**, 41(1985).
2. Y.S. Kang, E.M. Shin, B.S. Jung, and J.J. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **53**, 317(1994).