멤브레인(Membrane Journal)
Vol.9, No.4, December, 1999, 215-220

Polyimide 막에 의한 물-초산계의 투과증발 분리

최 호 상† · 박 영 태 · 남 석 태 · 전 재 홍* · 이 석 기*

경일대학교 공과대학 화학공학과
*동안엔지니어링(주) 부설연구소
(1999년 8월 7일 접수, 1999년 10월 26일 채택)

The Preparation of a Polyimide Membrane for the Separation of Water-Acetic Acid Mixture through Pervaporation

H. S. Choi†, Y. T. Park, S. T. Nam, J. H. Jeon*, and S. K. Lee*

Dept. of Chem. Eng., Kyungil University, Kyungsan, Kyung-Buk 712-701, Korea
*R & D Center, DongAhn Engineering Co., Ltd., Seoul 133-110, Korea
(Received August 7, 1999, Accepted October 26, 1999)

요 약 : 고농도의 초산수용액(80 wt% 이상)을 분리 농축하기 위하여 내용매성이 우수하며 고온에서의 내열성을 가지는 폴리이미드 비대칭막을 만들어 막의 특성을 검토하고, 물-초산 계의 투과증발 분리성능을 고찰하였다. 제막은 폴리아믹산의 상전이용액으로 톨루엔을 사용한 것이 가장 좋은 상태의 막을 얻을 수 있었다. 열처리에 의한 imide화는 373, 473, 573 K에서 각각 1시간씩 연속적으로 처리하는 것이 가장 효과적이었다. 막은 물-초산 계의 투과증발 분리에 의한 열내구성 및 화학적 안정성이 우수하였다. 폴리이미드 막의 투과증발 분리특성은 80 wt% 초산 수용액 계에서 분리계수는 180, 투과유속은 0.5 kg/m^{2}hr을 얻을 수 있었다.

Abstract : The asymmetric polyimide [PI] membrane with good solvent-resisting and heat-resisting properties was prepared by using the phase inversion method from polyamic acid, and its pervaporation separation characteristics of water-acetic acid system were studied. It was appeared from the prepared membranes that the best non-solvent of polyamic acid for the phase inversion was toluene. The best heat-treatment condition for the imidization of polyamic acid was 1 hr heating at each of the temperatures, 373, 473, and 573 K. The thermal durability and chemical stability during the pervaporation separation of water-acetic acid of the prepared PI membrane was superior. The pervaporation characteristics of prepared membrane were 180 of separation factor and 0.5 kg/m^{2}hr of total flux for 80 wt% acetic acid feed.

1. 서 론

투과증발은 증류에 의하여 분리시키기 어려운 액체 혼합물을 분리하는 공정으로 최근 들어 에너지 절약 및 공정의 단순화에 의한 장치 설비비의 절감 방안 등과 함께 우수한 분리방법으로 각광받고 있다. 투과증발 분리공정의 연구는 1960년대 이래로 실용화 가능성의 검토[1, 2]를 거쳐서 70년대 이후에 본격적으로 분리막이 개발되기 시작하여 80년대에는 에탄올 탈수 분리용의 GFT 막이 개발되어 실용화되었다[3]. 지금까지 개발된 투과증발 공정의 분리막은 알콜계의 탈수용에 집중되어 있었고, 비알콜계의 유기 혼합물의 분리를 위한 막의 연구는 비교적 소홀한 편이었다. 특히 초산(acetic acid)은 식초의 주성분으로서 오래 전부터 친숙한 유기물로서 많은 유기화합물의 중간체로 사용 범위가 대단히 넓은 화합물이다. 또한 초산비닐

모노머나 셀루로스아세테이트 및 테레프탈산 합성의 중간체와 반응촉매로 많이 사용되고 있다. 이들 제조 공정에서 초산수용액을 회수하여 탈수시키기 위해서는 에너지의 소비가 과도하게 소요되어 에너지 절약형 공정의 개발이 요구되고 있다.

투과증발공정에 사용되는 막은 막표면 skin층에 분리하려는 물질과의 친화성을 향상시켜 물질을 선택적으로 투과시킬 수 있는 소재를 선정하는 것이 중요하다. 동시에 막 자체가 가지는 내압성, 내열성 및 내약품성 등의 사용 조건에 대응될 수 있는 막소재가 선정되어야 한다. 특히 물-초산계의 투과증발 분리는 Yoshikawa 등[4]이 acrylic acid-acrylonitrile 공중합체막과 acrylic acid-styrene 공중합체 막에 의한 연구를 수행하였고, Huang 등[5]은 nylon6 및 nylon6-PAA 블렌드 막상에 PAA를 graft시킨 막에 의한 연구를 수행하였다. 이들 연구에서 분리계수는 200-300, 투과유속은 0.003-0.038 kg/m^{2}hr로 분리계수는 적정한 값을 나타내고 있으나, 투과유속은 아주 낮아서 적정한 투과유속을 갖는 막의 연구가 필요하다. 또한 Rhim 등[6]은 PAA-PVA를 가교시킨 막에 의한 물-초산계의 투과거동을 분석하였다.

투과증발 공정에서 특수한 조건하에서 고기능성 분리성능을 가지는 막의 개발에 대한 요구가 증대되고 있다. 이에 대응하여 내열성, 내용매성이 우수한 고분자에 의한 분리성능을 요구한다. 특히 근년에는 방향족 폴리이미드 수지가 주목을 받고 있으며, 내열성, 내구성 및 기계-전기적 특성이 우수한 재질로 광범위하게 사용되고 있다. 이것은 분자 구성기가 가지는 결합에너지가 크고, 분자의 규칙성에 의한 유리전이온도가 높아서 250-300℃의 고온에서도 사용이 가능한 재료로서 한외여과막과 기체분리막으로도 시판되고 있다. 이와 같이 고분자의 특성이 우수한 폴리이미드를 투과증발 공정에 적용시킬 수 있는 막을 개발하기 위하여, 유기용매에 용해될 수 있는 폴리이미드 전구체(前驅體, precursor)인 폴리아믹산을 이용하여 상전이법에 의한 폴리이미드 비대칭막을 만들고, 이 막을 이용하는 분리특성의 연구에 대하여 많은 시도를 하였다[7-12]. Wrasidlo 등[13]과 Alegranti[14]는 방향족 폴리이미드에 대하여 연구하였는데, 이것은 용매에 대한 불용성이 대단히 우수하나 이미드기가 강직하여 성형성이 나쁜 단점이 있다. 이를 개선하기 위하여 고분자 주쇄에 에테르(ether) 결합과 카보닐(carbonyl) 결합을 도입하여 이미드기의 역할을 완화시키므로서 제막이 용이함을 알 수 있었고, 이를 바탕으로 기체분리막이 제조되어 시판되고 있다[15-17]. 이에 따라 본 연구에서는 고농도의 초산수용액(80 wt% 이상)을 분리하기 위하여 내용매성이 좋고, 고온에서의 내열성을 가지는 폴리이미드 비대칭막을 제막하여 막의 특성을 분석하고, 초산수용액의 투과증발 분리성능을 고찰하였다.

2. 실 험

2.1. 시약 및 재료

본 연구에 사용된 폴리아믹산(polyamic acid)은 Du Pont 사의 Pyre-ML 5057을 사용하였다. 제막에 사용된 용매는 N, N-dimethylacetamide(DMAc, Junsei Chemical), dope 용액의 첨가제로 페난스렌(phenanthrene, Tokyo Kasei)을 사용하였고, 상전이용 비용매류는 1급 시약을 사용하였다. 열처리용 고비점 용매는 디옥틸세바케이트(dioctylsebacate, Wako Chemical), 투과분리용 초산은 98 wt%의 1급 시약을 사용하였다.

2.2. 제막

제막의 개략도를 Fig. 1에 도시하였다. 균일한 막의 특성을 얻기 위하여 dope 액의 분산제로 페난스렌을 사용하였는데, 폴리아믹산 (20% in DMAc or NMP)에 일정 비율(1-5%)의 페난스렌을 완전 혼합시켜 dope 액을 만들었다. 이 용액을 50℃ 분위기에서 캐스팅하여 상온의 상전이 용액에서 24시간 침적시켜 폴리아믹산 막을 만들었다. 이것을 열처리 용액인 디옥틸세바케이트 용액에 옮겨서 24시간 방치 후에, 질소분위기의 열처리 진공로에서 373, 473, 573 K에서 각각 1시간씩 연속적으로 열처리에 의하여 이미드화 시켰다. 상온으로 냉각시킨 폴리이미드 막을 메탄올 용액에 침적시켜 열처리 용액을 완전 제거시킨 후 상온에서 진공 건조시켰다. 제막과정의 이미드화 반응 구조를 Fig. 2에 도시하였다.

2.3. 막의 물성 측정

상전이 용액에 따른 제막 특성을 고찰하기 위하여 여러 가지 상전이 용액을 이용하여 제막을 검토하였다. 열처리에 따른 이미드화의 특성은 FTIR(JASCO 300E)에 의하여 분석하였고, 막의 구조 특성은 전자현미경(SEM, HITACHI S-2460N) 사진에 의하여 관찰하였다.

2.4. 투과증발 분리실험

투과증발 실험에 사용된 장치의 개략도를 Fig. 3에 도시하였다. 투과셀의 유효단면적은 1.963×10^{-3} m^{2}이고 진공측의 투과압력은 0.1~6 torr로 일정하게 유지하였다. 공급원액은 항온조로부터 일정온도를 유지하

는 저장탱크에서 일정유속으로 투과셀로 순환시켜 공급하였다. 이때, 공급원액의 조작온도를 313, 323, 333, 343, 353 K로 변화시키면서 실험을 수행하였다. 투과액은 냉각 트랩에서 액체질소에 의하여 응축시켜 포집하고, 농도를 측정 하였다. 투과액의 분석은 GC (Shimadzu GC-14B)를 사용하였다. 막의 투과 분리 선택도는 다음 식에 의하여 분리계수를 계산하였다.

$$\alpha_{W/HAc} = \frac{(C_W/C_{HAc})_{permeate}}{(C_W/C_{HAc})_{feed}}$$

여기서, C_W와 C_{HAc}는 공급원액과 투과액 중의 물과 초산의 농도(wt%)이다.

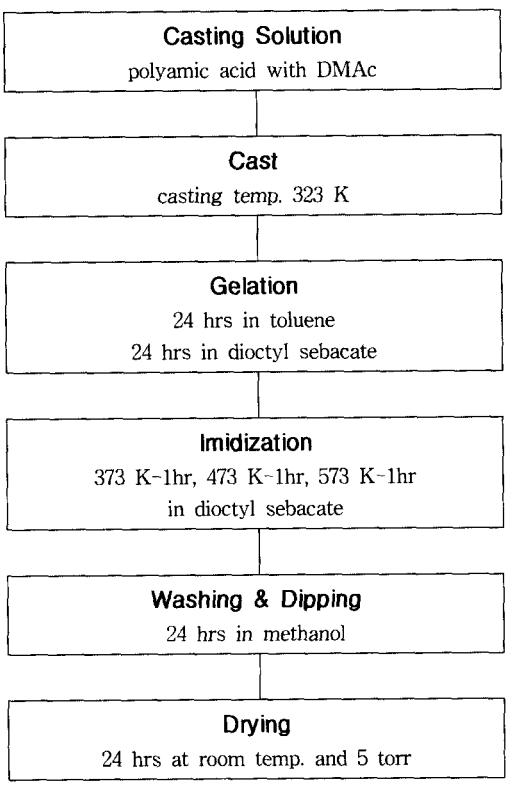

Fig. 1. Membrane preparation procedure.

3. 결과 및 고찰

3.1. 제막 및 막의 구조특성

폴리아믹산 전구체의 DMAc 용액에 페난스렌을 3% 혼합시킨 dope 액을 제막용 응고액(상전이 용액)에 투입하여 막의 형성상태를 검토하였다. 폴리아믹산 전구

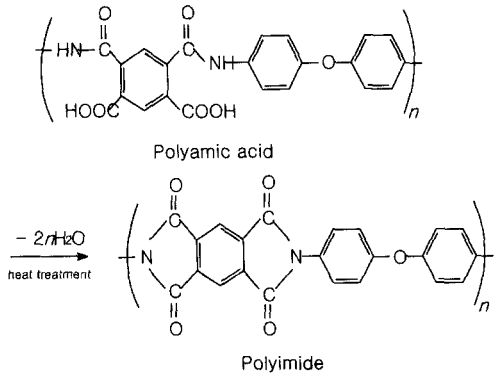

Fig. 2. The imidization reaction scheme of polyamic acid through heat treatment.

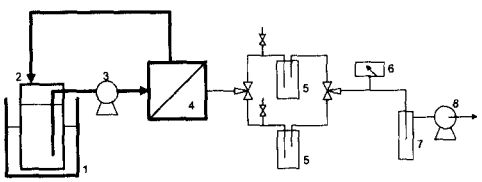

Fig. 3. Schematic drawing of pervaporation.

체가 용해되지 않는 비용매에 침적시켜 응고시키고, 열처리에 의하여 이미드화 시키는 방법을 채택하였다. 이때 이미드화율을 높이기 위해서는 573 K 이상까지 온도를 올릴 필요가 있다. 전구체를 투입시키는 비용매 응고액은 물이 가장 경제적이나 이미드화 반응이 탈수 분해반응으로 진행되기 때문에 막의 내열성을 높이는 데는 부적절한 것으로 판단되고, 적정한 응고액을 찾기 위하여 응고액의 종류에 따라 막의 성상을 관찰하였다. 이 결과로부터 막의 구조적 형상이 가장 좋은 *toluene*을 본 연구의 상전이 용액으로 결정하였다. 본 연구에서 수행한 응고액에 따른 막의 생성특성을 Table 1에 나타내었다.

폴리이미드 비대칭막의 단면을 관찰하기 위하여 전자현미경(SEM) 사진을 촬영하였다. Fig. 4에 나타낸 것과 같이 막의 단면구조는 상단의 조밀층과 하단의 스폰지 층의 구조를 가지고 있었으며, 열처리 과정에서 온도를 373 K로부터 573 K까지 승온과정을 거치는 동안에 이미드화가 진행되면서 막의 매트릭스화의 구조가 형성되는 것을 알 수 있었다.

Table 1. The characteristics of membrane preparation with gelation solution

gelation solution	membrane state
water(~5℃)	broken after heat treatment
toluene	excellent shape
ethanol	good shape
acetone	good shape
acetone-water	no gelation

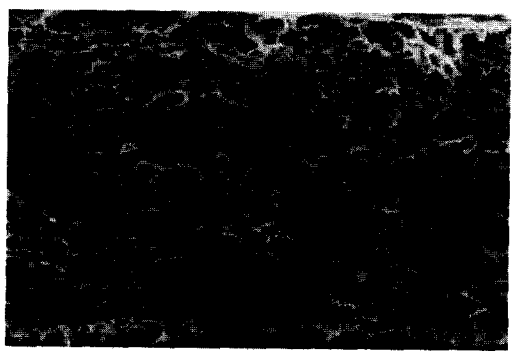

Fig. 4. Cross section view of prepared polyimide membrane.

열처리에 따른 폴리아믹산 전구체의 이미드화는 FTIR-ATR 분석에 의하여 관찰하였으며, 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 그림에 폴리아믹산 전구체와 폴리이미드 막의 이미드화를 비교할 수 있도록 도시하였다. 본 연구에서는 전구체 막을 디옥틸세바케이트 용액에 침적시켜 열처리장치에 넣고 내부를 5 torr 진공상태로 수분 및 산소를 배출시킨 후에 질소 분위기 하에서 열처리를 수행하였으며 이미드기가 1730 cm^{-1} 부근에서 가장 큰 피크를 보였고, 720, 600 cm^{-1} 부근에서도 약간의 피크를 확인할 수 있다. 이는 아미드(amide) 고리가 대부분 이미드화한 것으로 사료되었다. 특히 아미드 그룹의 이미드화를 열처리 온도에 따른 특성으로 관찰하기 위하여 UV 분석(JASCO V500)을 실행하였다. 550 nm 부근의 전이강도를 관찰하기 위하여 열처리 전의 상태와 573 K에서 열처리 후의 상태를 검토하였다. Fig. 6에 폴리아믹산 전구체와 열처리 후의 폴리이미드의 UV-spectra 강도를 도시한 것으로서 폴리아믹산을 573 K에서 열처리하므로서 아미드 그룹이 이미드화가 이루어지면서 피크의 파장이 전이되는 양상을 확인할 수 있었다.

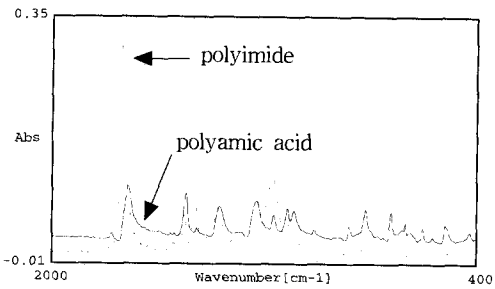

Fig. 5. FTIR-ATR spectra of polyimide membrane and polyamic acid.

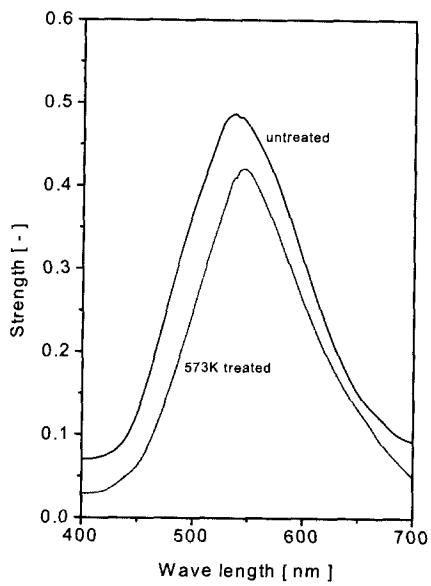

Fig. 6. The change of UV-spectra by thermal treatment on imidization.

3.2. 막의 투과 및 분리특성

막성능의 평가를 위하여 물-초산 계에서 연속조작에 의한 막의 경시변화에 의한 막의 내구성을 측정하였다. 이에 따라 막의 수명을 예측할 수 있는 특성을 검토하였고, 분리계수와 투과유속의 변화를 검토하였다. 투과분리 셀에 막을 장착하고 실험온도는 343 K에서 막의 내구성 시험을 수행하였으며, 투과측의 압력은 6 torr를 유지시켰다.

Fig. 7에 343 K에서 수행한 막의 내구특성 실험의 결과를 도시하였다. 투과실험을 수행하고 처음 5일까지는 분리계수가 감소하기 시작하여 195에서 180선으로 감소하였다. 이것은 막이 초기에 초산 수용액과 접

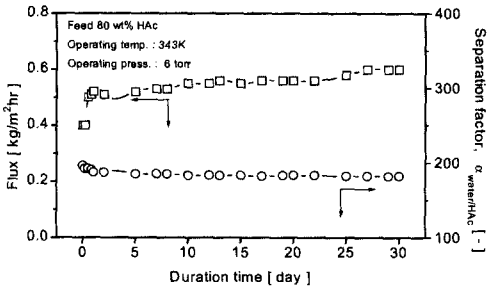

Fig. 7. Durability of PI membrane for HAc solution through pervaporation.

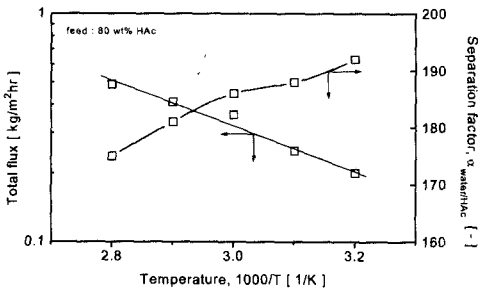

Fig. 8. The effect of total flux with temperature through pervaporation.

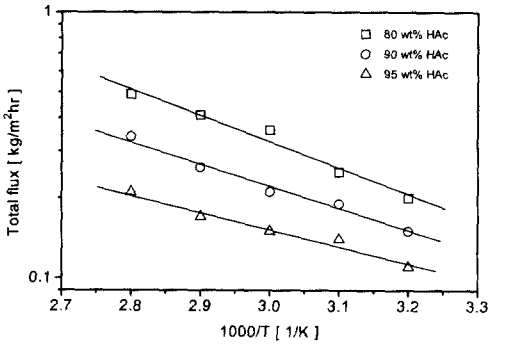

Fig. 9. Arrhenius plot of total flux and separation factor through pervaporation.

촉하면서 막표면으로 확산-용해되는 과정에서 팽윤현상이 일어나기 때문으로 판단되고, 이후의 단계에서는 약 30일 동안 동일한 조건을 수행하여도 초산 수용액에 대하여 막이 안정화되면서 급격한 변화를 보이지 않았다. 투과유속은 초기에 0.4 kg/m^{2}hr에서 막이 점진적으로 안정화되면서 증가하여 0.5~0.6 kg/m^{2}hr 사이의 변화를 보였고 30일을 진행하는 동안에 급격한 변화는 없었다. 이는 폴리이미드 막이 초산 수용액에서 막의 안정성이 충분히 보장되고 있음을 알 수 있다.

Fig. 8과 9에 PI 막의 온도변화에 따른 분리계수와 투과유속에 대한 Arrhenius plot를 도시하였다. Fig. 8은 공급원액의 농도가 80 wt% 초산 일 때 분리계수와 투과유속의 온도의존성을 도시하였다. 온도가 313 K에서 353 K로 증가함에 따라 분리계수는 192에서 175로 감소하였고, 투과속도는 0.2에서 0.5 kg/m^{2}hr로 증가하였다. 특히 온도증가에 따라 분리계수가 감소하는 것은 막의 활성층이 온도증가로 유리 전이점에 접근하여 투과활성계수가 감소하기 때문인 것으로 사료된다. Fig. 9는 공급원액의 농도변화에 따른 투과유속을 Arrhenius plot로 도시하였다. 투과유속과 절대온도의 역수는 선형적인 상관관계를 얻을 수 있었고, 이것은 실험온도 범위에서 막의 열적 안정성이 확보될 수 있는 것으로 온도변화에 따른 막의 구조특성은 변하지 않는 것으로 판단된다.

막투과 성능 평가 실험을 통하여 막투과 거동은 실제로는 복잡한 형상을 구성할 것으로 사료되며, 온도에 따른 투과거동이 상당히 중요한 것으로 판단되었다. 투과증발 공정에서는 조작온도가 높아진다는 것은 단순히 증기압이 높아져서 막투과의 구동력이 높아지는 것뿐만 아니라 막 자체로도 투과거동이 용이해지는 것으로 생각된다. 이것은 온도변화에 따른 투과특성으로 Fig. 9에 제시한 Arrhenius plot에서 보는 것과 같이 온도의 효과는 막투과의 구동력을 높여주는 효과보다는 막 자체의 투과성을 증가시켜주는 효과가 더 클 것으로 추정된다. 따라서 온도가 높아질수록 막의 투과성이 증가하는 것은 막소재인 고분자의 용액에 대한 점성율이 높아져서 막내의 투과물질의 확산을 용이하게 하는 것으로 사료된다. 이에 대한 특성을 보여주기 위하여 Fig. 10, 11에 초산 및 물의 투과유속을 제시하였다. acetic acid 성분의 투과유속은 공급원액의 농도증가에 따른 변화가 아주 적었다. 온도증가에 따른 변화를 보이는 것은 PI 비대칭막의 표면층(skin layer)이 팽윤화가 진행되어 막의 고분자쇄의 망상구조가 확장되어 투과유속이 증가하는 것으로 판단된다.

4. 결 론

폴리아믹산 전구체를 이용하여 습식 제막법으로 열처리에 의하여 비대칭 폴리이미드 막을 제조하였고, 이 막을 이용하여 물-초산 계의 투과증발 분리실험을 수행하고 다음의 결과를 얻었다.

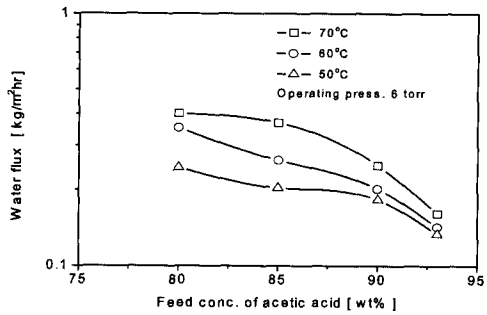

Fig. 10. The effect of feed HAc concentration on water flux through pervaporation.

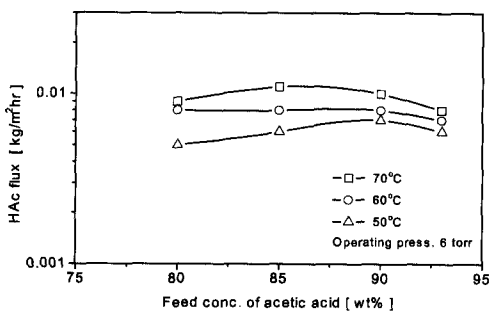

Fig. 11. The effect of feed HAc concentration on HAc flux through pervaporation.

(1) 상전이법에 의한 제막에서 폴리아믹산의 비용매로 톨루엔이 가장 안정적인 제막용 용매로 사용할 수 있었다.

(2) 막의 열처리는 373, 473, 573 K에서 각각 1시간씩 처리하는 것이 가장 효과적이었으며, 이때 이미드화에 의한 막의 매트릭스 구조를 얻을 수 있었다.

(3) 폴리이미드 막은 물-초산 계에서 투과증발 분리실험에서 열내구성 및 화학적 안정성이 우수하였다. 막의 투과증발 분리특성은 조작압력 6 torr, 조작온도 343 K에서 80 wt% 초산 수용액계의 분리계수는 180, 투과유속은 약 0.5kg/m^{2}hr을 얻을 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 에너지자원기술개발지원센터(RaCER)의 에너지절약기술개발의 자금지원 및 경일대 학술연구지원에 의하여 수행되었습니다. 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. R. C. Binning, R. J. Lee, J. F. Jennings, and E. C. Martin, *I&EC*, **53**, 45 (1961).
2. B. B. Long, *I&EC Fundtls.*, **4**, 445 (1965).
3. H. E. A. Bruschke and G. F. Tusel, "Memb. & Memb. Processes", Plenum Press., N. Y. 581 (1986).
4. M. Yoshikawa, T. Takahashi, K. Sanui, and N. Ogata, *膜(Maku)*, **10**, 247 (1985).
5. R. Y. M. Huang and Y. F. Xu, *J. Memb. Sci.*, **43**, 143 (1989).
6. 임지원, 염충균, 김선우, *멤브레인*, **6**, 227 (1996).
7. 岡本健一, 谷原望, 田中一宏, 喜多英敏, *Membrane Symposium(Japan)*, **5**, 101 (1993).
8. H. Kita, S. Sasaki, K. Tanaka, K. Okamoto, and M. Yamamoto, *Chem. Lett.*, **12**, 2025 (1988).
9. M. Yoshikawa, H. Yokoi, K. Sanui, and N. Ogata, *Polymer J.*, **17**, 1281 (1985).
10. A. Iwama and Y. Kazuse, *J. Memb. Sci.*, **11**, 297 (1982).
11. H. Yanagishita, K. Nakane, and H. Yoshitome, *Kobunshi Ronbunshi*, **49**, 1011 (1992).
12. H. Ohya, H. Futamura, T. Ichihara, Y. Negishi, and K. Matsumoto, *膜(Maku)*, **15**, 139 (1990).
13. W.J. Wrasidlo, U.S. Pat. Appl., 316, 935 (1974).
14. C.W. Alegranti, U.S. Appl., 273, 805 (1974).
15. 宇部興産, 公開特許 57-170, 934 (1982).
16. 宇部興産, 公開特許 57-170, 935 (1982).
17. 宇部興産, 公開特許 57-170, 936 (1982).