

## 카보네이트형 폴리우레탄막을 이용한 에탄올 수용액의 투과증발분리 II. 음이온성기에 의한 영향

한 인 기\* · 오 부 근 · 이 영 무 · 노 시 태\*

한양대학교 공과대학 공업화학과, 서울특별시 성동구 행당동 17

\*한양대학교 공과대학 화학공학과, 경기도 안산시 대학동 396

(1992년 3월 20일 접수, 1992년 10월 5일 채택)

### Pervaporation Separation of Ethanol Aqueous Solution through Carbonate-type Polyurethane Membrane II. The Effect of Pendent Anionic Group

In Ki Han\*, Boo Keum Oh, Young Moo Lee, and Si Tae Noh\*

Department of Industrial Chemistry, College of Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

\*Department of Chemical Engineering, College of Science and Engineering, Hanyang University, Ansan 425-791, Korea

(Received March 20, 1992, Accepted October 5, 1992)

**요 약 :** 음이온기를 갖는 카보네이트형 폴리우레탄을 NCO-말단 프레폴리머법으로 제조하여 이를 제막하고 에탄올 수용액분리 성능을 검토하였다. 우레탄수지의 물성을 향상시키기 위해 카보네이트형 폴리올(PMCG)을 사용하였고, 친수성 향상에는 사슬연장제로  $\alpha'$ ,  $\alpha''$ -dimethylpropionic acid를 이용하였으며, trimethylamine으로 우레탄 사슬내의 카르복실기를 이온화시켰다. 우레탄 사슬내의 음이온기 형성을 확인하기 위해 모델반응을 실시하여 IR 분광분석을 행하였으며, 합성한 우레탄수지의 IR 스펙트럼과 비교하였다. 사슬연장제와 폴리올의 반응몰비율이 3:1에서 5:1인 범위에서는 hard segment의 농도, 수소결합 등이 우레탄수지의 물성을 기여하고 있음을 알 수 있었다. DSC에 의한 열분석결과 카르복실기를 함유한 카보네이트형 폴리우레탄수지(PU)는  $T_g$  -25°C 및  $T_m$  45°C의 값을 갖는 것으로 나타났으며, 이를 이온화하여 사슬내에 음이온성기를 갖게한 카보네이트형 폴리우레탄수지(APU)의 경우 PU 수지보다 8~10°C 정도씩 낮은 온도 영역으로 전이되는 경향을 나타내었다. PU 및 APU 수지를 용매로 N, N-dimethylformamide(DMF), 가교제로 hexamethylene diisocyanate(HMDI)를 사용하여 캐스팅법으로 투과증발막을 제조하였다. 팽윤도 측정결과 혼합물중 에탄올농도에 따라 증가하는 경향을 나타내었고, 가교를 통하여 막의 팽윤도를 조절하였으며, 이를 투과증발에 응용한 결과 선택도 2.3~9.8, 투과유량 27~79.5g/m<sup>2</sup>hr를 갖는 것으로 나타났다. 또한 폴리올의 분자량을 2,000에서 1,000으로 줄임으로 분리성능을 향상시킬 수 있었다.

**Abstract:** Carbonate-type polyurethane resins containing anionic moieties were synthesized from NCO-terminated prepolymer method. Membranes were manufactured from the polymer solution and the separation of aqueous ethanol solution was investigated. To enhance the property of urethane resin, carbonate-type polyol(PMCG) was used.  $\alpha'$ ,  $\alpha''$ -dimethylolpropionic acid was used as a chain extender to increase the hydrophilicity of the urethane membrane. The ionization of the pendent carboxylic groups in urethane resin was carried out using trimethylamine. To confirm the formation of anionic groups in urethane resin, IR spectra of model compounds were compared with those of urethane resins. It was confirmed that the concentration of hard segment and hydrogen bond contributed to the property of the concentration

of hard segment and hydrogen bond contributed to the property of urethane resin in which the mole ratio of chain extender and polyol was from 3:1 to urethane resin in which the mole ratio of chain extender and polyol was from 3:1 to 5:1. The carbonate-type polyurethane containing pendent carboxylic group (PU) had  $T_g$  of around  $-25^\circ\text{C}$  and  $T_m$ ,  $45^\circ\text{C}$  measured by DSC. Transition temperatures of one containing pendent anionic group (APU) prepared from the ionization of PU shifted to  $8\sim 10^\circ\text{C}$  lower temperature region than those of PU. Pervaporation membrane was prepared through the casting method. N, N-dimethylformamide (DMF) were used as a solvent and hexamethylene diisocyanate (HMDI) as a crosslinking agent. Swelling degree increased with ethanol concentration in mixture and the control of the swelling degree of the membrane could be achieved by crosslinking. The results of pervaporation were as follows: separation factor,  $2.3\sim 9.8$ ; flux,  $27\sim 79.5\text{ g/m}^2\text{hr}$ . Pervaporation separation capacity could be enhanced by reducing the molecular weight of polyol from 2,000 to 1,000.

## 1. 서 론

폴리올, 디이소시아네이트 및 사슬연장제와 같은 기본물질의 첨가량으로 얻어지는 우레탄수지는 풍부한 반응성과 다양한 소재의 선택성 때문에 목적으로 하는 물성의 개질이 용이할 뿐만 아니라 제막성질 및 생체적합성이 우수하여 막소재로 선택되어 왔으며, 의료용 재료[1, 2], 기체투과용[3, 4], 용질투과용막[5, 6] 및 특성작용기 도입으로 투과증발막[7]에 응용하는 등의 많은 연구가 수행되어 왔다. 특히 soft segment를 구성하는 폴리올과 우레탄기의 수소결합으로 불균일한 상분리현상을 유도할 수 있으며, 적절한 화학구조를 갖는 사슬연장제와의 반응으로 우레탄 사슬내에 물을 선택적으로 투과시킬 수 있게 하는 친수성기의 도입이 용이하다. 또한 친수성기/소수성기의 비율 제어가 용이한 소재이다[8, 9].

본 연구에서는 폴리우레탄의 물성을 향상시키기 위해 카보네이트형 폴리테트라탄 글리콜 (PTMCG)을 사용하였으며, 이를 투과증발막에 응용하기 위해 우레탄 사슬내에 음이온성 작용기를 막내에 도입하였다. 사슬연장제로  $\alpha'$ ,  $\alpha''$ -dimethylol propionic acid를 사용하여 카르복실기를 도입한 후 trimethylamine으로 이온화시킨 음이온성 폴리우레탄수지 (APU)를 제조하여 이의 투과증발특성을 검토하였다. 선택성 향상을 위해 HMDI를 사용하여 가교를 행하여 PU 및 APU막을 제조하였으며, 투과증발법을 이용한 에탄올농축의 최적화 조건을 찾기 위해 공급액중 에탄올 농도를 변화시키면서 투과증발특성을 검토하였다. 또한 본 연구에서는 선택성에 영향을 미칠 것으로 생각되는 APU수지내의 폴리올의 분자량을 변화시켜 분자량효과를 검토하였다.

## 2. 실 험

### 2.1. 폴리우레탄 수지의 제조

#### 2.1.1. 시 약

카보네이트형 폴리우레탄 수지 합성에 사용한 poly (tetramethylene carbonate) glycol (PTMCG)은 일본 합성화학(주) 평균분자량이 1,000과 2,000인 것을 감압하에서 탈수하여 사용하였으며, 디이소시아네이트는 순수한 MDI (4, 4-diphenylmethane diisocyanate)를  $60^\circ\text{C}$ 에서 여과하여 사용하였다. 사슬연장제이면서 이온기 도입 물질로서는  $\alpha'$ ,  $\alpha''$ -dimethylol propionic acid (DMPA, Aldrich Chem. Co.)를, DMPA 중화반응에는 trimethylamine (TMA, Aldrich Chem. Co.)을 사용했으며, 모델반응에는 phenyl isocyanate (PI, Aldrich Chem. Co.)를 일급시약으로 추가정제하지 않고 그대로 사용하였다. 중합반응에 용매로 사용한 N, N-dimethylformamide (DMF, Junsei Chem. Co.)와 제막시 용매로 사용한 tetrahydrofuran (THF, Junsei Chem. Co.)은  $\text{CaH}_2$ 로 건조한 다음 감압증류하여 사용하였다. 가교제로는 hexamethylene diisocyanate (HMDI, Aldrich Chem. Co.)를 사용하였다.

#### 2.1.2. 모델반응

카보네이트형 폴리우레탄 수지 합성시 사슬연장제이면서 음이온기 도입물질인 DMPA의 카르복실기의 중화반응을 확인하기 위하여 모델반응을 시켰다. DMF 용매중에서 DMPA와 PI의 몰비율을  $\text{NM DA} : \text{PI} = 1 : 2.1$ 로  $60^\circ\text{C}$ 에서 3시간 반응시킨 후  $50^\circ\text{C}$ 에서 NaOH를 중화시킨 후 적외선 분석을 시행하였다. 이들 반응과정을 Scheme 1에 나타내었다.

#### 2.1.3. PU 및 APU수지의 합성

카보네이트형 폴리우레탄 수지는 NCO-말단 프레

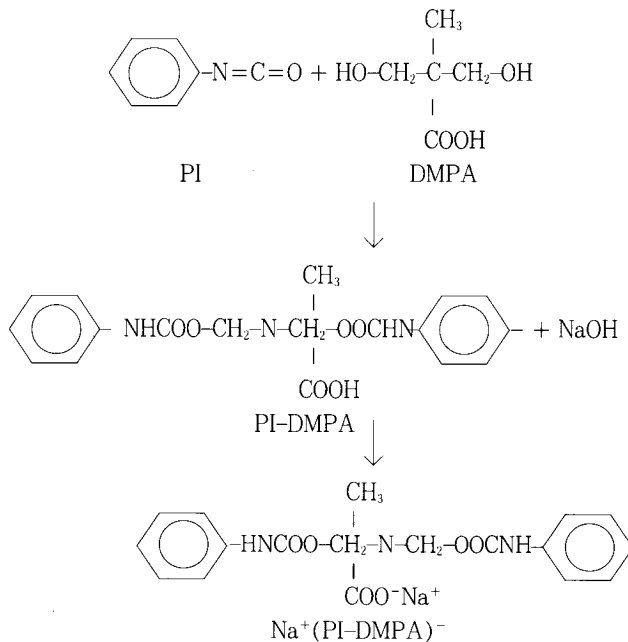
폴리머법으로 합성하였다. 평균 분자량이 2,000인 PTMCG 일정량을 DMF에 녹인 후 계산량의 MDI를 첨가하여 NCO-말단 프레폴리머를 제조하였다. 이때 반응온도는 60°C가 유지되도록 조절한 후 MDI의 첨가속도를 약 2시간에 걸쳐 조절하였다. 이후 반응물의 온도를 약 40°C로 조절한 후 카르복실기를 갖는 사슬연장제인 DMPA를 첨가하였다. 이때에도 반응기내의 급속한 중합열이 발생하지 않도록 DMPA를 서서히 첨가하였으며, 첨가 후 65°C에서 약 3시간 동안 추가 반응시켰다.

카보네이트형 폴리우레탄 수지의 물성을 변화시키기 위하여 전체 OH : NCO의 몰비율을 1 : 1.05로 고정된 조건하에서 PTMCG : DMPA의 몰비율을 1 : 1.5에서 1 : 2, 1 : 3, 1 : 4, 1 : 5 및 1 : 6까지 변화시키면서 반응시켰다. 여기서 전체 OH의 몰수는 PTMCG의 몰수와 사슬연장제에 몰수의 합이다. 이에 대한 내용을 Table 1에 나타내었다. 반응물의 유리 NCO의 값을 측정하여 소정값에 도달하면 메탄올을 첨가하여 반응을 종료시키고 증류수에서 석출하여 충분히 건조하여 PU수지를 합성하였다. 또한 APU수지의 제조는 건조된 PU수지 일정량을 DMF에 녹인

후 50°C로 조절한 후 TMA를 첨가하여 중화반응으로 우레탄 사슬내의 카르복시기를 이온화시켰다. 우레탄 연쇄내의 카르복실기의 몰수는 합성조건에서의 DMPA의 몰수에 근거하여 산출하였으며, 중화반응시 카르복실기와 TMA의 반응 비율을 Table 1에 나타내었으며, 반응시간은 3시간으로 고정하였다. 이후 증류수에서 석출시키고 수분 및 잔류 TMA를 진공오븐내에서 분리 제거한 후 보관하였다. 이들 반응과정을 Scheme 2에 나타내었다.

Table 1. PU and APU Sample Specification and Their Reaction Composition

Sample	MDI (mol)	PTMCG (mol)	DMPA (mol)	TMA (mol)
PU 20-15	1.5	1.0	0.5	1.0
PU 20-20	2.0	1.0	1.0	1.5
PU 20-30	3.0	1.0	2.0	2.5
PU 20-40	4.0	1.0	3.0	3.5
PU 20-50	5.0	1.0	4.0	4.5
PU 20-60	6.0	1.0	5.0	5.5



Scheme 1. Reaction scheme for synthesis of anionomer through model reaction.



### 2.3. 분석

APU수지 합성시 카르복실기의 이온화를 정성적으로 검토하기 위하여 모델화합물의 시료와 폴리우레탄 수지 중화반응 전후의 특성흡수대를 적외선 분광기(IR, Perkin Elmer 9900)로 분석하였다. 기계적물성 측정은 Universal testing machine(Toyo Baldwin UTM-4-100)을 이용하였으며, 50~100 $\mu$ m의 두께로 제조된 시료를 사용하였다. 시편은 1.0 × 5.0cm 크기로 절단하여 사용하였으며, 표선거리는 0.5cm, cross-head speed는 0.5cm/min, chart speed는 10cm/min로 고정하여 측정하였으며, 한시료당 5회 측정하여 평균값을 취하였다. DSC(Du Pont 9900 Thermal Analyzer)를 이용하여 유리전이온도(Tg), 용융온도(Tm)를 측정하였다. 측정온도범위는 -100°C에서 100°C까지, scan rate는 10°C/min로 측정하였다.

### 2.4. 투과증발실험

투과증발실험에 사용되는 장치와 기본식은 참고문헌[7]의 Fig. 2를 참조하였다. 투과물의 정량분석을 통한 선택도의 계산은 Shimadzu GC-6A Gas Chromatograph로 행하였다. 컬럼 충전물질은 Porapak Q 이고, 검출기는 TCD를 사용하였으며, 컬럼은 3m길이의 스테인레스관을 사용하였다.

### 2.5. 팽윤도 측정

가로와 세로의 길이를 각각 2cm, 3cm인 X-PU 및 X-APU필름을 시험병에 넣고 물과 에탄올의 농도를 달리한 용액 20ml를 채운 후 25°C로 유지시킨 incubator에서 48시간 방치하여 용액-고분자막 평형을 이루게 한 후 팽윤도를 다음식에 의해 측정하였다.

$$\text{팽윤도 (\%)} = \frac{W_w - W_d}{W_d} \times 100$$

여기서,  $W_w$  및  $W_d$ 는 각각 흡윤 고분자의 무게와 건조 고분자의 무게를 나타낸 것이다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 분광학적 분석

우레탄 사슬내의 음이온기 형성을 정성적으로 확인하기 위하여 모델반응을 행하였다. 카르복실기 중화반응에는 강염기인 NaOH를 사용하였으며, 이온화 전후의 카르복실기의 적외선 특성 흡수대를 확인하였

다. Fig. 1에 이들의 결과를 나타내었으며, TMA로 중화시켜 이온화된 APU의 적외선 흡수대와 비교하였다. 반응전의 DMPA에 존재하는 카르복실기의 C=O(H-bonded)의 흡수가 1690 $\text{cm}^{-1}$ 에서 잘 나타나고 있고, 모델반응의 중간물질인 DMPA-PI에서는 우레탄 결합내의 shoulder가 1600 $\text{cm}^{-1}$ 에서 잘 나타난다. 또한, DMPA를 NaOH로 중화시킨 경우 이온화된 카르복실기의 특성 흡수대인 1600 $\text{cm}^{-1}$ 와 1640 $\text{cm}^{-1}$ 의 스펙트럼을 확인할 수 있다. 우레탄 수지의 경우 이온화하지 않은 PU-40의 경우 1740 $\text{cm}^{-1}$ 의 우레탄 C=O와 1600 $\text{cm}^{-1}$ 에서의 방향족 C=C만이 나타나고 있다. 여기서 1600 $\text{cm}^{-1}$ 에서의 흡수대가 이온화된 카르복실기의 경우에서 흡수된 방향족 C=C의 흡수와 겹치지만 1640 $\text{cm}^{-1}$ 에서의 흡수를 동반하지

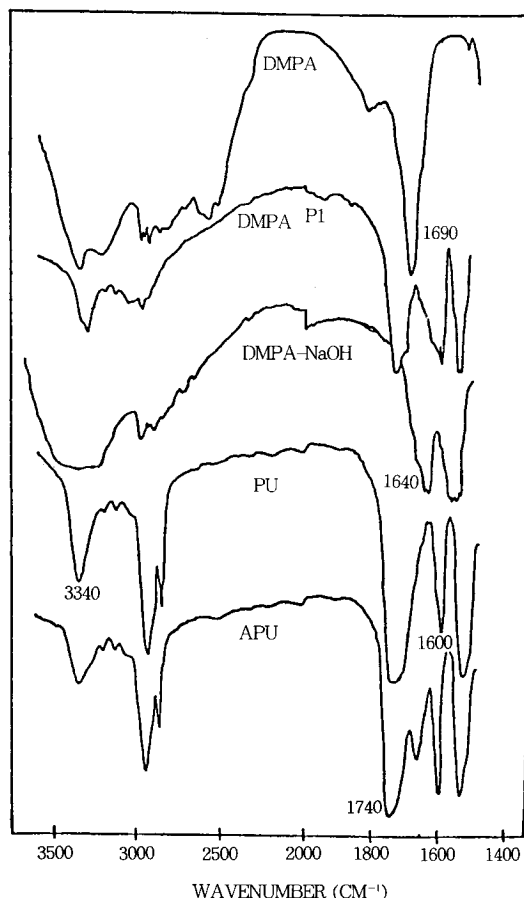


Fig. 1. IR spectra of model compound and polyurethane anionomer.

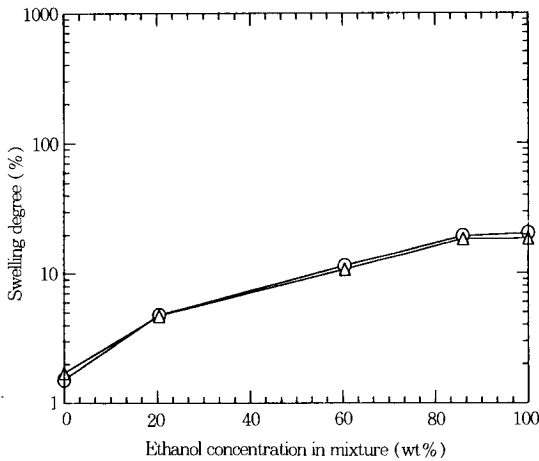


Fig. 2. Swelling behavior of X-PU 20-30(○) and X-APU 20-30(△) membranes as a function of ethanol concentration.

Experimental temperature was 28°C.

않으므로 이때의 흡수는 방향족 C=C에 의한 것으로 생각된다.

### 3.2. 기계적 성질

Table 2에 DMPA의 반응 몰비율에 따른 우레탄 수지의 파단점에서의 인장강도, 신장률 및 초기 인장탄성율(6% 변형시)의 변화를 표시하였다. DMPA의 반응몰비율이 증가함에 따라 인장강도는 증가하고 신장율은 그와 반대로 감소하는 경향을 나타냈다. 또한 PU20-60에서는 앞서 언급한 바와는 달리 물성이 저하되는 현상이 나타났다. 이를 통하여 볼때, DMPA:PTMCG의 반응 몰비율이 3:1~5:1 범위내에서 hard segment의 농도, 수소 결합 등이 적절히 기계적 물성에 기여하고 있음을 예측할 수 있었다. 즉, 우레탄은 아주 유동적이고 꼬여있는 상태로 존재하는 폴리올 부분인 soft segment와 hard segment를 이루는 단단한 올리고우레탄단위로 구성되어 있다. 수소 결합은 인접한 우레탄기들간에 이루어지는 것으로 hard segment 단위의 길이가 soft segment에 비해 매우 짧기 때문에 이들 간에 이루어지는 수소결합은 물성에 상당한 영향을 미치게 된다. 또한 저분자량 글리콜에 해당하는 DMPA는 디이소시아네이트와 더불어 hard segment를 이루기 때문에 Table 2와 같은 결과가 얻어졌다고 사료된다. 인장탄성율의 경우에서도 같은 현상을 볼 수 있었다. 즉, DMPA의 반응 몰

Table 2. Mechanical Properties of PU and APU Resins

Sample	Tensile strength [kg/mm <sup>2</sup> ]	Elongation [%]	Tensile modulus [kg/cm <sup>2</sup> ]
PU 20-15	3.2	1,100	350
PU 20-20	3.7	1,100	400
PU 20-30	4.7	700	970
PU 20-40	5.6	650	1,900
PU 20-50	5.1	600	2,600
PU 20-60	4.6	550	5,400
APU 20-30	3.7	800	740
APU 20-40	4.1	750	850
APU 20-50	4.5	700	940
APU 10-30	4.9	245	838

비율이 증가함에 따라 탄성율이 크게 증가하고 있으며, DMPA:PTMCG의 반응 몰비율이 3:1에서 크게 향상되고 있음을 알 수 있다. 그러나 이온화한 APU수지의 경우는 이온화되기 전의 값에 비하여 인장강도는 약 25% 정도 감소하였다. 특히, 초기 탄성율의 경우 현저하게 감소되는 것을 알 수 있었다. 이는 이온화 반응시 TMA와 같이 비교적 큰 대이온(counterion)이 사슬사이에 존재하게 되므로 hard segment와 카르복실기의 수소결합을 억제하기 때문이라고 생각된다. 폴리올의 분자량을 1,000으로 감소시켜 합성한 APU10-30수지의 경우 APU20-30수지에 비해 인장강도는 1.5배 증가하였고 신장률은 3.2배 정도 감소된 결과를 나타내었는데 이를 통하여 분자량을 1,000으로 줄임으로 유리상 고분자와 유사한 거동을 나타냄을 알 수 있다.

### 3.3. 열적 성질

Table 3은 반응 몰비율 별로 합성한 폴리우레탄 수지와 이들의 APU 수지의 DSC에 의한 열분석 결과를 정리하여 놓았다. 이들 카보네이트형 폴리우레탄 수지의 유리전이온도(Tg)는 -25°C이고, 용융온도는 40~46°C의 낮은 온도 범위의 값을 표시하고 있음을 알 수 있다. DMPA의 반응 몰비율이 증가하면 Tg, Tm 모두가 약간씩 상승하고 있으나 상승폭이 적으며, Tg의 경우는 규칙적이지 못하다. 이온화된 우레탄수지의 경우 Tg는 -30~33°C, Tm은 33°C로서 대이온(counterion)인 TMA의 영향으로 이온화되기 전보다 Tg, Tm 모두 8~10°C 정도 낮은 온도영역으로 전이되고 있음을 알 수 있다.

Table 3. Thermal Properties of PU and APU Resins

Sample	Tg[°C]	Tm, c[°C]
PU 20-15	-27	40.2
PU 20-20	-20	41.0
PU 20-30	-26	40.0
PU 20-40	-25	44.0
PU 20-50	-25	46.0
PU 20-20	-34	33.0
APU 20-30	-32	33.0
APU 20-40	-32	34.0

3. 4. 팽윤도

본 실험에서 합성한 X-PU 및 X-APU 막의 팽윤도 측정결과를 Table 4에 나타내었다. 가교된 X-PU 및 X-APU 모두 순수한 물에 대해서는 팽윤이 거의 일어나지 않고 있으며, 에탄올에 대하여는 두 막 모두 막내의 카르복실기 함량이 증가할수록 팽윤정도가 증가하는 결과를 얻었다. 이러한 결과로 미루어 보아 투과증발실험시 공급액 중 에탄올 함량이 증가할수록 팽윤정도가 커지게 되므로 투과유량이 커질 것으로 예상되며, 고 에탄올 농도의 경우 증가한 팽윤의 결과로 투과유량은 커지겠지만 물/에탄올 혼합물의 투과증발분리 성능은 다소 떨어질 것으로 예측된다. 이온화한 XPU의 팽윤도가 X-PU의 팽윤도와 비슷한 경향을 나타내었는데, 이는 X-APU가 가교되었기 때문이라고 생각된다. 즉, 가교로 인하여 전반적으로 시료의 강직성이 증가되어, 팽윤현상과 같은 정적인 상태에서의 막과 용질간의 상호작용에서는 작용기에 의한 영향이 지배적이 되지 못하며, 단지 함량변화에 따른 팽윤도 변화만이 생기기 때문이라고 사료된다.

Fig. 2에는 X-PU20-30막과 X-APU20-30막의 에탄올 농도에 따른 팽윤거동을 나타내었다. 위에서 언급한 바와같이 두 막 모두의 경우에서 침지용액 중

Table 4. The Swelling Behaviors of X-PU and X-APU

Sample	Swelling degree[wt(%)]	
	Water	Ethanol
X-PU 20-15	1.28	14.69
X-PU 20-20	0.86	15.09
X-PU 20-30	1.52	20.38
X-APU 20-15	0.80	12.00
X-APU 20-20	0.85	15.92
X-APU 20-30	1.72	18.42

에탄올 용액이 증가할수록 팽윤정도가 증가하는 경향을 나타내었다. 또한 가교의 영향으로 음이온화시킨 X-APU20-30막이 X-PU20-30막과 거의 동일한 팽윤거동을 나타내었다. 이것은 이온화로 인해 X-PU20-30막보다 X-APU20-30막이 훨씬 더 팽윤이 일어남으로 해서 선택도와 투과도의 향상을 얻기가 어려웠던 난점을 어느정도 해결할 수 있게 해줄 수 있음을 알 수 있었다. 즉, 가교를 통해 막내의 작용기 양은 그대로 유지하면서, 작용기로 인한 막의 팽윤증가로 투과증발분리에 응용하기 어려웠던 난점의 해결이 가능함을 알 수 있었다. 따라서, X-PU20-30막보다 X-APU20-30막이 이온화로 더 친수성을 나타냄으로 투과유량이 더 증가할 것으로 생각되어진다. 공급액중 에탄올의 농도가 증가함에 따라 X-PU20-30의 팽윤도가 X-APU20-30의 팽윤도보다 약간 커지는 것은 X-APU20-30가 사슬내에 존재하는 이온기들로 인해 이온균을 형성하기 때문이라고 사료된다 [10]. 즉, 음이온성기를 가진 X-APU20-30가 X-PU20-30수지보다 물에 대한 친화성이 더 크기 때문에 순수한 물에서의 팽윤도는 약간 더 크지만 에탄올 함량이 증가하면서 생기는 에탄올에 의한 팽윤영향을 음이온성기들로 인해 형성된 이온균으로 인해 다소 덜 받기때문이라고 생각된다.

3. 5. 투과증발

3. 5. 1. X-PU20-30 및 X-APU20-30막의 투과증발

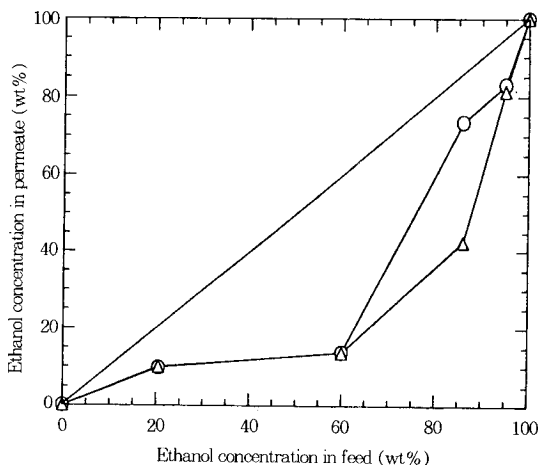
카보네이트형 폴리우레탄 프레폴리머에 카르복실기 도입, 카르복실기의 이온화 및 이들 카르복실기의 농도 증가 등으로 친수성을 향상시킨 우레탄막을 사용하여 물-에탄올 혼합물의 투과증발분리를 실시한 결과를 Table 5에 나타내었다. Table 5에서 보는 바와 같이 공급액 중 에탄올 농도가 60중량% 일 경우 X-PU 및 X-APU 막의 물에 대한 선택도는 막내의 카르복실기 함량이 증가할수록 증가하는 경향을 나타내었다. 즉, X-PU20-30은 X-PU20-15보다 선택도가 100%정도 더 향상된 결과를 나타내었다. 또한 이온화시킨 X-APU20-30의 경우에도 동일한 경향을 나타내었다. 이것은 양이온성 카보네이트형 폴리우레탄의 경우에서 나타난 바와 동일한 결과를 보이는 것이다[7]. 이를 통하여 알 수 있듯이 막의 팽윤현상으로 분리성능이 저하되지 않는 것을 알 수 있었다. 또한 X-APU20-30의 투과유량이 X-PU20-30에 비해 1.8배 정도 증가되었으며, 선택도의 저하는 일어나지 않는 것을 볼

**Table 5.** Pervaporation Results of X-PU and X-APU

Sample	Feed ethanol conc. [wt%]	Separation factor	Q [g/m <sup>2</sup> hr]	Thickness [ $\mu$ m]
X-PU20-15	60.7	5.12	47.9	109.4
X-PU20-20	60.7	2.97	44.6	129.6
X-PU20-30	60.7	9.39	26.8	103.0
X-APU20-15	60.7	2.97	46.9	107.8
X-APU20-20	60.2	2.52	38.4	130.8
X-APU20-30	60.2	9.98	53.9	159.6

수 있다. 이는 앞에서도 언급한 바와 같이 가교화를 통해 이온화로 인한 지나친 팽윤을 조절하여, 이온화가 친화력의 향상에 충분히 기여하여 투과유량의 향상을 가져왔음을 볼 수 있었다. 즉, 이온화처리로서 선택도는 저하됨이 없이 유량의 향상을 기할 수 있음을 알 수 있었다. 이것은 고성능의 복합막(complex membrane) 개발시 이온화시킨 고분자에 관한 연구에서도 유사한 결과를 얻고 있다[8-9, 11-12].

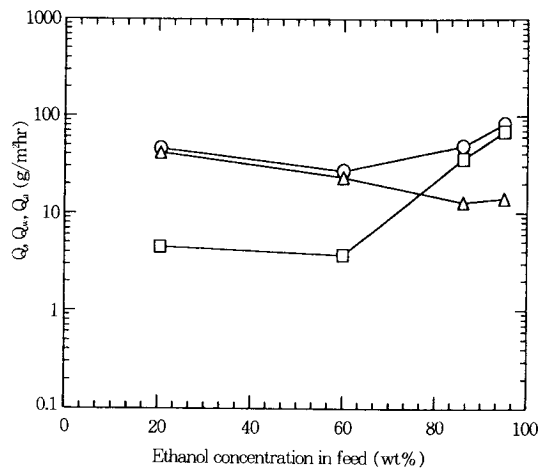
Fig. 3에는 X-PU20-30 및 X-APU20-30막의 공급액중 에탄올농도변화에 따른 투과증발분리 성능을 나타내었다. 공급액중 에탄올농도가 60중량% 이하인 영역에서는 물에 대한 선택성이 우수한 것으로 나타났으며, 그 이상의 농도영역에서는 에탄올에 의한 막의 팽윤현상이 커짐으로써 선택성이 감소하는 것을 볼 수 있었다. 카르복실기를 이온화하여 음이온성



**Fig. 3.** Pervaporation separation capacities of aqueous ethanol solution through X-PU20-30 (○) and X-APU20-30(△).

기를 부여함으로써 X-APU20-30막은 X-PU20-30막보다 비교적 높은 공급액농도 영역까지도 물에 대한 선택성을 나타내는 것을 알 수 있었다. 특히 86중량%에서는 물에 대한 선택도가 3.8배 정도 더 큰 결과를 나타내었다. 우레탄사슬내에 카르복실기와 이를 이온화한 음이온성 작용기를 도입함으로써 전반적인 공급액농도 영역에서 물에 대한 선택성을 부여할 수 있었다.

Fig. 4와 Fig. 5는 각각 X-PU20-30과 X-APU20-30막의 공급액중 에탄올농도 변화에 따른 투과유량의 변화를 나타내었다. X-APU20-30막의 경우 X-PU20-30막의 거동과는 달리 물의 투과유량이 60~86중량% 에탄올 농도에서 가장 큰 값을 나타내었다. 이는 팽윤도가 증가하여도 음이온성 작용기가 물에 선택적으로 투과시키기 때문이라 사료되며, 카르복실기의 경우는 선택적 분리의 측면보다는 공급액인 물/에탄올 혼합물의 중량비가 용질분리를 지배하는 요소가 됨을 알 수 있었다. 이를 통하여 볼때 고무상 물질의 개질에는 일반작용기보다는 이온성 작용기를 도입하는 것이 더 효율적임을 알 수 있었다. 그러나 고농도의 에탄올 영역에서는 팽윤이 증가하여 분리에 어려움이 있었다. 전반적으로 공급액 중 에탄올농도가 증가할수록 에탄올 유량은 증가하는 경향을 나타내었다. 60중량% 에탄올 농도까지는 전체 투과유량의 대부분이 물 유량이었으며, 그 이상의 농도에서는



**Fig. 4.** Effects of feed concentration on total flux(○), water flux(△) and ethanol flux(□) through X-PU20-30 membrane.



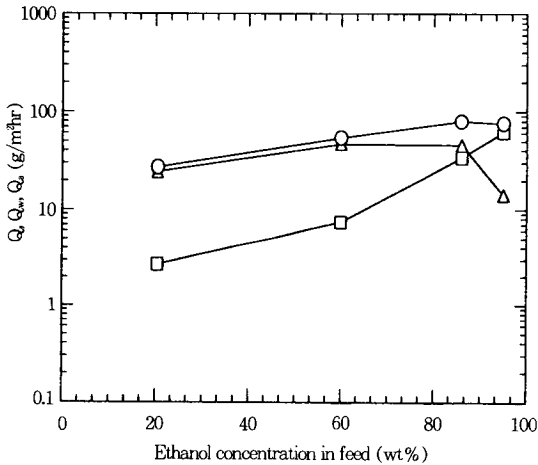


Fig 5. Effects of feed concentration on total flux(○), water flux(△) and ethanol flux(□) through X-PU20-30 membrane.

평운실험으로 예측하였듯이 막의 에탄올에 대한 용해력증가로 물 투과유량이 감소하는 경향이 나타났다. 또한, X-APU20-30막은 X-PU20-30막에비해 음이온화 처리로써 공급액농도 60중량%에서 유량이 75% 정도 더 향상된 결과를 보였다.

### 3.5.2. APU막의 개선

본 연구에서 폴리우레탄 사슬내에 음이온성 작용기를 도입함으로써 투과선택도를 다소 향상시킬 수 있었다. 그러나 여기에서 더 나아가 가교해야하는 문제를 해결하고, 선택도를 향상시킬 필요가 있다. 따라서 본 연구에서는 유리상 고분자들이 선택성이 우수하다는 특성[13-15]을 이용하여, APU막내의 폴리올의 분자량을 줄임으로써 몰량 시험결과를 통하여 볼 때 보다 유리상에 가까운 성질을 갖는다는 것을 알았다. 폴리올의 분자량을 2,000에서 1,000으로 감소시킨 후 앞서 언급했던 합성방법과 동일하게 APU 수지를 합성하여 막으로 제조하였으며, 첨가한 폴리올의 몰비율에 따라 각각 APU10-15, APU10-30 및 APU10-50으로 명명하였다. 이들 막들을 공급액중 에탄올농도가 95중량%에서 투과증발을 실시하여 얻은 결과를 Table 6에 나타내었다. 폴리올의 분자량을 1,000으로 줄임으로써, 이들 막들을 가교하지 않고서도 투과증발에 응용할 수 있었으며, 에탄올-물 혼합물이 공비점을 형성하는 농도인 95중량% 에탄올 수

Table 6. Comparison of Pervaporation Results of APU Membranes

Sample	Feed ethanol conc. [wt%]	Separation factor	Q [g/m²hr]	Thickness [μm]
APU20-30	95.0	4.5	75.6	98.0
X-APU20-30	95.0	9.39	26.8	103.0
APU10-30	95.0	19.38	44.5	80.3
APU10-20	95.0	5.64	147.0	87.6
APU10-50	95.0	18.04	54.5	93.8

용액농도에서 투과증발분리를 실행하여 공비점의 어려움이 없이 혼합물을 분리할 수 있었다. 또한 투과증발에 응용할 수 없었던 APU20-15와 APU20-50 수지의 경우도 분자량을 변화시켜 각각 APU10-15와 APU10-50수지를 제조하여 투과증발분리에 응용하였으며, 비교적 양호한 결과를 얻을 수 있었다. APU20-30막의 경우, 가교를 통하여서는 선택도가 2.1배 정도 향상된 반면, 폴리올의 분자량을 1,000으로 줄여 APU10-30막을 제조하여 응용한 결과로는 물에 대한 선택도가 4.3배 정도 향상된 결과를 얻을 수 있었다. 이는 우레탄수지의 유동성을 좌우하는 soft segment인 폴리올의 길이를 반으로 줄임으로 우레탄 사슬 길이당 hard segment 단위의 수를 증가시켜 이를 통해 제조된 막이 유리상고분자의 거동과 유사하게 됨으로 용질투과시 물에 대한 선택성을 높여 주었다. 즉 hard segment의 상대적 비의 증가는 첫째로 용질투과에 대한 저항성을 증가시키는데 이로인해 분자크기가 작은 물이 투과저항을 덜 받게 되므로 선택성이 향상되며, 둘째로 물 분자에 대해 더 친화성을 나타내는 음이온성기의 수가 증가하게되어 선택성과 유량이 향상되는 효과를 가져왔다.

## 4. 결 론

1. 사슬연장제와 폴리올의 반응몰비율이 3 : 1에서 5 : 1인 범위에서는 hard segment의 농도, 수소결합 등이 우레탄 수지의 물성에 기여하고 있음을 알 수 있었다. 그러나 카르복실기를 이온화한 APU수지의 경우 신장율은 15%, 인장강도는 25% 및 초기탄성율의 경우 50%까지 물성이 현저하게 저하되었다.
2. DSC에 의한 열분석결과 PU수지는 Tg -25°C, Tm 45°C의 값을 갖는 것으로 나타났으며, APU 수지의 경우 PU 수지보다 8~10°C 정도씩 낮은 온도

영역으로 전이되는 경향을 나타내었다.

3. 팽윤도 측정결과 혼합물중 에탄올농도에 따라 증가하는 경향을 나타내었고, 가교의 방법을 통하여 X-APU20-30막의 팽윤도를 조절하였으며, 이를 투과증발에 응용한 결과 선택도 2.3~9.8, 투과유량 27~79.5 g/m<sup>2</sup>hr를 갖는 것으로 나타났다.

4. 폴리올의 분자량을 1,000으로 줄임으로써 가교의 공정을 줄일 수 있었고, 95중량% 에탄올농도에서 투과증발분리를 시행하여 공비점 형성으로 인한 분리 어려움없이 혼합물을 분리할 수 있었다. 또한 X-APU 20-30막의 성능을 4.3배 정도 향상시킬 수 있었다.

### 감사의 말

본 연구는 90년도 교육부 신소재분야 연구지원에 의해 이루어졌기에 이에 감사를 드립니다.

### 참고문헌

1. J. H. Kim and K. Y. Kim, *Polymer*, **10**, 255 (1986).
2. S. W. Jang, Y. K. Sung, J. S. Cho, and K. Y. Kim, *Polymer(Korea)*, **13**, 238(1989).
3. J. Y. Rhee, J. H. Kim, K. Y. Kim, and K. H. Lee, *Polymer(Korea)*, **11**, 429(1987).
4. J. H. Kim and K. Y. Kim, *Polymer(Korea)*, **8**, 98

(1984).

5. S. Y. Jung, K. H. Lee, and K. Y. Kim, *Polymer (Korea)*, **7**, 103(1983).
6. J. H. Kim, Y. M. Lee, and C. N. Jung, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **3**, 296(1992).
7. S. W. Lee, B. K. Oh, Y. M. Lee, S. T. Noh, and K. Y. Kim, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **1**, 52 (1990).
8. Carl M. Berke, US Patent 4, 501, 835, Feb. 26, 1985.
9. Yoshiyuki Hirai and Toshinari Nakajima, *J. Appl. Polym. Sci.*, **35**, 1325(1988).
10. M. Pineri and A. Eisenberg, "Structure and Properties of Ionomers", pp. 11-26, D. Reidel Publishing Company, 1987.
11. G. Won, Y. M. Lee, and Y. T. Lee, *Polymer (Korea)*, **15**, 625(1991).
12. Y. M. Lee and E. M. Shin, *J. Membrane Sci.*, **64**, 145(1991).
13. B. K. Oh, S. J. Kim, and Y. M. Lee, *Polymer (Korea)*, **16**, 85(1992).
14. C. M. Hu and W. Y. Chiang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 1829(1991).
15. Y. M. Lee and W. J. Wang, *Makromol. Chem.*, **191**, 3131(1990).