

일반강연 I-16

과불소알킬그룹 함유 실록산-이미드 공중합체 막의 제조 및 투과증발특성

장 연희^{1,2}, 김 정훈¹, 최 영국¹, 이 수복¹, 이 희우²
한국화학연구소 화학기술연구단¹,
서강대학교 화학공학과²

Perfluoroalkyl group containing siloxane-imide copolymer membranes for the separation of VOCs from water by pervaporation

Yeon-Hee Chang^{1,2}, Jeong-Hoon Kim¹,
Young-Kook Choi¹, Soo-Bok Lee¹, Hee-Woo Rhee²

¹Division of Advanced Chemical Technology, Korea Research Institute
of Chemical Technology

²Department of Chemical Engineering, Sogang University

1. 서론

폐수나 지하수 및 음용수에 존재하는 휘발성 유기화합물(Volatile Organic Compounds, VOC)는 심각한 환경오염의 주범이 되고 있다. 이러한 문제를 해결하기 위한 방법중에 투과증발법은 전통적인 분리방법과는 달리 추가적인 분리과정이 없이 효율적으로 오염된 물속의 유기용매를 제거한다는 점에서 많은 연구가 되고 있다. VOC 제거에는 소수성이면서 고무상인 고분자가 우수한 특성을 가지는 것으로 밝혀졌고 그 중에서 실록산계 고분자가 아주 효과적인 것으로 알려져 있다[1]. 이러한 실록산계 고분자는 기계적 강도가 약하여 필름의 박막형성능력이 떨어지는 것으로 알려져 있다. 이러한 단점을 보완하기 위해 실록산계 고분자를 가교하는 방법이 주로 사용되어 상업화가 되었다. 이러한 연구와 함께 열적, 기계적 강도가 좋은 폴리이미드를 실록산계 고분자에 공중합체의 형태로 도입하여 위의 단점을 보완하려는 연구도 최근 수행되어 왔다[2]. 그러나 폴리이미드의 구조가 도입되면 기계적 강도가 개선되는 반면에 유기용매의 투과성 및 선택도가 급격히 저하되며 일정비율 이상의 폴리이미드가 도입되면 유기용매보다는 물

이 더욱 선택적으로 투과하는 percoporation point가 관찰된다[3].

본 연구에서는 이러한 문제를 개선하는 방법으로 별키하고 소수성인 과불소알킬기를 가진 방향족 다이아민을 합성한 다음 이와 실록산다이아민과 6FDA와 반응시켜 과불소알킬기를 측쇄로 가진 실록산-이미드공중합체막들을 제조하였다. 실록산다이아민/과불소알킬치환다이아민의 비를 달리하면서 공중합체의 다양한 물리적인 특성과 물속의 VOC에 대한 투과증발특성의 변화에 관해 조사하였다. 투과용액의 농도, 온도, 압력, 등의 운용조건들에 대해 공중합체의 실록산다이아민/과불소알킬치환다이아민의 비와 선택성과 투과도의 관계를 규명하였다.

2. 실험

3,5-dinitrobenzoyl chloride(DNBC)에 과불소알킬기를 도입시킨 후 환원 반응을 통하여 과불소알킬치환다이아민인 2-(perfluorohexyl)ethyl 3,5-diamino benzoate(PFDAB)를 합성하였다. 4,4'-hexafluoroisopropylidene diphthalic anhydride(6FDA)와 polydimethylsiloxane (SIDA)(평균분자량 800)과 합성된 PFDAB을 tetrahydrofuran(THF)에 15 wt% 농도로 녹인 후 상온에서 3시간동안 반응시켜 polyamic acid를 제조하였다. 그 후 무수 N-methyl-2-pyrrolidone(NMP)를 일정량 주입하고 온도를 200도로 올려 15시간 유지시켰다. 제조된 폴리이미드 용액을 homogenizer의 도움을 받아 물 속에서 침전시키고 메탄올 세척을 하였다. 이를 THF에 10 wt%로 녹여 teflon plate에 casting하여 일련의 siloxane-imide공중합체 막을 제조하였다. 폴리이미드의 이미드화 정도 및 열적 특성은 $^1\text{H-NMR}$, ATR/IR, TGA에 의해 조사하였다. 본 연구에 사용된 VOC는 ethyl acetate(EA), methylene dichloride(MC), trichloroethylene(TCE), toluene(TOL)이다. 투과증발장치를 가동시킨 후 2-4 시간내에 투과압력이 일정해지는 정상상태에 도달하면 액체질소가 장착된 트랩에 의해 투과된 증기를 응축시킨 후에 이의 무게를 측정하여 투과량을 계산하였다. 투과측의 농도는 전자식 샘플 인젝터가 부착된 on-line gas chromatograph에 의해 측정된다.

3. 결과 및 토론

실록산-이미드 공중합체의 합성 및 이미드화는 $^1\text{H-NMR}$, ATR/IR을 통해 확인하였다. 그 결과 실록산-이미드 공중합체가 성공적으로 합성되었음을 알 수 있었다. 특히 $^1\text{H-NMR}$ 에서는 10-11 ppm에서, 그리고 ATR/IR에서는 1650cm^{-1} 에서 아마이드피크가 사라진 것으로 보아 이미드화가 완전히 이루어졌음을 알 수 있었다. Fig. 1에 ATR/IR spectra를

나타내었다. 공중합체막들의 물 속의 유기용매에 대한 투과증발 거동을 비교하기 위하여 6FDA와 하나의 다이아민으로 이루어진 6FDA-SIDA와 6FDA-PFDAB의 막을 각각 제조하여 유기용매의 종류에 따른 투과속도와 선택도를 살펴보고 이를 Figs. 2, 3에 나타내었다. 6FDA-PFDAB의 경우는 EA, MC(1wt%), TCE(0.1wt%), TOL(0.05wt%)를 이었고 6FDA-SIDA의 경우는 유기용매의 농도를 0.05wt%를 유지하였다. 이의 결과로부터 SIDA 함량이 많을수록 가장 소수성 유기용매인 TOL으로 갈수록 투과량 및 선택도가 증가하였다. 반면에 PFDAB 함량이 증가할수록 MC에서 가장 높은 투과속도를 보였고 선택도는 TCE에 대하여 가장 높은 값을 보였다. 공중합체의 다이아민의 조성에 관계없이 유기용매에 대한 높은 투과성 및 선택성을 보였으며 기존의 실록산-이미드공중합체에서 흔히 관찰되었던 percolation point는 관찰되지 않았다.

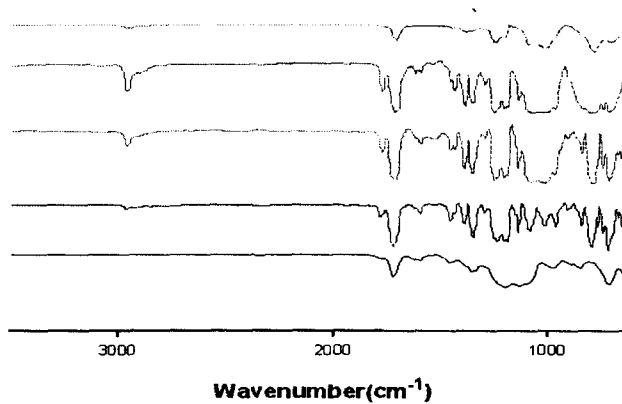


Fig. 1 ATR/IR spectra of siloxane-imide copolymers.

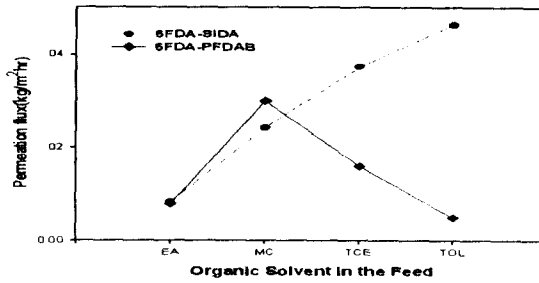


Fig.2

Permeation flux

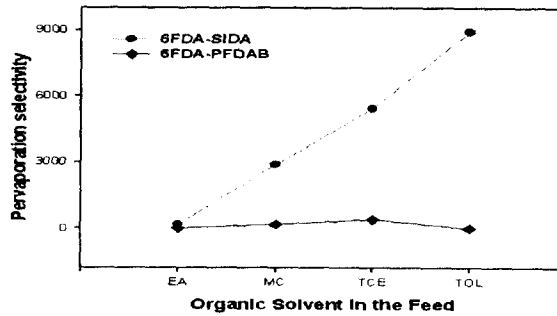


Fig.3 Pervapoation selectivity

4. 참고 문헌

- [1] M. Bennett, B. J. Brisdon, R. England, R. W. Field, *J. Membr. Sci.*, 137 (1997) 63-88
- [2] Ei-ichi, Akiyama, Yuriko Takamura, Yu Nagase, *Makromol. Chem.*, 193 (1992) 1509-1519
- [3] Jan Schauer, Pert Sysel, Vladimir Marousek, zbynek Pientka, Jiri Pokorny, and Miroslav Bleha, *J. Appl. Polym. Sci.*, 61 (1996) 1333-1337