

# 방향계 폴리에테르이미드막의 물-알코올 혼합액의 투과증발 특성에 관한 연구 : I. 구조 변화에 따른 투과증발

김 상 군 · 제갈중건 · 이 규 호

한국화학연구소 분리소재연구센터

(1997년 7월 14일 접수, 1997년 10월 9일 채택)

## Study on the Pervaporation Characteristic of Water-alcohol Mixtures through Aromatic Polyetherimide Membranes : I. Pervaporation through Structure Change of Symmetric Dense and Asymmetric Structure Membranes

S. G. Kim, J. G. Jegal, and K.-H. Lee

Membranes and Separation Reserch Center., Korea Research Institute of Chemical Technology, Taejon 305-606, Korea  
(Received July 14, 1997, Accepted October 9, 1997)

**요 약 :** 방향계 폴리에테르이미드를 건/습 상분리방법으로 막을 만들고 imide group이 갖는 선택 투과 특성과 표면층의 구조를 변화시켜 이때 나타나는 물-알코올 혼합액의 투과 증발 특성에 대해 연구하였다. 막의 선택성은 구조 변화의 반응시간에 따라 일정 시간까지 선형적으로 증가하였으며 이때의 구조 변화는 미 반응 막보다 치밀한 구조로 변화됨에 따른 효과로 보이고 있다. 치밀 막의 경우엔 90% 에탄올 용액에서 160의 선택성을 보였고, 이소프로필알코올용액에서는 2000이 넘는 높은 선택성을 보여줌으로써 이미드재료가 높은 투과 선택성이 있음을 보여주고 있다. 막의 투과도에 대한 온도 의존성은 온도 증가에 따라 선형적으로 증가하였고 선택도 또한 증가함을 보여주었다.

**Abstract :** Aromatic polyetherimide membranes were prepared by dry/wet phase inversion method and investigated regarding the pervaporation characteristic of water-alcohol mixtures by using the permselective property of imide group and the structure modification of skin layer of the membrane. The membrane selectivity increased with the reaction time of surface-modification, to some extent, and the density of top layer tends to increases with increasing the reaction time. In the case of dense membrane, the separation factor was 160 and 2000 for 90wt% ethanol mixture and 90wt% isopropanol solution, respectively, which implies that aromatic polyetherimide has a high permselectivity. The temperature dependence of permeation flux seems to follow an Arrhenius type at the temperature range of(40°C-70°C).

### 1. 서 론

투과증발(Pervaporation)이란 막분리 공정은 비다공성 선택 투과막(permselective membrane)을 이용하여 화학 공정에서 알코올, 또는 다른 유기 용매의 탈수 작업, 또는 농축등 혼합 용액을 분리하는 새로운 막분리 기술이다. 그러나 이와 같은 장점에도 불구하고 막분리 공정으로써 투과 증발의 상업적 응용은 아직 매우 제한적이었다. 여기에는 세 가지의 주된 이유가 있다. 첫째, 에너지 소비가 다른 막공정, 예를 들면 한외 여과(Ultrafiltration)와 정밀 여과(Microfiltration)등과 같은 막공정과 달리 상대적으로 상분리가 수반되도록 증발열이 제공되어야 하기 때문이고, 둘째는 투과 속도 혹은 선택도가 불충분한 부분, 셋째는 공정 설계하는 데 있어 막을 통한 온도 강하

및 하부에서의 낮은 압력 때문에 어렵다는 것에 있다[1].

특히, 위에서 언급한 것중에 물/알코올 투과 증발의 단점으로써 높은 선택도를 가지면서도 낮은 투과도를 가지는 부분에 있다. 이러한 단점을 극복하기 위해 많은 연구들이 현재 진행되어지고 있고, 최근엔 chitosan계열 막과[2-3] sodium-alginate 계열 막과[4] 같은 이온성 재료들이 높은 선택도와 좋은 투과량을 갖는 것으로 보고되어졌고 계속적인 연구가 되어지고 있기도 하다. 또한 이상의 연구와 더불어 보다 산업적인 해결 방안으로 막을 통한 투과 속도가 막의 두께와 역의 비로써 효과적인 막 두께가 요구되어져야만 하는 부분에 초점을 맞춰 Mulder나 Huang, 그리고 일본의 Yanagishta등의 연구팀에 의해 문제 해결에 대한 연구들이 진행되어지고 있다[5~7]. 앞서 언급한 문제 해결의 방안으로써 효과적인 막두께를 요구하는

막을 만들기 위해서는 비대칭 막을 제조하므로써 해결되어질 수가 있어 이에 대한 연구들을 진행하고 있다. 비대칭 막의 연구는 Leob과 Sourirajan이 처음으로 시작되어졌으며 이들에 의해 비대칭 hyperfiltration막이 만들어졌고, 보다 많은 연구들이 보다 좋은 비대칭 막의 개발을 위해 수행되어지고 있다. 그리고 일반적으로 비대칭 막의 제조 방법은 상전이(phase inversion)법에 의해 광범위하게 사용되어지고 있다[8].

본 연구에서는 비다공성 형태의 치밀 막(dense membrane) 뿐만 아니라 투과량을 개선하기 위하여 비대칭(asymmetric) 형태의 막구조를 도입한 투과증발막의 연구를 위해 선택 투과 성질을 갖추면서도 투과량이 적은 aromatic polyimide계열을 소재로 선정하여 실험을 수행하였다. Aromatic polyimide은 뛰어난 기계적, 열적안정성뿐만 아니라 좋은 투과 선택성을 갖고 있어 최근 membrane 소재로서 관심을 끌고 있는 재료중 하나이기도 하다[9-11]. 그러나 일반적인 polyimide 재료는 용매에 resistant하기 때문에 막을 만들기 위한 적절한 solvent의 선정에 한계점을 갖고 있어 phase inversion을 이용한 asymmetric 형태의 막을 만드는데 어려움이 따르게 된다. 때문에 flexible ether linkages를 갖는 polyetherimide를 이미드계열중 막 재료로 선정하여 물-알콜 수용액의 투과 증발 특성에 관하여 조사하였고, 또한 구조 변화를 모색한 투과 증발 특성을 연구하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 실험 재료

본 연구에 사용한 polyetherimide는 G.E.(general electric, canada)사의 상품명 Ultem1000을 사용하였고, 사용 용매로는 chloroform과 NMP(n-methyl-2-pyrrolidon)으로 Junsei사 제품을 시약급 그대로 사용하였다. 표면층의 구조 변화에 사용한 sodium hydroxides는 S.P.C.U(Samchun Pure Chemical Industries LTD.)사 GR급시약을 사용했다.

### 2.2. 막 제조

#### 2.2.1. 치밀 막

먼저 치밀(dense)막의 경우 PEI를 chloroform에 충분히 녹여 17.5 wt% PEI/Chloroform용액을 만들고, 농도를 확인한 후에 가드너 도포기(Gardner casting knife)를 이용하여 유리판 위에 용액을 casting한 후에 상온에서 건조하여 막을 제조하였다. 또한 막내에 잔존하는 용매를 모두 제거하기 위하여 50°C 진공건조기에서 최종 건조해서 막을 만들었다.

#### 2.2.2. 비대칭 막

미리 정해진 무게 비로써 NMP용액에 녹인 25 wt% PEI 용액을 가드너 도포기(Gardner casting knife)로 유리판 위에 주조한 후에 상전이방법중 침지법으로 순수에 담겨서 막을 만들고, 막내부에 존재하는 용매를 모두 제거하기 위하여 열수처리 방법으로써 60°C에서 12시간 이상 처리하여 막내에 치환되지 않은 용매를 제거하였다. 건조된 막은 상온에서 건조하여 비대칭 형태의 막을 만들었다.

### 2.3. 막의 표면 개질 및 분석

제조된 막을 0.5M 농도의 수산화나트륨 용액으로 상온과 60°C에서 공급액과 접하는 한쪽 면만을 시간의 함수로써 반응시켜 표면층의 구조를 개질 하였고, 표면개질에 사용한 One side reaction cell을 Fig. 3에 나타내었다. 또한 막의 특성을 확인키 위해 다음의 분석들을 통해 형태 및 구조에 대한 분석을 시행하였다.

#### 2.3.1. FT IR

제조된 Dense형태의 막과 비대칭 형태의 폴리에테르이미드 막을 ATR-FTIR(Digilab FTS-80, Bio-Rad)분석기를 사용하여 관능성 부여 및 구조 변화에 대한 분석을 하였다.

#### 2.3.2. SEM

비대칭 구조 확인 및 비대칭 구조의 표면층의 구조 변화에 따른 폴리에테르이미드막의 morphology를 Scanning Electron Microscopy(model JSM-80A, JEOL)를 사용하여 관찰하였다.

### 2.4. 투과 증발 실험

본 연구에 사용한 투과 실험 장치들 Fig. 1에 나타내었다, 연구에 사용된 투과증발 장치는 공급액이 공급조에서 나와 membrane cell를 거쳐 다시 공급조로 순환되는 연속공급식으로써 사용된 공급조(Feed tank)는 용량은 2.5 liter이며 공정 중에 발생하는 증기가 새어나가지 못하도록 완전히 밀봉이 되어 있어 Feed 혼합물의 조성을 공정 중에 일정하게 유지하도록 하였다. 작은 이송 속도 하에서도 membrane cell에서 높은 유체 흐름 속도를 발생할 수 있도록 설계되어 있다. 하부 압력은 vacuum controller에 의해 항상 1 torr 미만으로 유지시켰다. 막을 통과한 투과물은 GC 분석에 의해 그 조성을 측정하였고, 액체질소로 응축, 포집시켜 투과 속도 측정에 사용하였으며 사용된 가스크로마토그래프는 TCD와 FID 검출기, Poropak Q 충전제 column등이 장착된 Shimadzu, model GC-14B를 사용하였다. 그리고 이때의 선택도( $\alpha$ )와 투과도( $J$ )를 다음과 같이 정의하여 사용하였다.

$$\alpha_{water/alcohol} = \frac{P_{water} / P_{alcohol}}{F_{water} / F_{alcohol}}$$

$$J = \frac{W}{T \cdot A}$$

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 제조된 막의 구조 및 형태 분석

#### 3.1.1. FT-IR Spectra 분석

수산화나트륨(Sodium hydroxides)으로 폴리에테르이미드막의 표면층의 치밀구조부분을 개질시킬 때 도입되는 이미드기의 개환에 의한 관능기(functional group)들을 Fig. 2에 나타내었다. 또한 ATR-FT-IR을 통해 구조 관능기들을 확인함으로써 반응 시에 나타나는 관능기들을 확인하였다.

확인 결과 Fig. 4의 IR 스펙트럼을 통해 개질 된 폴리에테르이미드의 경우 3200~3500  $\text{cm}^{-1}$ 부근에서 -COOH peak와 1555  $\text{cm}^{-1}$  부근에서의 N-H stretching peak를 확인하였으며 이 두

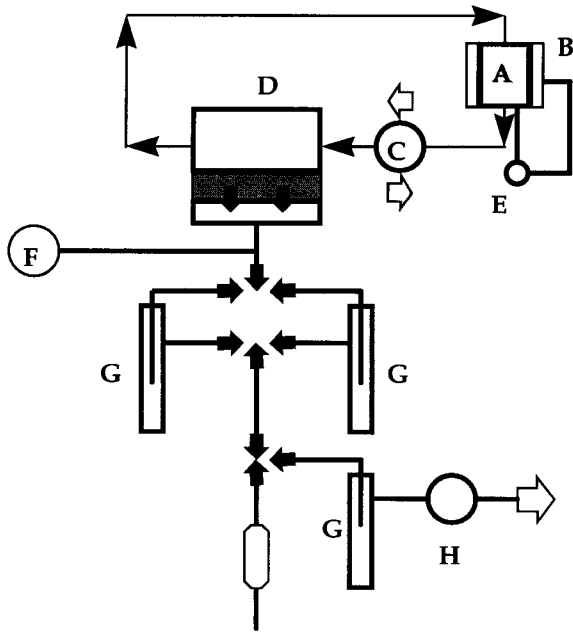


Fig. 1. Schematic Presentation of Pervaporation Apparatus : (A) Feed Tank, (B) Heating Controller, (C) Pump, (D) Pervaporation Cell, (E) Temperature Indicator, (F) Pressure Indicator, (G) Cold Trap, (H) Vacuum Pump.

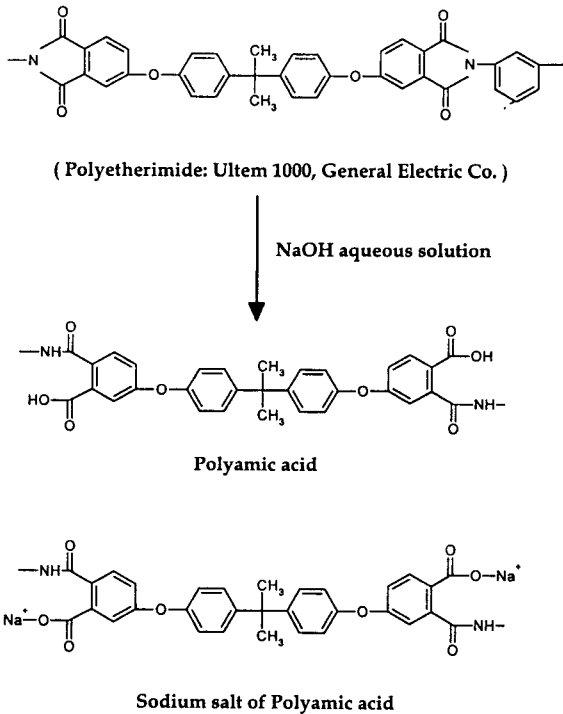


Fig. 2. Schematic representation of reaction.

개의 peak는 처리 시간에 따라 크기가 증가하고 있는 것을 통해 처리 시간을 길게 할수록 보다 많은 친수성 관능기가 표면층에 도입됨을 의미하며, 이 결과로부터 폴리에테르이미드막의 이미드(imide) 고리가 수산화나트륨(sodium hydroxides)에 의

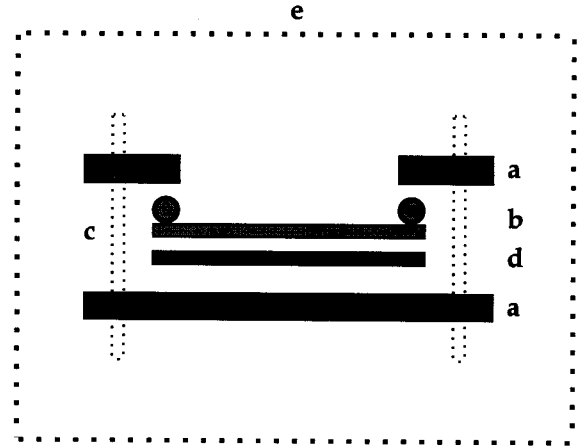


Fig. 3. Schematic diagram of the one-side reaction cell. (a) stainless steel cell, (b) O-ring, (c) membrane, (d) PE sheet, (e) Temperature control box.

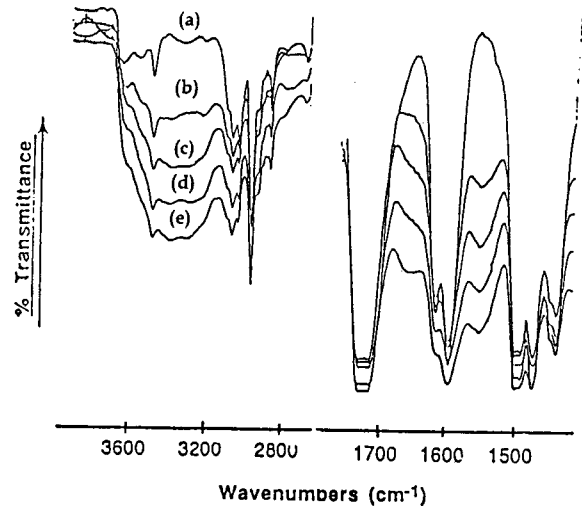


Fig. 4. FT-IR spectra of polyetherimide membranes with different reaction time : (a) 0 hr, (b) 1 hr, (c) 2 hr, (d) 3 hr, (e) 4 hr.

해 반응 도식에 보인 것처럼 반응에 관여함으로써 개환 되는 것을 예상할 수가 있으며 이미드 고리의 개환에 의해 카복실산(carboxylic acid)과 amide (-NHCO-) 등과 같은 친수성 관능 그룹들이 폴리에테르이미드막 표면에 도입되며 이 두 개의 관능기 그룹을 FT-IR스펙트럼에서 3200~3500 cm<sup>-1</sup>와 1555 cm<sup>-1</sup> 부근의 peak로써 확인하였다.

### 3.1.2. SEM 고찰

NMP용액에 녹인 폴리에테르이미드용액을 상전이 법으로 막을 만들었으며 이때의 구조 확인을 전자현미경으로 관찰하였다. 상전이 방법으로 만들어진 막은 다공성 지지층위에 얇은 microporous 한 치밀표면층을 갖고 있었으며(Fig. 5), 또한 표면층을 수산화나트륨으로 개질하였을 때 표면 반응의 시간을 증가시키기에 따라 표면층에 존재하는 micropore 들이 줄어들고,

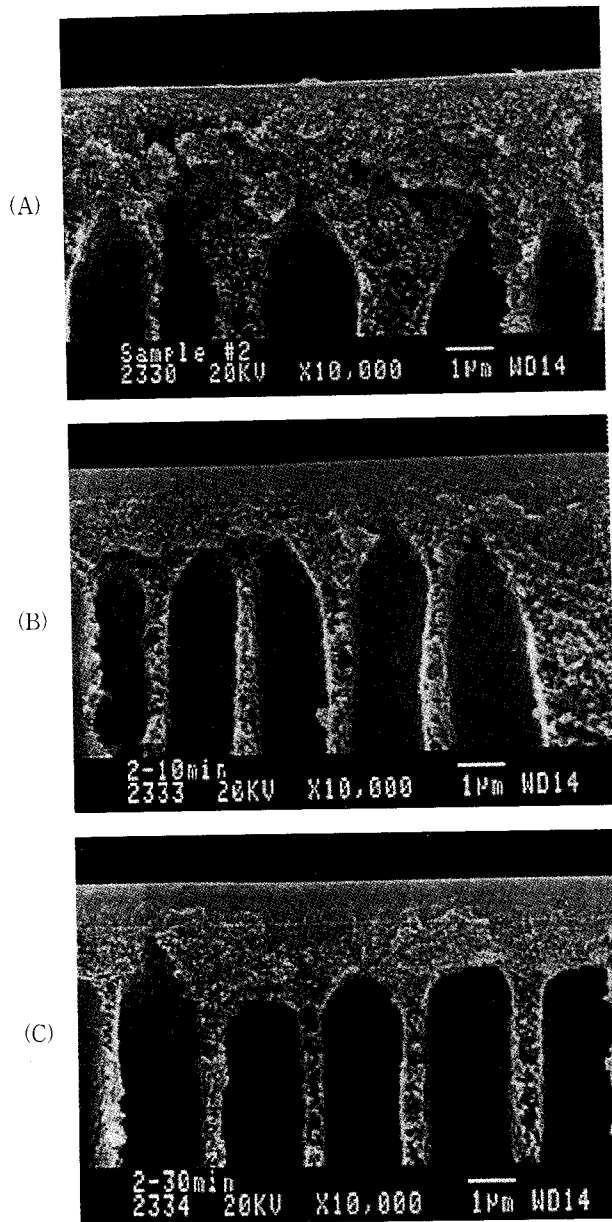


Fig. 5. Scanning electron microscopy photographs of the cross section of asymmetric polyetherimide membranes, modified by 0.5mole of sodium hydroxyde : (A) 0 min, (B) 10 min, (C) 30 min.

표면의 Morphology가 미세다공에서 비다공해져 가는 구조를 발견할 수가 있었다. 이는 상전이시 만들어졌던 기공이 표면 처리를 통해 크기가 줄어들어 표면층이 치밀해지는 현상으로써 수산화나트륨으로 표면을 처리했을 때 나타나는 효과로 보인다.

3.2. 물/알콜 혼합액의 투과 증발 분리 거동

치밀 막 및 비대칭 막을 제조하여 투과 증발 실험을 수행하였다. 실험 결과 폴리에테리미드가 알콜 수용액에서 물에 대해 투과 선택성을 갖는 재료임을 Table 1, Table 2에서 보여

Table 1. Composition of Permeate Passing through Asymmetric and Dense Polyetherimide Membranes (feed : 90/10 wt% alcohol/water mixture)

| Membranes prepared with different types | water concentration (wt%) | alcohol concentration (wt%) |
|---|---------------------------|-----------------------------|
| dense                                   | 99.71                     | 0.29 ( isopropanol )        |
|   | 94.62                     | 5.38 ( ethanol )            |
| asymmetric                              | 46.61                     | 53.29( isopropanol )        |
|   | 56.20                     | 43.80( ethanol )            |

Table 2. Pervaporation Performance of Polyetherimide Membrane with Different Structure Types (feed : 90/10 wt% ethanol/water mixture)

| Membrane type | Total flux ( g/m <sup>2</sup> hr ) | Separation factor ( α ) | Permeation concentration ( wt % ) |
|---------------|------------------------------------|-------------------------|-----------------------------------|
| dense         | 5.69                               | 162.80                  | 5.38 wt% (ethanol)                |
| asymmetric    | 286.38                             | 11.30                   | 43.80 wt% (ethanol)               |

Table 3. Pervaporation Performance of Dense Polyetherimide Membranes for Various Alcohol Mixture

| Feed composition (wt%)  | Total flux (g/m <sup>2</sup> hr) | Separation factor (α) | Permeation concentration (wt %) |
|-------------------------|----------------------------------|-----------------------|---------------------------------|
| 90/10 ethanol/water     | 5.69                             | 162.80                | 5.38 wt%                        |
| 90/10 Isopropanol/water | 5.77                             | 2839.76               | 0.29 wt%                        |

주고 있으며, 또한 비대칭 막의 경우 투과물의 조성이 대칭치 밀막보다 높고 농도도 높은 것으로 보아, 상전이 법으로 막을 만들 경우 표면층에 작은 pore들이 존재하기 때문에 막재료와 분리하고자 하는 성분과의 친화력에 의한 분리보다도 존재하는 작은 기공에 의해 물/알콜 혼합 용액이 막내로 스며들고 확산되어 투과되므로 선택성이 떨어지는 것으로 간주된다.

또한 Table 3에서는 이소프로판올이 에탄올 수용액의 경우 보다 더 높은 선택성을 보이고 있는데 이는 막과 물/알콜 혼합 용액 사이의 상호작용에 의해서 막내부로 스며드는 성분중 이소프로판올의 분자가 에탄올보다 상당히 큰 분자체를 갖음으로서 막내에서 움직이는데 있어 많은 제한점이 작용되고 결국 물과의 투과되어 나오는 속도가 더욱 커져 상당히 높은 분리 효능을 가지는 것으로 보인다. 그리고 물-알콜 혼합액에서 폴리에테리미드막의 이미드그룹이 물에 대해 보다 선택성을 갖지만, 투과량이 상대적으로 작아 투과 선택성을 갖음에도 불구하고 투과증발막으로서의 장점을 살릴 수 없음을 보여주고 있다.

이러한 결과는 폴리이미드 자체는 소수성이기 때문에 물 성분에 대해 팽윤되지 않음에 따라서 투과되어지는 속도가 떨어

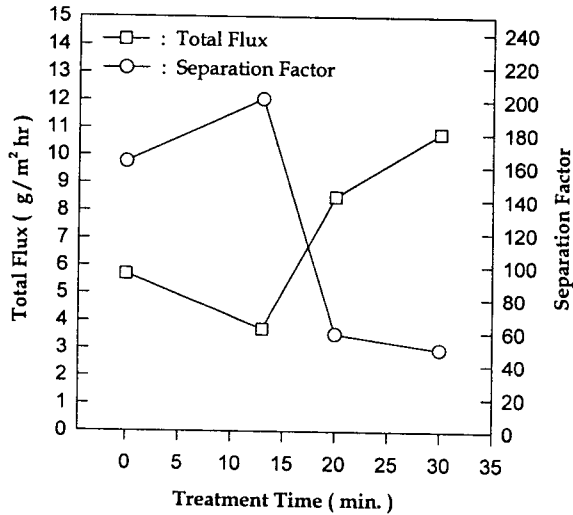


Fig. 6. Effect of treatment time on the total flux and separation factor for dense PEI membrane; feed: 90 wt% ethanol, operating temperature: 40°C, NaOH concentration: 0.5 M.

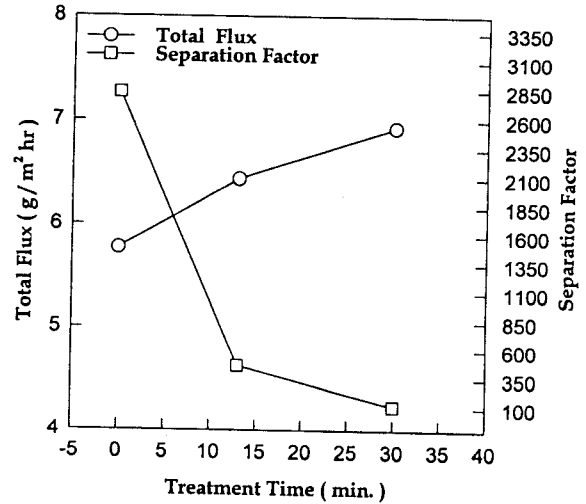


Fig. 7. Effect of treatment time on the total flux and separation factor for dense PEI membrane; feed: 90 wt% isopropanol, operating temperature: 40°C, NaOH concentration: 0.5 M.

지게 된다. 일반적으로 투과도를 결정하는 두 가지 인자 즉, 용해도 계수와 확산 계수의 함수로서 영향을 주게 되는데 이에 대해 이미드재료는 용해도 계수에 영향을 주지 않게 되므로 확산 단계로서만 투과도를 산출하게 되기 때문에 상대적으로 속도가 떨어지게 되고 산출되는 양도 적어지게 되는 것으로 보인다. 그러므로 위와 같은 경우에 투과량을 향상시키기 위한 방법들이 사용되어야 하고 여러 가지 방법들을 고려해 보아야 한다.

예를 들면 막을 보다 더 얇게 만드는 방법으로 플라스마법을 이용하여 막을 제조하거나 표면을 개질함으로써 원하는 관능기를 표면에 도입하는 방법 등이 이에 속하게 된다. 본 연구에서는 비다공성 막의 한쪽 표면을 수산화나트륨으로 개질 하였을 때 나타나는 영향을 살펴 보았으며, 또한 상전이 공정중 침지법으로 비대칭 막을 만들어 이에 대한 물/알코올 혼합액의 투과 증발의 적용성에 대한 연구로서, 다공성 폴리에테리미드의 표면층을 개질 하여 이에 따른 관능기 도입을 통해 투과량의 향상을 개선하는 목적으로 이미드의 고리를 개환할 수 있는 용액을 사용하여 투과 증발 실험을 수행하였다. 이에 대한 결과들을 Fig. 6부터 나타내었다. 반응으로부터 고려할 수 있는 구조 변화에 대한 설명은 앞서 설명한 막의 구조 변화에 대한 IR분석에서 언급하였던 바와 같다.

### 3.2.1. 구조 변화에 따른 영향

대칭치밀막을 반응 용액으로 Fig. 3의 One side reaction cell에서 반응시켜 이때 나타나는 투과 증발 특성을 Fig. 6~Fig. 17까지 90% 에탄올 및 이소프로판올 수용액에 대해 나타내었다. 일반적으로 투과증발의 투과 메커니즘은 용해-확산 모델로 설명할 수가 있다. 즉, 고분자막의 투과선택도는 수확선택도와 확산선택도의 적으로 표현할 수 있다. 실제로 친수성 고분자막은 물에 대한 solubility가 매우 큰 값을 보이고 있어

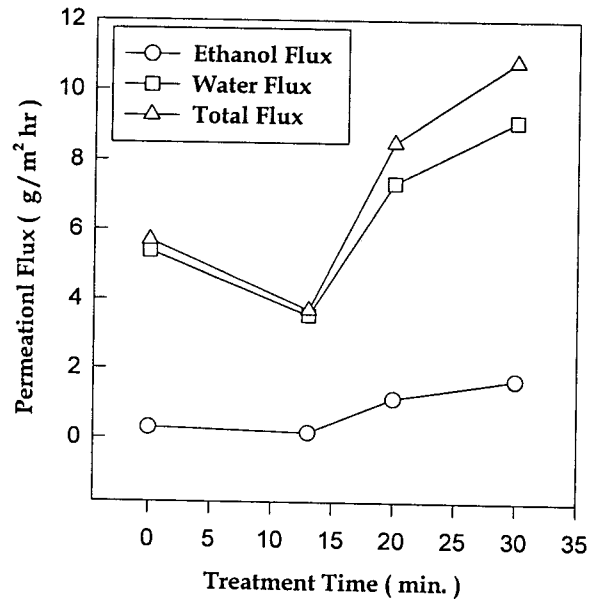


Fig. 8. Effect of treatment time on the permeation flux of each component for dense PEI membrane; feed: 90 wt% ethanol, operating temperature: 40°C, NaOH concentration: 0.5 M.

확산 단계보다 수확단계에서 투과선택도가 크게 좌우되어지고, polyimide나 PAN, polysulfone과 같은 소수성 고분자막의 경우 물/알콜 분리에서 potential은 size difference에 의해서 일어난다고 보고되어져 있다. 다시 말하면 수확보다도 확산 단계에서 투과선택도가 좌우된다는 것이다. 이같은 sorption selectivity와 diffusion selectivity에 대한 연구를 Bell et al등이 밝힌 바도 있다[12]. 본 연구에서는 소수성 막이지만 표면개질을 통해 막의 표면에 친수성을 부여한 경우로서 표면에서의 수확단계가

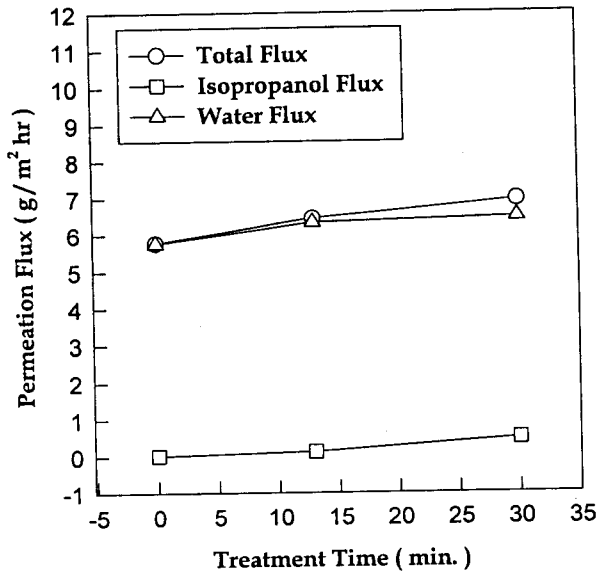


Fig. 9. Effect of treatment time on the permeation flux of each component for dense PEI membrane; feed: 90 wt% isopropanol, operating temperature: 40°C, NaOH concentration: 0.5 M.

투과선택도에 어느 정도까지 기여하겠지만 개질 된 영역이 막 두께 방향에 비해 그다지 크지 않기 때문에 주로 size difference에 의한 확산 단계에서 투과선택도가 결정되어질 것으로 고려하였다. Fig. 6, Fig. 7에서는 대칭치밀막의 표면을 개질 함으로써 나타나는 투과증발 거동을 보여주고 있는데 표면 개질 시간을 증가하면 투과량은 향상되고, 선택도는 차츰 감소하고 있는 것을 보여주고 있다. 아울러, Fig. 6, Fig. 7의 투과증발 거동에서 선택도의 감소의 원인을 살펴보기 위해 각각의 성분 투과도로서 Fig. 8~10에 나타내었다. 반응시간에 따라 총투과도의 증가에 대한 선택도의 감소의 투과거동을 고려해 본 결과, 처리 시간을 30분으로 증가시키면 Fig. 8과 Fig. 9에서 볼 수 있듯이 알콜성분의 투과도가 물의 증가와 함께 증가하고 있는 것을 볼 수 있고, Fig. 10에서는 물의 투과농도는 감소하나 알콜의 투과농도는 증가하는 것을 볼 수가 있다.

즉, 처리 시간을 증가시켰을 때 오히려 미처리 막의 선택도보다 에탄올 혼합액의 경우 4배, 이소프로판올 혼합액의 경우 26배의 선택도 감소를 보여주고 있다. 이러한 현상은 투과량이 증가하면서 고분자 사슬들의 mobility를 증대시켜, 막내부로 물과 알콜의 확산을 용이하게 만들고, 사슬들의 유동성으로 생긴 free volume에 의해 물과 알콜이 동시에 막을 통해 빠져나감에 따라 투과도는 점점 증가하고, 선택도가 상대적으로 감소하는 결과로 해석해 볼 수 있다. 결국, 막의 표면이 친수화 되면서 투과량이 증대됨에 따라 물과 알콜 상호간에 존재하는 interaction 때문에 coupling이 생겨 물의 투과와 아울러 알콜의 투과도 동시에 이뤄지고 개질 시간이 증가되면, 그 정도는 더욱 커져 급격한 선택도 감소를 보이고 있다. 특히, Fig. 10에서 처리 시간 증가에 따라 알콜의 투과 농도 증가와 물의 투과 농도 감소의 결과를 통해서도 이러한 고찰을 예측해 볼 수가 있다. 이러한 결과로부터 대칭치밀막의 경우엔 짧은 시간

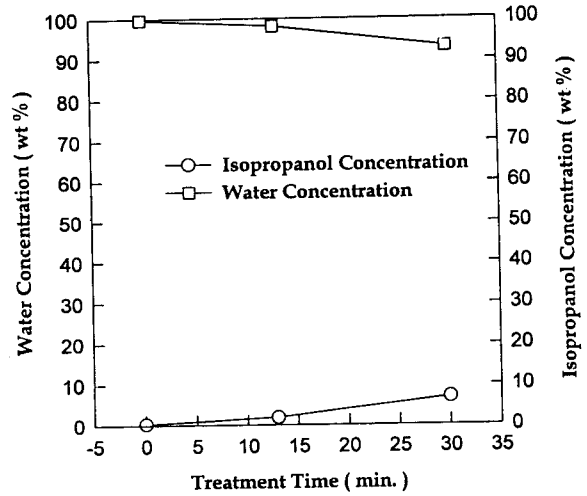


Fig. 10. Permeation concentration of dense PEI membrane with different treatment times; feed: 90 wt% isopropanol, operating temperature: 40°C, NaOH concentration: 0.5 M.

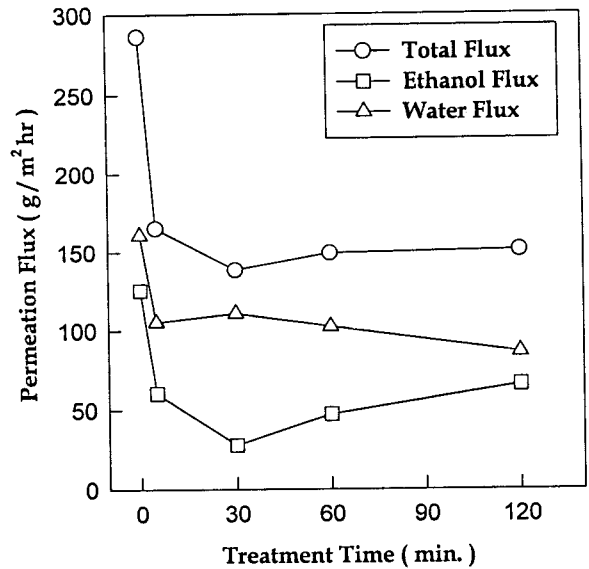


Fig. 11. Effect of treatment time on the permeation flux of each component for the asymmetric PEI membrane; feed: 90 wt% ethanol, operating temperature: 40°C, NaOH concentration: 0.5 M.

처리가 좋은 결과를 얻을 수 있으리라 여겨진다.

Fig. 11~13은 비대칭 막의 표면층을 처리 시간의 함수로써 투과증발 거동을 나타낸 것이다. 앞서 설명한 바와 같이 비대칭 폴리테트라미드막을 만들어 투과 실험을 수행하였을 때 막의 표면이 대칭 치밀 막에 비해 아주 작은 기공들이 존재한다는 것을 Table 1을 통해 알 수 있었다. 투과 증발 공정에서는 아주 작은 기공이라도 존재할 때는 분리 효능이 떨어지므로 기공을 줄이기 위해, 또한 친수성 기를 도입하기 위하여 수산화나트륨으로 표면층을 처리하여 투과증발 거동을 조사하였

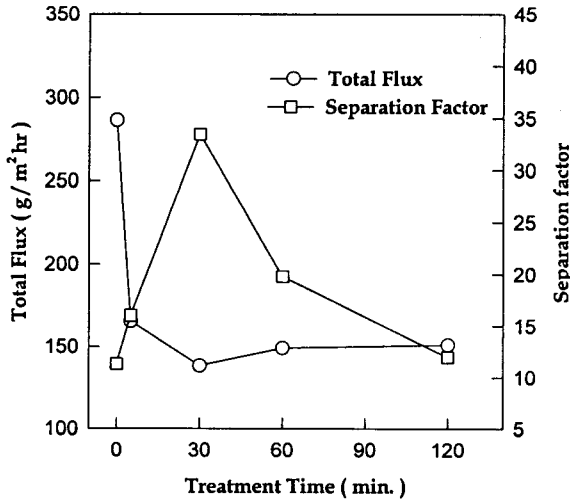


Fig. 12. Effect of treatment time on the total flux and separation factor for the asymmetric PEI membrane; feed: 90 wt% ethanol, operating temperature: 40°C, NaOH concentration: 0.5 M.

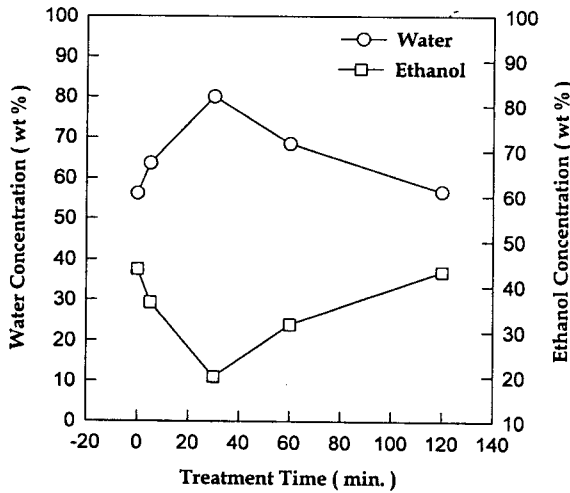


Fig. 13. Permeation concentration of asymmetric PEI membrane with different treatment times; feed: 90 wt% ethanol, operating temperature: 40°C, NaOH concentration: 0.5 M.

다. 비대칭 막의 skin-layer의 공급액 접촉면을 개질하였을 때의 형태 변화를 전자현미경을 이용하여 확인하였고, 처리 시간에 따라 보다 비다공구조로 변화하는 것을 SEM 사진을 통해 관찰하였었다.

또한, 표면층 개질 시간에 따른 투과 실험 결과를 Fig. 12에 나타내었고, Fig. 5의 전자현미경 사진으로 확인되었던 것처럼 표면 층에 존재하는 기공이 줄어들어 분리 효능이 30분까지는 향상된 효과를 통해 알 수 있다. 그러나 시간이 증가함에 따라 일정 시간까지는 선택도가 증가하나, 1시간 이상 처리하였을 때는 오히려 선택성이 감소됨을 관찰할 수 있었다. 이러한 감소 원인을 몇 가지로 해석할 수가 있게 되는데 먼저는

막 자체의 구조 변화로 인한 결점이 형성되는 것을 고려해 볼 수 있다.

NaOH 용액으로 표면 처리를 하면 반응 면의 이미드 링이 깨 환이 되면서 amic acid 또는 salt 형태의 amic acid로 이미드 막이 구조 변화를 하게 된다. 그러나 반응시간이 증가하게 되면 NaOH 용액에 의해 오히려 amic acid의 carbonyl기를 공격하여 amic acid의 형태가 깨져 버리는 반응이 일어나는 것으로 고려된다. 이것을 확인하기 위해 NaOH 용액에 장시간 비대칭 막을 담귀보았는데 막이 부서지는 현상이 관찰되었다. 이와 같은 실험을 통해 장시간 처리하게 될 경우, 분해 현상이 일어나는 것으로 예측된다. 이런 예측은 Fig 5의 SEM 사진과 Fig. 11, 12의 plot을 통해 고려해 볼 수 있는데, 먼저 SEM 사진을 보면 시간이 증가할수록 막의 표면층의 형태가 비다공해져 가는 것을 볼 수가 있다.

이러한 현상은 NaOH 용액에 의해 막의 pore들이 수축함에 따라 비다공해져 가는 것이고, 결국 막내의 size difference effect로 인해 에탄올의 투과도는 감소하게 되고, 물에 대한 선택도는 증가를 하는 것으로 보인다. 그러나 반응시간을 증가시킬 경우 SEM 사진에서처럼 투과도는 더욱 감소해야 되고 선택도는 더욱 향상되어야 하나 오히려 물에 대한 선택도는 감소하고, 에탄올의 투과도가 증가하는 것을 볼 수가 있다. 이러한 결과는 앞서 언급했던 지나친 반응에 의한 역효과로써 반응시간을 지나치게 하면 위에서 언급한 부분의 반응이 남에 따라 선택도는 차츰 감소하고, 투과도는 증가하는 것으로 고려해 볼 수가 있다.

결국, 막과의 상호작용에 의한 분리 효능보다, 막내에서의 투과 성분들의 확산 속도 차에 의한 분리보다, 기공에 의한 투과 영향이 지배적이어서 선택성은 떨어지는 것으로 보여진다. 결론적으로 막자체내의 표면층 두께에 영향을 주는 형태로써 막 두께 감소에 의한 효과로 투과량은 증가하고 선택성은 감소하는 것으로 고려된다.

또한, 표면 개질에 따른 투과증발 거동에서 대칭치밀막의 경우엔 표면 개질 시간을 증가시키면 투과도는 증가하나, 비대칭 막의 경우엔 일정 시간 동안의 감소하는 투과 거동을 보여주고 있다. 동일한 재료에서의 이러한 거동의 차이는 비대칭 막의 경우 표면층에 존재하는 pore volume들이 표면 반응에 의해 수축되어 초기의 pore size보다 더 작아지게 됨에 따른 투과량의 감소며, 대칭치밀막의 경우엔 표면 개질을 하게 되면 막 두께 감소에 의한 투과도의 증가로 볼 수가 있다. 즉, 비대칭 막은 반응에 의해 수축될 수 있는 volume이 있고, 대칭치밀막은 수축할 직접적인 volume이 없는 차이로써 막의 구조적인 차이에 따른 현상으로 보여진다.

### 3.2.2. 공급 온도에 따른 영향

폴리에테리미드가 소수성 성질을 갖으므로 용해도에 의한 투과보다 확산에 의한 투과가 더욱 더 지배적이며 이에 대한 효과를 보기 위해 온도를 증가함에 따른 투과증발 특성을 대칭치밀막에 대해 관찰하였다. Fig. 14에서 투과도는 온도에 의존함을 볼 수 있고, 이는 앞서 말한 바와 같이 온도 증가가 막 내부의 분자들의 운동성(mobility)을 증가시켜 보다 빨리 확산되는 현상을 보임에 따라 투과량은 증가하고 있음을 보이고 있으며 이것을 처리 시간에 대한 활성화 에너지로 살펴본 결

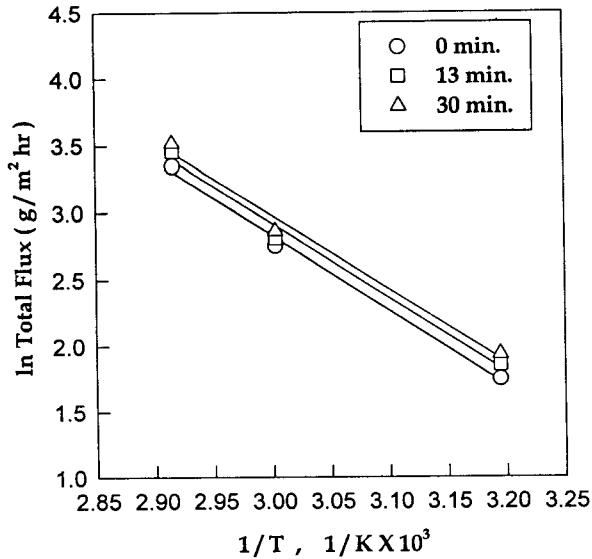


Fig. 14. Arrhenius plot of total flux through dense membrane; feed: 90 wt% isopropanol, NaOH concentration: 0.5M.

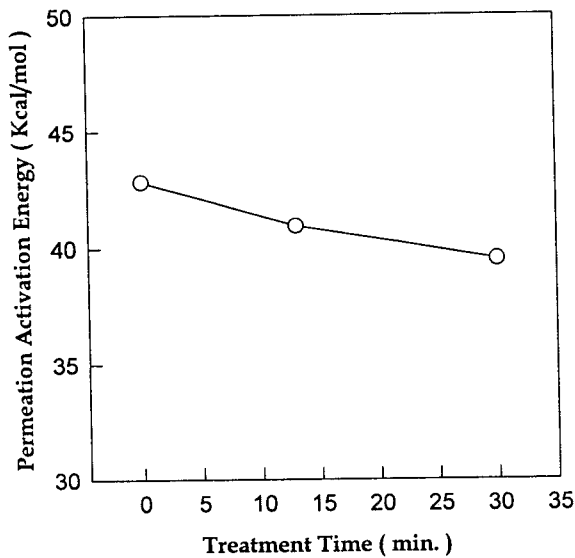


Fig. 15. Permeation activation energies calculated from figure 14.

과 처리 시간이 증가할수록  $E_a$ (Activation Energy) 값이 미처리 보다 작아지고 있으며(Fig. 15) 이는 반응시간을 증가했을 때 보다 막내부로 투과 성분들이 이동할 때 미처리막보다 작은 에너지가 소모되는 것이고 결국 반응시간을 증가할 때, 보다 쉽게 투과되는 것으로 볼 수 있다.

또한, Fig. 16에서는 선택도에 대해 처리 시간에 따른 온도의 영향을 나타내고 있다. 일반적인 경우 온도가 증가하면 고분자 사슬들의 mobility가 증가하게 되고 고분자 사슬의 motion에 의한 열역학적 확산 계수가 증가하게 된다. 즉, frozen free volume이 감소하면서 더 큰 free volume을 만들기 때문에 투

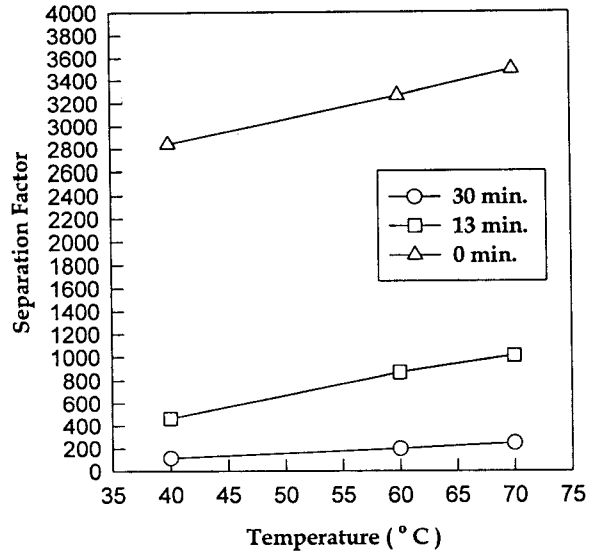


Fig. 16. Effect of temperature on the separation factor for dense PEI membrane with different reaction time; feed: 90 wt% isopropanol, NaOH concentration: 0.5M.

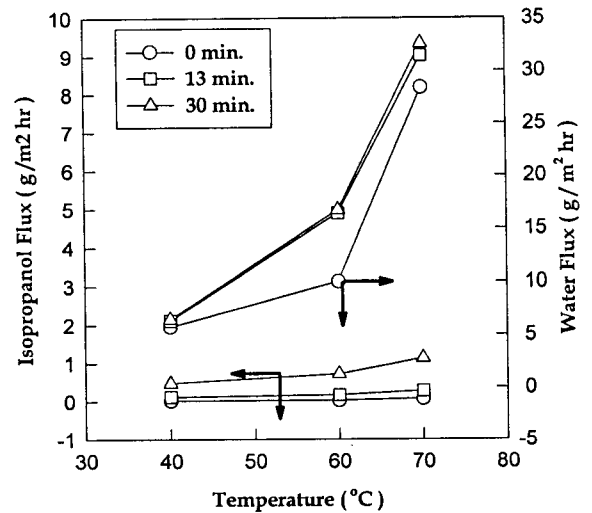


Fig. 17. Arrhenius plot of permeation flux of each component for dense membrane with different treatment time; feed: 90 wt% isopropanol, NaOH concentration: 0.5M.

과도는 증가하게 되고 선택도는 감소를 하게 된다. 그러나 본 연구에서는 오히려 온도에 따라 선택도의 증가를 보이고 있는데, 이러한 현상은 친수성 고분자막의 경우와 달리 폴리테트라에틸렌 막의 rigid한 구조와 열적 안정성이 선택도 향상에 기여하는 것으로 보인다. 결국, 온도 증가에 의한 고분자 사슬의 mobility가 positive한 역할로 작용함에 따라 막내에 존재하는 frozen free volume의 감소가 선택도 향상으로 나타나는 것으로 고려된다. 이러한 mobility의 positive한 측면을 살펴보기 위해 온도 증가에 따른 투과도를 각 성분별로 Fig. 17에 나타내었다. 앞서 설명했듯이 투과증발 과정에서 온도가 증가하면 frozen free volume이 감소하고, fractional free volume이 증가



해서 thermodynamic diffusion coefficient는 증가를 하게 된다. 따라서 투과도는 증가를 하게 됨을 Fig. 17의 총 투과도를 통해 확산 속도 증가에 의한 결과로 해석이 된다. 그리고 각 성분 투과도를 Fig. 16의 온도에 따른 선택도와 함께 생각해 보면 온도가 증가에 따라 선택성이 증가하고, 에탄올의 투과도보다 물의 투과도가 온도에 따라 더 큰 폭으로 증가하는 것을 관찰할 수 있게 된다. 특히, 알콜의 증가는 거의 수평을 이루고 있는 것을 볼 수 있다. 이러한 거동을 고려해 볼 때 사슬간의 mobility가 물과 알콜의 확산에서 알콜성분의 투과를 방해하고 있는 것을 고려할 수가 있게 된다. 즉, 막내에서 frozen free volume이 오히려 사슬 유동성에 의해 감소되는 positive한 효과로 알콜성분의 투과 증가를 제한하는 작용을 함에 따라 알콜의 투과도는 거의 수평적인 결과를 나타내지만 물의 투과도는 상대적으로 더욱 커지게 되는 결과를 가져오게 되어 선택도가 향상되는 것으로 고려된다.

4. 결 론

본 연구의 실험 결과로부터 치밀 막의 경우 예상했던 대로 상당히 좋은 투과 선택성을 갖음을 나타내었고, 비대칭형 폴리에테르이미드의 경우 투과량은 상당히 증가하였으나, 분리 효능은 작게 나타났다. 이것은 상전이 범에 의해 막을 만들 때 표면 층에 미세 기공이 존재하기 때문이었고, 이 부분을 조절하기 위해 화학적 처리 형태를 도입하여, 미세기공을 줄이는 방안을 고려하였다. 연구 결과 미세다공층이 비다공층으로 처리 시간에 따라 변해 감을 전자현미경으로 관찰되었고, 처리에 따라 미세다공이 줄어들며 이에 따라, 투과도는 약간 감소함을 나타내었고 분리 효능이 향상되었다. 결국, 화학적인 개질에 의한 구조 변화에 따른 효과로서 보이고 있다. 그러나 지나친 처리 시간은 오히려 결점을 생성함으로써 비다공성의 표면 층의 균질 구조를 오히려 줄이게 되어 투과량은 더 많아지고 분리 효능은 떨어지는 결과를 나타내었다. 결국 적절한 조건이 좋은 선택도와 투과 속도를 유지할 수 있는 막을 만들 수 있을 것으로 보인다. 또한 방향계 폴리에테르이미드막의 경우 온도를 증가하면 투과도와 선택도를 배이상으로 높일 수 있었다.

사 용 기 호

- $\alpha_{water/alcohol}$  : 선택도
- J : 투과도
- W : 투과된 무게
- A : 막의 유효면적
- T : 투과시간
- $P_{water}, P_{alcohol}$  : Permeate에서의 물과 알콜의 무게분율
- $F_{water}, F_{alcohol}$  : Feed에서의 물과 알콜의 무게분율

참 고 문 헌

1. R. Y. M. Huang, "Pervaporation Membrane Separation Processes", ed. Elsevier Science, Amsterdam(1991).
2. Y. M. Lee, E. M. Shin and S. T. Noh, *Angew. Makromol. Chem.*, **192**, 169(1991).
3. T. Uragami, T. Matsuda, H. Okuno and T. Miyata, *J. Memb. Sci.*, **88**, 243(1994).
4. J. G. Jegal and K. H. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 389(1996).
5. M. H. V. Mulder, J. Oude Hendrikman, J. G. Wijmans, and C. A. Smolders, *J. Apply. Polym.*, **30**, 2805(1985).
6. R. Y. Huang and X. Feng, *J. Memb. Sci.*, **84**, 15(1993).
7. H. Yanagishita, C. Maejima, D. Kitamoto and T. Nakane, *J. Memb. Sci.*, **86**, 231(1994).
8. S. Loeb and S. Sourirajan, Report No. 60-60, University of California, Los Angeles, July(1960).
9. X. Feng, S. Sourirajan, H. Tezel, T. Matsuura, and B. A. Famand, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 533(1993).
10. I. W. Serfaty, "in Polyimides: Synthesis, Characterization, and Application, Vol. 1", ed. K.L. Mittal, Plenum Press, 149, New York(1991).
11. R. Y. Huang and X. Feng, *J. Appl. Polym. Sci.*, **57**, 613 (1995).
12. C. M. Bell, F. J. Gerner, and H. Strathmann, *J. Memb. Sci.*, **36**, 315(1988).