

PU/PDMS 막을 이용한 증기투과공정에 의한 물로부터 휘발성 유기화합물 제거

남 상 용* · 김 영 진* · 천 세 원 · 임 지 원[†]

한남대학교 공과대학 화학공학과 대전시 대덕구 오정동 133

*경상대학교 공과대학 고분자공학과, 공학연구원 경상남도 진주시 가좌동 900
(2004년 5월 23일 접수, 2004년 6월 17일 채택)

Removal of VOCs from Water by Vapor Permeation through PU/PDMS Membrane

Sang Yong Nam*, Young Jin Kim*, Se Won Cheon, and Ji Won Rhim[†]

Department of Chemical Engineering, Hannam University, Daejeon 306-791, Korea

*Department of Polymer Science and Engineering, Engineering Research Institute Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea

(Received May 23, 2004, Accepted June 17, 2004)

요 약: 막을 이용한 증기투과는 유기용제 및 휘발성 유기화합물의 제거와 관련되는 환경문제와 결부되어 활발한 연구가 진행되고 있다. 막을 이용한 휘발성 유기화합물 증기의 분리는 막 재질은 높은 온도에도 견딜 수 있어야 하고 증기에 대한 화학적 저항성도 매우 좋아야 한다. 증기투과에 가장 널리 쓰이고 있는 PDMS (polydimethylsiloxane)의 단점을 보완하기 위해 본 연구에서는 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI), PDMS 소프트 세그먼트를 기초로 한 polyurethane-polysiloxanes (PU/PDMS)를 합성하고 그들의 증기투과 특성을 연구하였다. 각 Feed에 대한 팽윤도는 톨루엔 > 1,2-이염화에탄 > 헥산 순으로 나타났다. Feed의 농도가 증가할수록 톨루엔과 1,2-이염화에탄의 flux는 점차 증가하는 경향을 나타내었지만, 헥산은 feed의 농도가 증가하여도 flux의 변화가 나타나지 않았다. PU/PDMS 막은 VOCs와 상대적으로 높은 친화도를 가지고 있기 때문에 permeate에서의 농도는 50% 전후로 일정하게 나타났다.

Abstract: PU/PDMS(Polyurethane/poly(dimethylsiloxane) membranes were prepared to enhance chemical resistance over VOCs from 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI), poly(dimethylsiloxane) (PDMS). Swelling characteristics and vapor permeation performance of toluene, 1,2-dichloroethane, hexane through PU/PDMS membrane with various feed VOCs concentration were investigated. Swelling ratio of VOCs showed tendency of Toluene > 1,2-dichloroethane > hexane. Flux of toluene and 1,2-dichloroethane increased with increasing feed concentration while the flux of hexane maintained with increasing feed. VOCs concentration in permeate maintained 50 wt% of concentration due to high affinity of PU/PDMS membranes to VOCs.

Keywords: Vapor permeation, VOCs, PU/PDMS membranes

1. 서 론

WHO의 비등점에 기초한 분류에 의하면 휘발성 유기화합물(Volatile Organic Compounds; VOC)이란, 비등점이 50~240°C까지인 유기화합물을 가리키는 용어이다. 대표적인 휘발성유기화합물로는 포름알데히드, 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 트리클로로에틸렌, 이염화에탄, 이소프로필알코올, 메틸에틸케톤 등이 있다. 이들은

자체적으로 유해성을 나타내기도 하며 지표권에서 질소산화물과 함께 오존, 과산화아세틸질산염(Peroxyacetylnitrate: PAN) 등을 생성시켜 대기환경 내에서 광화학 오염을 야기하는 하이테크 오염물질로 알려져 있다[1]. 환경적인 측면에서 휘발성유기화합물들을 제거/회수하는 일은 환경적 측면과 경제적 측면에서 모두 대단히 중요하다.

휘발성 유기화합물의 처리방법은 크게 나누어 VOC 물질을 회수/재사용하는 방법과 분해하는 방법이 있다 [2]. 이러한 VOC를 제거 및 회수하는 다양한 공정들

[†]주저자(e-mail : jwrhim@mail.hannam.ac.kr)

중에서 막을 이용한 증기투과는 약 10년 내외의 비교적 짧은 역사를 가지고 있지만 최근들어 대기 중으로 방출되는 유기용제 및 휘발성유기화합물의 제거와 관련되는 환경문제와 결부되어 활발한 연구가 진행되고 있다[1-5].

막에 의한 증기투과(vapor permeation; VP)는 투과증발(pervaporation; PV)과 매우 흡사한 점을 가지고 있으나, 투과증발에서는 공급부가 액체상태의 혼합물로 분리되어지는 성분이 막을 통과한 후 투과부에서 증기상태로 증발되는 반면, 증기투과는 공급부가 보통 기체와 증기의 혼합물 상태로 이중 기체보다 투과도가 상대적으로 큰 증기가 막을 통해 선택적으로 투과함으로써 분리가 일어나게 되므로 휘발성유기화합물의 분리에 매우 유리한 막분리 공정이다. 증기투과를 이용한 막을 이용한 휘발성유기화합물의 분리는 투과도와 선택도의 요구사항에서 기체분리와는 다르고 막 재질은 높은 온도(200°C 이상)에도 견딜 수 있어야 하고 증기에 대한 화학적 저항성도 매우 좋아야 한다[3].

실리콘계 탄성중합체들은 우수한 산화성과 열적안정성, 월등한 기체투과도와 생체적합성을 가지고 있는 높은 성능의 물질로 알려져 있다[4]. 그러나 이것은 매우 낮은 기계적 특성을 보이고 있어서 이런 점을 극복하기 위해서 폴리우레탄, 폴리아미드나 폴리카보네이트계 폴리우레탄을 기초로 한하드 세그먼트와 소프트 세그먼트 폴리부타디엔, 폴리이소부틸렌이나 PDMS로 블록혼성중합체를 제조하였다[5]. 폴리우레탄에서의 기체투과거동을 결정하는 요소는 방향족(하드 세그먼트)과 폴리오(소프트 세그먼트) 그리고 다른 사슬 첨가물에 의존한다[6-8]. 특히 폴리에테르나 폴리에스테르계 폴리우레탄과 폴리우레탄우레아 막들에 관한 많은 연구들에서 폴리우레탄 막의 구조가 우수한 기체 투과특성을 나타낸다는 결과가 발표되어 왔으며[7,10-12], 특히 폴리우레탄과 폴리우레탄우레아를 기초로 한 PDMS를 이용하여 기체분리 및 증기투과의 특성들을 보고한 다양한 문헌들이 있다[13-17]. 또한 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI), poly(tetramethylene oxide)(PTMO), 폴리에틸렌옥사이드(poly(ethylene oxide); PEO), 폴리프로필렌옥사이드(poly(propylene oxide); PPO), 프로필렌옥사이드-에틸렌옥사이드혼성중합체(propylene oxide-ethylene oxide triblock; PEO-PPO-PEO), PDMS와 mixed PDMS/PTMO (polytetramethyleneoxide), PDMS/PEO, PDMS/PPO 와 PDMS/PEO-PPO-PEO 소프트 세

그먼트를 기초로 한 폴리우레탄과 폴리우레탄우레아를 합성하여 그들의 증기투과 특성 관계구조 연구결과들이 발표되고 있다[16,17].

본 연구에서는 이러한 연구결과들에 기초하여 증기투과에 가장 널리 쓰이고 있는 PDMS의 단점을 보완하기 위해 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI)를 하드 세그먼트로 하고, PDMS를 소프트 세그먼트로 하여 PU/PDMS를 합성하고, 그들의 휘발성유기화합물의 증기투과 특성을 관찰하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 재료

Amine terminated PDMS (Mn : 900과 1600, shinetsu Co., Japan)는 구매하여 사용하였고 N,N-Dimethyl formamide (DMF)는 SHOWA Chemical INC. 그리고 헥산은 JUNSEI에서 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI), 1,4-butanediol (BD), dibutyltin dilaurate (DBTDL), tetrahydrofuran (THF), N,N-dimethyl acetamide (DMAc), 툴루엔, 1,2-이염화에탄 등은 모두 Aldrich에서 구매하여 전처리 없이 사용하였다.

2.2. PU/PDMS의 합성

MDI와 BD는 디이소시아네이트와 사슬첨가물로서 사용했으며 소프트 세그먼트는 PDMS를 사용하였다. 3:1 이나 2:1의 부피비율을 가지는 THF와 DMAc의 혼성용매체계의 용해도를 조절하기 위하여 사용하였다. 단일 소프트 세그먼트 폴리우레탄의 중합은 PDMS의 첨가없이 DMAc 용액에서만 수행하였다. PU/PDMS의 경우는 질소하에 MDI 용액이 들어있는 삼구플라스크에다가 PDMS용액을 깔때기를 이용하여 적하하여 첨가하였고 혼합물을 2 h 동안 격렬하게 교반해줬다. 그리고 30 min 후 촉매로써 DBTDL을 첨가된 폴리오과 PDMS 함량의 0.1 wt%로 첨가하고 70°C에서 격렬하게 교반하였다. 3 h 후, 혼합물을 상온에서 식히고 미반응한 단량체와 저중합체를 제거하기 위해 메탄올 수용액에 침적시켰다. 침적된 PU/PDMS는 즉시 50°C 진공 건조기에서 48 h 동안 건조시켰다. 모든 막은 10 wt% DMF 용액으로 유리판에 캐스팅하고 60°C 진공 건조기에서 24 h 동안 건조시켰다. 막의 두께는 40~45 μm 이었다.

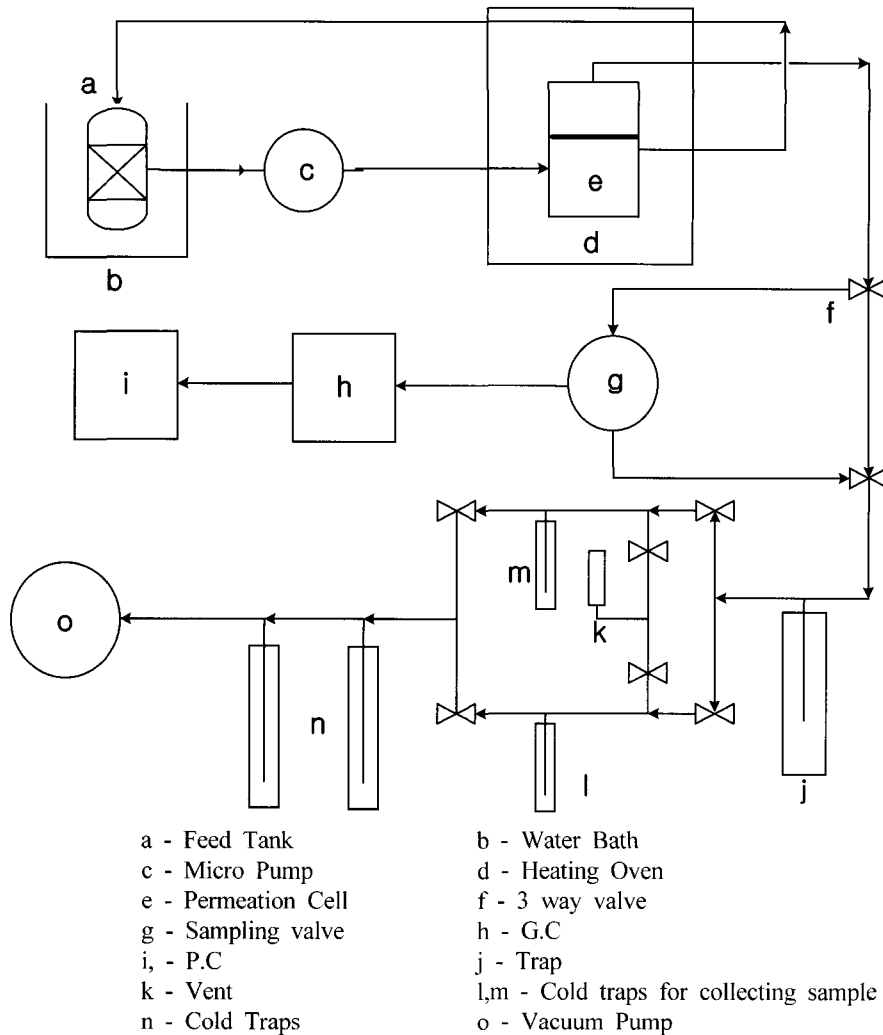


Fig. 1. Schematic diagram of vapor permeation apparatus.

2.3. 팽윤도 측정

투과물질과 막의 친화성을 알아보기 위해 각각의 시료막을 준비하여 일정 온도에서 팽윤시키고자 하는 용액에 하루 이상 충분히 침적한 후, 꺼내어 여과지로 표면에 부착한 용액을 빨리 닦아낸 후 밀폐용기에 넣고 칭량하였다. 이 때 톨루엔, 헥산, 1,2-이염화에탄의 농도는 각각 100, 300, 500 ppm, 100%로 변화시키며, 상온에서 실험을 수행하였다. 다음으로 이것을 건조기에 넣어 수분을 완전히 제거한 후 밀폐용기에 옮겨 칭량하여 건조 탈수에 의한 질량 감소량을 건조막 1 g 기준으로 구하여 팽윤도(swelling ratio)를 계산한다.

$$Swelling \ ratio = \frac{W_s - W_d}{W_d} \times 100 \% \quad (1)$$

여기서, W_s 는 팽윤시의 시료의 무게, W_d 는 건조된 상태의 막의 무게를 나타낸다. 팽윤정도의 실험 오차를 줄이기 위하여 측정을 10회 이상 수행하였다.

2.4. 증기투과(Vapor permeation (VP))

연구에서 사용된 실험 장치와 투과 셀은 Fig. 1, 2에 나타내었다. 투과 셀(Fig. 2)은 각 조성에 따른 공급액이 온도에 따라 공급액의 포화증기가 막 표면에 공급될 수 있도록 설계되었다. 막의 유효 단면적은 14.2 cm^2 이며 원액조는 1 L의 용량을 갖는다. Feed의 온도를 유지하기 위해 항온조를 설치하였고, 공급액은 마이크로 펌프에 의해 cell의 밑 부분을 통해 공급되며 윗부분을 통해 셀을 빠져 나간다.

단, 공급액이 과량 공급되어 막의 표면과 직접 접촉

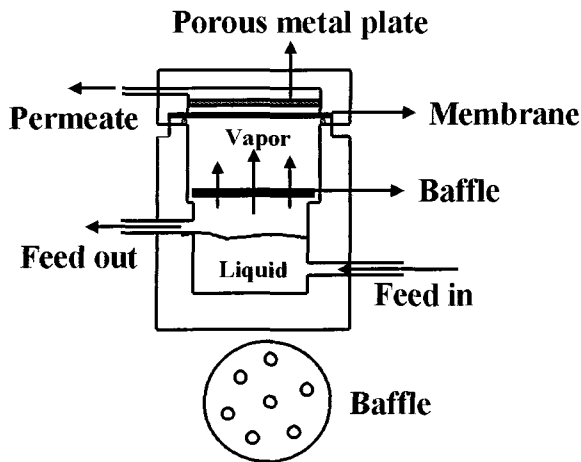


Fig. 2. Configuration of the vapor permeation cell.

하지 않도록 적당하게 유량을 조절해야 한다. 또한 투과 셀을 오븐 안에 설치하여 투과 셀 내부의 공급액과 동일한 온도를 유지해 줌으로써 포화증기가 응축되는 것을 방지한다. 투과측 압력은 진공펌프를 이용하여 일정한 압력을 유지하였으며 정상상태 조건에 도달한 후 일정한 시간 간격으로 투과된 시료의 무게를 측정하여 Flux를 계산할 수 있다. 공급액의 종류는 톨루엔, 헥산, 1,2-이염화에탄 3가지이며, 공급액의 농도에 따라 100, 300, 500 ppm으로 변화시켜 주었다. 투과온도는 45, 55, 65°C이었으며 투과된 시료의 성분 분석은 온라인으로 연결된 기체 크로마토그래프를 이용하여 분석하였다. 기체 크로마토그래프는 도남인스트루먼트(Donam Instrument Inc.)사의 DS 6200 model을 사용하였으며 sample injector(six-port valve)와 TCD 검출기와 packed column을 사용하였다. 그리고 다음과 같은 관계식으로부터 Flux와 선택도(separation factor, α)를 계산하였다.

$$Flux = \frac{Q}{A \times T} \quad (2)$$

$$\alpha_{ij} = \frac{(y_i/y_j)}{(x_i/x_j)} \quad (3)$$

식 (2)에서 Q는 투과된 양, A는 막의 유효 단면적, T는 분리시간을 나타내고 있으며 식 (3)에서 x는 공급 혼합액의 조성(feed composition), y는 투과성분의 조성(permeate composition)을 나타내며 i와 j는 각각의

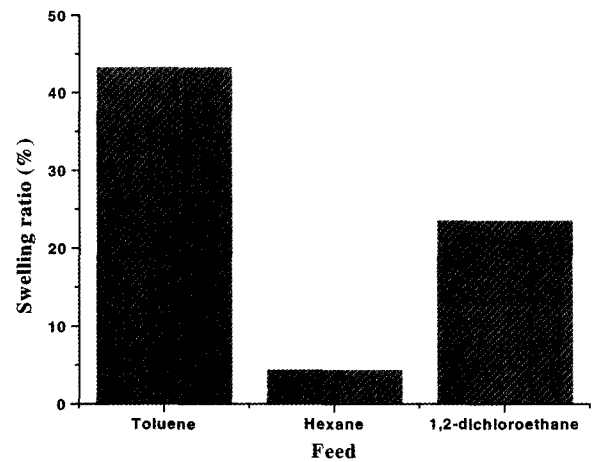


Fig. 3. Swelling ratio of toluene, 1,2-dichloroethane and hexane in PU/PDMS membrane.

성분을 나타내는데 성분 i는 우선적으로 투과된 성분을 나타낸다.

3. 결과와 고찰

3.1. PU/PDMS 막의 팽윤거동

Fig. 3에 실험에 사용한 휘발성유기물질인 톨루엔, 헥산, 1,2-이염화에탄에 대한 팽윤도(swelling ratio)를 나타내었다. 전체적으로 팽윤도가 50% 이하로 나타났다. Favre는 가교고분자에 대한 용매들의 팽윤거동들을 조사하고, 고분자와 용매간의 팽윤도 거동을 용해도상수와 Flory-Huggins parameter의 관계로 설명하고자 하였다[18]. Fig. 3에서 나타나는 PU/PDMS에 대한 톨루엔의 팽윤도는 Favre가 제시하는 가교 PDMS에 대한 팽윤도와 비슷하나 다소 떨어지는 정도를 나타내고 있다. 이는 본 실험에서 사용한 PU/PDMS는 강한 수소결합을 가지는 하드 세그먼트의 함량이 높기 때문으로 이해된다. PU/PDMS에 대한 팽윤도는 톨루엔 > 1,2-이염화에탄 > 헥산의 순서로 나타나는데, 이는 PU/PDMS와 휘발성유기화합물들의 용해도상수(δ)의 차이로 설명할 수 있다.

Van Krevelen은 고분자와 용매의 응집에너지밀도로부터 구할 수 있는 용해도상수(δ)로 고분자와 고분자 또는 고분자와 용매간의 용해도 또는 팽윤도를 설명하고 있다[19]. 응집에너지밀도값이 비슷한 고분자와 용매를 섞어주게 되면 무한대의 팽윤이 일어나게 되어서 결국은 용매의 양이 충분히 많은 경우에 고분자는 용

Table 1. Solubility Parameters of VOCs and Various Solvent for PU/PDMS (MPa^{1/2})

	δ	δ_d	δ_p	δ_h
Toluene	18.2	17.3	1.4	2.0
1,2-dichloroethane	20.1	18.8	5.3	4.1
Hexane	14.8	14.8	0.0	0.0
THF	19.5	18.9	5.7	8
DMAC	22.8	16.8	11.5	10.2
NMP	22.9	17.9	12.3	7.2

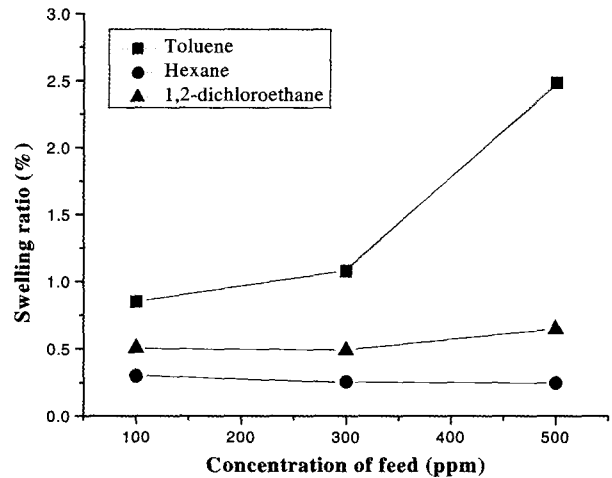
매에 용해되게 된다고 설명하며, 가공된 고분자의 경우에는 같은 용해도 상수값을 가지는 용매에 대해서 가장 큰 팽윤도를 나타낸다고 설명하고 있다.

Table 1에 실험에 사용된 톨루엔, 1,2-이염화에탄, 헥산과 PU/PDMS의 용매인 THF, DMAC, NMP에 대한 용해도 상수를 나타내었다. 용해도 상수는 일반적으로 세가지의 분자간력에 의하여 구분이 되는데 각각 분산력, 극성, 수소결합으로 나누어지게 된다.

$$\text{용해도상수}^2(\delta^2) = \delta^2_{\text{dispersion}} + \delta^2_{\text{polar}} + \delta^2_{\text{hydrogen bonding}}$$

고분자를 구성하는 관능기에 따라서 Group contribution법으로 PU/PDMS의 값을 구하게 되면 약 19 MPa^{1/2}의 값을 가진다. PU/PDMS와 비슷한 값을 가지는 톨루엔과 1,2-이염화에탄이 헥산보다 높은 팽윤도를 나타내는 것은 이러한 용해도 상수의 차이 때문인 것으로 보인다.

일반적으로 용매와 고분자가 비슷한 용해도 상수를 가지는 경우에는 고분자가 쉽게 용해가 된다고 알려져 있으나, 톨루엔과 1,2-이염화에탄의 팽윤도가 50% 이하인 것은 용해도 상수 중에서 수소결합에 의한 용해도 상수의 차이 때문인 것으로 사료된다. Burrel에 의하면 용해도 상수값이 비슷할지라도 수소결합이 강하냐 약하냐에 따라서 용해 또는 팽윤도가 차이가 날 수 있다고 설명하고 있다[20]. Table 1을 보면 PU/PDMS의 용매로 사용이 되는 THF, DMAC, NMP의 δ_h 값이 휘발성유기화합물들과 큰 차이가 나는 것을 알 수 있다. 또한 톨루엔이 1,2-이염화에탄보다 높은 팽윤도를 나타내는 것은, PU/PDMS에서 강한 수소결합을 가지는 하드 세그먼트보다 소프트 세그먼트인 PDMS domain으로 팽윤이 용이하게 일어나기 때문인 것으로 사료된다. δ_h 를 비교하여 보면, 톨루엔의 수소결합력

**Fig. 4.** Effect of feed concentration on swelling ratio of PU/PDMS membrane at 25°C.

이 1,2-이염화에탄보다 작은것을 알 수 있으며, 이러한 이유로 소수성이 강한 PDMS에 대해서 더 큰 팽윤도를 나타내는 것으로 보여진다. Favre 등도 PDMS에 대한 톨루엔의 팽윤도가 톨루엔보다 수소결합력이 큰 에탄올이나 아세톤보다 작다는 것을 보고한 바 있다[18].

투과물질에 대한 막의 실제 투과실험 조건에서의 팽윤도를 알아보기 위해 Feed의 종류에 따른 PU/PDMS 막의 팽윤도 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 각 Feed의 100 ppm에서는 0.2~0.8%의 팽윤도가 나타났으며 농도가 높아짐에 따라 톨루엔과 1,2-이염화에탄에 대해서는 점차적으로 증가하는 경향을 보였으나 헥산에 대해서는 별 영향이 없었다. Fredenslund 등은 고분자에서 용매의 농도가 증가할수록 용매의 활동도가 증가하는 것이 용매와 고분자간의 분자구조의 차이에 의한 상호작용이 서로 다르기 때문으로 설명하고 있으며[21], Dorgan 등도 분자구조의 차이에 의해서 상호작용이 큰 용매가 막 내부로 우선적으로 선택흡착이 되고, 농도증가에 따라서 활동도가 증가한다고 보고한 바 있다[22].

일반적으로 휘발성유기화합물이 고분자 막을 투과하는 경우 고분자 내로 침투에 의한 흡착은 막을 통해 이동하는 구실을 하고 고무상 고분자막에서 '용해·확산 메커니즘'으로 인해 분자가 이동하게 된다. PU/PDMS막은 강한 수소결합을 가지는 하드 세그먼트를 가지면서 PDMS에 의해서 고무상이 도메인으로 존재하는 형태이므로 일반적인 고무상고분자보다는 투과 확산도가 다소 낮아질 것으로 팽윤도의 결과로부터 예

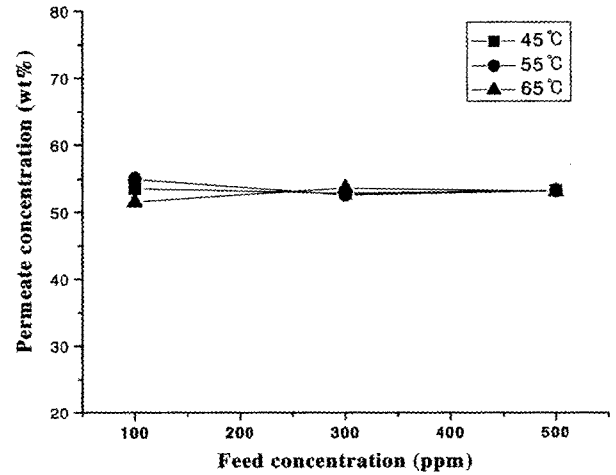
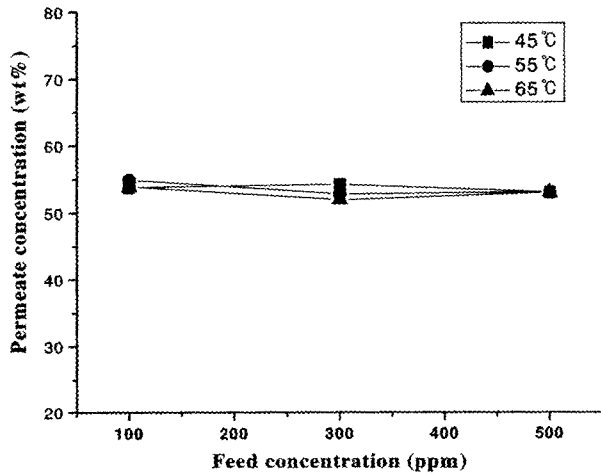
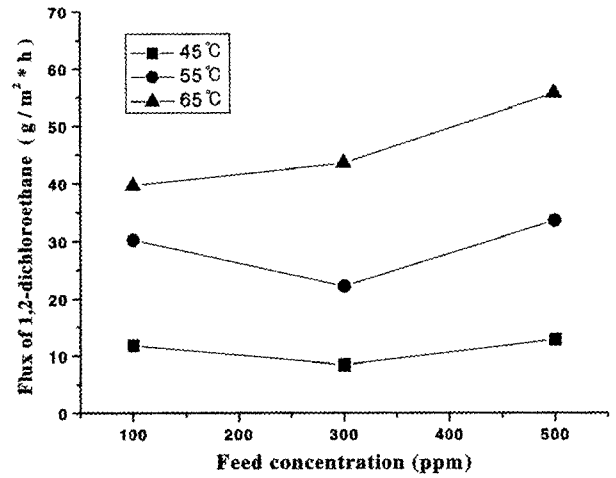
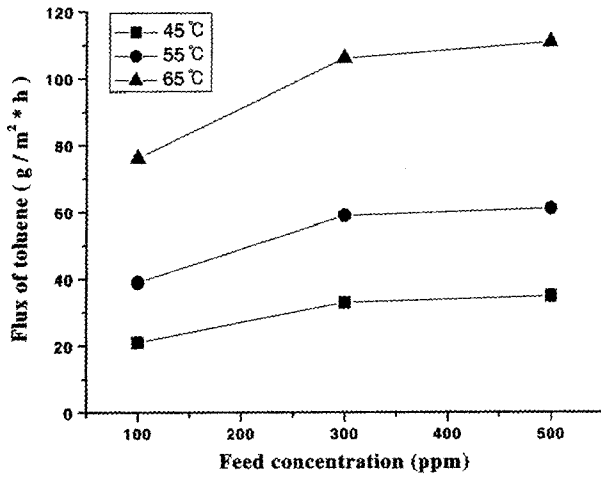


Fig. 5. Effect of feed toluene concentration on flux and toluene concentration in permeate through PU/PDMS membrane.

Fig. 6. Effect of feed 1,2-dichloroethane concentration on flux and toluene concentration in permeate through PU/PDMS membrane.

축이 되며, 용해도는 소프트 세그먼트인 PDMS에 대한 각각의 휘발성유기화합물의 용해도 차이에 의해서 결정될 것으로 사료된다. 팽윤도의 결과로부터 PU/PDMS에 대하여 용해도가 가장 큰 것으로 보여지는 톨루엔에 대한 투과도가 가장 클 것으로 예상된다.

3.2. 휘발성유기화합물의 증기투과

증기투과는 증기발생기, 압축기 등의 장비를 사용하거나 대기 중의 VOC를 제거하는 것이 원칙이지만 실험실 장비로는 이와 같이 연구를 수행하는 것이 다소 애로점이 있어 간접적으로 공급부(휘발성유기화합물 용액) 내에 존재하는 휘발성유기화합물을 제거하는 실험을 진행하였다. 공급액 농도변화에 따른 톨루엔, 1,2-

이염화에탄, 헥산의 flux와 투과부에서의 농도를 각각 Figs. 5~7에 나타내었다. Feed 중의 휘발성유기화합물의 농도가 증가할수록 톨루엔과 1,2-이염화에탄의 농도는 점차 증가하는 경향을 나타내고, 헥산은 공급액 중에서의 농도가 증가하여도 flux의 변화가 나타나지 않았다. 이는 앞의 팽윤도 결과에서 설명한 바와 같이 톨루엔과 1,2-이염화에탄은 휘발성유기화합물의 막을 통한 투과가 주로 이루어지리라고 생각되는 PU/PDMS 막의 소프트 세그먼트 도메인에서의 용해성이 우수하여 농도가 증가할수록 활동도가 증가하여 나타나는 것으로 보여진다. 그러나 실험에 사용된 모든 휘발성유기화합물은 물과 비교하여서 PU/PDMS막에 대해서 상대적으로 높은 친화도를 가지고 있기 때문에 투

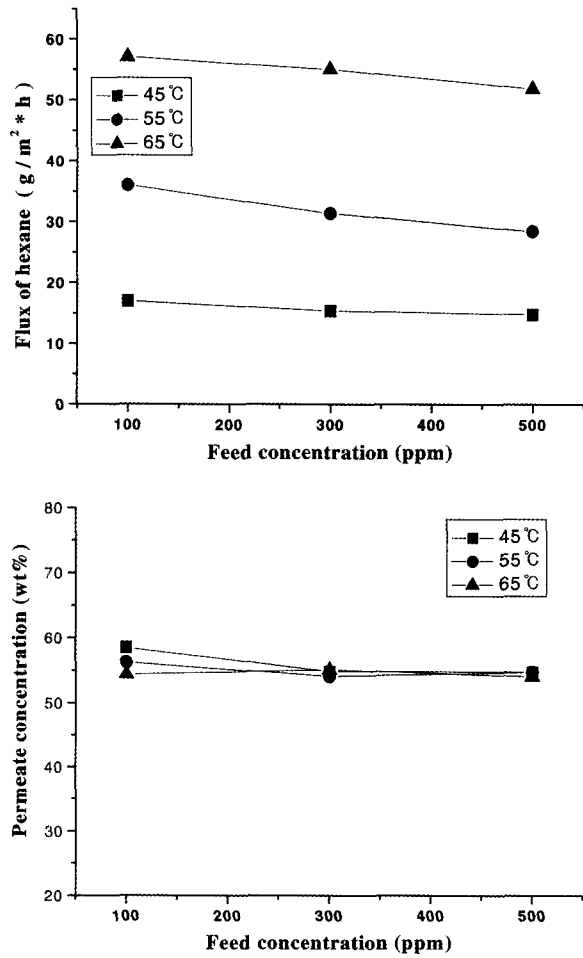


Fig. 7. Effect of feed hexane concentration on flux and toluene concentration in permeate through PU/PDMS membrane.

과부에서의 농도는 50% 전후로 일정하게 나타나고 있다. 이는 휘발성유기화합물의 농도가 매우 낮은 농도 이면서 PU/PDMS와의 친화도가 높기 때문에 사료된다. 휘발성유기화합물로만 구성된 혼합물을 분리하게 된다면 각각의 휘발성유기화합물과 PU/PDMS 막간의 친화력과 분자간 상호작용이 차이가 나기 때문에 투과도와 선택도에서 반드시 차이가 나타날 것으로 기대된다.

또한 조작온도 증가에 따라서 실험에 사용된 모든 휘발성유기화합물의 flux의 증가가 나타나고 있으나, 투과부에서의 농도는 변화가 거의 없는 것으로 나타났다. 이는 조작온도가 증가할수록 소프트 세그먼트의 고분자 사슬의 움직임이 커지게 되면서 고분자 막의 자유부피가 증가함과 동시에 고분자 막을 통과하는 휘

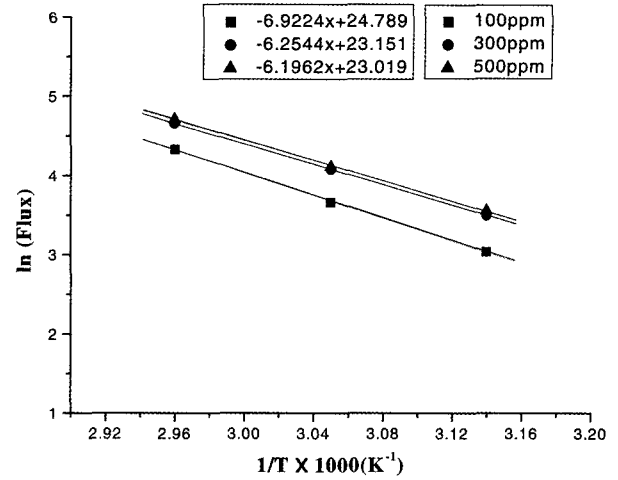


Fig. 8. Effect of operating temperature on toluene flux through PU/PDMS membrane.

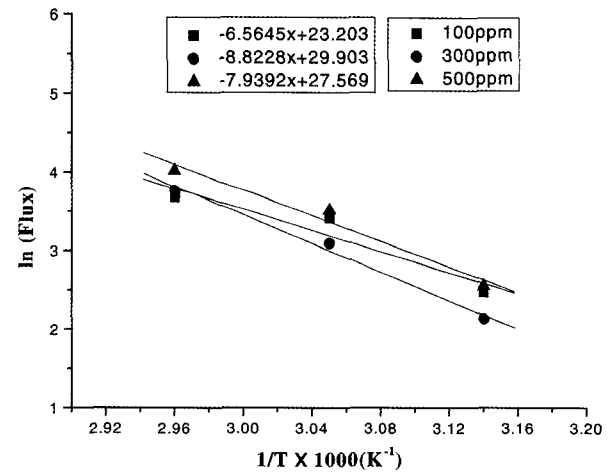


Fig. 9. Effect of operating temperature on 1,2-dichloroethane flux through PU/PDMS membrane.

발성유기화합물의 활동도도 증가하기 때문으로 생각되어진다. 투과증발막을 이용한 탈수분리에 있어서는 조작온도의 증가에 따라서 물의 투과도가 증가하면서 가소화현상이 가속되어서 물과 함께 알콜 등의 투과물이 동시에 투과도가 증가하여서 선택도가 다소 감소하는 현상이 보고되고 있지만, 본 실험에서는 조작온도의 증가에 따라서 휘발성유기화합물과 물의 투과도가 동시에 증가하기는 하나, 한 성분에 의한 가소화현상이 가속화되는 현상은 나타나지 않는 것으로 보여진다.

Figs. 8~10에 톨루엔, 1,2-이염화에탄, 헥산의 조작온도변화에 따른 flux의 변화를 나타내었다. PU/PDMS

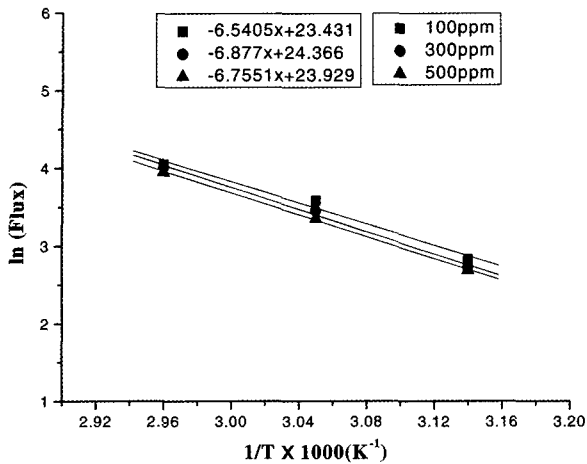


Fig. 10. Effect of operating temperature on hexane flux through PU/PDMS membrane.

Table 2. Activation Energies of VOCs (KJ/mole)

	Toluene	1,2-dichloroethane	Hexane
100 ppm	6.92	6.56	6.54
300 ppm	6.25	8.82	6.88
500 ppm	6.20	7.94	6.76

막을 통한 휘발성유기화합물의 활성화에너지는 다음의 식으로 구할 수 있으며, 각각의 feed 농도에서의 휘발성유기화합물의 활성화에너지는 Table 2에 정리하였다.

$$P = P_0 \exp(-E_p/RT)$$

일반적으로 투과증발이나 증기투과에 있어서, 조작 온도의 상승에 따라서 투과유량은 아레니우스 식에 따라서 지수적으로 증가한다고 알려져 있다. 이는 조작 온도가 상승하게 되면 투과물의 활동도가 증가하게 되고, 더불어서 고분자 사슬의 유연성도 증가하기 때문으로 알려져 있으며, 본 연구에서도 투과물들의 투과 유량이 지수적으로 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 공급액의 농도를 100, 300, 500 ppm으로 변화시키는 경우에 톨루엔 수용액은 6.92, 6.25, 6.20, 1,2-이염화에탄 수용액은 6.56, 8.82, 7.94, 헥산 수용액은 6.54, 6.88, 6.76의 활성화 에너지를 나타내었다.

4. 결 론

유기증기에 대한 PDMS의 단점을 보완하기 위해

PU/PDMS를 합성하여 수용액 중의 휘발성유기화합물을 제거하는 연구를 하였다. PU/PDMS와 휘발성유기화합물들의 용해도상수(δ)의 차이로 인해 PU/PDMS에 대한 팽윤도는 톨루엔 > 1,2-이염화에탄 > 헥산의 순서로 나타났고 전체적으로 50% 이하의 다소 낮은 팽윤도를 나타내었다. 공급액 중의 휘발성유기화합물의 농도가 증가할수록 톨루엔과 1,2-이염화에탄의 flux는 점차 증가하는 경향을 나타내었지만 헥산은 feed의 농도가 증가하여도 flux의 변화가 나타나지 않았다. PU/PDMS 막은 VOCs와 상대적으로 높은 친화도를 가지고 있기 때문에 투과부에서의 농도는 50% 전후로 일정하게 나타났다.

감 사

본 연구는 2002년도 한국환경기술진흥원 차세대 핵심환경 기술개발사업의 지원으로 수행되었기에 이에 감사드립니다. 본 연구는 산업자원부의 지역혁신 인력양성사업의 연구결과로 수행되었음.

참 고 문 헌

1. 한국과학기술정보연구원, "VOC 처리기술 개발동향" (2003).
2. 환경부, "휘발성 유기화합물 관리현황 및 저감 계획" (2001).
3. J. S. Cha, "Membrane Vapor Permeation", *Membrane Journal*, **7(1)**, 111-122 (1997).
4. C. Burger and F. H. Kreuzer, "Polysiloxanes and polymers containing siloxane groups", in: H.R. Kricheldorf (Ed.), *Silicon in Polymer Synthesis*, Springer, London, pp. 113-213 (1996).
5. R. S. Ward, Jr., and E. Nyikis, "Organometallic Polymers", Academic Press, New York (1978).
6. W. C. Chen and S. A. Chen, "Polyurethane ionomer: effects of emulsification on properties of hexanethylene diisocyanate based polyether polyurethane cationomers", *Polymer*, **29**, 1988 (1995).
7. K. H. Hsieh, C. C. Tsai, and S. M. Tseng, "Vapor and gas permeability of polyurethane membranes. Part I: structure property relationship", *J. Membr. Sci.*, **49**, 341 (1990).

8. P. M. Knight and D. J. Lyman, "Gas permeability of various block copolyether-urethanes", *J. Membr. Sci.*, **17**, 245 (1984).
9. G. Galland and T. M. Lam, "Permeability and diffusion of gases in segmented polyurethanes: structure-property relations", *J. Appl. Polym. Sci.*, **50**, 1041 (1993).
10. J. S. McBride, T. A. Massaro, and S. L. Cooper, "Diffusion of gases through polyurethane block polymers", *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 201 (1979).
11. H. Xiao, Z. H. Ping, J. W. Xie, and T. Y. Yu, "Permeation of CO₂ through polyurethane", *J. Appl. Polym. Sci.*, **40**, 1131 (1990).
12. M. Pegoraro, L. Zanderighi, A. Penati, F. Severini, F. Bianchi, N. Cao, R. Sisto, and C. Valentini, "Polyurethane membranes from polyether and polyester diols for gas fractionation", *J. Appl. Polym. Sci.*, **43**, 687 (1991).
13. C. K. Yeom, S. H. Lee, H. Y. Song, and J. M. Lee, "Vapor permeations of a series of VOCs/N₂ mixtures through PDMS membrane", *J. Membr. Sci.*, **198**, 129 (2002).
14. Stelian Vlad, Angelica Vlad, Stefan Opera, "Interpenetrating polymer networks based on polyurethane and polysiloxane", *European Polym. J.*, **38**, 829 (2002).
15. A. Stanciu, A. Airmei, D. Timpu, A. Ioanid, C. Ioan, and V. Bulacovschi, "Polyurethane/polydimethylsiloxane segmented copolymer", *European Polym. J.*, **35**, 1959 (1999).
16. H. B. Park and Y. M. Lee, "Separation of toluene/nitrogen through segmented polyurethane and polyurethane urea membranes with different soft segments", *J. Membr. Sci.*, **197**, 283 (2002).
17. H. B. Park, C. K. Kim, and Y. M. Lee, "Gas separation properties of polysiloxane/polyether mixed soft segment urethane urea membranes", *J. Membr. Sci.*, **204**, 257 (2002).
18. E. Favre, Swelling of crosslinked polydimethylsiloxane networks by pure solvent: Influence of temperature, *Eur. Polym. J.*, **32(10)**, 1183 (1996).
19. Van Krevelen, "Properties of Polymers Elsevier Science Publishers", Amsterdam (1990).
20. H. Burrell, "Polymer Handbook", Interscience, New York, 2nd ed., (1975).
21. Grozdana Bogdanic and Aage Fredenslund, Prediction of Vapor-Liquid Equilibria for Mixture with Copolymers, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 324 (1995).
22. Sang Yong Nam and John R. Dorgan, Prediction of Pervaporation Performance using Solubility Parameter Calculation, *Korean Membrane Journal*, **5(1)**, 36 (2003).