

## Substituted Propyne Polymer 제조 및 투과증발법에 의한 염소계 화합물 수용액의 분리

백귀찬 · 권창오\*

경희대학교 화학공학과, \*김천대학 환경관리과

## Preparation of Substituted Propyne Polymer and Separation of Aqueous Chlorinated Hydrocarbons by Pervaporation

Gwi-Chan Paik and Chang-Oh Kweon\*

*Department of Chemical Engineering, Kyung Hee University  
Yongin-gun Kiheung-up Seochon-ri 1, Kyunggi-do 449-701, Korea*

*\*Department of Environmental Management, Kim Cheon College  
754 Samrak-dong, Kimcheon 740-200, Korea*

The traditional ways of removing chlorinated hydrocarbons include intensive aeration, ozonisation and adsorption on activated carbon. However, these techniques are either inadequate and do not yield the required low levels of pollutant, or are too expensive for waste water treatment. Distillation and liquid-liquid extraction also are not applicable due to the large volumes of the waste streams. Pervaporation is a membrane process which can be used for the direct removal, e.g., of from waste water. Furthermore, pervaporation is only suitable to remove small quantities of contaminants from a bulk liquid.

Therefore, this study described pervaporation characteristic through removal experiment of chloroform, trichloroethylene, tetrachloroethylene and 1,1,1-trichloroethane using dense polymer membranes such as poly(1-trimethylsilyl-1-propyne)(PTMSP), poly(dimethylsiloxane)(PDMS), PTMSP/PDMS graft copolymer membrane prepared by solvent evaporation method. The flux and separation factor of polymer membranes were in the range of 65 to 890 g/m<sup>2</sup>h and 139 to 2394, respectively. Especially, flux of PTMSP exhibited seven times higher to separated material more than PDMS membrane, and selectivity was vice versa. On the other hand, PTMSP/PDMS graft copolymer membrane showed higher selectivity and lower flux than PTMSP membrane.

**Key Words** : pervaporation, chlorinated hydrocarbons, PTMSP, PTMSP/PDMS

### 1. 서 론

염소계 화합물은 금속, 기계, 섬유산업뿐만 아니라 일반 용제로 그 사용성과 수요가 증대되어 왔으나 후처리에 있어서 이러한 물질들을 완벽하게 제거, 처리하지 못하고 있는 실정이다. 또한 염소계 화합물로 인한 지하수 및 지표수의 오염으로 인해 국민건강 뿐만 아니라 생명까지도 크게 위협하고 있는 실정이다.<sup>1,2</sup> 일반적으로 이들을 제거하는 방법으로는 aeration, 활성탄 흡착, 오존분해 및

steam stripping 등이 사용되어 왔다. 이러한 방법들은 그 나름대로 약간의 문제점을 갖고 있다. 예를 들어, 오존분해법은 이들 화합물을 제거하는 과정에서 새로운 독성물질이 발생할 수 있는 가능성이 있고 aeration으로 제거된 염소계 물질들은 대기중으로 비산하여 대기오염이라는 또 다른 문제점을 일으켜서 활성탄 흡착이라는 후처리 과정이 요구된다. 또한 활성탄 흡착은 매우 유효한 방법이나 일반적으로 장치가 크고 매우 적은 양의 오염물질 제거에만 국한되며 활성탄 재생조작 등과 같

은 번거로운 문제점을 갖고 있다.<sup>34</sup> 따라서 기존의 염소계 화합물 제거 방법과 비교할 때 경제성과 후처리 면에서 막분리를 이용한 투과증발 공정이 다른 분리 공정에 비해 경쟁력이 뛰어나서 현재 이 분야에 대한 투과증발의 응용에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

투과증발법(pervaporation)은 투과(permeation)와 증발(evaporation)의 합성어로서 증발하기 쉬운 성분으로 되어있는 액체 혼합물의 분리에 적용되는 막분리법이다. 즉 액상과 기상 사이에 존재하는 분리막을 통해 액체가 선택적으로 용해되어 가스상으로 확산되는 것으로 규정될 수 있다.<sup>5</sup>

현재 투과증발 기술이 적용되고있는 주 분야는 크게 유기물 농축분야, 유기혼합물 분리분야, 폐수에서의 유기물 제거분야로 나눌 수 있는데, 근래까지 투과증발에 관련된 연구는 대부분의 에탄올-물 혼합물의 분리에 관한 내용으로 주로 막의 재질, 제막조건에 따른 성능비교 및 조작조건에 따른 영향 그리고 역삼투와 투과증발의 비교실험<sup>6,7</sup> 등으로 염소계 화합물에 관한 연구내용은 그리 많지 않은 실정이었다.

투과증발 공정에 이용되는 고분자 막 재료 중 2 치환 폴리아세틸렌(disubstituted polyacetylene)인 poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) (PTMSP)는 무정형이며 공기 안정성과 열적 안정성이 높은 유리상 고분자(glassy polymer)이다.<sup>8</sup> PTMSP는 액체와 기체에 대해 높은 유량(flux)을 나타내기 때문에 기체와 액체 분리에 잠재적인 막 재료로 연구되고 있다.<sup>9</sup>

또한 막을 이용하여 극소량의 오염물질을 제거하는 경우에 있어서는 다량의 물을 투과시키는 것보다 미량의 오염물질을 선택적으로 투과시키는 것이 훨씬 효율적이므로 최근 투과증발법은 물에 용해된 미량의 염소계 화합물 제거에 유용한 방법으로 관심의 대상이 되고 있음에도 불구하고 PTMSP 막을 이용한 주 연구분야는 기체분리 및 기체관련 분야나 에탄올 수용액에서 에탄올 분리 및 에탄올 관련 분야에 중점을 두고 있다. 더구나 PTMSP/PDMS 그라프트(graft) 공중합 막을 이용한 염소계 화합물 제거에 관한 연구내용은 거의 찾아 볼 수 없었다.

따라서 본 연구는 PTMSP 중합체와 PTMSP/PDMS 그라프트 공중합체를 합성하여 제조한 막들의 물리적 특성을 고찰하였으며, PTMSP 막의 투과특성을 향상시키기 위해 PTMSP를 개질시킨 PTMSP/PDMS 그라프트 공중합 막과 실은 가황(RTV) 실리콘 고무에 의해 제조된 PDMS 막을 사용하여 투과증발 공정에 의해 수중에 미량으로 용해되어 있는 클로로포름, 트리클로로에틸렌(TCE), 퍼클로로에틸렌(PCE), 1,1,1-트리클로로에탄 등의 염소계 화합물 제거실험을 통해 이들 막들에 대한 투과유량 및 선택도 등의 투과증발 특성을 비교 분석하여 보다 효율적인 염소계 화합물 제거 방안을 제시하는 데 필요한 기초자료를 얻는 데 그 목적을 두었다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 시료 및 시약

PTMSP를 합성하는 출발 물질인 1- Trimethylsilyl-1-Propyne(TMSP) 단위체는 Aldrich Co.에서 구입한 특급시약을 질소 분위기 하에서 CaH<sub>2</sub>를 넣고 증류하여 사용하였다. PDMS 막은 Shin-Etsu Chem. Co.로부터 RTV 실리콘 고무(KE-1402)를 공급받아 제조한 후 투과증발실험에 사용하였다. Aldrich Co.에서 구입한 양말단 hydroxy polydimethylsiloxane(2000 cS)을 그라프트 공중합에 사용하였다. TaCl<sub>5</sub>는 TMSP 합성을 위한 촉매로 사용되며, Aldrich Co.에서 구입한 특급시약을 정제없이 사용하였다. Toluene은 HPLC grade의 시약에 benzophenone을 넣고 CaH<sub>2</sub>와 나트륨 금속을 사용하여 24 시간 동안 환류 냉각시킨 후 질소 분위기 하에서 증류하여 사용하였다. Tetrahydrofuran (THF)은 그라프트 공중합체를 합성하는 데 필요한 용매로서 일본 Jun Sei Chem Co.계 특급시약을 CaH<sub>2</sub>를 넣고 환류하여 탈수시킨 후 질소 분위기 하에서 증류하여 사용하였다. Chlorinated-Hydrocarbons은 Global Science Co.에서 구입한 HPLC 급의 시약을 CaH<sub>2</sub>를 넣고 24 시간 동안 환류하여 탈수시킨 후 질소분위기 하에서 증류하여

투과증발실험에 사용하였다. 그래프트 공중합시에 PTMSP의 금속화를 위해 필요한 시약인 n-buthyllithium은 Aldrich Co.에서 구입한 특급시약을 그대로 사용하였다. 실험에 사용된 물은 초순수장치(Myron L Company series 750)로 처리한 탈이온수를 사용하였다.

## 2.2. 고분자합성 및 고분자 분리막 제조

출발물질인 PTMSP는 TMSP를 80°C 톨루엔 내에서 전이금속 촉매인 tantalum pentachloride를 사용하여 합성하였다.<sup>8</sup> 얻어진 중합체를 과량의 메탄올 속에서 여러 번 침지시킨 후 진공 오븐 속에서 건조시켜 투과증발실험에 이용하였다. 또한

PTMSP/PDMS 그래프트 공중합체를 제조하기 위해 PTMSP 중합체를 n-buthyllithium을 사용하여 그래프트 공중합을 시켰으며 hydroxy-terminated PDMS가 개질재료로 이용되었고 용매로는 THF가 사용되었다. 이렇게 얻어진 중합체들을 THF에 용해시켜 3 wt% casting 용액을 제조한 후 유리판 위에서 300  $\mu\text{m}$ 의 knife gap을 가진 doctor knife로 casting하였다. Fig. 1과 2에 이들 중합체의 합성과 제막과정을 도시하였다. 또한 PDMS 막은 Shin-Etsu Chem. Co.로부터 구입한 RTV 실리콘 고무(KE-1402)와 경화제(CAT-1402)를 일정비율로 균일하게 혼합한 후 고정된 유리판 위에서 100  $\mu\text{m}$ 의 knife gap을 가진 casting knife로 casting하여 40°C 진공오븐에서 24 시간 건조한 후 물에 용해된 미

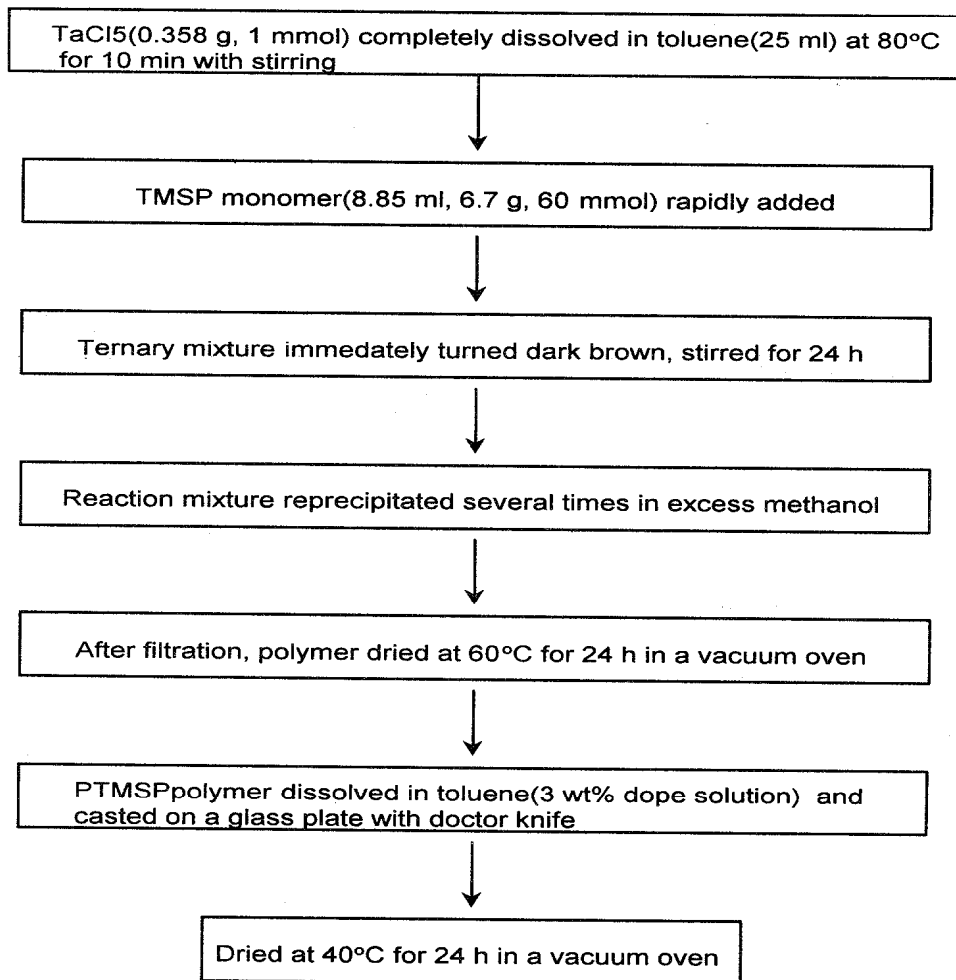


Fig. 1. Flow chart of PTMSP polymer synthesis and membrane preparation process.

량의 염소계 화합물 제거 실험에 사용하였다.

## 2.3. 투과실험

### 2.3.1. 투과증발장치

지하수 및 지표수를 오염시켜 국민의 건강과 생명을 크게 위협하고 있는 클로로포름, TCE, PCE, 1,1,1-트리클로로에탄 등의 염소계 화합물을 본 실험의 분리대상 물질로 선정하였다. 이들 염소계 화합물을 함유한 분리대상 용액은 모두 0.05 wt% 수용액을 사용하였으며 공급액의 온도도 30°C로 일정하게 유지시켜 Fig. 3의 투과증발장치로 제거실험을 수행하였다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 투과

실험장치는 막을 장착하는 투과증발분리 cell과 연결관, 항온조 및 온도조절기, 냉각트랩, 압력계, 진공펌프 그리고 공급액 급여장치(feed pump) 및 feed tank 등으로 구성하였다. 막 하부층의 압력은 투과 구동력을 일정하게 유지하기 위하여 2 torr 이하로 유지시켰다.

### 2.3.2. 투과유량(유량)과 분리계수

PTMSP, PDMS 막 및 PTMSP/PDMS 그래프트 공중합 막의 투과유량과 분리계수(선택도,  $\alpha$ )는 다음과 같은 방법에 의해 계산되었다. 투과유량( $\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{h}$ )은 막  $1\text{ m}^2$  면적에 대해 1 h 당 투과된 투과물의 무게(g)로 산출하였다. 투과증발장치를 통해 얻어진 투과시료에 대한 조성

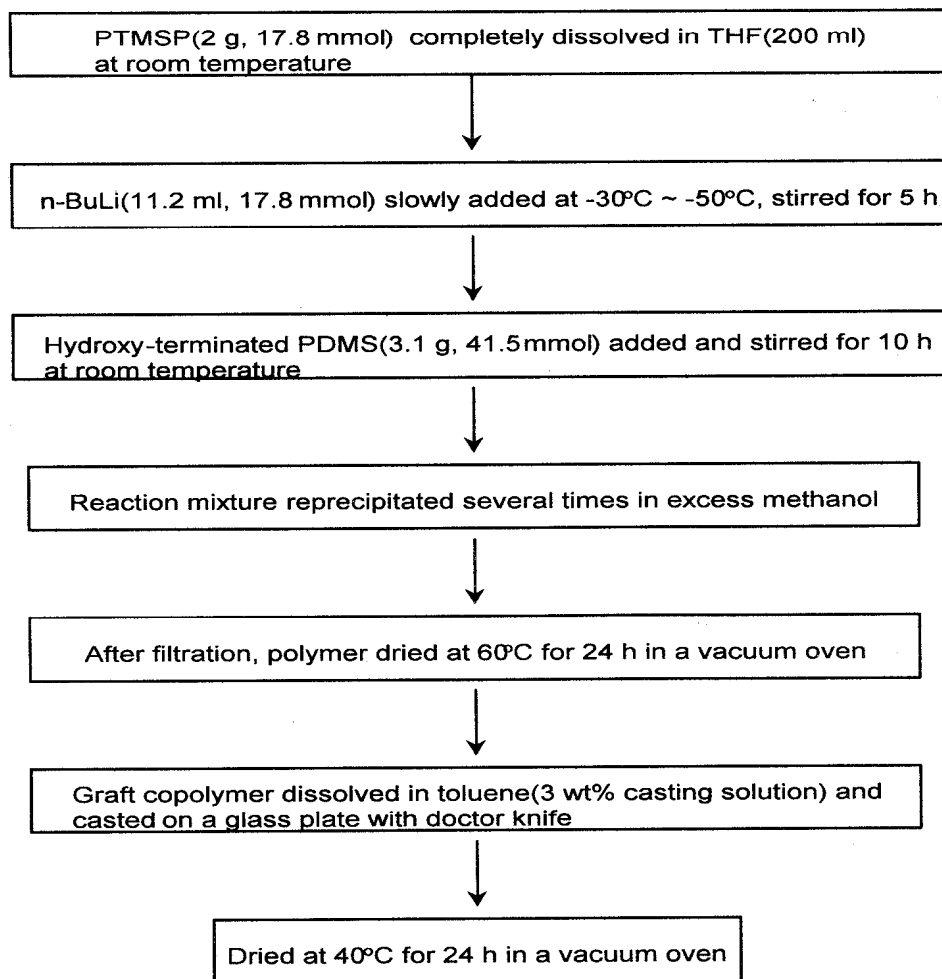


Fig. 2. Flow chart of PTMSP/PDMS graft copolymer synthesis and membrane preparation process.

을 가스크로마토그래피(Gow Mac 850P)를 사용하였으며 분리관의 충전제는 Porapak Q를 사용하였고 검출기로는 열전도 검출기(TCD)를 사용하였다. 분석결과로부터 분리계수를 구하였으며 투과유량(J)은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$J = Q/A \times t$$

여기서 Q는 투과물의 무게(g), A는 유효막면적(m<sup>2</sup>), t는 운전시간(h)을 나타낸다. 성분 A의 선택 투과성(permeability)을 측정하기 위한 분리계수는 아래 식에 의해 구하였다.

$$\text{분리계수} \left( \alpha \frac{\text{org.}}{\text{H}_2\text{O}} \right) = \frac{Y_{\text{org.}} / Y_{\text{H}_2\text{O}}}{X_{\text{org.}} / X_{\text{H}_2\text{O}}}$$

단, X : 공급액중 농도(weight fraction of feed),  
Y : 투과증기중 농도(weight fraction of permeate),  
org. : 유기물(chlorinated hydrocarbon)



Fig. 3. Flow diagram of pervaporation apparatus for separation of chlorinated hydrocarbons.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 접촉각 측정결과

액체성분들에 대한 막의 친화성(affinity)을 평가하기 위해 막표면 위에서 액체에 의한 접촉각을 측정했다. 각각의 분리대상 물질에 대해 7 회 반복 측정 후 이를 평균하여 접촉각을 결정하였으며 Table 1에서 보는 바와 같이 PTMSP 막 위에서 물의 접촉각은 93.28°, PCE는 23.24°였고, PDMS 막 위에서는 물은 97.24°, PCE는 18.47°의 값을 보였다. 또한 PTMSP/PDMS 그래프트 공중합 막 위에서 물의 접촉각은 94.31°, PCE는 21.74°로서 위의 막들 모두가 물에 대해서는 가장 높은 값을, PCE에 대해서는 가장 낮은 값을 나타냈다. 접촉각은 막 표면과 용액 계면의 접촉각이 작을수록 상호간에 친화성이 좋을 것을 나타내며 접촉각은 실험에 이용된 고분자 막의 액체물질에 대한 친화성 여부를 알 수 있는 간단한 방법이다.

본 연구에 사용된 고분자 막들은 모두 염소계 화합물에 대해 친화성을 보였으며 물에 대해서는 거의 친화성이 없음을 나타냈다. 특히 개질된 막의 표면은 PTMSP 막 표면과 거의 같은 수준의 소수성을 보이고 있어 본 실험에 이용된 막들은 염소계 화합물 제거에 사용 가능함을 알 수 있었다.

Table 3. Contact angle results of membranes to chlorinated hydrocarbons and water.

Membrane	Water	Chloroform	TCE	PCE	1,1,1-Trichloroethane
PTMSP homopolymer	93.28	29.92	29.13	23.24	27.32
PDMS polymer	97.24	27.46	25.78	18.47	23.34
PTMSP/PDMS graft copolymer	94.31	28.56	27.39	21.74	25.65

#### 3.2. 고분자의 구조와 특성

TMSP 중합체 단위체를 80°C 톨루엔 용액 속에서 TaCl<sub>5</sub> 촉매를 사용하여 합성된 PTMSP 중합체

와 *n*-butyllithium을 사용하여 PTMSP의 금속화를 거쳐 제조된 PTMSP/PDMS 그래프트 공중합체의 수평균분자량( $M_n$ )과 중량평균분자량( $M_w$ )를 GPC에 의해 측정하여 분자량분포를 구하였다. THF가 용매로 사용되었고 분자량을 검정하기 위해 표준 polystyrene이 사용되었다. PTMSP의  $M_n$ 과  $M_w$ 은 각각 375,644, 426,091이었으며 polydispersity ( $M_w/M_n$ )는 1.215였다. 또한 PTMSP/PDMS 그래프트 공중합체의  $M_n$ 과  $M_w$ 은 각각 411,555, 437,845의 값을 나타내어 polydispersity는 1.064이었다. PTMSP, hydroxy-terminated PDMS 중합체 및 PTMSP/PDMS 그래프트 공중합체에 대한 FT-IR 스펙트럼 데이터는 모두 Perkin Elmer System 2000을 사용하여  $4\text{ cm}^{-1}$ 의 분해능으로 64 회 주사한 것을 평균하여 얻었다. PTMSP 중합체와 PTMSP/PDMS 그래프트 공중합체는 각각 툴루엔에 용해시켜 3 wt% 중합체 용액을 제조하여 100  $\mu\text{m}$  knife gap을 가진 doctor knife를 이용하여 유리판에 casting한 후 필름 상태로 IR 스펙트럼 분석을 하였고 hydroxy-terminated PDMS 중합체는 IR 창 물질인 KBr pellet 위에 코팅하여 IR 스펙트럼을 얻었다.

Fig. 4c에서 보는 바와 같이 PTMSP 중합체 안에 C=C 신축의 존재로 인해  $1560\text{ cm}^{-1}$ 에서 띠가 보였다. 특히 SiC-H 변형의 띠 특성이  $1244\text{ cm}^{-1}$ 에서 관찰되었으며 C-Si 신축에 기인한 띠들은  $835\text{ cm}^{-1}$ 와  $748\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타났다. 이러한 값들은 Masuda 등의 분석 결과와 잘 일치하였다.<sup>8-10</sup>

hydroxy-terminated PDMS 중합체의 IR 스펙트럼 분석은 PTMSP 동중중합체와는 달리 기름 상태로 분석하였으며 그림 (b)에서 보는 바와 같이  $1260\text{ cm}^{-1}$ 에서 Si-C 결합이 보이며 1100, 1020 및  $800\text{ cm}^{-1}$ 에서 siloxane 결합이 나타났다.

그림 (a)에는 PTMSP-g-PDMS의 IR 스펙트럼 분석결과를 나타내었다. 이 고분자를 THF에 용해시킨 후 유리판에 casting하여 필름 상태로 분석하였다. 그림에서 보는 바와 같이 PTMSP 동중중합체로부터 유도된 C=C 결합이  $1560\text{ cm}^{-1}$ 에서 관찰되었고 PTMSP와 hydroxy-terminated PDMS 중합체의 Si-C 결합으로 부터 유도된 흡수 봉우리들이 각각  $1244$ 와  $1260\text{ cm}^{-1}$ 에서 관찰되었다. 또한

hydroxy-terminated PDMS 중합체의 Si-O 결합으로부터 유도된 봉우리들이 1100, 1020 그리고  $800\text{ cm}^{-1}$ 에서 관찰되었으며 나머지 봉우리들은 그림 (c)에 보여진 바와 같이 PTMSP 동중중합체의 IR 스펙트럼 분석 결과와 일치하였다.

PTMSP 동중중합체에 대한 시차주사열량계(DSC) 분석은  $50\text{--}300^\circ\text{C}$  온도 범위에서 주사 속도를  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 하여 분석한 결과 PTMSP의 유리전이온도( $T_g$ )는  $205^\circ\text{C}$  근처에서 관찰되었다.

PTMSP 동중중합체와 modified-PTMSP에 대한 열중량 분석(TGA) 결과를 Fig. 5에 나타내었다. TGA는 질소분위기 하에서  $25\text{--}600^\circ\text{C}$  온도범위에서 주사 속도를  $50^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 하여 분석하여 무게손실을 측정하였다. 한편 Masuda 등<sup>10</sup>은 PTMSP를 한 달 동안 실온의 공기중에 두었을 때 산화와 분자량 감소가 발생하지 않았다는 점으로 미루어 PTMSP는 공기 안정성이 우수하다고 하였으며 또한 PTMSP의 열분석 결과 PTMSP의 분해점은  $330^\circ\text{C}$ 에서  $345^\circ\text{C}$  범위에 있었으며  $-150^\circ\text{C}$ 에서  $200^\circ\text{C}$  사이에서는 유리전이(glass transition)가 일어나지 않아서 유리전이온도는  $200^\circ\text{C}$  보다 높을 것이라고 발표한 바 있다.

Fig. 5에서 보는 바와 같이 PTMSP 중합체가  $340^\circ\text{C}$  근처에서 분해가 일어난 것으로 보아 무게손실은 질소상태 하에서  $340^\circ\text{C}$ 에서 시작되었으며 PTMSP/PDMS 그래프트 공중합체의 무게 손실은 질소상태 하에서 PTMSP 중합체보다 조금 낮은  $250^\circ\text{C}$  근처에서 일어나기 시작하여  $380^\circ\text{C}$  근처에서 급격히 진행되었다.

결과적으로 이 두 중합체들을 비교하면 PTMSP/PDMS 그래프트 공중합체가 PTMSP 중합체보다  $40^\circ\text{C}$  높은 곳에서 분해가 일어났다고 판단할 수 있으며 이는 PTMSP/PDMS 그래프트 공중합체가 PTMSP backbone에 짧은 PDMS 사슬의 도입으로 인하여 열적 안정성이 증가된 다고 보고<sup>11</sup>한 내용과도 일치하였다.

PTMSP 중합체와 *n*-butyllithium을 사용하여 PTMSP의 금속화를 거쳐 제조된 PTMSP/PDMS 그래프트 공중합체의  $^1\text{H-NMR}$  분석 결과를 Fig. 6과 7에 각각 나타내었다. Fig. 6에서 보는 바와 같이 PTMSP 중합체의 경우는 0.3 ppm에서  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$

(trimethylsilyl group)의 단일선 양성자 봉우리와 1.8 ppm에서  $-CH_3$ 의 넓은 단일선 양성자 봉우리를 확인할 수 있었다. 예상했던 바와 같이  $-Si(CH_3)_2-$ 와  $-CH_3$  봉우리 비는 9/3(3/1)정도가 나왔다. PTMSP/PDMS 그래프트 공중합체의 경우(Fig. 7)는 0.2 ppm 부근에서 PTMSP의  $-Si(CH_3)_3$ 와 hydroxy-terminated PDMS의  $-Si(CH_3)_2-$ 이 같은 환경에 있으므로 선명한 단일한 양성자 봉우리를 관찰할 수 있었으며 2 ppm 근처에서 매우 약한  $-CH_2-$  봉우리를 확인할 수 있었다.

결과적으로 GPC, DTA 및 IR-스펙트럼 그리고  $^1H$ -NMR 분석 결과는 PTMSP의 합성과 PTMSP로부터 PTMSP/PDMS의 그래프트 공중합 반응이 성공적으로 진행되었음을 입증하고 있다.

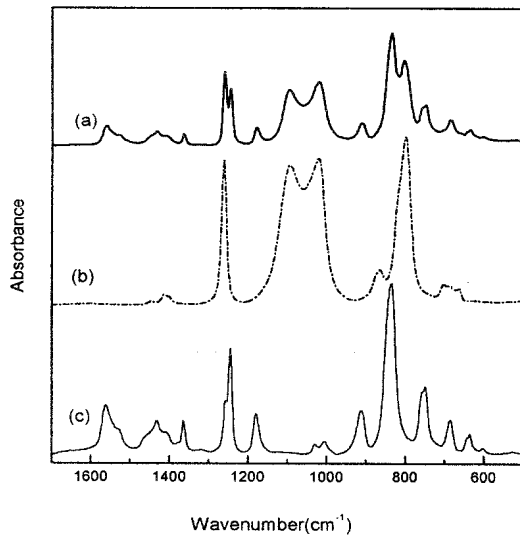


Fig. 4. FT-IR spectra of PTMSP homopolymer, hydroxy-terminated PDMS and PTMSP/PDMS graft copolymer : (a) PTMSP-*g*-PDMS ; (b) PDMS ; (c) PTMSP.

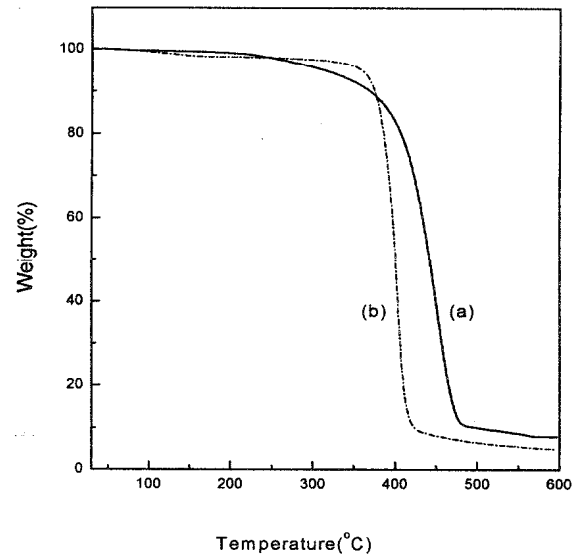


Fig. 5. TGA curves of PTMSP homopolymer and PTMSP/PDMS graft copolymer : (a) PTMSP/PDMS graft copolymer ; (b) PTMSP.

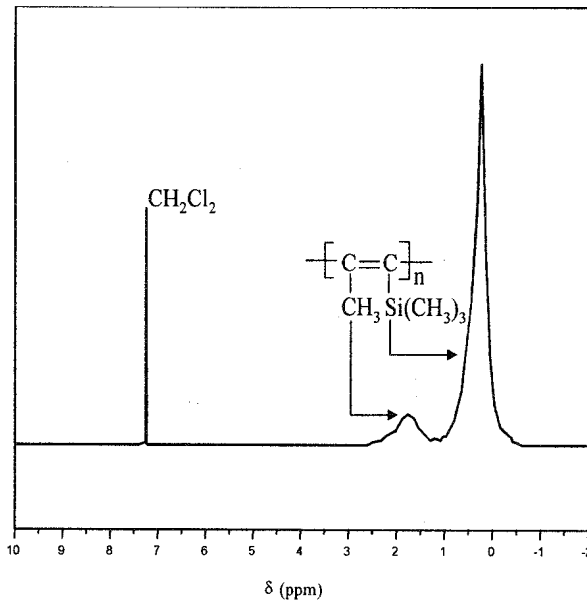


Fig. 6.  $^1H$ -NMR spectra of PTMSP homopolymer.

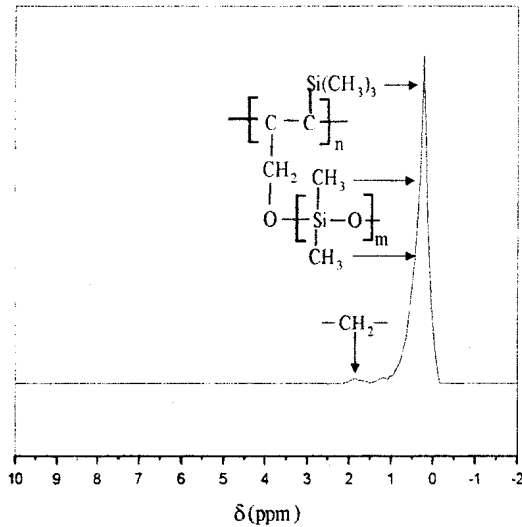


Fig. 7.  $^1\text{H-NMR}$  spectra of PTMSP/PDMS graft copolymer.

### 3.3. 고밀도 중합체 막의 투과증발 특성

용매증발법에 의해 제작된 PTMSP, PDMS 및 PTMSP-g-PDMS 막에 대한 투과증발특성을 수증에 미량 용해되어 있는 염소계 화합물의 제거실험을 통해 살펴보았다. 그 결과들은 다음과 같다.

#### 3.3.1. PTMSP 막의 투과증발 특성

$\text{TaCl}_5$  촉매를 사용하여 합성된 PTMSP 중합체를 용매증발법에 의해 제작한 후 네 종류의 염소계 화합물의 분리실험을 각각 0.05 wt%의 묽은 수용액으로 제조하여  $30^\circ\text{C}$ 에서 투과증발 분리실험을 수행하였다. PTMSP 막을 통한 염소계 화합물의 분리결과를 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8에 나타낸 바와 같이 투과속도는 342.2에서 685.1  $\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{h}$  범위였고 선택도는 139에서 1822.2의 결과를 보였다.

PCE의 선택도가 1822.2로서 가장 큰 값을 보였고 1,1,1-트리클로로에탄은 139로서 가장 낮은 값을 나타냈다. 반면에 투과속도는 선택도 결과와는 달리 클로로포름이 685.1로서 가장 큰 수치를 보였으며 네 가지 분리대상 물질 중 투과속도와 선택도 모두 1,1,1-트리클로로에탄에서 가장 낮은 값을 보여줬다. 또한 PTMSP 막 표면에서 측정된 접촉각 결과로 미루어 볼 때 가장 낮은 값( $23.24^\circ$ )을 보인 PCE의 선택도가 가장 좋았으나 두 번째로 낮은 값( $27.32^\circ$ )을 보인 1,1,1-trichloroethan의 선택도

는 PCE 다음으로 좋을 것이라는 예상과는 달리 가장 낮은 값을 나타내었다.

한편 PTMSP 막을 이용한 투과증발 분리실험결과 데이터를 PDMS 막의 데이터(Fig. 9)와 비교해 보면 소수성 고무상 고분자인 PDMS 막에 비해 선택성은 떨어지나 투과속도는 각각의 분리대상물질에 대해 거의 7 배에 가까운 큰 값을 보여 주고 있다.

PTMSP 막은 많은 microvoid로부터 유도된 과량의 자유부피를 갖는다고 잘 알려져 있다. 또한 PTMSP는 rigid 중합체로서 siloxane(Si-O) 결합이 있는 PDMS 막에 비해 덜 유연하다. 따라서 이러한 이유 때문에 PTMSP 막이 PDMS 막에 비해 선택성은 낮고 유량은 매우 큰 값을 보여주는 것이라고 생각된다.

#### 3.3.2. PDMS 막의 투과증발 특성

PTMSP 동중중합체와 PTMSP/PDMS 그래프트 공중합 막이 수증에 미량 용해되어 있는 염소계 화합물의 분리실험을 통한 투과증발 특성을 비교하기 위한 객관적 자료제공을 위해서 직접 제작한 PDMS 막을 이용하여 투과증발실험을 수행하였다. 이 결과들을 Fig. 9에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 투과속도는 65.3에서 73.6  $\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{h}$  범위의 값을 보였고 선택도는 152.8에서 2031.2 범위의 결과를 나타냈다. 특히 PCE의 선택도가 다른 물질에 비해 월등히 높은 값을 보이고 있으며 유량도 가장 좋은 결과를 나타내고 있다. 반면에 1,1,1-트리클로로에탄의 분리결과는 PTMSP 막의 결과와 유사하게 선택도가 152.8로서 가장 낮은 결과를 나타내었다. 전체적으로 이들 데이터를 PTMSP 막과 비교해 보면 선택성은 다소 향상되었으나 투과성은 상당히 낮은 결과를 보이고 있다.

소수성 고무상 고분자인 PDMS 중합체는 투과증발법에 의한 액체혼합물의 분리뿐만 아니라 기체투과용 소재로서도 널리 쓰이고 있으며 특히 PTMSP 중합체가 등장하기까지는 유연한 siloxane 결합 때문에 기체투과성이 뛰어난 소재로 각광을 받았었다. 그럼에도 불구하고 PTMSP 막과 비교할 때 모든 분리대상물질에 대해 아주 낮은 유량 값을 나타냈다. 역으로 말하면 PTMSP 막의 투과성은 클로로포름에 대해서 10 배 이상 크며 다른 3종

류의 유기용질에 대해서도 거의 7 배에 가까운 높은 수치를 보이고 있다. 이러한 이유는 PTMSP 중합체가 다른 고밀도 중합체와 비교할 때 자유 부피가 매우 크기 때문이며 이들 데이터는 기체분리와 관련된 많은 연구보고<sup>12,13</sup>와도 비교적 잘 일치하였다.

### 3.3.3. PTMSP/PDMS 그래프트 공중합 막의 투과증발 특성

합성된 PTMSP 중합체에 hydroxy-terminated PDMS를 *n*-butyllithium을 사용하여 THF용액 속에서 그래프트 공중합시켜 제조된 PTMSP/PDMS 그래프트 공중합체를 solvent casting method에 의해 제작한 막을 이용한 염소계 화합물의 투과증발 분리실험결과를 Fig. 10에 나타내었다.

선택도는 216에서 2394.4범위였으며 유량은 244에서 428.2 g/m<sup>2</sup>·h의 값을 보였다. 그림에서 보는 바와 같이 PCE의 선택도가 가장 우수했으며 유량은 클로로포름에서 가장 좋은 결과를 보여주었다. PCE의 선택도는 2394.4로서 앞서 기술한 PTMSP 막(1822.2) 과 PDMS 막(2031.2)보다도 큰 값을 보였으나 투과속도는 321.1 g/m<sup>2</sup>·h로서 PTMSP 막(449.6 g/m<sup>2</sup>·h)보다는 작고 PDMS 막(73.6 g/m<sup>2</sup>·h)보다는 증대된 값을 나타냈다.

종합적으로 이들 결과를 PTMSP 동중중합체 막과 비교해 보면 유량은 다소 낮은 값을 보였으나 선택도는 크게 향상된 결과를 나타내었다. 또한 PDMS 막과 비교해볼 때 선택도는 다소 증가하였으나 투과속도는 크게 향상된 결과를 보여주었다. 즉 PTMSP/PDMS 그래프트 공중합 막을 사용한 투과증발 분리실험 데이터는 PTMSP와 PDMS 막과 비교할 때 선택도는 가장 우수하였고 유량은 PDMS 막보다는 크고 PTMSP 막 보다는 작은 값을 보였다.

PTMSP 막에서의 염소화된 탄화수소의 선택투과성(permeability)은 자유부피의 존재와 microvoid의 소수성(hydrophobicity) 때문이라고 생각되어진다. 따라서 PTMSP의 주쇄에 PDMS 측쇄의 도입으로 인해 PTMSP 막에 존재하는 microvoid는 더욱 소수성이 되며 또한 PDMS 결사슬들이 microvoid를 채워서 막의 자유 부피를 감소시킴으로써 공간(void)을 통한 투과가 방해(저항)를 받게 된다. 결국 이러한 이유 때문에 PTMSP/PDMS 그래프트 공중합 막은 PTMSP 동중중합체 막보다는 소수성이 증대되어 선택도는 증가하게 되고 반면에 자유부피의 감소 즉, 막이 더욱 치밀해져 투과성은 감소하게 된 것으로 해석할 수 있다.

한편 Nagase<sup>14</sup> 등은 이러한 그래프트 공중합 막

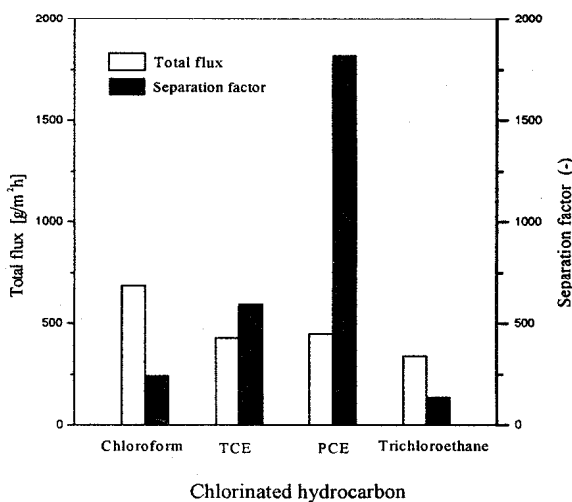


Fig. 8. Pervaporation separation results of chlorinated hydrocarbons through PTMSP homopolymer membrane at 30°C feed solution.

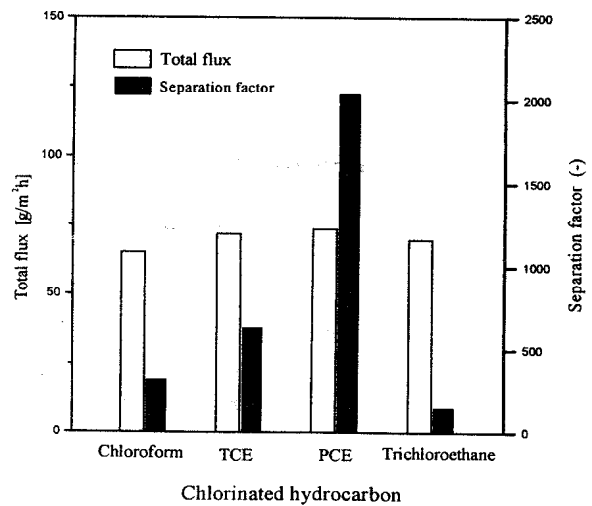


Fig. 9. Pervaporation separation results of chlorinated hydrocarbons through PDMS membrane at 30°C feed solution.

을 이용하여 에탄올-물 혼합계에서 에탄올 분리를 실시한 결과 PDMS양에 상관없이 선택도는 PTMSP 막보다는 모두 높은 값을 보인다고 보고한바있는데 본 실험에 사용된 염소계 화합물에 대해서도 이와 유사한 경향을 발견할 수 있었다.

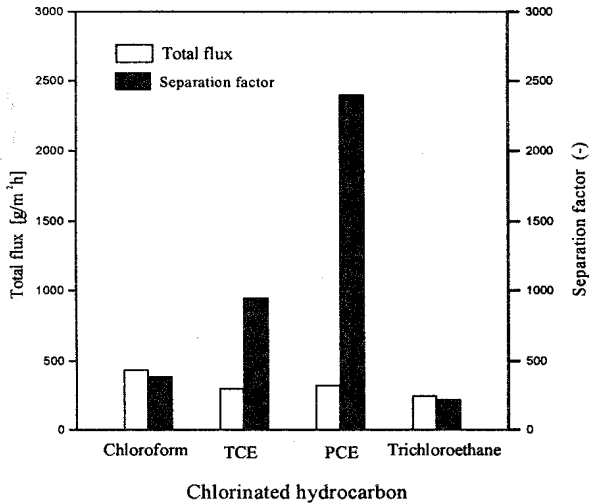


Fig. 10. Pervaporation separation results of chlorinated hydrocarbons through PTMSP/PDMS graft copolymer membrane at 30°C feed solution.

#### 4. 결 론

본 연구는 PTMSP 중합체를 합성하여 여기에 hydroxy-terminated PDMS를 그래프트 공중합시켜 PTMSP/PDMS 그래프트 공중합체를 제조하였다. 용매증발법에 의해 제작된 PTMSP 막 및 PTMSP/PDMS 그래프트 공중합 막을 통해 투과증발 특성을 살펴 보았다. 그리고 객관적 비교 자료를 얻을 목적으로 PDMS 막을 제작하여 동일조건에서 투과증발 실험을 수행하였다. 이렇게 제조된 고밀도 중합체 막들을 사용하여 수중에 용해된 미량의 유기염소계 화합물 제거 실험을 통해 이들 막들에 대한 투과증발 특성을 서로 비교, 분석한 결과 다음과 같은 결론들을 얻을 수 있었다.

접촉각 측정 결과 본 연구에 사용된 고분자 막들은 모두 분리대상 용질에 대해 친화성을 보였으

나 물에 대해서는 거의 친화성이 없음을 나타냈다. 특히 개질된 PTMSP/PDMS 막의 표면은 PTMSP 막 표면과 거의 같은 수준의 소수성을 나타냈으며 접촉각 측정을 통해 본 실험에 이용된 막들은 유기염소계 화합물 제거에 적합함을 알 수 있었다. 또한 본 실험에 사용된 고분자 막들의 유량은 65에서 890 g/m<sup>2</sup>·h 범위의 값을 보였으며, 선택도는 139에서 2394범위에 있었다. 특히 PTMSP 막의 유량은 PDMS 막과 비교할 때 모든 분리대상 물질에 대해 거의 7 배나 높은 값을 보였으나 선택도는 오히려 낮은 결과를 나타내었다. 반면에 modified-PTMSP 막은 PTMSP 막 보다는 선택도는 높고 유량은 낮았으며 PDMS 막에 비해 선택도와 유량 모두 향상된 결과를 보여주었다.

모든 분리대상 용질에 대해 유량은 PTMSP 막에서, 선택도는 PTMSP/PDMS 그래프트 공중합 막을 통한 투과증발실험에서 가장 좋은 결과를 나타내었다. 또한 본 실험에 사용된 고분자 막들 모두 분리대상 용질중 PCE에 대해 가장 높은 선택성을 나타내어 수중에 미량 용해되어 있는 PCE의 선택적 제거에 사용 가능함을 알 수 있었다. 본 연구에 사용된 모든 고분자 막을 종합적으로 비교, 분석한 결과 PTMSP/PDMS 그래프트 공중합 막이 비교적 우수한 투과증발 특성을 보여 향후 수중에 용해된 미량의 염소계 화합물 제거에 응용이 가능한 소재라고 사료된다.

#### 참고문헌

1. 이영무, 오부근, 화학공업과 기술, 1993, 11, 38-43.
2. S. Goethaert, C. Dotremont, M. Kuijpers, M. Michiels and C. Vandecasteele, *J. Membrane Sci.*, 1993, 78, 135-145.
3. J. Wenchang, S. S. Sikdar and S. T. Hwang, *J. Membrane Sci.*, 1994, 93, 1-19.
4. B. K. Oh, S. Y. Ha, S. T. Ha and Y. M. Lee, *Membrane J.*, 1994, 4, 57-62.
5. P. J. Hickey, F. P. Juricic and C. S. Slater, *Separation Sci. and Tech.* 1992, 27,

- 843-861.
6. S. Tanimura, K. Yamaguchi, S. I. Nakao and S. Kimura, *J. of Chem. Engineering of Japan*, **1992**, 25, 580-585.
  7. U. Sander and P. Soukup, *J. Membrane Sci.*, **1988**, 36, 463-475.
  8. T. Masuda, E. Isobe and T. Higashimura, *Macromolecules*, **1985**, 18, 841-845.
  9. T. Masuda, M. Takatsuka, B. Z. Tang and T. Higashimura, *J. Membrane Sci.*, **1990**, 49, 69-83.
  10. T. Masuda, E. Isobe and T. Higashimura, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 7473-7474.
  11. Y. Nagase, T. Ueda, K. Matsui and M. Uchikura, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **1991**, 29, 171-179.
  12. T. Nakagawa, T. Saito, S. Asakawa and Y. Saito, *Gas Separation & Purification*, **1988**, 2, 3-8.
  13. H. Shimomura, K. Nakanishi, H. Odani, M. Kurata, T. Masuda and T. Higashimura, *Kobunshi Ronbunshu*, **1986**, 43, 747-753.
  14. Y. Nagase, K. Ishihara and K. Matsui, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **1990**, 28, 377.