

## 실리콘계 고분자막을 이용한 휘발성 유기화합물 분리에 관한 연구

백귀찬 · 김용욱 · 권창오\*

경희대학교 산학협력기술연구원, \*김천대학 환경관리과

### A Study on the Separation of Volatile Organic Compounds using Silicone Polymeric Membrane by Pervaporation

Gwi-Chan Paik, Yong-Wook Kim and Chang-Oh Kweon\*

*Industrial Liaison Research Institute, Kyung Hee University,  
Suwon, 449-701, Korea*

*\*Department of Environment Management, Kim Cheon College,  
Kimcheon, 740-704, Korea*

In order to improve flux and durability of poly (1-trimethylsilyl-1-propyne) dense polymer membrane, poly(1-trimethylsilyl-1-propyne)-polyetherimide asymmetric composite membrane with polyetherimide support was prepared by phase inversion process and dip coating. poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) dense polymer membrane was also made from solvent evaporation method. These membranes were evaluated in terms of the removal of volatile organic compounds such as perchloroethylene, trichloroethylene, chloroform, 1,1,1-trichloroethane from wastewater by pervaporation. The flux and selectivity of poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) dense polymer membrane was in the range of 342.3 to 685.1 g/m<sup>2</sup>h and 139.4 to 1822.3, respectively. And pervaporation property of poly(1-trimethylsilyl-1-propyne)-polyetherimide asymmetric composite membrane was in the range of 475.8 to 890.4 g/m<sup>2</sup>h and 138.7 to 1819.8, respectively. Asymmetric composite membrane has remarkably greater flux than dense polymer membrane. However, the physical properties of dense membrane and composite membrane were not changed. Poly(1-trimethylsilyl-1-propyne)-polyetherimide asymmetric composite membrane showed the best performances among the silicone polymeric membranes, and has better durability and mechanical strength than dense polymer membrane. Asymmetric composite membrane should be a useful candidate for the removal of volatile organic compounds dissolved in wastewater.

**Key words:** Asymmetric composite membrane, volatile organic compounds, pervaporation

### 1. 서 론

Trichloroethylene(TCE), perchloroethylene(PCE), chloroform, 1,1,1-trichloroethane 및 1,1,2-trichloroethane 등과 같은 휘발성 유기염소계 탄화수소화합물(VOC, volatile halogenated organic hydrocarbon compound)들은 가격이 저렴하고 용해력 및 세정력이 우수하며 인화성이 없기 때문에 반도체 공업, 전자 공업, 정밀화학공업, 그리고 기계, 금속, 섬유산업 등에

용제로 널리 사용되어, 다량 배출되고 있으며 또한 발암성 물질 등인 것으로 알려져 있으나 사용 후 처리에 있어서 이들 VOC들을 완전히 제거하지 못하고 있는 실정이다. 이들 VOC들은 수 ppm의 농도만으로도 지구의 수질환경과 인류의 생명을 위협하므로 완벽한 처리기술이 하루 빨리 개발되어야 한다.

현재 사용되는 휘발성 유기 염소계 화합물을 제거하는 공정 중에서, ozonation법은 유독한 산화제를 사용하므로 완전 산화되지 못한 반응생성물 및 산화제에

의한 2차 처리가 필요하여 바람직하지 않다. 또한 유독한 산화제를 사용하지 않은 방법으로는 air-stripping법, carbon-absorption법 등이 있는데, air-stripping법의 경우에는 단지 액상의 오염물질을 기상으로 방출시키는 것이고 carbon-absorption법은 농축된 해로운 고체물질이 남아서 처리에 문제점이 남는다.

Robeson와 Langsam<sup>1)</sup>은 poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) (PTMSP)막을 사용하여 수중의 chloroform과 TCE를 제거하는 실험을 수행한 결과 PTMSP로 부터의 유기물제거는 활성탄 흡착보다 더 쉽게 진행된다고 보고한 바 있다. 따라서 기존의 휘발성 유기염소계 화합물 제거 방법과 비교할 때 경제성과 후처리 면에서 막분리를 이용한 투과증발공정이 다른 분리공정에 비해 뛰어난 경쟁력을 갖고 있다. 투과증발에 관한 초기 연구내용은 오랜 기간동안 한외여과법이나 역삼투법 등의 막분리 공정에 비하여 실험실적인 영역을 벗어나지 못하였으나 1970년대 초의 석유과동을 계기로 하여 높은 분리효율, 적은 에너지 소비량 등 투과증발 공정의 갖는 독특한 특징<sup>2)</sup> 때문에 이에 대한 관심이 다시 고조되기 시작하여 최근 많은 연구가 진행되고 있다.

분리막 공정은 분리 구동력(separation driving force)에 따라 압력차 공정(pressure driven process)과 농도차 공정(concentration driven process)이 있으나 이중에서 농도차 공정은 기체분리(gas separation)와 투과증발(pervaporation)에 이용된다. 농도차 공정에 사용되는 분리막은 미세공이 없는 치밀한 구조를 가지며 혼합물과 분리막과의 물리화학적 상호작용의 차이에 따라 분리되며, 이를 용해-확산기구라 한다. 따라서 기체분리나 투과증발용 분리막에서는 혼합물 각 성분의 용해도 및 확산도의 차이에 따라 투과계수가 달라지므로 분리가 가능하다. 특히 고분자에 의한 기체분리는 막의 기능층을 박막화하는 기술의 발달로 저항층을 극소화할 수 있게 되었고, 중공사막 제조, 모듈제조기술의 발달로 단위 용적당 투과면적을 극대화할 수 있게 되어 몇 분야에서는 실용화되고 있으나 더 널리 이용하기 위해서는 분리투과능이 획기적으로 개선된 고분자막 재료를 개발하여야 한다.

본 연구에 지지막으로 이용된 polyetherimide(PEI)는 이미 상용화된 polyethersulfone, polysulfone 등과 함께 다양한 용도로 많은 연구가 진행되고 있다. 1986

년 Peinermann과, 1991년 Sourirajan 등이 보고한 기체분리막 소재로서의 연구<sup>3)</sup>를 시작으로 1993년 Huang과 Feng 등의 투과증발용 분리막 소재로서의 연구<sup>4)</sup>와 1993년 Merlen 등의 한외여과막 소재로서의 연구<sup>5)</sup> 등이 대표적인 예이다.

규소를 함유하는 2치환 폴리아세틸렌인 poly(1-trimethylsilyl-1-propyne)(PTMSP)는 무정형이며 공기 안정성이 높은 유리상 고분자이다.<sup>6,7)</sup> PTMSP막은 액체와 기체에 대해 높은 투과성을 나타내기 때문에 기체와 액체분리에 잠재적인 고분자 막재료로 연구되고 있다.<sup>8)</sup> 그러나 dense membrane인 PTMSP막을 얇게 제조하는 데는 한계가 있으며 만일 막을 얇게 제조하여 원하는 물질을 분리·제거할 수 있다면 투과성을 크게 증진시킬 수 있을 뿐만 아니라 에너지 효율 면에서도 기존의 dense membrane을 가지고 실험할 때보다 경쟁력을 지닐 수 있다. 이러한 대안중의 하나가 바로 dip-coating법을 이용하여 복합막을 제조하는 것이다. 복합막을 이용하게 되면 실질적인 물질의 분리가 일어나는 선택층을 지지막 위에 얇게 입힘으로서 선택층의 막 두께를 최소화할 수 있어 위에 언급한 두 가지 사항을 충족시킬 수 있으며 더욱이 막의 내구성까지 향상시킬 수 있다.

이에 본 연구는 PTMSP막의 투과성을 최대화시키고 기계적 강도를 증진시킬 목적으로 PTMSP막을 선택층으로 하고 열적, 화학적으로 매우 안정하며 기계적 성질이 뛰어난 무정형 열가소성 고분자 소재인 PEI를 지지체로 하는 PTMSP-PEI 복합막을 상전환법(phase inversion process)과 dip-coating법에 의해 제조하여 수중에 미량 용해되어 있는 휘발성 유기화합물을 투과증발법에 의한 제거실험을 통하여 PTMSP dense membrane과 PTMSP-PEI composite membrane의 투과특성을 상호 비교, 분석하였다.

## 2. 투과증발 이론

투과증발이론으로 여러 제안이 있으나 그 중에서도 중요한 것은 Pore model, Kedem-Katchalsky Relationship 그리고 Solution-Diffusion model이다.<sup>9)</sup>

Pore model은 압력에 의한 투과공정 중 가장 먼저 나온 모델로서 porous medium을 통한 흐름의 개념에 근거를 두고 있다. 여기서는 모든 흐름이 표면에 분포

되어 있으며 복잡하면서 막내에 서로 연결된 기공을 통해 흐름이 일어난다는 가정에 기초한다. 따라서 이 공정에서 flux와 selectivity는 다공도(porosity), 기공분포 및 기공내의 물리화학적 상호작용에 의해 좌우된다.

Kedem-Katchalsky Relationship은 생물학자들에게 잘 알려져 있는 식으로서 비가역 열역학이론에 근거를 두고 있다. 막투과공정을 기술하기 위해 세 가지 현상론적 계수와 reflection coefficient 및 실험 값으로부터 구한 투과상수 등이 포함되어있는 식이다.

용해-확산 모델에서는 막을 유한한 두께를 갖는 non-porous한 확산에 대한 barrier로 보고 있다. 모든 분자종들은 막에 용해되는 것이 상평형 법칙에 의해 지배되며 막을 통해 확산이 일어난다는 것이다. 또한 일반적으로 이 모델은 비가역 열역학 이론과 Fick의 법칙에 근거를 두고 있으며 액체의 flux가 확산도에 의존할 뿐만 아니라 막 자체의 용해도에도 의존하고 있다. 따라서 용해-확산 모델은 투과증발막의 투과현상을 가장 잘 설명하고 있는 이론이며 막이 균일하며 매우 선택성이 있는 막을 이용한 경우 잘 이용되고 있다.<sup>9)</sup>

또한 이 모델에 의하면 막을 통한 물질 이동은 각 성분의 막 내에서 용해 - 확산 과정을 통해서 농도구배가 발생하는 곳에서 물질전달이 일어난다는 것이다.

따라서 유량  $J_{i,D}$ 는 구동력에 비례하여 다음 식으로 나타낼 수 있다.<sup>10)</sup>

$$J_{i,D} = -\rho D_{ij} \nabla W_i \quad (1)$$

여기서  $D_{ij}$ : 확산계수,  $W_i$ : 질량분율 이를 단일성분(one component)에 대하여 나타내면

$$J_{i,D,y} = -\rho D_{ij} \frac{dW_i}{dy} \quad (2)$$

이는 성분 i와 j의 2성분계(two component system)에 대한 Fick의 법칙이다. 그러므로 식 (1)과 (2)는 각각 식 (3)과 (4)와 같이 정리할 수 있다.

$$J_{i,D} = -\rho D_{ij} \nabla \rho_i \quad (3)$$

$$J_{i,D,y} = -\rho D_{ij} \frac{d\rho_i}{dy} \quad (4)$$

다성분계에서 평균속도  $v$ 는 식 (5)와 같이 나타낼

수 있다.

$$v = \frac{\sum \rho_i v_i}{\sum \rho_i} \quad (5)$$

$\rho_i$ 는 성분 i의 질량분율이며 성분 i의 유량,  $J_i$ 는 다음과 같다.

$$\frac{m_i}{F} = J_i = \rho_i v_i \quad (6)$$

그러므로 성분 i의 순확산 유속은

$$J_{i,D} = \rho_i (v_i - v) \quad (7)$$

식 (1), (6) 및 (7)을 종합하면 투과유속은 다음과 같이 정리된다.

$$\frac{m_i}{A_M} = J_i = J_{i,D} + \rho_i v = -\rho D_{i,j} \Delta W_i + \rho_i v \quad (8)$$

일반적으로 성분 j가 막으로 구성되는 2성분계에 대하여는 막성분 자체의 투과유속은 없으므로 식 (9)와 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{m_j}{A_M} = J_j = \rho_j v_j = 0 \quad (9)$$

식 (5), (8) 및 (9)를 종합하면 식 (10), (11)을 얻을 수 있다.

$$J_i = \frac{\rho_i + \rho_j}{\rho_j} \rho D \nabla w_i \quad (10)$$

$$J_i = -\frac{\rho D}{1 - W_i} \frac{dW_i}{dy} \quad (11)$$

막 내의 농도구배가 작고, 식 (1)과 (10)사이의 차가 압력차를 구동력으로 하는 막공정에서는 중요하지 않으므로 물질이동은 Fick의 법칙으로 나타낼 수 있다.

$$J_{i,D} = J_{i,D,y} = -\rho D_{iM} \frac{dW_i}{dy} \quad (12)$$

실제로 확산계수  $D_{iM}$ 은 막 내의 농도변화로 막을 통하여 변화하고 있고, 전체 밀도는 농도변화의 결과로서 막을 통하여 변할 수 있다.

그러므로 막 내의 용매농도는 공급액과 투과측 사이에서 서서히 변하여 전체 밀도와 확산계수는 일정한 것으로 간주할 수 있고, 식 (2)로부터 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$J_{i,y} = \frac{D_{iM}\rho}{\Delta y}(W_{iM1} - W_{iM2}) \quad (13)$$

여기서 M은 막상(membrane phase)을 나타내며 이와 같이 막을 통한 물질이동의 모델은 투과증발공정에서도 용해-확산 모델을 적용시켜 사용할 수 있다.

Fig. 1과 같이 투과증발 분리기구의 물질전달 모델은 다음과 같이 연속적인 3단계로 이루어지는 용해-확산 모델로 가정할 수 있다.<sup>11)</sup>

- 1) 상부 공급액측에서 막내로의 흡착단계(sorption step)
- 2) 막을 통한 투과물의 확산단계(diffusion step)
- 3) 하부 투과측에서 증기상으로의 탈착단계(desorption step)

세 단계 중 탈착 저항은 매우 작기 때문에 총괄공정에 영향을 끼치지 않는다고 간주되므로 막을 통한 투과거동은 주로 흡착과 확산단계에 의해 영향을 받게된다. 따라서 투과증발공정에서 액체혼합물의 분리는 공급액쪽 막표면에서의 선택적인 용해와 막내부에서의 선택적인 확산에 의해 일어나므로 flux와 selectivity는 공급혼합물에서 각 성분의 용해도와 확산도에 의하여

결정된다. 액상 혼합물의 구동력이 같을 때 막이 친화성이 강한 한 성분을 다른 성분보다 보다 빨리 투과시키는 능력을 가지기 때문에 분리가 일어난다.

열역학적 측면에서 보면 다른 성분의 존재로 인한 한 성분의 농도변화는 투과물들과 막, 투과물들간의 상호작용에 의해 일어난다. 속도론적 간섭은 막 내에서 투과물 확산도의 농도의존성에 기인한다. Eustache 등<sup>12)</sup>은 확산은 투과분자의 크기 및 모양과 고분자와 각 성분들간의 상호작용과 같은 여러 가지 물리화학적 인자에 의해 결정된다고 하였다. 저분자량의 성분이 막내에 용해되었을 때는 유리전이 온도가 실온보다 높은 고분자 사슬의 유동성은 증가한다. 부분압이 매우 낮게 유지될 때, 막 투과부에서의 증발은 일반적으로 매우 빠르고 비선택적인 단계로 짐작된다.<sup>13)</sup> 일반적으로 용해도가 크면 확산도도 커지는데 그 이유는 1)막내에 액체의 양이 증가하면 고분자 segment의 자유회전 운동을 촉진시켜 확산 활성화에너지를 감소시킨다. 2) 고분자 내의 자유체적이 증가한다. 3)고분자를 통한 확산보다 액체를 통한 확산이 더 빠르기 때문이다. 투과증발법에 있어서 막내에서의 투과물의 확산도는 대부분의 경우에 실험식으로 표현된 농도의 함수이다. 한편 용해-확산 모델의 3단계 가정에 의한 투과증발 분리법에 대한 해석을 Fig. 2에 나타낸 조성과 압력분포에 따른 모델식을 Fick의 법칙에 근거하여 다음과 같이 정리할 수 있다. 상경계(phase interface)에서 막내의 질량분율  $W_{iM1}$ 과  $W_{iM2}$ 가 이상적으로 화학평형에 있다고 가정하고 앞에서 정리한 식 (11)을 재정리 하면

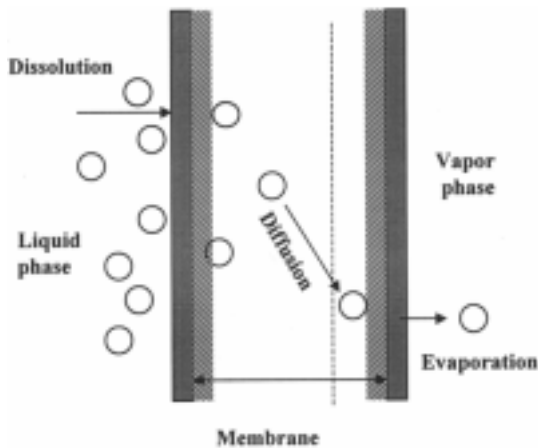


Fig. 1. The mechanism of permeation through a membrane.

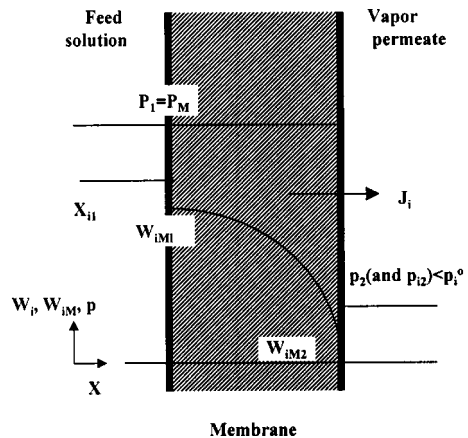


Fig. 2. Composition and distribution in a membrane.

$$J_i = -\frac{\rho D}{1 - W_{iM}} \frac{dW_{iM}}{dy} \quad (14)$$

$$W_{iM1} = \Phi_{iM1} \gamma_{i1} X_{i1} \quad (15)$$

가 된다. 막 내부의 농도(질량분율)  $W_{iM1}$ 은 공급액의 활동도( $a_{i1} = \gamma_{i1} X_{i1}$ )에 비례한다. 투과층의 상경계에서의 농도  $W_{iM2}$ 는 분압  $P_{i2}$ , 포화증기압(온도의존)  $P_i^o$ , 공급액측의 압력  $P_1$ 에 의존한다. 막을 통한 구동력이 더 클수록 분압( $P_{i2}$ )은 더 낮아지고, 또한 조작용( $P_1$ )은 더 커진다. 그러나, 투과증발은 투과층에서의 표준진공과 대기압 이상인 공급측 압력  $P_1$ 에 의하여 결정되는 것이므로, 농도  $W_{iM2}$ 에 관한 전이막 압력차(transmembrane pressure difference)의 효과는 무시될 수 있다. 이와같은 경우 식 (15)는 다음과 같이 간략화시킬 수 있다.

$$W_{iM2} = \phi_{iM2} \frac{P_{i2}}{P_i^o} = \phi_{iM2} X_{i2} \frac{P_2}{P_i^o} \quad (16)$$

여기서, 비례계수  $\Phi_{iM1}$ 과  $\Phi_{iM2}$ 는 막 내에서 투과성분의 흡착계수(sorption coefficient)로 규정되고, 실험에 의하여 결정되어진다.

### 3. 실험방법

#### 3.1. 시약 및 시료

Chloroform, TCE(trichloroethylene), PCE(perchloroethylene), 1,1,1-trichloroethane 등의 휘발성 유기화합물은 모두 Yakuri Pure Chemicals Co. 제(Japan)의 특급시약을 사용하였다. 실험에 사용된 물은 증류수를 초순수 장치(water purification system, Myron L Company Series 750)로 처리한 탈 이온수를 사용하였으며 PTMSP의 합성과 막을 제조하는데 필요한 1-trimethylsilyl-1-propyne(TMSP monomer),  $TaCl_5$ , toluene, tetrahydrofuran(THF) 그리고 N-methyl-2-pyrrolidone(NMP) 등은 모두 Aldrich Co.제(U.S.A.)의 특급시약을 사용하였다. 또한 PTMSP-PEI 복합막의 지지체로 사용된 PEI(Ultem 1000)는 General Electric Co.제(U.S.A.)를 사용하였으며 PEI를 NMP에 용해시켜 상전환법(phase inversion process)에 의해 비대칭막을 제조하여 복합막의 지지막으로 이용하였다.

#### 3.2. 투과실험

Fig. 3에 나타낸 바와 같이 투과실험장치는 막을 장착하는 투과증발분리 cell과 연결관, 항온조 및 온도조절기, 냉각트랩, 압력계, 진공펌프 그리고 공급액 급여장치 및 feed tank 등으로 구성하였으며 공급액과 접촉하는 유효막넓이는  $11.94\text{cm}^2$ 이었다. 또한 막 하부층의 압력은 투과 구동력을 일정하게 유지하기 위하여 2 torr 이하로 유지시켰다. 이러한 조건에서 모든 분리수용액의 농도를 0.05 wt%, 온도를  $30^\circ\text{C}$ 로 각각 고정시켜 투과증발 분리 실험을 수행하였다. 투과물의 농도는 가스크로마토그래피(Gow Mac 850P)를 이용하여 분석하였고 검출기로는 열전도도 검출기(TCD), 컬럼은 Porapak Q를 사용하였다.

투과유량(flux)는 막  $1\text{m}^2$  넓이에 대해 1h 당 투과된 투과물의 무게(g)로 산출하였으며 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\text{Flux}(\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}) = W/A \times t$$

여기서  $W$ 는 투과물의 무게(g),  $A$ 는 유효막넓이( $\text{m}^2$ ) 그리고  $t$ 는 운전시간(h)을 나타낸다.

또한 선택도(selectivity)는 아래의 식을 이용하여 계산하였다.

$$\text{Selectivity}(\alpha_{w/c}) = (Y_w/Y_c)/(X_w/X_c)$$

단,  $Y_w$ 와  $Y_c$ 는 각각 투과액의 물과 휘발성 유기화합물의 무게 분율이며  $X_w$ 와  $X_c$ 는 각각 공급액의 물과 휘발성 유기화합물의 무게 분율이다.

#### 3.3. Polymer 합성 및 분리막의 제조

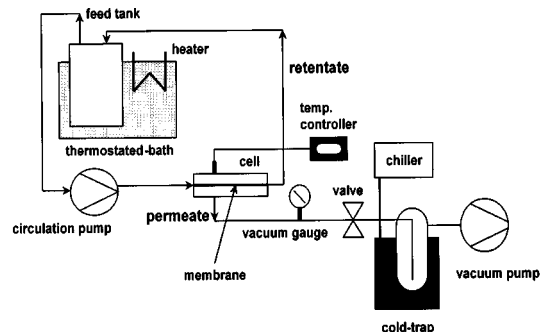


Fig. 3. A schematic diagram of pervaporation apparatus.

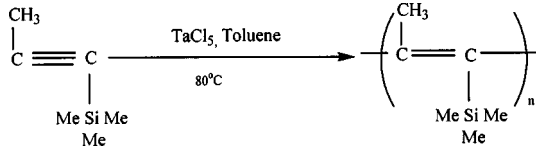


Fig. 4. Synthesis scheme of the preparation of PTMSP.

Fig. 4에 나타난 합성 scheme에서 보는 바와 같이 Masuda 등<sup>8)</sup>에 의한 방법으로 PTMSP를 합성한 후 얻어진 dope solution을 고정된 유리판 위에서 300 μm의 knife gap를 가진 casting knife로 casting하여 40°C의 진공 오븐에서 24시간 건조한 후 투과증발실험에 사용하였다.

한편 복합막의 지지막으로는 열적, 화학적으로 안정하며 기계적 성질이 우수한 소재인 PEI를 사용하였으며 선택층으로는 미리 합성한 PTMSP polymer를 이용하였다. 투과증발 분리에 사용된 복합막은 크게 두 과정으로 나누어 제조되었다. 먼저 PEI 지지막을 제조하기 위하여, 상전환법(phase inversion process)에 의하여 비대칭막(asymmetric membrane)을 제조한 후 이 지지막 위에 dope solution을 dip-coating시켜, 이것을 열처리하여 복합막을 제조하였다. 본 연구에 지지막으로 이용된 PEI는 이미 상용화된 polyether-sulfone, polysulfone 등과 함께 다양한 용도로 많은 연구가 진행되고 있으며 PEI 지지막의 성능을 평가하기 위하여 공급액으로 증류수와 polyethylene glycol (Polyscience Inc.)을 이용하여 한외여과 투과 분리 실험을 하고 그 결과를 해석하여 막의 분획 분자량(molecular weight cut-off: MWCO)과 순수(純水)의 투과계수를 산출하였다. 먼저 water 투과유량은 질소 gas의 압력을 2 bar로 고정시켜 cell내부로 주입시키고 10분 간격으로 5회 측정하였다. 투과물 측정결과 10분 당 평균 5.5 ml가 얻어져 아래의 식에 의해 계산된 투과유량은 0.02 ml/min.atm.cm<sup>2</sup>의 값을 나타냈다.

$$\text{Flux}(\text{ml}/\text{min} \cdot \text{atm} \cdot \text{cm}^2) = \frac{\text{permeate (ml)}}{\text{시간}(\text{min}) \times \text{압력}(\text{atm}) \times \text{막넓이}(\text{cm}^2)}$$

한편 막의 MWCO를 알아보기 위해 분자량이 정해진 PEG를 증류수에 용해시켜 0.1 wt%의 수용액을 제조하였다. 이때 실험에 사용된 PEG의 분자량은

7,500, 10,000 및 40,000인 세 가지였다. 이들 수용액을 40분간 2 bar 조건에서 안정화시킨 후 시료로서 채취하였다. 시료채취 후 30여분간 막을 증류수로 rinse처리 한 후 다음 시료에 대해서도 이와 같은 실험을 반복하였다.

TOC(total organic carbon) 분석결과와 아래에 나타낸 rejection 계산식을 이용하여 분획 분자량을 산출한 결과 분획 분자량은 약 20,000이었다.

$$\text{Rejection}(\%) = \left(1 - \frac{\text{permeate concentration}}{\text{feed concentration}}\right) \times 100$$

Fig. 5에는 PTMSP-PEI 복합막의 제조과정을 flow chart화 하였다.

### 3.4. 막의 단면관찰 및 접촉각 측정

막의 단면구조를 확인하기 위해 SEM[ (Scanning Electron Microscope), Leica Cambridge. Ltd./Oxford, Stereoscan 440/Link ISIS(England)]관찰을 하였는데 시료들은 액체질소로 fracturing시켜 단면을 얻은 후 ca. 150Å에서 금 코팅하여 분석하였다. 또한 제조된 막의 물, chloroform, TCE, PCE 및 1,1,1-trichloro-

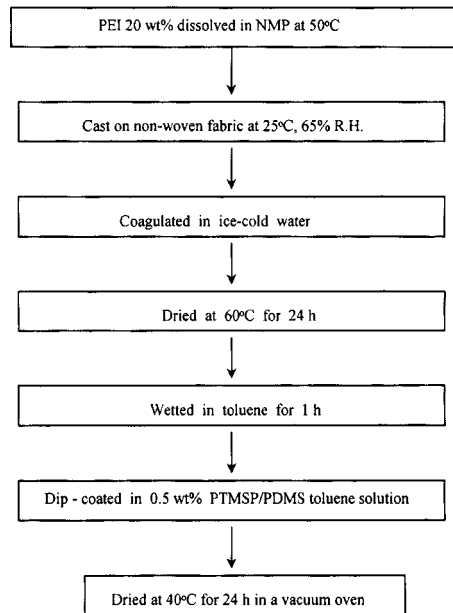


Fig. 5. Procedure of PTMSP/PDMS synthesis and membrane preparation process.

ethane에 대한 친화성 정도를 평가하기 위해서 이들 막 표면 위에서 액체에 의한 접촉각(contact angle)을 접촉각 측정기[PCHM Co., PCHM575-4(U.S.A.)]로 Sessile drop법에 의해 7회 측정 후 평균값을 취하였다.

#### 4. 결과 및 고찰

##### 4.1. 주사전자현미경(SEM)에 의한 막의 단면(cross section) 관찰

Fig. 6에 투과증발실험에 사용한 고분자 막들의 단면을 나타내었다. Fig. 6의 (a)에서 보는 바와 같이 PTMSP막의 단면은 예상했던 바와 같이 nonporous한 균질 치밀막 구조로 되어있으며 전형적인 유리상 고분자형태를 보여주고 있다. Fig. 6의 (b)에는 열적, 화학적으로 안정하며 기계적 성질이 우수한 소재로 보고된 복합막의 지지체로 이용된 PEI막의 단면구조를 10000 배율로 촬영한 것을 나타냈다. 그림에서 보는 것처럼 무수히 많은 finger-like pore 구조를 관찰할 수 있으며 막 두께는 약 145  $\mu\text{m}$ 였다. PEI 지지막은 선택도와는 무관하며 단지 막의 기계적 강도에 영향을 줄 수 있다. 또 Fig. 6 중 (c)에는 1000 배율로, 그리

고 (d)에는 10000 배율로 촬영한 PTMSP-PEI 복합막의 단면을 나타내었다. (d)에서 보는 바와 같이 다공성 PEI 지지층위에 얇게 코팅된 선택층을 볼 수 있다. 이는 복합막이 성공적으로 제조되었음을 보여주고 있으며 dip-coating에 의해 형성된 선택층이 두께는 모두 약 0.3  $\mu\text{m}$ 에서 0.5  $\mu\text{m}$  범위를 가졌다. 선택층으로 사용된 polymer의 종류와 두께에 따라서 복합막의 투과 특성이 달라진다. 균질 치밀막이 복합막의 선택층으로 작용하더라도 선택도는 거의 변하지 않고 단지 복합막화 함으로서 균질 치밀막일 때보다 막 두께가 최소화됨으로서 투과유량이 크게 증가하는데 이는 기체분리에 이 복합막을 사용했을 때도 유사한 결과를 가져올 수 있으리라 사료되며 본 연구의 투과증발실험을 통하여도 이를 확인 할 수 있었다.

##### 4.2. Contact Angle 측정결과

액체성분들에 대한 막의 친화성(affinity)을 평가하기 위해 각각의 분리대상 물질에 대한 접촉각을 접촉각 측정기로 sessile drop법에 의해 7회 반복 측정 후 이를 평균하여 값을 결정하였다. 측정결과 실험에 사용한 막들 모두가 물에 대해서는 가장 높은 값(93.28°)을, PCE에 대해서는 가장 낮은 값(23.24°)을 나타냈다.

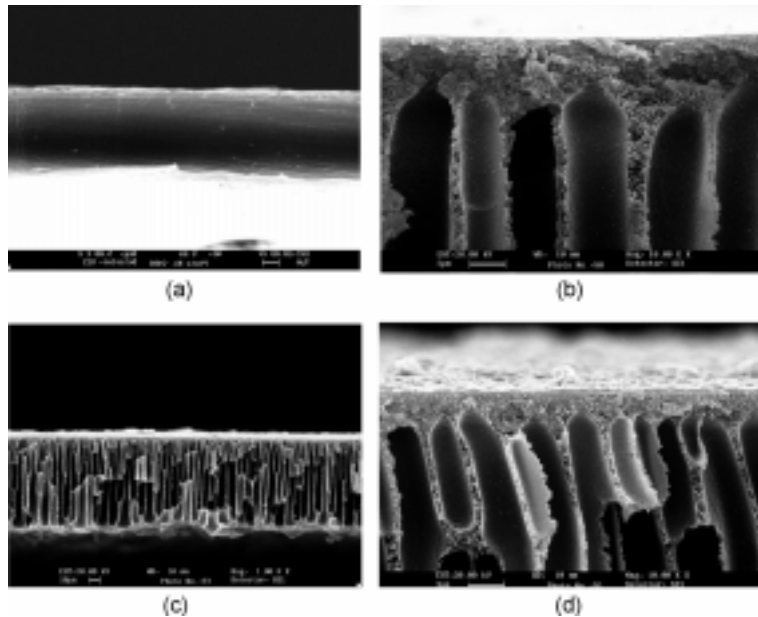


Fig. 6. Cross section at views of PTMSP(a), PEI(b) and PTMSP-PEI(c,d).

막 표면과 용액 계면의 접촉각이 작을수록 상호간에 친화성이 좋게 나타나므로 접촉각은 실험에 이용된 고분자막의 액체물질에 대한 친화성 여부를 알 수 있는 간단한 방법이다.

본 연구에 사용된 고분자막들은 모두 휘발성 유기화합물에 대해 친화성을 나타냈으며 물에 대해서는 거의 친화성이 없었으며 PTMSP-PEI 복합막의 표면도 PTMSP막 표면과 거의 같은 수준의 소수성을 보였다.

**4.3. PTMSP Homopolymer Membrane의 투과 증발 특성**

PTMSP막을 통한 휘발성 유기화합물의 분리결과를 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7에 나타낸 바와 같이 투과 속도는 342.3 g/m<sup>2</sup>.h에서 685.1 g/m<sup>2</sup>.h 범위였고 분리 계수는 139.4에서 1822.3의 결과를 보였다. 특히 PCE의 선택도가 1822.3로서 가장 큰 값을 보였고 투과속도는 chloroform이 685.1 g/m<sup>2</sup>.h로서 가장 큰 수치를 보였다. 또한 PTMSP막 표면에서 측정한 접촉각 결과로 미루어 볼 때 가장 낮은 값(23.24°)을 보인 PCE의 선택도가 가장 좋았다.

PTMSP막은 다른 유리상 고분자막과 비교할 때, 매우 loose한 구조를 갖고 있어 segment사이의 거리가 비교적 멀다.<sup>14)</sup> 또한 기체 및 액체분리와 관련된 많은 연구논문들이 PTMSP는 rigid polymer임에도 불구하고 용적이 크며 유동성이 좋은 trimethylsilyl group

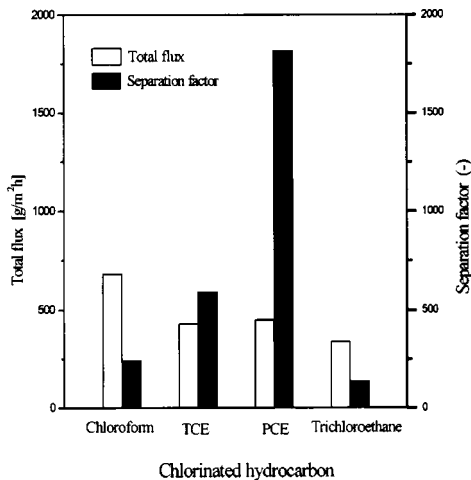


Fig. 7. Pervaporation performances of PTMSP homopolymer membrane.

(-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)으로 인하여 siloxane bond (Si-O bond)가 있는 전형적인 rubbery polymer인 polydimethylsiloxane보다 과량의 자유부피를 갖는다고 보고하고 있다.<sup>15)</sup>

**4.4. PTMSP-PEI Composite Membrane의 투과 증발 특성**

상전환법에 의해 제조된 비대칭 PEI 지지막 위에 0.5 wt% PTMSP solution을 dip-coating시켜 열처리한 후 제조된 PTMSP-PEI 복합막을 통한 투과증발 분리 결과를 Fig. 8에 나타내었다.

그림을 보면 flux는 475.8에서 890.4 g/m<sup>2</sup>.h사이의 값을 나타냈고 selectivity값은 139.4에서 1819.8범위 이었다. flux는 분리대상물질이 chloroform일 때 890.4 g/m<sup>2</sup>.h로서 가장 우수하였고 selectivity값은 PCE 분리일때 1819.8로서 가장 컸다. 이러한 분리결과들을 앞서 PTMSP membrane을 사용하였을 때의 data인 Fig. 7과 비교해 보면 selectivity값은 모든 분리물질에 대해 서로 근사한 수치를 보였으나 flux값은 크게 증대되었다. 결국 PTMSP-PEI 복합막이 PTMSP막과 선택도는 유사하고 투과유량면에서 높은 값을 보이는 이유는 복합막의 선택층으로 사용된 PTMSP polymer가 균질 치밀막(dense polymer membrane)인 PTMSP membrane과 동일물질이어서 물리적 성질이 같고 단지 막의 두께만 얇아진 상태이므로 selectivity는 거의

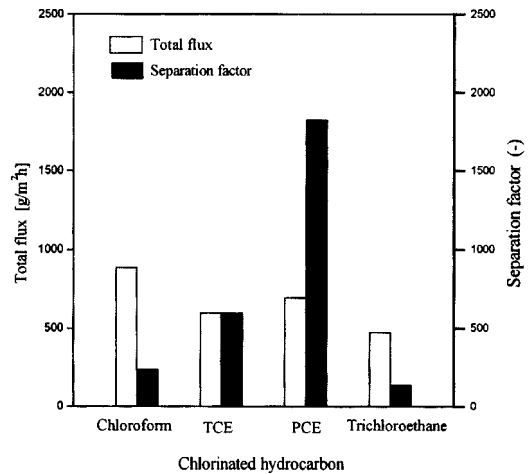


Fig. 8. Pervaporation performances of PTMSP-PEI asymmetric composite membrane.

변하지 않고 flux가 증가하게 되는 것으로 사료되며 이는 본 실험목적에 일치되는 결과를 야기 시켰으며 또한 이러한 실험 결과들은 복합막의 top layer를 얇게 제조함으로써 flux를 향상시키고자하는 복합막 제조의 기본 방법에 잘 부합되며 또 기존의 균질 치밀막에 대해서도 막을 얇게 제조함으로써 flux를 높였다는 보고와도 일치한다.<sup>13)</sup>

## 5. 결 론

본 연구는 PTMSP-PEI 비대칭 복합막을 상전환법과 dip coating에 의해 제조하여 PTMSP 균질 치밀막의 투과유량을 향상시키고자 하였다. 이를 위해 균질 치밀막과 비대칭 복합막을 이용하여 투과증발법에 의해 수중에 용해된 미량의 휘발성 유기화합물 제거 실험을 통해 투과증발 특성을 상호 비교한 결과, 다음과 같은 결론들을 얻었다.

PTMSP 균질 치밀막의 투과유량 값은  $342.3 \text{ g/m}^2\cdot\text{h}$ 에서  $685.1 \text{ g/m}^2\cdot\text{h}$  사이였으며, 선택도는 139.4에서 1822.3 범위의 값을 보였으며 PTMSP-PEI 복합막의 투과유량 값은  $475.8 \text{ g/m}^2\cdot\text{h}$ 에서  $890.4 \text{ g/m}^2\cdot\text{h}$  였고 선택도는 138.7에서 1819.8 범위였다. PTMSP 균질 치밀막과 PTMSP-PEI 복합막 모두에서 분리대상 물질 중 PCE의 분리에서 가장 우수한 투과특성을 보였으며 TCE가 PCE다음으로 좋은 분리결과를 나타내어 본 연구에 사용된 고분자막들은 PCE와 TCE의 선택적 제거에 유용함을 알 수 있었다. 또한 PTMSP-PEI 복합막과 이 복합막의 선택층에 해당하는 PTMSP 균질 치밀막의 투과증발 특성을 비교한 결과 전체적으로 선택도에는 큰 차이가 없었으나 투과유량은 상당히 증대되었으며 균질 치밀막의 투과특성 상호관계가 복합막화된 후에도 그대로 이어져 있어 물리적 성질이 복합막이 된 후에도 거의 변하지 않았음을 확인 할 수 있었다.

본 연구에 사용된 실리콘계 고분자막 중 PTMSP-PEI 복합막이 투과유량면에서 우수하였고 또 PTMSP 균질 치밀막에 비해 내구성과 기계적 강도가 좋으므로 앞으로 PEI 지지막 제조시 surface porosity와 membrane morphology를 변화시키기 위해 casting solution에 첨가제를 투여하거나 또는 이 solution을 부지포위에 casting시킨 후 gel화 시간 등의 최적조건을 찾거나 선택층으로 이용될 PTMSP solution의 농도를

변화시켜 우수한 투과유량을 나타낼 수 있는 제조조건을 찾아 PTMSP-PEI 복합막을 제조한다면 PTMSP-PEI 복합막이 수중에 미량 용해되어 국민의 건강을 크게 위협하고 있는 휘발성 유기화합물 제거에 더 뛰어난 투과성능을 나타낼 것으로 사료되며 또한 휘발성 유기화합물 제거를 위한 투과증발법의 주요 메카니즘이나 공정설계를 위한 공정 변수들에 대한 연구가 아직까지는 미흡하고 특히 복합막을 제조하기 위한 이론적 체계가 완전히 확립되어 있지 않기 때문에 이론적 연구와 더불어 공정 실용화를 위한 노력과 개발이 뒤따라야 할 것이다.

## 감 사

이 연구는 “1999년도 경희대학교의 지원에 의한 결과”이며, 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

- 1) L.M. Robeson and M., Langsam, *Separation Science and Technology*, **1992**, 27(10), 1245-1258.
- 2) K. Meckl and R.N. Lichtenthaler, *J. Membrane Sci.*, **1996**, 113, 81-86.
- 3) K. Kneifel and K. V. Peinermann, *J. Membrane Sci.*, **1992**, 65, 295-310.
- 4) S. Sourirajan, X. Feng, F. H. Tezel, T. Matsuura and B. A. Farnand, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1993**, 32, 533-539.
- 5) X. Feng and R. Y. M. Huang, *J. Membrane Sci.*, **1993**, 84, 15-26.
- 6) T. Masuda, E. Isobe and T. Higashimura, *Macromolecules*, **1985**, 18, 841-845.
- 7) T. Masuda, E. Isobe and T. Higashimura, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 7473-7474.
- 8) T. Masuda, M. Takatsuka, B. Z. Tang and T. Higashimura, *J. Membrane Sci.*, **1990**, 49, 69-83.
- 9) C. L. Zhu, C. W. Yuang, J. R. Fried and D. B. Greenberg, *Environment Progress*, **1983**, 2(2), 132-143.
- 10) J. Crank, “The Mathematics of Diffusion”, 2nd Ed., Oxford Univ. Press., London, **1975**.
- 11) H. H. Nijhuis, M. H. V. Mulder and C. A. Smolder, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1993**, 47, 2227-2243.
- 12) H. Eustache and G. Histi, *J. Membrane Sci.*, **1983**, 8, 105-114.

- 13) P. Aptel, N. Challard, J. Cuny and J. Neel, *J. Membrane Sci.*, **1976**, 1, 271-287.
- 14) R. Srinivasan, S. R. Auvil and P. M. Burban, *J. Membrane Sci.*, **1994**, 86, 67-86.
- 15) H. Shimomura, K. Nakanishi, H. Odani, M. Kurata, T. Masuda and T. Higashimura, *Kobunshi Ronbunshu*, **1986**, 43, 747-753.