

카보네이트형 폴리우레탄막을 이용한 에탄올 수용액의 투과증발분리 III. 양쪽이온성기에 의한 영향

오 부 근 · 이 영 무 · 노 시 태*

한양대학교 공과대학 공업화학과, 서울특별시 성동구 행당동 17
* 한양대학교 공학대학 화학공학과, 경기도 안산시 대학동 396
(1992년 3월 20일 접수, 1992년 10월 5일 채택)

Pervaporation Separation of Aqueous Ethanol Solution through Carbonate-type Polyurethane Membrane III. The Effect of Zwitterionic Group

Boo Keun 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 : 분자량이 1,000과 2,000인 카보네이트형 폴리올(PTMCG)을 사용하여 MDI와 사슬 연장제인 N-methyldiethanolamine을 반응시켜 NCO-말단 프레폴리머를 합성한 후 이온화제로 1,3-propane sultone을 반응시켜 양쪽이온성 작용기를 갖는 카보네이트형 폴리우레탄(ZPU)을 합성하였다. 모델반응의 IR과 NMR 스펙트럼으로부터 동일한 조건 하에서 이온화가 잘 일어나고 있음을 알 수 있어, 양쪽이온성 카보네이트형 폴리우레탄의 구조를 확인할 수 있었다. 열적성질을 측정된 결과 유리전이온도(Tg)는 $-15\sim-30^{\circ}\text{C}$ 범위로써 분자량이 1,000인 폴리올을 사용한 경우 $-15\sim-18^{\circ}\text{C}$, 분자량이 2,000인 폴리올을 사용한 경우 $-25\sim-26^{\circ}\text{C}$ 임을 알 수 있었다. 기계적 성질을 측정된 결과 인장강도는 분자량이 1,000과 2,000인 폴리올 모두 다 이온함량에 따라 크게 증가되나 이온 함량의 몰비율이 4.0 이상에서는 오히려 감소함을 알 수 있었다. 신장율은 인장강도와 달리 이온함량에 따라 오히려 감소함을 알 수 있었다. 이러한 물성측정의 결과로부터 인장강도가 우수하고, 연신율이 크지 않은 ZPU10-30을 택하여, 투과증발법을 이용한 에탄올 수용액농축에 응용하였다. 보다 우수한 선택도를 얻기 위하여 hexamethylene diisocyanate(HMDI)를 이용하여 가교막을 제조하였다. 평온도 실험결과 50wt% 에탄올농도 근처에서 증가하는 경향을 나타내었는데, 이는 에탄올에 의한 가소화효과의 영향이라고 생각된다. 분리성능을 최적화하기 위해 공급액 농도변화와 온도변화를 실시하였다. 전반적인 투과증발분리 성능은 선택도 $2\sim 83.2$ 및 투과유량 $25.4\sim 58.8\text{g/m}^2\text{hr}$ 를 갖는 것으로 나타났다.

Abstract: NCO-terminated prepolymers were synthesized by reacting carbonate-type polyol (PTMCG) ($M_w = 1,000$ and $2,000$) with MDI and N-methyldiethanolamine, as a chain extender. Carbonate-type polyurethane containing zwitterionic group was prepared by reacting the prepolymer with 1,3-propane sultone. From the IR and NMR spectra of model reactions, it was known that the ionization occurred under the same condition. The structure of zwitterionic carbonate-type polyurethane (ZPU) therefore could be confirmed from the model reactions. Glass transition temperature (T_g) ranged be-

tween $-15 \sim -30^\circ\text{C}$ from the thermal data. Tg was between $-15 \sim -18^\circ\text{C}$ for a series of ZPU10 samples and between $-25 \sim -26^\circ\text{C}$ for a series of ZPU20 polymers. Tensile strength increased with mole ratio of ionic content. On the contrary, elongation was rather dropped with mole ratio of ionic content. ZPU10-30 having better tensile strength and less elongation was selected as a membrane for the concentration of ethanol aqueous solution through pervaporation. To obtain the better selectivity, it was crosslinked with HMDI. In the swelling test, it showed the higher swelling degree at around 50wt% ethanol concentration due to the plastization effect of ethanol. To optimize the separation capacity, two operating factors—feed concentration and temperature—were considered. The overall separation capacity was as follows: separation factor, $2 \sim 83.2$; the flux, $25.4 \sim 58.5\text{g}/\text{m}^2\text{hr}$.

1. 서 론

친수성 유리상 고분자막이 유기수용액을 농축하는 투과증발막의 대부분을 이루어왔다. 이러한 유리상 고분자막은 물에 대한 선택성이 높다는 고유의 성질이 있지만, 투과유량이 낮다는 문제점을 가지고 있다. 따라서 이들 친수성 유리상 고분자막을 작용기 도입[1-3], 복합막[4, 5], IPN[6] 및 블렌드 [7]의 방법을 사용하여 개질하는 연구들이 활발히 이루어져 왔다. 또한 천연고분자인 키토산을 변성시킨 막을 사용한 에탄올 농축에 관한 투과증발분리 연구도 활발히 진행되었다[8-12].

본 연구에서는 이러한 출발점과는 달리 제막성이 우수하고 기계적 물성이 우수한 고무상물질인 폴리우레탄을 이용하여 투과증발을 이용한 에탄올 농축에 응용하였다. 고무상물질인 폴리우레탄의 투과증발분리 성능을 향상시키기 위한 개질의 방법으로 이온성 작용기를 막내로 도입하는 방법을 사용하였다. 이미 N-methyldiethanolamine을 사슬연장제로 도입한 후 chloroacetamide를 사용하여 이온화시켜 제조한 양이온성 폴리우레탄의 투과증발특성을 검토하여 보고한 바 있으며 [13], 또한 α' , α'' -dimethylol propionic acid를 사용하여 카르복시기를 도입한 후 이를 trimethylamine을 사용하여 이온화시킨 음이온성 폴리우레탄의 투과증발특성도 연구하여 발표한 바 있다.

본 연구에서는 이에 대한 계속적인 연구로서 1,3-propane sultone을 이용하여 양쪽이온성 폴리우레탄을 제조하여 [14-17] 이의 투과증발특성을 검토하였다. 유리상 고분자막과 비슷한 분리거동을 나타낼 수 있을 것으로 예측되는 우레탄막을 제조하기 위해 폴리올의 분자량과 이온기의 함량변화에 따른 양쪽 이온성 폴리우레탄 수지의 기계적, 열적성질을 측정 분석하였다. 이 중에서도 인장강도가 높고 연신율이 낮은 우레탄 수지를 선정하여 투과증발실험을 행하였다. 투과증발을 이용한 에탄올 농축의 최적화 조건을

찾기 위해 투과증발실험 온도를 변화시켜 보았고, 공급액중 에탄올의 농도도 변화시키면서 양쪽이온성우레탄막의 투과증발특성을 검토하여 보았다. 또한, 이러한 결과를 이미 발표된 양이온성기 및 음이온성기의 영향과 비교 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)의 평균분자량이 1,000과 2,000인 것을 감압하에서 탈수하여 사용하였으며, 디이소시아네이트는 순수한 MDI(4,4-diphenyl methane diisocyanate)를 60°C 에서 여과하여 사용하였다. 사슬연장제는 N-methyldiethanol amine [MDEA, Junsei Chem. Co.]을, 이온화제로는 1,3-propane sultone[PS, Aldrich Chem. Co.]을, 모델반응에서는 phenylisocyanate [PI, Aldrich Chem. Co.]를 일급시약으로 추가 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 중합반응에 용매로 사용한 N, N-dimethylformamide[DMF, Junsei Chem. Co.]와 제막시 용매로 사용한 tetrahydrofuran[THF, Junsei Chem. Co.]은 CaH_2 로 건조한 다음 감압증류하여 사용하였다. 가교제로는 hexamethylene diisocyanate[HMDI, Aldrich Chem. Co.]를 사용하였다.

2.1.2. 모델반응

양쪽이온성 폴리우레탄 수지합성시 이온화여부를 확인하기 위하여 모델반응을 행하였다. 모델반응에서는 양쪽이온성우레탄 수지내 이온화반응 위치와 동일한 구조의 3차아민기를 갖도록 PI와 MDEA를 반응시켜 모델화합물을 합성하였다. 60°C , DMF 용매중에서 MDEA와 PI의 반응몰비율을 1 : 2.1로 하여 3

시간 동안 반응시킨 후 50°C에서 PS를 첨가하고 3시간 동안 추가반응을 시켜 3차아민기를 이온화시켰다. 이들 반응과정을 Scheme 1에 나타내었다.

2. 1. 3. 양쪽이온성 우레탄 수지의 합성

폴리우레탄 수지는 NCO-말단 프로폴리머법으로 합성하였다. 평균 분자량이 1,000과 2,000인 PTMCG 일정량을 DMF에 녹인 후 계산량의 MDI를 첨가하여 NCO-말단 프로폴리머를 제조하였다. 이때 반응온도는 60°C가 유지되도록 조절한 후 소오 MDI량을 분할하여 첨가하였다. 즉, 초기 투입을 60%로 하고 초기 투입 후 2시간이 경과하면 40%를 투입하여 4시간 반응시켰다. NCO-말단 플레폴리머 용액을 40°C로 냉각한 다음 MDEA소오량을 첨가하여 60°C에서 3시간 동안 추가 반응시켰다.

카보네이트형 폴리우레탄 수지의 물성을 변화시키기 위하여 전체 OH:NCO의 몰비율을 1:1.05로 고정된 조건하에서 PTMCG:MDEA의 몰비율을 1:1.5에서 1:2, 1:3, 1:4 및 1:5까지 변화시키면서 반응시켰다. 여기서 전체 OH의 몰수는 PTMCG의 몰수와 사슬연장제 몰수의 합이다. 이에 대한 내용을 Table 1에 나타내었다. 반응물의 유리 NCO값을 측정하여 소정값에 도달하면 메탄올을 첨가하여 반응을 종료시키

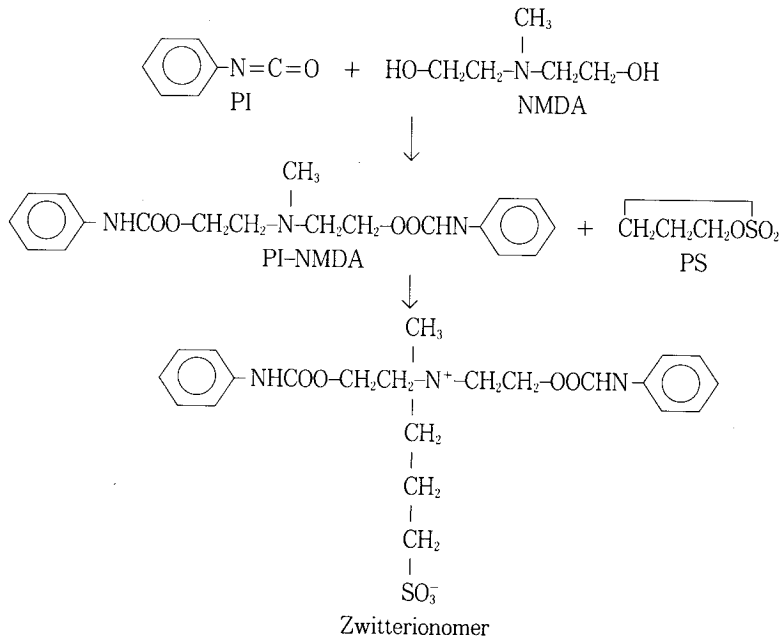
고 증류수에서 석출하여 충분히 건조하였다.

건조된 카보네이트형 폴리우레탄 주시 일정량을 THF에 녹여 50°C로 조절한 후 PS를 첨가하여 우레탄 사슬내의 3차 아민기를 4차 암모늄염으로 이온화시켰다. 우레탄 사슬내의 3차 아민기의 몰수는 전 항의 MDEA의 몰수에 근거하여 산출하였으며, 3차 아민기와 PS와의 반응비율을 Table 1에 나타내었으며, 반응시간은 3시간으로 고정하였다. 이 후 증류수에서 석출시키고 수분 및 잔류 PS를 진공 오븐내에서 분리 제거한 후 보관하였다. 이들 반응과정을 Scheme 2에 나타내었다.

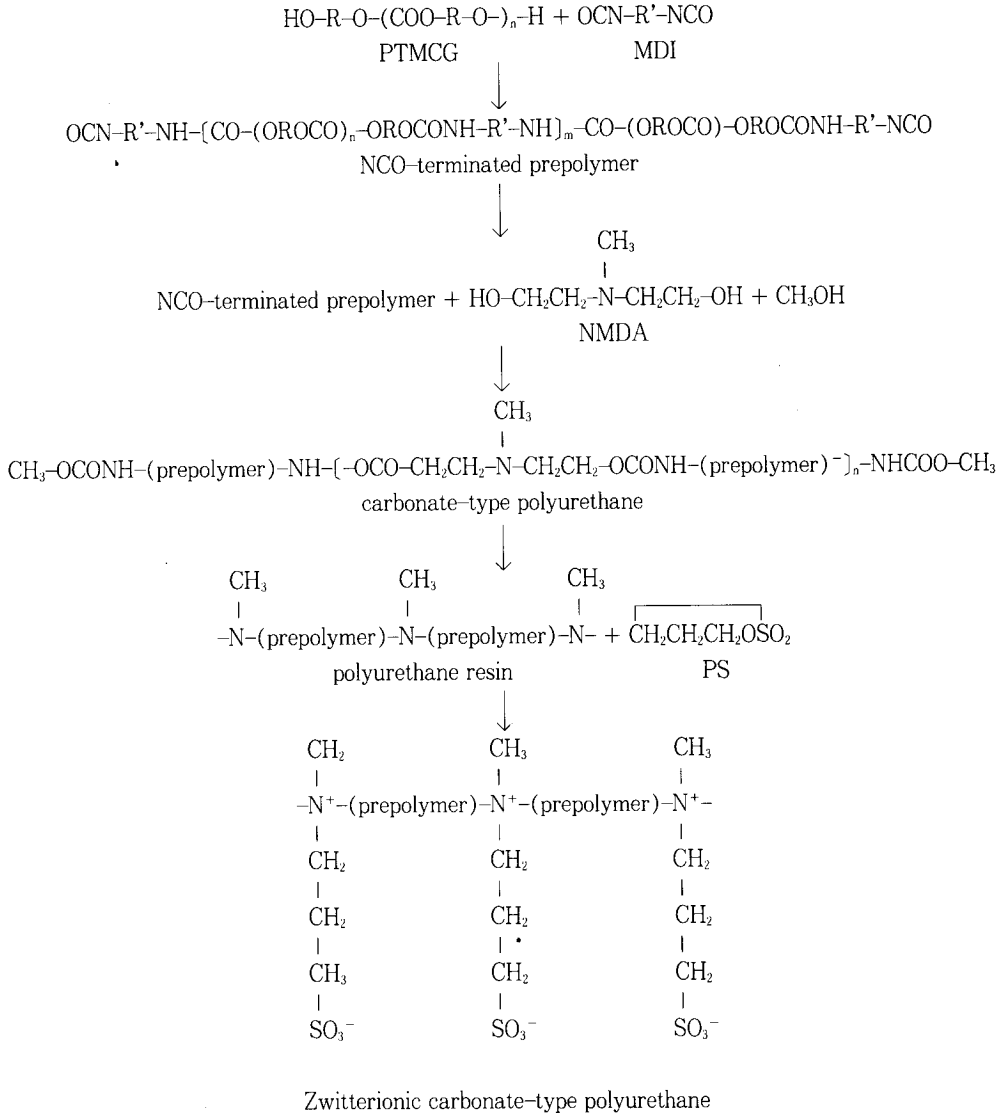
Table 1. The Sample Specification and the Reaction Compositions of Zwitterionic Carbonate Type Polyurethane

sample ^{a)}	MDI (mol)	PTMCG (mol)	MDEA (mol)	PS (mol)
ZPU #-15	1	1.5	0.5	1.0
ZPU #-20	1	2.0	1.0	1.5
ZPU #-30	1	3.0	2.0	2.5
ZPU #-40	1	4.0	3.0	3.5
ZPU #-50	1	5.0	4.0	4.5

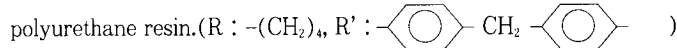
a) # is M_w of polyol. If # is 10, M_w of polyol is 1,000.



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



Scheme 2. Reaction scheme for synthesis of zwitterionic carbonate-type



2. 2. 양쪽이온성 우레탄수지막의 제조

용매인 THF에 충분히 건조된 ZPU의 고형분 함량이 25wt% 되게 상온에서 충분히 교반하여 녹인다. Glassfilter를 이용하여 부유물 및 불순물을 제거하여 ZPU용액을 제조하였다. 이 용액을 유리판에 부은 후 막밀대로 균일하게 밀어 캐스팅했다. 치밀한 정도를 높이며, THF의 빠른 증발속도로 인하여 막내에 기포가 생기는 것을 방지하기 위해 30℃로 유지된 오븐

에 넣고 10시간 가량 예열을 한 후 50℃, 100mmHg의 감압하에서 30시간 정도 건조시켜 용매를 제거한다. 건조한 후 ZPU막을 캐스팅된 유리판으로부터 용이하게 분리하기 위해 수조에 침지시킨다. 수 시간 후 막을 유리판에서 분리시켜 다시 건조하였다. 또한 가교된 양쪽이온성 우레탄수지(X-ZPU)막은 가교제로 HMDI를 사용하여 시료 0.7g당 가교제 0.2cc를 첨가하여 위와 동일한 방법으로 제조하였다.

2.3. 분석

제조한 ZPU시료 및 모델 화합물의 구조분석은 FT-IR(Nicolet, Model 5DX)과 NMR(Varian, EM-360)을 이용하여 분석하였다. 기계적물성 측정은 Universal testing machine(Toyo Baldwin UTM-4-100)을 이용하였으며, 50~100 μ m의 두께로 제조된 시료를 사용하였다. 1.0 \times 5.0cm 크기로 절단하여 사용하였으며, 표선거리리는 0.5cm, cross-head speed는 0.5cm/min, chart speed는 10cm/min로 고정하여 측정하였으며, 한시료당 5회 측정하였다. 열적성질 측정은 DSC (Du Pont 9,900 Thermal Analyzer)를 이용하였다.

2.4. 팽윤도의 측정

X-ZPU 필름을 시험병에 넣고 물과 에탄올의 농도를 달리한 용액 20ml를 채운 후 25 $^{\circ}$ C로 유지시킨 incubator내에서 1주간 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 습윤 고분자의 무게와 건조 고분자의 무게를 나타낸 것이다.

2.5. 투과증발실험

투과증발시험에 사용되는 장치와 기본식은 참고문헌 [13]의 Fig. 2를 참조하였다. 투과물 분석을 통한 선택도의 계산은 Shimadzu GC-6A Gas Chromatograph로 행하였다. 컬럼 충전물질은 Porapak Q이고, 검출기는 TCD를 사용하였으며, 컬럼은 3m길이의 스테인레스관을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 분광학적 분석

우레탄 사슬내의 양쪽성 이온의 형성을 정성적으로 확인하기 위해 모델반응을 행하였다. 3차 아민기에 PI를 반응시켜 양쪽이온을 형성시켰으며, 이온화 전후의 카르보닐기의 적외선 특성 흡수대를 확인하였다. Fig. 1에 이들의 결과를 PS로 중화시켜 이온화된 ZPU의 적외선 흡수대와 비교 표시하였다. 모델반응의 중간물질인 MDEA-PI에서는 우레탄 결합에 의한 신축진동 피크가 1,600 cm^{-1} 와 1,710 cm^{-1} 에서 잘 나타난다. 또한 MDEA-PI 중간체를 PS로 중화시킨 경우에는 이온화된 술폰기의 특성흡수대인 1,300 cm^{-1}

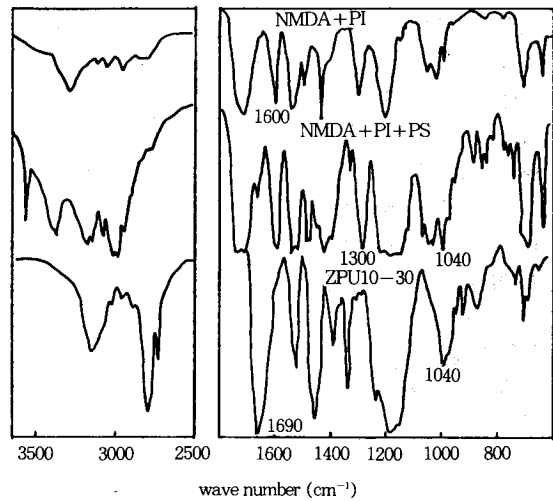


Fig. 1. IR spectra of model compound and polyurethane zwitterionomer.

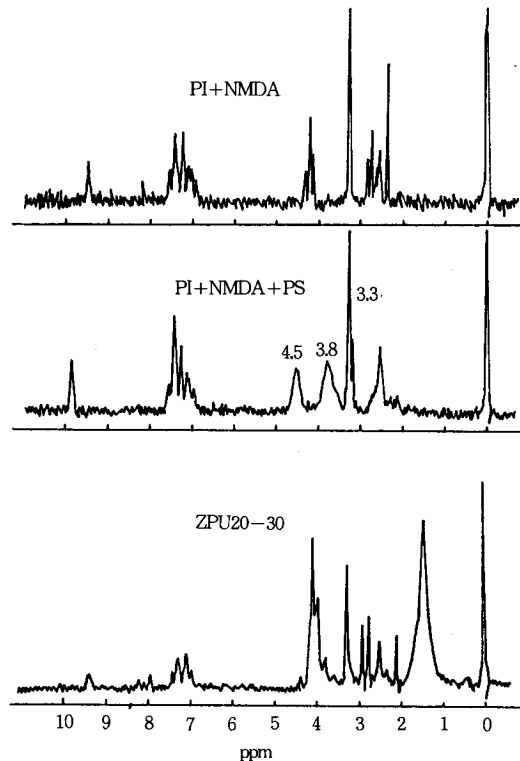


Fig. 2. NMR spectra of model compound and polyurethane zwitterionomer.

와 $1,040\text{cm}^{-1}$ 의 스펙트럼을 확인할 수 있다. 합성된 ZPU수지에서도 우레탄기내의 카르보닐기(H-bonded)의 특성피크를 $1,690\text{cm}^{-1}$ 에서, 이온화된 술폰기의 특성피크를 $1,040\text{cm}^{-1}$ 에서 각각 확인할 수 있었다. Fig. 2의 NMR 스펙트럼에서 모델반응의 MDEA-PI에서는 N-CH₃, N-CH₂ 및 O-CH₂가 각각 3.3, 3.8, 4.5ppm에서 나타났음을 알 수 있다. 양쪽이온성 우레탄 수지의 경우 폴리올의 함량에 비하여 이온함량이 적기 때문에 선명하게 나타나지 않았다.

3.2. 기계적 성질

Table 2는 사슬연장제인 MDEA와 폴리올 PTMCG의 반응 몰비율을 변화시키면서 합성한 ZPU 및 X-ZPU10-30의 과단점에서의 인장강도와 신장율의 변화를 표시한 것이다. ZPU수지의 경우 인장강도는 증가하고 신장율은 역으로 감소하지만, 몰비율이 4.0 이상에서는 오히려 물성이 저하되고 있다. 이온화한 우레탄 수지의 경우는 이온화되기 전의 값에 비하여 인장강도는 약 20% 정도 낮은 값을 나타내며, 신장율의 경우 역시 10% 정도 감소되는 경향을 표시하고 있다. 이는 이온화 반응시 PS가 사슬사이에 존재하게 되므로 hard segment와 술폰기가 억제되기 때문이라고 생각된다. HMDI를 사용하여 제조한 X-ZPU10-30의 경우 인장강도는 다소 커지는 반면에 신장율이 95%로 감소함을 볼 수 있다. 이를 통해 ZPU수지 보다는 X-ZPU10-30이 유리상 고분자와 유사한 거동을 보임을 알 수 있다.

Table 2. Mechanical Properties of Zwitterionic Carbonate Type Polyurethane

Sample	Tensile strength [kg/mm ²]	Elongation [%]
ZPU 10-15	0.47	630
ZPU 10-20	1.52	360
ZPU 10-30	3.15	170
ZPU 10-40	2.92	130
ZPU 10-50	1.43	90
ZPU 20-15	0.69	610
ZPU 20-20	1.24	500
ZPU 20-30	1.85	270
ZPU 20-40	2.20	160
ZPU 20-50	1.02	120
X-ZPU10-30	4.02	95

3.3. 열적 성질

Fig. 3는 반응 몰비율 별로 합성한 폴리우레탄 수지와 이들의 ZPU 수지의 DSC thermogram을 나타낸 것이다. 유리전이온도(Tg)는 $-15\sim-18^\circ\text{C}$ 임을 알 수 있었다. MDEA의 반응몰비율이 증가하면 Tg가 불규칙적으로 되고 있다. 이온화가 적은 경우 온도 범위가 좁고, 이온화가 많은 경우 온도 범위가 넓음을 알 수 있다. 가교로 유리전이온도가 높은 온도영역으로 전이를 보일것으로 예상되었던 X-ZPU 수지의 경우 $-100\sim100^\circ\text{C}$ 의 범위에서 우레탄 사슬의 미세한 움직임 통한 전이 현상을 찾아볼 수가 없었다.

3.4. 팽윤도

X-ZPU10-30막을 에탄올 농도를 달리하는 시험병에 넣고, 1주일간 25°C 로 유지된 incubator내에 방치시킨 후, 각각의 농도에 따른 팽윤도를 측정하였으며, 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 일반적인 우레탄 수지의 특성대로 고농도의 에탄올영역에서의 팽윤도가 순수한 물에서 보다 더 크게 나타났으며, 전반적인 거동의 양상이 아크릴로니트릴막에 친수성기를 도입하여 개질한 막과 같은 유리상 고분자의 팽윤거동과 거의 비슷한 양상을 나타내고 있다[1]. 즉, 에탄올농도가 증가할수록 팽윤도가 증가하는 것이 아니라, 특정 영역인 50wt% 에탄올 농도 근처에서 가장

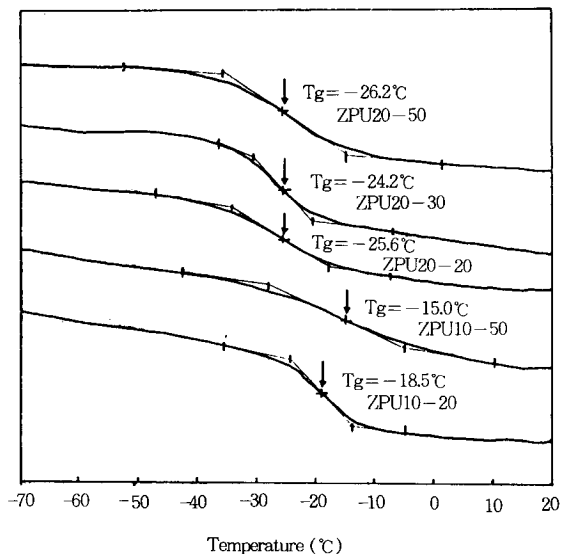


Fig. 3. DSC thermograms of carbonate-type polyurethane zwitterionomer.

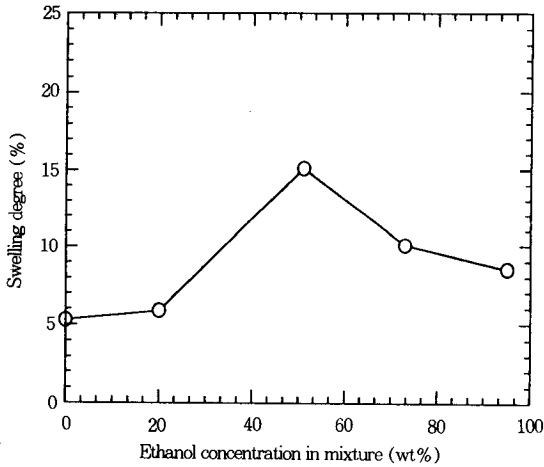


Fig. 4. Swelling behavior of X-ZPU-30 membrane as a function of ethanol concentration. Experimental temperature was 25°C.

큰 팽윤도를 나타내며, 그 전후의 농도에서는 감소하는 모습을 나타내었다. 이와 같은 거동에 대한 이유는 물분자간의 강력한 수소결합으로 형성되는 cluster를 에탄올이 적절하게 파괴함으로 물분자가 막내로 침투하는 것을 돕기 때문이며 [18, 19], 이것을 에탄올에 의한 가소화효과라고 말하며, 50wt% 에탄올 농도에서 이러한 가소화효과가 잘 일어남을 알 수 있다.

3.5. 투과증발

용매-캐스팅법으로 제조한 가교하지 않은 ZPU10-30막은 투과증발실험 온도 16°C, 막하부압력 5torr, 공급액중 에탄올농도가 95wt%인 조건하에서 물에 대한 선택도가 71.47, 투과유량이 18g/m²hr의 결과를 나타내었다. 이러한 결과는 양이온성 및 음이온성 폴리우레탄막에 비해 선택도가 300% 이상 증가된 결과이다. 유량이 낮은 문제점을 해결하기 위해 투과증발 실험 온도를 변화시켜보았으며, 또한 공급액중 에탄올의 농도도 변화시키면서 X-ZPU10-30막의 투과증발특성을 검토하여 보았다. 여기에서 온도변화와 공급액의 농도변화에 막의 성능이 저하되지 않도록 HMDI를 사용하여 가교를 행하였다. 가교는 ZPU10-30 시료 0.7g당 가교제 0.2cc를 첨가하여 실시하였다.

Fig. 5에 온도변화에 따른 X-ZPU10-30막의 투과증발특성을 나타내었다. 311K(38°C)를 경계점으로

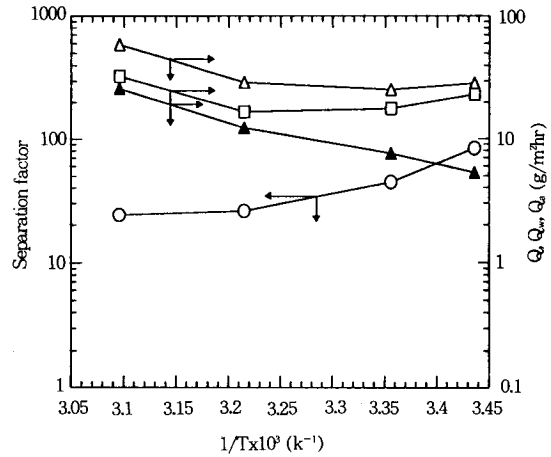


Fig. 5. Effects of feed temperature on separation factor(○), total flux(△), water flux(□) and ethanol flux(▲) through X-ZPU10-30 membrane. The feed concentration was 95wt%.

하여 그 이상의 영역에서는 선택도의 안정화가 이루어지며, 분자운동의 활성화로 유량이 증가되는 양상을 보였다. 38°C이전까지는 전체유량의 변화가 없는데 이는 38°C 이상 되어야, 즉 미세결정성 영역이 움직이는 온도(T_{mc})이상이 되면 사슬이 운동하여 용질이 투과될 수 있는 통로가 많아지기 때문이라고 사료된다. 양이온성 카보네이트형 폴리우레탄(CPU)의 T_{mc}은 41~44°C였으며 [13], 음이온성 카보네이트형 폴리우레탄(APU)의 경우는 33~35°C의 범위였다. 또한 38°C 이하의 온도영역에서 투과유량의 양상을 살펴보면 에탄올의 투과유량은 온도에 따라 증가하는 경향을 보인 반면에 물의 투과유량은 온도에 따라 약간의 감소 후 일정한 경향을 나타내었다. 이는 주쇄의 변화는 없는 상태에서 온도가 증가할수록 에탄올에 대한 용해력이 증가하기 때문이라고 생각된다. 선택도가 감소한 50°C에서의 투과증발결과를 살펴보면 선택도가 24.1, 투과유량이 58.8g/m²hr로서 양이온성이나 음이온성의 최적결과보다 우수한 것으로 나타났다. 이는 양쪽 이온성기가 도입됨으로 해서 막의 물리적성질이 다소 향상되었을 뿐만 아니라 물에 대한 친화성도 증가하였기 때문이라 사료된다.

Fig. 6에는 공급액중 에탄올농도 변화에 따른 투과증발특성을 나타내었다. 공급액 중 에탄올농도가 증가함에 따라 선택도는 상당히 증가되는 경향을 나타

내었으며, 투과유량은 45wt% 이하의 농도에서 증가하는 경향을 나타내었다. 공급액 중 에탄올농도가 45~95wt% 범위에서는 투과유량이 거의 일정한 경향을 나타내었다. 75wt% 공급액 농도에서 투과되는 물의 유량(Q_w)과 에탄올 유량(Q_e)의 차가 가장 크게 나타나는 것으로 보아 이 범위의 농도에서 분리성이 가장 좋게 나타남을 알 수 있었다. 전반적인 에탄올 농도에서 물에 대해 선택성이 있음을 알 수 있었다.

Fig. 7에는 X-ZPU10-30(양쪽이온성)막을 비롯한

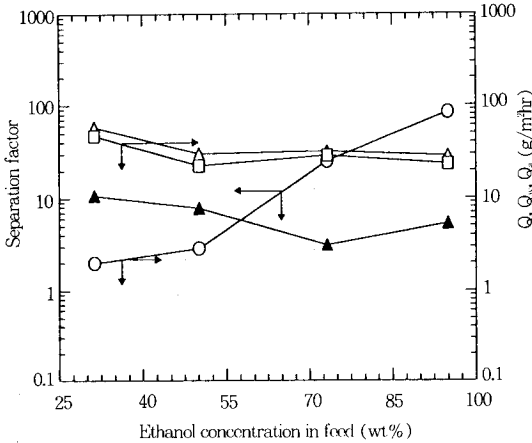


Fig. 6. Effects of feed temperature on separation factor(○), total flux(△), water flux(□) and ethanol flux(▲) through X-ZPU10-30 membrane. The feed temperature was 25°C.

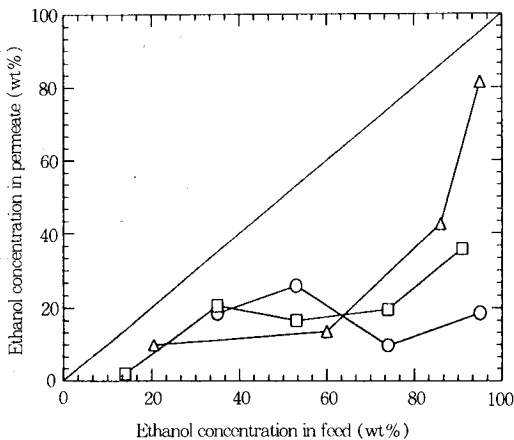


Fig. 7. Pervaporation separation capacities of aqueous ethanol solution through X-ZPU10-30 (○), X-APU20-30(△) and CPU20-30(□).

CPU20-30(양이온성), XAPU10-30(음이온성)막의 투과증발특성을 비교하였다. 공급액중 에탄올농도가 60wt% 이상의 영역에서 분리도의 양상이 다소 차이가 나는 것을 볼 수 있다. 음이온성막이 고농도의 에탄올영역에서 분리도가 떨어지는 반면에 양쪽이온성막은 고농도영역에서도 좋은 분리성능을 나타내었다.

이상의 결과를 통해 보면, 작용기를 도입하는 방법으로 개질한 폴리우레탄 수지의 물성을 변화시켜 신장율을 줄임으로 탈수분리에 있어 좋은 결과를 보이는 유리상 고분자들과 유사한 형태를 갖게 하여 제막성이 우수한 우레탄수지의 특성은 유지하면서 분리성능을 향상시킬 수 있었다. 이러한 관계의 전반적인 이해를 위해 선택도와 신장율 및 투과유량과 신장율

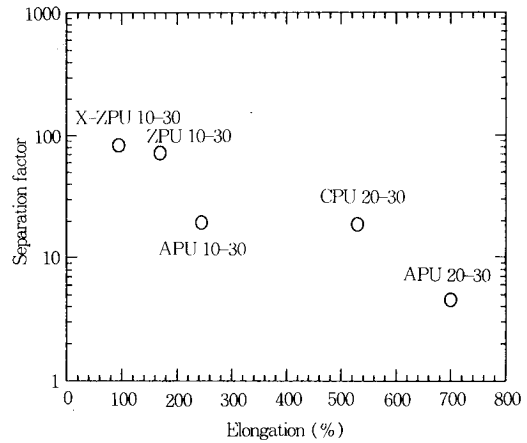


Fig. 8. The relationship between separation factor and elongation.

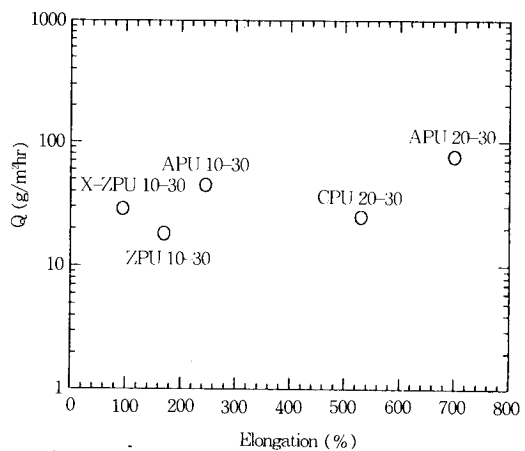


Fig. 9. The relationship between total flux and elongation.

의 관계를 각각 Fig. 8과 Fig. 9에 도시하였다. 우레탄수지의 신장율은 주로 폴리올로 이루어진 soft segment에 의해 영향을 받는다. 또한, 이 soft segment들은 자유체적이 비교적 큰 무정형 영역을 이루며, 이로 인해 용질들을 선택적으로 투과시켜 분리함에 있어 큰 기여를 하지 못하게 된다. 따라서, soft segment의 길이를 줄이고 가교의 방법을 통해 자유체적을 줄여줌으로 선택성을 향상시킬 수 있게 된다. Fig. 8에 보는 바와 같이 신장율이 작을수록 선택성이 증가하는 경향이 있음을 알 수 있다.

Fig. 9에 도시된 투과유량과 신장율과의 관계를 살펴보면, 대체적으로 투과유량은 신장율이 증가함에 따라 증가함을 알 수 있다. 이는 신장율이 증가하면 soft segment의 유동성이 증가되어 자유체적이 커지기 때문이라 생각하며, 또한 용질과의 상호작용이 큰 작용기 도입으로도 동일한 결과가 얻어 질 수 있다고 사료된다.

4. 결 론

1. 모델반응의 IR과 NMR 스펙트럼으로부터 동일한 조건에서 이온화가 잘 일어나고 있음을 알 수 있어, 양쪽성 폴리우레탄 수지의 구조를 알 수 있었다.
2. 본 실험에서 합성된 우레탄의 물성중 DSC데이터로부터 Tg는 -15~-18℃임을 알 수 있었다.
3. 인장강도는 이온함량에 따라 크게 증가되나 이온함량의 몰비율이 4.0이상에서 오히려 감소함을 알 수 있었다.
4. X-ZPU10-30막의 팽윤실험결과, 50wt% 에탄올 농도영역 근처에서 가장 큰 팽윤도를 나타내었으며, 이 결과는 순수한 물에서의 팽윤도보다 28.6% 정도, 95wt% 에탄올 농도영역에서의 결과보다 177% 정도 더 큰 값이다. 이는 50wt% 농도 영역 근처에서 에탄올에 의한 가소화의 영향이 잘 나타나기 때문이라 생각된다.
5. 양쪽이온성기를 도입함으로 해서 폴리우레탄막의 친수성이 상당히 향상되었으며, 투과증발결과 선택도 2~83.2 및 투과유량 25.4~58.8g/m²hr를 갖는 것으로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 91년도 교육부 신소재분야 연구지원에 의해 이루어졌기에 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. B. K. Oh, S. J. Kim, and Y. M. Lee, *Polymer (Korea)*, **16**, 85(1992).
2. C. M. Hu and W. Y. Chiang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 1829(1991).
3. Y. M. Lee and W. J. Wang, *Makromol. Chem.*, **191**, 3131(1990).
4. T. Hirotsu, K. Ichimura, K. Mizocuchi, and E. Nakamura, *J. Appl. Polym. Sci.*, **36**, 1717(1988).
5. G. Won, Y. M. Lee, and Y. T. Lee, *Polymer (Korea)*, **15**, 625(1991).
6. Y. K. Lee and S. C. Kim, *Polymer Bulletin*, **20**, 261(1988).
7. Y. M. Lee and K. Won, *Polymer, Ju.*, **22**, 578(1990).
8. J. W. Baek, E. M. Shin, and Y. M. Lee, *Polymer (Korea)*, **14**, 273(1990).
9. Y. M. Lee, E. M. Shin, and K. S. Yang, *Polymer (Korea)*, **15**, 182(1991).
10. Y. M. Lee and E. M. Shin, *Die Angew. Makromol. Chem.*, **192**, 169(1991).
11. Y. M. Lee, E. M. Shin, and C. N. Chung, *Polymer(Korea)*, **14**, 497(1991).
12. Y. M. Lee, E. M. Shin, *J. Memb. Sci.*, **64**, 145(1991).
13. S. W. Lee, B. K. Oh, Y. M. Lee, S. T. Noh, and K. Y. Kim, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **1**, 52(1990).
14. K. K. S. Hwang, C. Z. Yang, and S. L. Kooper, *Polym. Eng. Sci.*, **21**, 1027(1981).
15. J. A. Miller, K. K. S. Hwang, and S. L. Kooper, *J. Macromol. Sci.-Phys.*, **B22**, 321(1983).
16. T. A. Speckhard, K. K. S. Hwang, C. Z. Yang, W. R. Laupan, and S. L. Kooper, *J. Macromol. Sci.-Phys.*, **B23**, 175(1983).
17. K. K. S. Hwang, T. A. Speckhard, and S. L. Kooper, *J. Macromol. Sci.-Phys.*, **B23**, 153~174(1983).
18. Kesting, "Synthetic Polymeric Membrances" 2nd Ed., A Wiley-Interscience Publication, p159, New York(1985).
19. D. Reichenberg and W. Wall, *J. Chem. Soc.*, 3346(1956).