

방향계 폴리에테르이미드막의 물-알콜 혼합액의 투과증발 특성에 관한 연구 : II. skin layer의 density변화에 의한 물-이소프로판올 혼합액의 투과증발

김 상 균 · 제갈종건 · 이 규 호

한국화학연구소 분리소재연구센터
(1997년 7월 22일 접수, 1997년 9월 22일 채택)

Study on the Pervaporation Characteristic of Water-alcohol Mixtures through Aromatic Polyetherimide Membranes : II. the Pervaporation of Water-isopropanol Mixtures by the Density Change of Skin Layer

S. G. Kim, J. G. Jegal, and K. H. Lee

Membranes and Separation Research Center., Korea Research Institute of Chemical Technology, Daedeog-Danji, Taejon 305-606, Korea

(Received July 22, 1997, Accepted September 22, 1997)

요 약 : 표면층에 치밀층 구배 구조를 갖는 비대칭 폴리에테르이미드막에 대하여 치밀 구조층의 화학적 개질을 통한 막 형태의 변화와 물/이소프로판올 혼합액의 투과증발 거동을 연구하였다. 치밀 정도는 증발 시간에 의해 조절되었고, 증발 시간이 0분에서 4분으로 증가되었을 때, 투과량은 감소하였고, 선택도는 증가하였다. 또한, 수산화나트륨 용액으로 개질 된 폴리에테르이미드막을 통한 투과증발 거동은, 치밀 표면층의 개질 시간이 증가될수록 선택성은 증가하였고, 투과량은 감소하였다. 전자현미경으로 확인된 형태 변화는 개질 시간의 증가에 따라 치밀 표면층의 density 증가를 보여주었고, 이러한 결과는 위의 관찰들과 일치하였다.

Abstract : For asymmetric polyetherimide membranes having a dense layer gradient structure on the skin layer, the morphology change and pervaporation behaviors of water/isopropanol mixture through chemical modification of dense skin layer were investigated. The extent of the density was controlled by the evaporation time, and when the evaporation time was increased from 0 min to 4 min, the permeation flux was decreased, the separation factor was increased. Also, the pervaporation behaviors of the polyetherimide membranes modified with sodium hydroxide solution, as the modification time of dense skin layer increased, the selectivity increased, and the permeation flux decreased. The morphology change identified by SEM shows that the density of dense skin layer tends to increases with increasing modification time, this result is consistent with above observations.

1. 서 론

투과증발(Pervaporation) 분리 공정은 비다공성 선택 투과막을 이용하여 공비 혼합물이나 균비 혼합물, 이성질체를 분리하는 새로운 기술이다[1]. 그러나 좋은 선택도를 갖는 막 재료일수록 투과량이 적은 단점이[2] 있어 이를 극복하기 위한 많은 연구들이 현재 진행되고 있다. 이와 같은 단점을 극복하기 위해 비다공성 형태가 아닌 비대칭 형태의 막구조를 도입한 방법들이 투과량을 개선하기 위한 연구로써 수행되어지고 있다 [3-13].

비대칭 형태의 구조는 대부분 산업적으로 이용하는 막의

형태로써 다공한 지지층과 치밀한 표면층으로 이루어져 있어, 투과 증발 공정에서 높은 선택성을 갖으면서도 낮은 투과도를 갖는 분리막에 적용할 경우 투과도를 향상시킬 수 있는 구조적인 방법이기도 하다. 본 연구에서는 기계적, 열 적, 화학적으로 좋은 물성을 갖으면서도 선택 투과성이 뛰어난 방향계 폴리에테르이미드를 투과증발막의 소재[4-8, 12]로 선정하고, 상전이 방법(phase inversion method)으로 비대칭 막을 만들었다. 그러나 일반적으로 비대칭 막을 만들 경우, 막의 표면층에는 미세기공들이 존재하게 된다. 이러한 미세기공들은 투과증발 공정시 pinholes로 작용하여 선택도를 저하시키므로 작은 크기로 줄이거나 제거하는 방법을 고려해야 한다.

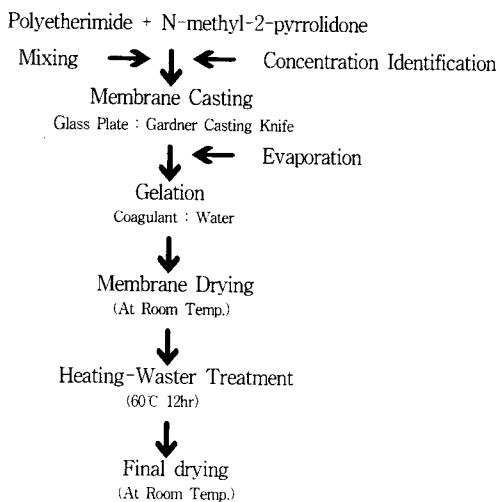


Fig. 1. Preparation diagram of asymmetric PEI membrane with different skin layer.

이러한 관점에서, 본 연구에서는 상전이 방법으로 비대칭 막을 제조할 때, 부분적인 용액 증발을 통해 보다 치밀한 구조의 표면층을 갖게 하고, 증발 시간을 달리하여 치밀 정도가 다른 표면층을 갖는 막을 만들었다. 그리고 막의 치밀 표면층을 수산화나트륨으로 개질하였을 때의 형태 변화와 물-이소프로판올 혼합액의 투과증발 거동에 대해 연구하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 재료

본 연구에 사용한 polyetherimide는 G.E.(General Electric, Canada)사의 상품명 Ultem1000을 사용하였고, 사용 용액은 NMP(n-methyl-2-pyrrolidone)로 Junsei사 제품을 시약급 그대로 사용하였다. 표면층의 구조 변화에 사용한 sodium hydroxide는 S.P.C.U(Samchun Pure Chemical Industries, Ltd.)사 GR급 시약을 사용했다.

2.2. 막 제조

2.2.1. 치밀 표면층을 갖는 비대칭막

NMP용액에 녹인 25 wt% PEI 용액을 Gardner casting knife로 유리판 위에 주조한 후에 치밀 구조를 비대칭 막의 표면층에 도입하기 위하여 상분리 이전에 90°C 건조기에서 2분, 4분 증발시킨 후 순수에 담궈서 막을 만들고, 막 내부에 존재하는 용액을 모두 제거하기 위하여 열수 처리 방법으로 60°C에서 12시간 이상 처리한 다음 상온에서 건조하여 치밀구배를 갖는 비대칭 막을 만들었다. 이상의 막 제조 순서를 Fig. 1에 도식하였다.

2.2.2. 치밀 표면층이 개질 된 비대칭 막

표면층의 형태 및 구조 변화를 주기 위해 막의 한쪽 면만을 반응할 수 있도록 고안된 반응장치에 막을 장착하고, 반응 시간에 대한 함수로써 미리 정해진 시간만큼 반응시킨 다음, 순수에 충분히 세척하여 표면에 잔존하는 미반응물을 제거하였다. 그리고 상온에서 건조하여 치밀 구조가 개질 된 비대칭 투과증발막을 제조하였다.

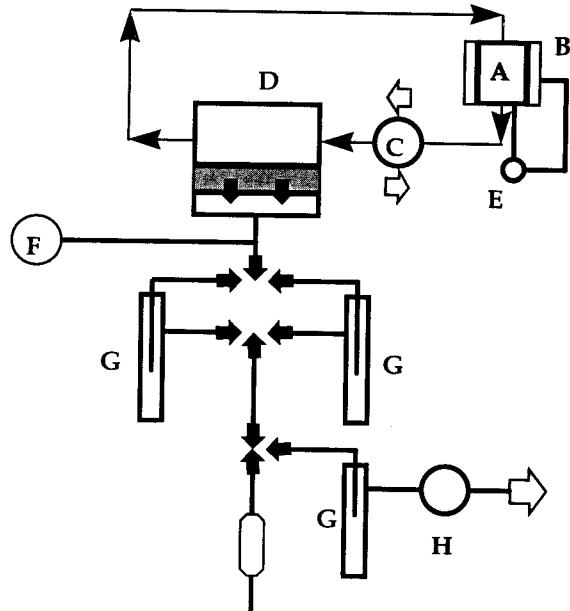


Fig. 2. Schematic presentation of pervaporation apparatus :
(A) Feed Tank (B) Heating Controller (C) Pump
(D) Pervaporation Cell (E) Temperature Indicator
(F) Pressure Indicator (G) Cold Trap (H) Vacuum Pump

2.3. 막의 morphology 관찰

치밀 표면층을 갖는 막의 구조와 치밀구배를 갖는 비대칭 막의 구조 확인 및 수산화나트륨 용액으로 치밀 표면층을 반응시켰을 때 나타나는 폴리에테르아미드막의 형태 변화를 Scanning Electron Microscopy(model JSM-80A, JEOL)를 사용하여 관찰하였다.

2.4. 투과증발 실험

본 연구에 사용된 투과증발 장치는 공급액이 공급조에서 투과셀을 거쳐 다시 공급조로 순환되는 연속공급식으로 사용된 공급조의 용량은 2.5 liter이며, 공정중에 공급액의 조성을 일정하게 유지하기 위해 완전히 밀봉이 되어 있다. 또한, 투과셀은 적은 이송 속도 하에서도 높은 유체 흐름 속도를 발생할 수 있도록 설계되어 있고, 하부 압력은 진공 조절기에 의해 항상 1 torr 미만으로 유지되게 하였다. 막을 통과한 투과물은 GC 분석에 의해 그 조성을 측정하였고, 액체 질소로 응축, 포집시켜 투과 속도 측정에 사용하였으며 사용된 가스크로마토그라프는 TCD와 FID 검출기, Poropak Q 충전재 column 등이 장착된 Shimadzu, model GC-14B를 사용하였다. 이상의 설명에 대한 것을 Fig. 2에 나타내었고, 이때의 선택도(α)와 투과도(J)를 다음과 같이 정의하여 사용하였다.

$$\alpha = \frac{P_w/P_{iso}}{F_w/F_{iso}} \quad J = \frac{W}{T \cdot A}$$

| | | | |
|----------------|---------------------------|-----|-----------|
| α | : 물에 대한 선택도 | J | : 총 투과도 |
| W | : 투과된 무게 | A | : 막의 유효면적 |
| P_w, P_{iso} | : 투과물에서의 물과 이소프로판올의 무게 분율 | | |
| F_w, F_{iso} | : 공급액에서의 물과 이소프로판올의 무게 분율 | | |

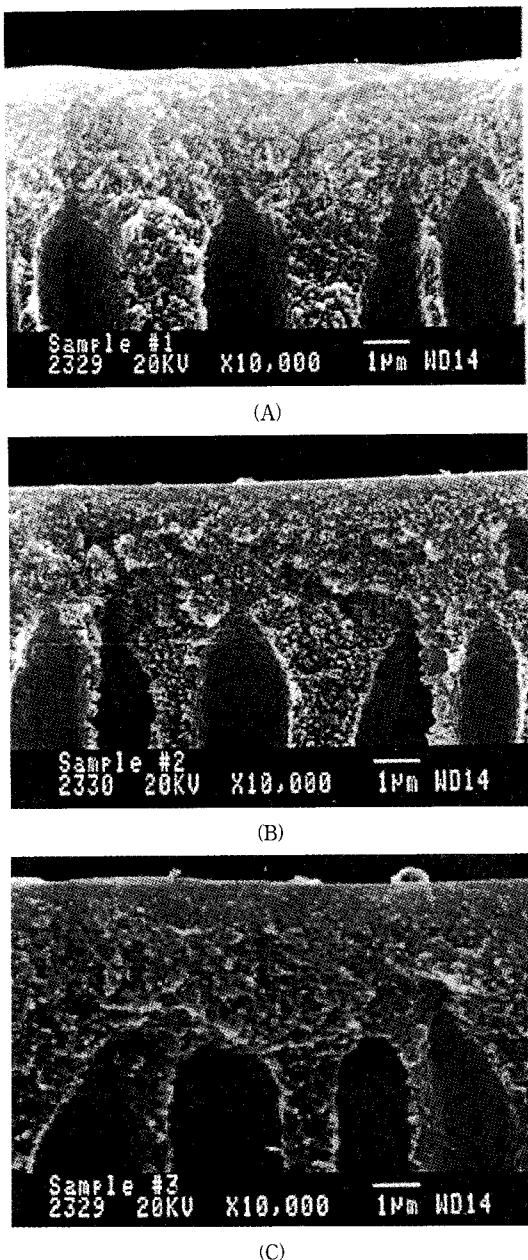


Fig. 3. SEM photographs of the cross sections of asymmetric PEI membranes with different evaporation time.
(A) 0 min (B) 2 min (C) 4 min

3. 결과 및 고찰

3.1. 제막된 polyetherimide막의 morphology

본 연구에서는 증발 시간을 부여하는 방법을 통해 표면층에 치밀 정도를 갖는 비대칭 막을 만들었고, 치밀 정도를 전자현미경을 통해 살펴보았다. Fig. 3은 치밀 표면층을 갖는 비대칭 막의 절단면의 모습을 보여주고 있다. 증발 시간이 증가하면 표면층의 고분자 용액 농도가 높아지게 되고, 비용매인 물과 용매인 NMP가 demixing되는 치환 속도가 작아져서, 표면층으로부터 지지층쪽으로 치밀 구배가 생성되는 것이 보여진다. 또

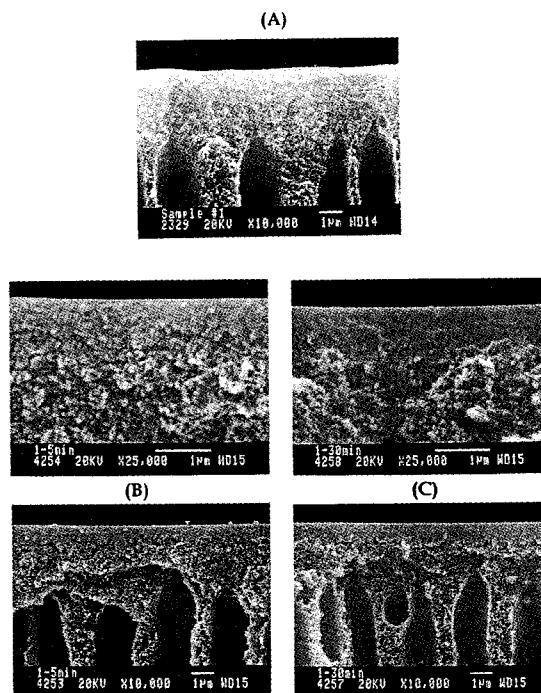


Fig. 4. SEM photographs of the cross sections of skin-layer modified asymmetric PEI membranes with different NaOH reaction time.(Evaporation : 0 min.) ; lower figures (X10000 scale), upper figures (X25000 scale), (A) 0 min, (B) 5 min, (C) 30 min.

한, 막의 치밀 표면층을 수산화나트륨 용액으로 개질 하였을 때의 형태 변화를 Fig. 4~Fig. 6에서 보여주고 있다. 치밀 표면층을 갖는 막을 반응 용액으로 개질 하면 반응시간이 증가 할수록 막 표면층의 형태 변화가 더욱더 치밀한 구조로 되어 지며 지지층 방향으로 점점 증가되는 것을 관찰할 수 있다.

3.2. 표면층의 치밀정도에 따른 투과 특성

일반적으로 비대칭 막을 만들 경우, 막의 표면층에는 미세기공들이 존재한다. 이러한 미세기공들은 투과증발시 pinholes로 작용하기 때문에 보다 작은 크기로 기공을 줄이거나, 제거하는 방법을 생각해야 하는 측면에서 미세기공을 줄이기 위해 고분자 용액을 주조한 후, 증발 시간을 부여함으로써 막의 표면층에 치밀 정도를 갖는 막을 만들고, 물/이소프로판올 혼합액에 대한 투과 증발 실험을 수행하였다.

Fig. 7, Fig. 8은 치밀 정도에 따른 투과증발 거동을 보여주고 있으며, 일반적으로 막의 치밀 정도가 증가하면 막의 유동성이 감소하게 되고, 막내부의 자유 부피가 작아지게 된다. 그 결과 막 내부에서의 투과물의 확산도가 감소되어 투과속도는 치밀 정도가 증가할수록 감소하게 된다. 이러한 기본적인 이론을 바탕으로 Fig. 7에 나타난 투과증발 거동을 설명하면 치밀 정도에 따른 투과도의 감소는 막 내부적인 유동성의 감소에 의한 영향으로 볼 수 있고, 이와 상대적으로 선택도의 향상은 유동성의 감소로부터 자유 부피의 감소가 물보다 큰 분자인 이소프로판올의 확산 속도를 작게 하여 상대적인 물의 확산이 이소프로판올보다 커져 선택성이 증가하는 것

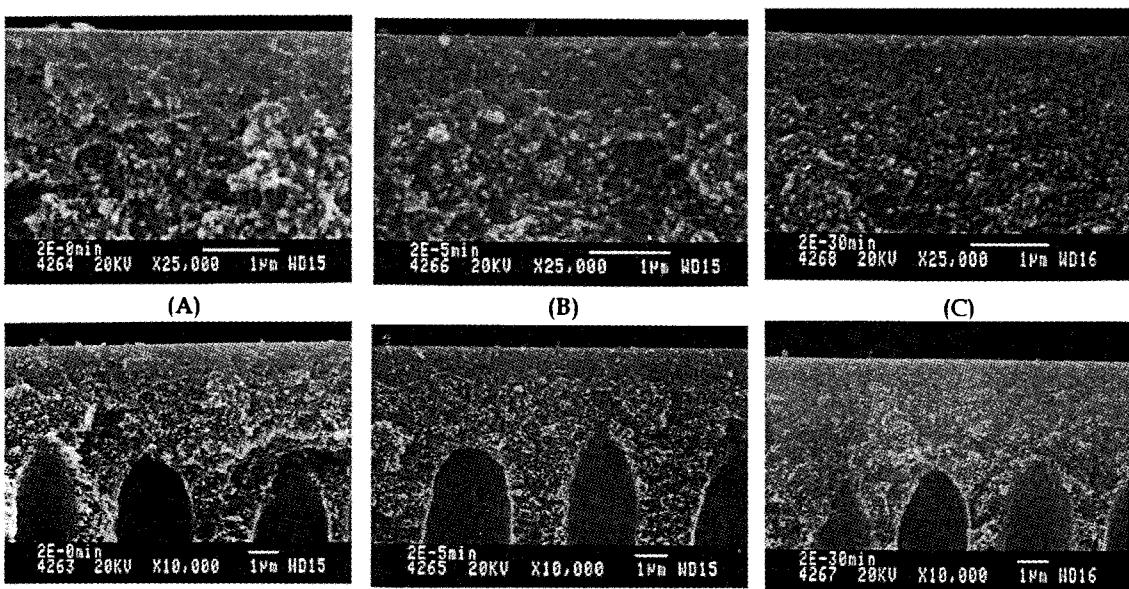


Fig. 5. SEM photographs of the cross sections of skin-layer modified asymmetric PEI membranes with different reaction time.
(Evaporation : 2 min.) ; lower figures (X10000 scale), upper figures (X25000 scale), (A) 0 min, (B) 5 min, (C) 30 min.

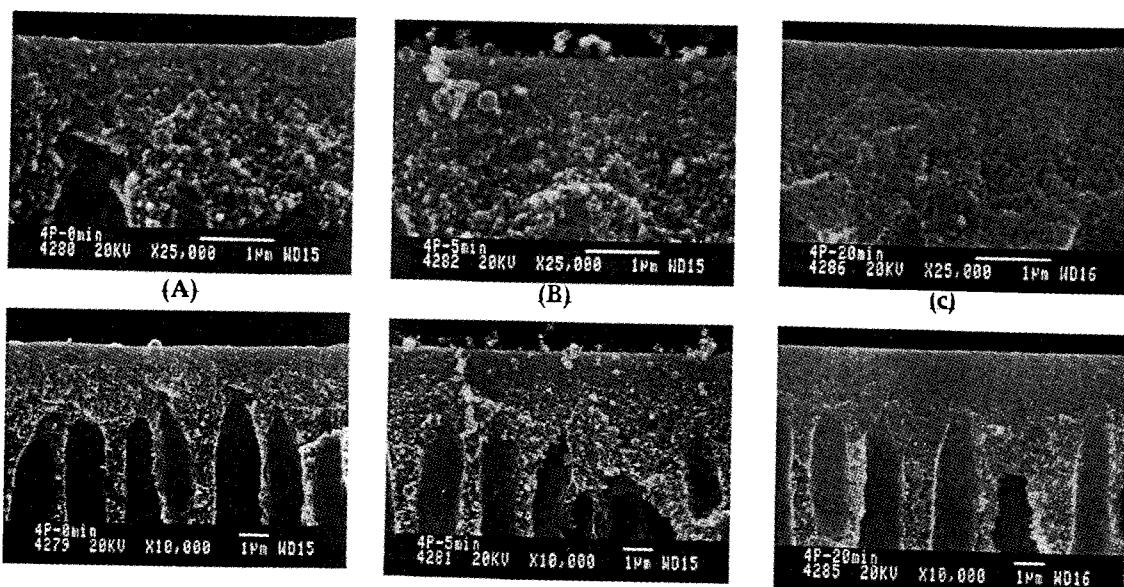


Fig. 6. SEM photographs of the cross sections of skin-layer modified asymmetric PEI membranes with different reaction time.
(Evaporation : 4 min.) ; lower figures (X10000 scale), upper figures (X25000 scale), (A) 0 min, (B) 5 min, (C) 20 min.

으로 보인다. 이것을 확인하기 위해 Fig. 8에 전체 투과도와 개별 성분에 대한 투과도를 함께 나타내어 살펴보았다. 증발 시간이 증가함에 따라 이소프로판올의 투과 속도는 감소하였고, 물의 투과 속도는 증가하는 것을 확인할 수 있다. 그리고 이러한 거동은 표면층의 치밀 정도가 증가함에 따른 영향으로 보여진다.

3.3. 치밀 표면층의 구조 변화에 따른 영향

치밀 표면층을 갖는 비대칭 구조 막을 수산화나트륨 용액으로 20분까지 처리하였을 때 나타나는 투과증발 특성을 Fig. 9,

Fig. 10에 나타내었다. 반응시간 10분까지는 반응에 의해 표면층의 형태 변화가 보다 치밀해지는 형태 변화가 이뤄지므로 전자 투과도는 보다 감소하고, 선택도는 상대적으로 증가하였다. 그러나 20분 막의 경우는 지나친 반응으로 인한 영향으로 막 표면에 결점들을 생성시켜 이 결점에 의해 이소프로판올이 투과되어 선택도가 떨어지는 것으로 보여진다. 또한, Fig. 9에서 전체 투과도에 대한 각 성분별 투과도를 살펴보면 반응 시간이 20분에 이르면 이소프로판올 성분의 투과 속도가 약간씩 감소하다가 증가하는 것을 볼 수 있다. 이 결과로부터 위에서 언급한 부분과 부합된다 할 수 있다.

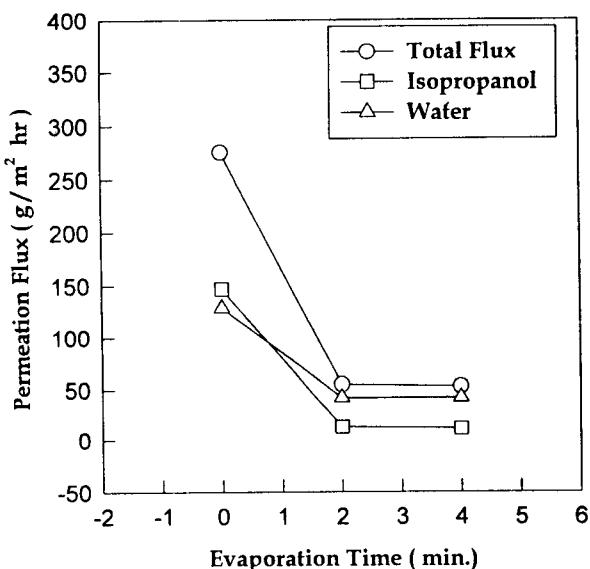


Fig. 7. Effect of evaporation time on the permeation flux of each component for the asymmetric PEI membranes ; feed : 90wt% isopropanol, operating temperature : 40°C.

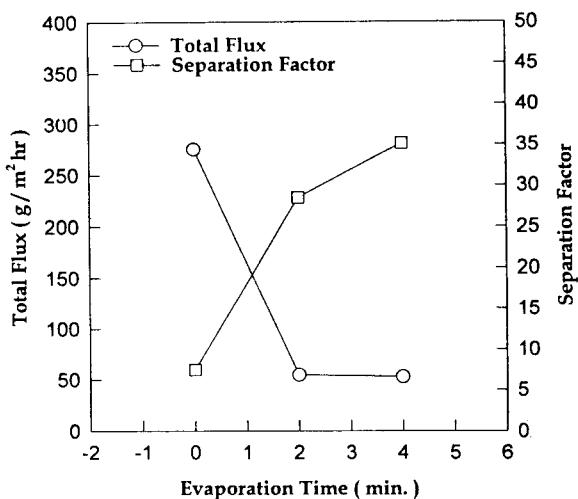


Fig. 8. Effect of evaporation time on the separation factor and total flux for the asymmetric PEI membranes ; feed : 90wt% isopropanol, operating temperature : 40°C.

3.4. 조작 온도가 투과증발 특성에 미치는 영향

Fig. 11~Fig. 12은 조업 온도가 치밀 표면층을 갖는 막의 투과 증발 특성에 미치는 영향에 대해 보여주고 있다. 용해-확산(solution-diffusion) 이론에 의하면 투과 증발 공정에서 분리는 연속적인 두 가지 단계, 즉 막표면에서의 선택적인 용해와 막 내부에서의 선택적인 확산에 의해 일어나는데 이들은 각 투과 성분들의 막재료내에서의 용해도와 확산도 차이 때문에 발생된다. 그러므로 막재료 개발이나 선택할 때 용해도 및 확산도의 관점에서 고려되어야 한다. 일반적으로 온도가 높을수록 높은 투과 속도와 낮은 분리 계수가 관찰된다. 온도가 증가 할수록 막내 부에 고분자 사슬의 jumping 폭과 빈도 횟수가

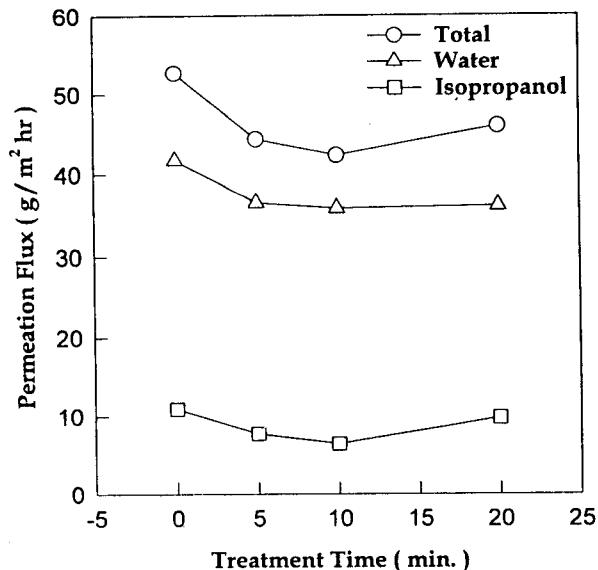


Fig. 9. Effect of treatment time on the permeation flux of each component for the asymmetric PEI membranes ; feed : 90wt% isopropanol, operating temperature : 40°C, NaOH concentration : 0.5M.

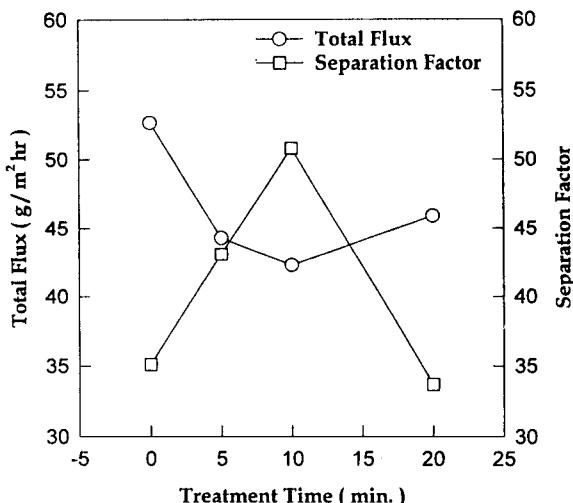


Fig. 10. Effect of treatment time on the separation factor and total flux for the asymmetric PEI membranes ; feed : 90wt% isopropanol, operating temperature : 40°C, NaOH concentration : 0.5M.

증가하게 되며 이에 따른 자유 부피들의 크기도 따라서 커지게 된다.

투과 증발 공정에서 투과 분자들은 이를 자유 부피들을 통해서 확산이 되므로 단일 투과 분자 뿐 아니라 결합된 투과 분자들의 온도에 따른 확산 속도가 증가하게 되어 투과 속도 증가 및 분리 계수 감소를 야기시키게 된다. 폴리에테르이미드 막의 경우 소수성 재료이기 때문에 용해도 계수보다 확산 계수에 의해 크게 지배되어진다. 또한 증발 단계를 통해 치밀 표면층을 갖게 되면 그만큼의 기공들이 작아져 물보다 큰 분자

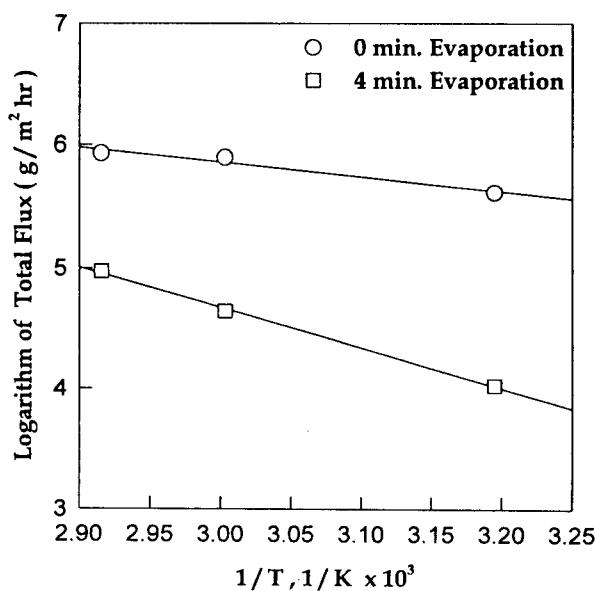


Fig. 11. Arrhenius plot of total flux for the asymmetric PEI membrane with different evaporation time ; feed : 90wt% isopropanol.

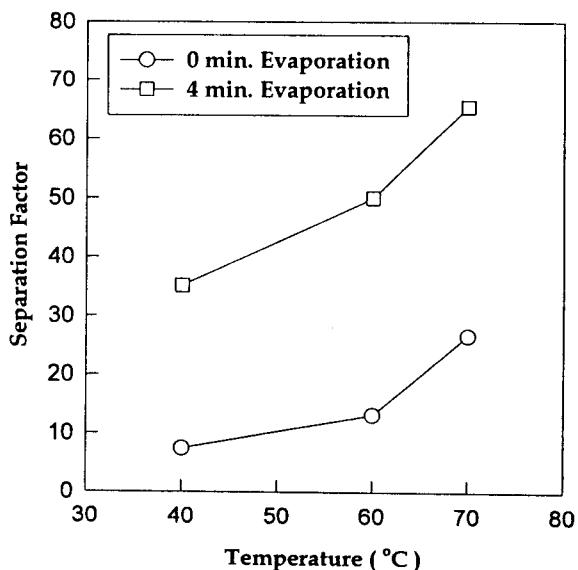


Fig. 12. Effect of temperature on the separation factor for the asymmetric PEI membranes with different evaporation time ; feed : 90wt% isopropanol.

체인 이소프로판올이 빠져나가는 속도가 작아져, 투과도는 작아지고, 이에 따른 선택도는 증가하게 된다.

Fig. 12에서는 온도의 증가에 따라 선택성이 증가하고 있는 것이 관찰되는데, 이것은 폴리에테르이미드막이 열 적으로 안정한 성질 때문에, 용해도 계수의 영향을 거의 받지 않고, 이소프로판올과 물의 확산을 더욱 크게 증가시키되 이소프로판올보다 저항이 작은 물의 확산을 더욱 크게 하여 물에 대한 선택도가 온도가 증가할수록 커지는 것으로 보인다. 그리고

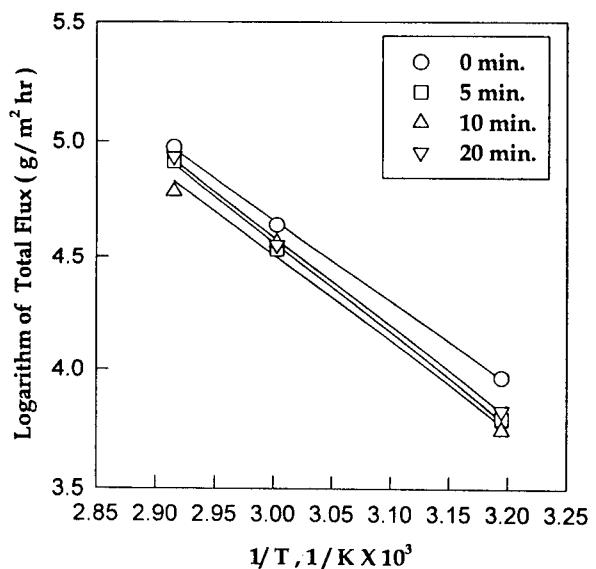


Fig. 13. Arrhenius plot of total flux for the asymmetric PEI membrane with different NaOH treatment time ; feed 90wt% isopropanol, NaOH concentration : 0.5M.

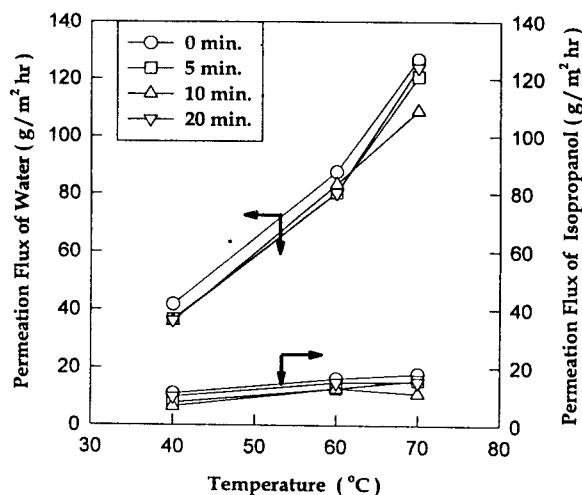


Fig. 14. Permeation flux of each component for the asymmetric PEI membrane with different NaOH treatment time ; feed : 90wt% isopropanol, NaOH concentration : 0.5M.

Fig. 13, 14, 15에서는 치밀 표면 층을 NaOH용액으로 반응시킨 막의 온도 의존성을 보여주고 있다. 여기서는 모든 막들이 온도에 따라 투과도가 선형적으로 증가함으로써 Arrhenius 형태의 온도 의존성을 잘 보여주고 있고, 반응시간에 대한 투과증발 거동은 반응시간에 증가함에 따라 막의 사슬들이 줄어드는 효과로 치밀 구조의 정도가 증가하여 투과도는 감소하고, 선택성은 증가하는 것을 알 수 있었다. 그러나 20분 처리 막의 경우는 지나친 반응으로 인한 막의 물성의 저하가 선택도의 감소를 초래하는 것으로 보여진다. 이상의 결과로부터, 적당한

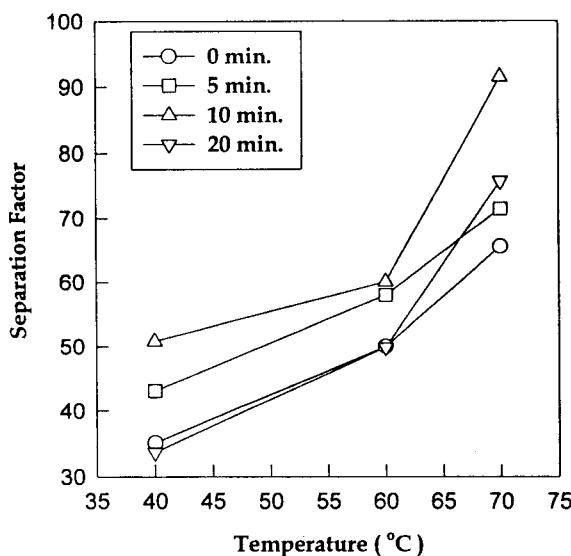


Fig. 15. Effect of temperature on the separation factor for the asymmetric PEI membrane with different NaOH treatment time ; feed : 90wt% isopropanol, NaOH concentration : 0.5M

반응시간의 조건이 좋은 투과증발 성능을 제공할 수 있을 것으로 고려된다.

4. 결 론

치밀 표면층을 갖는 비대칭 형태의 폴리에테르이미드막을 만들고, 치밀 정도에 따른 투과 특성을 조사하였다. 막의 구조 확인은 전자현미경으로 확인하였으며, 막의 형태 변화는 결화 이전 단계에서 증발 시간을 증가시킬수록 막 표면의 형태 변화가 표면층에서 지지층으로 확대되는 치밀 영역을 관찰하였다. 표면층의 치밀 정도가 증가함에 따라 투과량은 감소하였고, 선택도는 초기의 비대칭 막 보다 3배이상 증가하였다. 이는 막의 표면에서의 막내 고분자 사슬간의 간격이 더욱 좁혀져서 사슬들의 운동성을 감소시켜 막내 자유 부피의 생성 빈

도가 적어짐에 따라, 상대적으로 물보다 큰 분자체인 알콜이 막내에서의 저항이 커져 물의 투과 속도와 큰 차이에 의해 선택성이 증가한 반면 투과도는 상대적으로 감소함에 따른 것으로 증발 시간을 통해 밀집 정도가 증가함에 따른 효과로 보여진다. 또한 치밀 구조 영역을 수산화나트륨으로 개질 하면 앞서 언급한 것과 같이 보다 더 치밀한 구조의 형태로 변하며 이에 대한 투과 실험 결과도 유사한 경향을 나타내었다.

참 고 문 현

1. S. Zhang and E. Drioli, *Sep. Sci. Technol.*, **30**, 1(1995).
2. D. M. Koenhen, M. H. V. Mulder and C. A. Smolders, *J. Apply. Polym. Sci.*, **21**, 199(1977).
3. M. H. V. Mulder, J. Oude Hendrikman, J. G. Wijmans and C.A. Smolders, *J. Apply. Polym.*, **30**, 2805(1985).
4. R. Y. M. Huang and X. Feng, *Sep. Sci. Technol.*, **28**, 2035(1993).
5. R. Y. M. Huang and X. Feng, *J. Memb. Sci.*, **109**, 165 (1996).
6. Y. Yoshikawa, Y. Yamamoto and K. Mastumoto, *Maku. (Membrane)*, **18**, 189(1993).
7. H. Yanagishita, C. Maejima, D. Kitamoto and T. Nakane, *J. Memb. Sci.*, **86**, 231(1994).
8. H. Yanagishita, T. Nakane, H. Nozoye, and H. Yoshitome, *J. Apply. Polym. Sci.*, **49**, 256(1992).
9. T. Matsuura, CRC Press, Boca Raton, FL, 1994.
10. Y. Fang, Y. A. Pham, T. Matsuura, J. P. Santerre and R. M. Narbaitz, *J. Appl. Polym. Sci.*, **54**, 1937(1994).
11. N. Iwatw, S. Kato, H. Noritomi, K. Nagahama and Y. Kusuki, *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **19**, 404(1993).
12. N. Tanihara, K. Tanaka, H. Kita, K. Okamoto, A. Nakamura, Y. Kusuki and K. Nakagawa, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **25**, 387(1992).
13. I. Bai, A. E. Fouad, T. Matsuura and J. D. Hazlett, *J. Apply. Polym. Sci.*, **48**, 999(1993).