

## 불소계 폴리실록산이미드 공중합체막을 이용한 저농도 Dichloromethane 수용액의 투과증발

장 봉 준\* · 김 정 훈\*<sup>†</sup> · 이 수 북\*\*

\*한국화학연구원 신화학연구원 환경에너지연구센터, \*\*한국화학연구원 신화학연구원 바이오피라이너리연구센터  
(2007년 8월 14일 접수, 2007년 9월 4일 채택)

### Pervaporation Separation of Trace Dichloromethane from Water Using Fluorinated Polysiloxaneimide Membranes

Bong-Jun Chang\*, Jeong-Hoon Kim\*<sup>†</sup>, and Soo-Bok Lee\*\*

\*Environment & Energy Research Center, Sustainable Chemical Technologies, Korea Research Institute of Chemical Technology

\*\*Biorefinery Research Center, Sustainable Chemical Technologies, Korea Research Institute of Chemical Technology

(Received August 14, 2007, Accepted September 4, 2007)

**요 약:** 본 연구는 불소계 폴리실록산이미드 공중합체 막을 이용하여 휘발성 유기 화합물(Volatile Organic Compounds; VOCs)의 일종인 dichloromethane (DCM)을 물로부터 투과증발 분리하는 것을 목적으로 한다. 유연한 사슬을 갖는 diamine-terminated polydimethylsiloxane (SIDA)과 경직된 구조를 갖는 불소계 방향족 디아민 단량체(2-(perfluorohexyl)ethyl-3,5-diaminobenzene : PFDAB)과 4,4'-(hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride (6FDA)를 이용하여 일련의 소수성 불소계 폴리실록산이미드 공중합체 막을 제조하여 디아민의 구성성분에 따른 분리능의 변화를 상온에서 관찰하였다. 공중합체 막 내의 디아민 성분 중 SIDA의 함량은 0, 25, 50, 75, 100 mol%로 조절되었으며, 원액의 조성은 DCM 0.05 wt%를 사용하였다. 소수성이 높고 자유부피가 큰 SIDA의 함량이 증가함에 따라 소수성 용매인 DCM의 수착도 및 수착선택도가 증가하는 경향을 나타내었으며, 확산계수 및 확산선택도 또한 증가하여 궁극적으로는 투과플럭스와 투과선택도가 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

**Abstract:** This study reports on the pervaporation separation of a volatile organic compound (VOC), dichloromethane (DCM) from water using fluorinated copolysiloxaneimide membranes. The copolysiloxaneimide membranes were prepared from 4,4'-(hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride (6FDA) and two diamines (polysiloxane diamine (SIDA), 2-(perfluorohexyl)ethyl-3,5-diaminobenzene (PFDAB)). By varying the ratio of flexible polysiloxane diamine (SIDA)/rigid fluorinated aromatic diamine (PFDAB) from 0/100 to 100/0 mol%, five copolysiloxaneimide membranes were prepared successfully. The pervaporation properties of DCM/water were examined in terms of two diamine monomer ratio at room temperature and the feed composition of 0.05 wt% in water. It was found that the increase in SIDA content led to high permeation flux and pervaporation selectivity towards DCM by the enhanced sorption/sorption selectivity and diffusion coefficient/diffusion selectivity due to the increased hydrophobicity and fractional free volume.

**Keywords:** pervaporation, dichloromethane, polymeric membrane, copolysiloxaneimide

<sup>†</sup>주저자(e-mail : jhoonkim@kRICT.re.kr)

1. 서 론

최근 들어, 전반적인 산업발전에 따른 다양한 종류의 VOCs의 사용이 증가하고 있으며, 이에 따라 상당한 양의 VOCs가 대기 혹은 수중으로 방출되어 폐수나 지하수 및 음용수에 존재하게 되는 상황이 발생하고 있다. 따라서 이러한 경제적, 환경적 피해를 줄이기 위해 VOCs의 제거 및 회수에 많은 연구가 진행되고 있으며, 특히 전통적인 분리 방법에 비해 추가적인 분리과정 없이 효율적으로 오염된 물속의 유기용매를 제거할 수 있는 투과증발법이 많은 관심을 끌고 있다[1-5]. VOCs의 제거에는 소수성이면서 고무상인 고분자가 우수한 특성을 가지는 것으로 밝혀졌고 그 중에서 실록산계 고분자가 아주 효과적인 것으로 알려져 있다[6-9]. 그러나 이러한 실록산계 고분자는 기계적 강도가 약하여 필름의 박막형성능력이 떨어지는 것으로 알려져 있다. 이러한 단점을 보완하기 위해 실록산계 고분자를 가교하는 방법이 주로 사용되어 상업화가 되었다. 이러한 연구와 함께 열적, 기계적 강도가 좋은 폴리이미드를 실록산계 고분자에 공중합체의 형태로 도입하여 위의 단점을 보완하려는 연구도 수행되었다[10-14]. 그러나 폴리이미드의 구조가 도입되면 유기용매보다는 물이 더욱 선택적으로 투과하는 percolation point가 관찰된다[14]. 이러한 단점을 극복하기 위하여 본 연구진은 벌키하고 소수성인 과불소알킬기를 가진 방향족 디아민을 합성한 다음 이와 폴리실록산디아민과 4,4'-(Hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride (6FDA)와 반응시켜 과불소알킬기를 측쇄로 가진 폴리실록산이미드 공중합체막을 제조하여 발표하였다[15]. 본 연구는 이렇게 제작된 막을 바탕으로, VOCs 중에서도 용매, 코팅제, 추출용 용제, 드라이클리닝 등에 광범위하게 사용되고 있는 염소치환된 유기화합물(chlorinated organic compounds)

중의 하나인 DCM[16]에 대한 투과증발 특성을 폴리실록산디아민/과불소알킬치환디아민의 비에 따라 관찰하였다.

2. 실험

2.1. 폴리이미드막 제조

서로 다른 5종류의 폴리이미드를 인용문헌에 나와 있는 바와 같이 제조하였고, 그 구조를 Fig. 1에 나타내었다[15]. 제조 방법을 간단히 설명하면 두 개의 디아민 단량체 즉, diamine-terminated polydimethylsiloxane (SIDA)과 2-(perfluorohexyl)ethyl-3,5-diaminobenzene (PFDAB)를 각각 0/100, 25/75, 50/50, 75/25, 100/0 몰비로 배합하여 6FDA와 질소분위기하에 상온에서 4시간 반응시켜 폴리아믹 에시드를 형성한 후 곧장 190°C로 15시간 열을 가하여 폴리이미드화 하였다. 막은 정제 건조된 폴리이미드를 tetrahydrofuran에 녹여 테플론 판 위에 캐스팅함으로써 얻어졌다.

2.2. 수착 실험

건조된 폴리이미드막의 무게를 측정 후 상온의 DCM 수용액(0.05 wt%)에 48시간 이상 침적시킨 다음 꺼내어 막의 표면에 부착된 용액을 조심스럽게 닦아내고 팽윤된 막의 무게를 측정하였다. 팽윤된 막을 진공하에서 열을 가하면서 콜드트랩을 이용하여 수착된 용액을 냉각 수집하여 GC로 그 성분을 분석하였다. 막의 수착도 및 수착선택도는 아래의 식 (1) 및 (2)를 이용하여 계산하였다.

$$\text{수착도(degree of sorption)} = \frac{W_{wet} - W_{dry}}{W_{dry}} \times 100 \quad (1)$$

여기서,  $W_{dry}$ 와  $W_{wet}$ 는 각각 건조된 막과 팽윤된 막

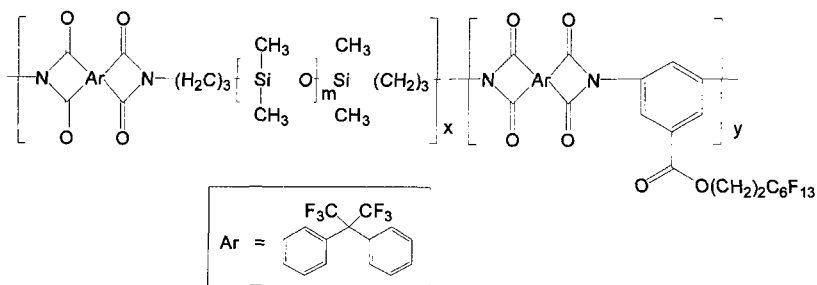
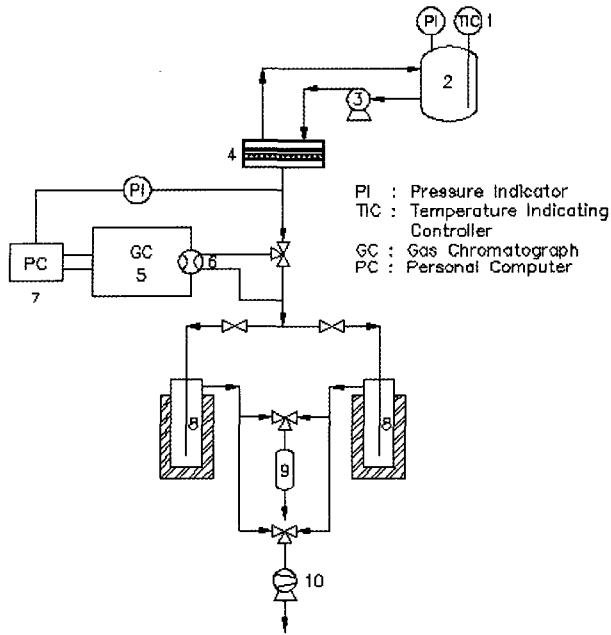


Fig. 1. Chemical structure of the polyimidesiloxanes.



1.temperature indicating controller 2. feed tank 3. feed pump 4. membrane cell 5.gas chromatograph 6. gas sampling valve 7. personal computer 8.cold trap 9. vent to atmosphere 10. vacuum pump

**Fig. 2.** Schematic representation of pervaporation apparatus.

의 무게를 나타낸다.

$$\text{수착선택도(sorption selectivity)} = \frac{M_{DCM}/M_{water}}{X_{DCM}/X_{water}} \quad (2)$$

여기서,  $M_{DCM}$ 과  $M_{water}$ 는 각각 팽윤된 막 내의 DCM과 물의 무게분율을 나타내며,  $X_{DCM}$ 과  $X_{water}$ 는 각각 원액의 DCM과 물의 무게분율을 나타낸다.

2.3. 투과증발 실험

투과증발장치의 개략도를 Fig. 2에 나타냈다. 다공성 스테인리스 지지체 위에 막을 놓고 셀 안에 장착을 한 다음 상온에서 DCM 0.05 wt% 수용액 2.5 L를 펌프로 순환시키며 막과 접촉하게 한 다음 반대편에 진공을 걸어 투과증발 실험을 수행하였다. 원액과 접촉하는 막의 유효면적은 13.85 cm<sup>2</sup>이며, 용액의 순환속도는 2 mL/s로 고정하였다. 이때 투과되는 쪽의 압력이 1~2 mmHg 이하로 유지되게 충분히 진공을 걸어주었다. 정상상태에 도달 후 콜드트랩을 이용하여 일정 시간 동안 투과된 증기를 수집하여 투과량을 측정하였다. 또한 투과

중에 온라인식으로 연결된 GC를 이용하여 투과성분을 분석하였다. 식 (3)과 (4)를 이용하여 투과플럭스와 투과선택도를 계산하였다.

$$\text{투과플럭스(permeation flux, kg/m}^2\text{h)} = \frac{Q}{AT} \quad (3)$$

여기서 Q는 일정 시간 동안 막을 통해 투과된 양, A는 막의 유효면적, T는 분리시간을 나타낸다.

$$\text{투과선택도(pervaporation selectivity)} = \frac{Y_{DCM}/Y_{water}}{X_{DCM}/X_{water}} \quad (4)$$

여기서,  $Y_{DCM}$ 과  $Y_{water}$ 는 각각 투과된 DCM과 물의 무게분율을 나타내며,  $X_{DCM}$ 과  $X_{water}$ 는 각각 원액의 DCM과 물의 무게분율을 나타낸다.

2.4. 확산계수 및 확산선택도 측정

DCM과 물의 농도평균 확산계수는 다음 식 (5)에 의해서 구해졌다[17].

$$J_i L = \int_0^{C_{i,m}} D_i(C_i) dC_i = D_{i,ave} C_{i,m} \quad (5)$$

여기서  $J_i$ 는 투과플럭스, L은 막두께,  $D_i(C_i)$ 는 투과되는 성분 i의 농도의존 확산계수,  $C_i$ 는 투과시 막 내의 성분 i의 농도,  $C_{i,m}$ 은 원액 쪽의 막표면의 성분 i의 농도 즉, 수착 실험에서 막내의 성분 i의 농도와 같으며,  $D_{i,ave}$ 는 막내의 성분 i의 농도평균 확산계수이다. 확산선택도는 다음 식 (6)에 의해 얻어졌다.

$$\text{확산선택도(diffusion selectivity)} = \frac{D_{DCM}}{D_{water}} \quad (6)$$

여기서  $D_{DCM}$ 과  $D_{water}$ 는 각각 막 내의 DCM과 물의 농도평균 확산계수를 나타낸다.

3. 결과 및 토론

3.1. 폴리이미드막 특성

본 실험에서 제조된 5가지 종류의 폴리이미드의 물성을 Table 1에 요약하였다[15]. 표에서 보이는 것처럼 불소의 함량이 높은 PFDAB의 함량이 증가함에 따라

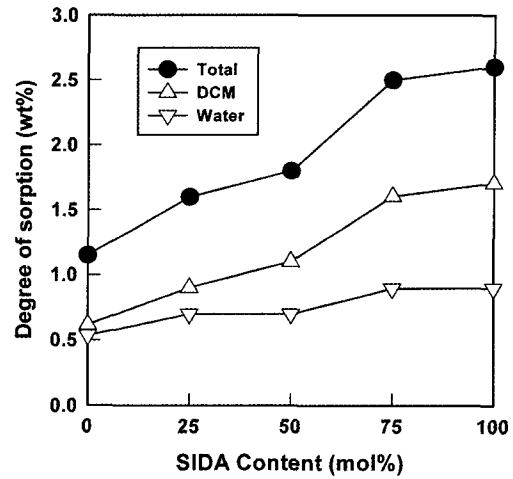
**Table 1.** Physical Properties of the Polyimidesiloxanes

Polyimide	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Surface free energy (dyne/cm)	d-spacing (Å)	Fractional free volume (vol %)
SIDA100	1.09	18.1	8.4	19.0
SIDA75-PFDAB25	1.17	18.6	7.1	18.8
SIDA50-PFDAB50	1.27	19.2	6.3	18.7
SIDA25-PFDAB75	1.40	20.2	5.6	18.5
PFDAB100	1.60	21.1	5.5	18.3

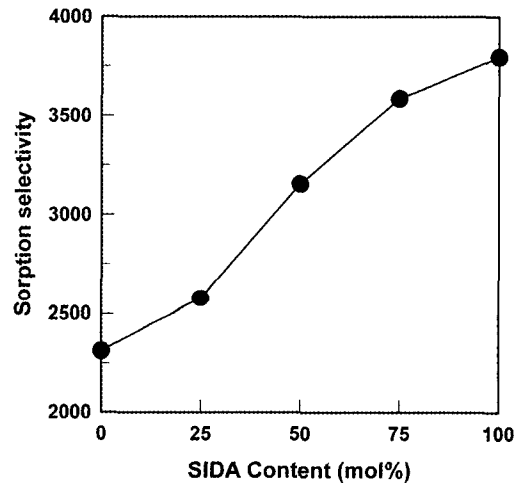
밀도가 증가함을 알 수 있었다. 반면, 소수성이고 유연한 사슬을 갖는 SIDA의 함량이 증가함에 따라 고분자 사슬간의 거리가 길어지고 막의 자유부피가 증가하였으며, 자유에너지가 적어져 소수성이 증가함을 알 수 있었다. 즉 PFDAB가 비록 소수성이 높은 불소를 다량 함유하고 있지만 또한 극성이 높은 에스테르기와 이미드기를 동시에 내포하고 있어 SIDA에 비해 그 차이는 크지 않지만 소수성이 떨어지는 것을 확인할 수 있었다. 제조된 모든 막은 순수한 DCM에 상온에서 용해가 잘 되었으며, 순수한 물에는 용해도가 전혀 없는 것으로 나타났다.

3.2. 수차특성

Fig. 3에 DCM 0.05 wt% 수용액에 대한 폴리이미드 실록산 막의 수차도에 대한 결과를 도시하였다. 그림에서 보이는 바와 같이 전체 용액의 수차도는 1.15에서 2.60으로 SIDA의 함량이 증가할수록 큰 값을 나타내었다. DCM의 수차도는 0.62~1.70에 분포하였으며, SIDA의 함량이 증가함에 따라 수차도가 증가함을 알 수 있었다. 이는 소수성 용매인 DCM이 소수성이 큰 SIDA의 함량이 증가할수록 막에 대한 용해도가 증가되어 나타난 결과라고 보인다. 물의 경우도 대체로 SIDA의 함량이 증가할수록 수차도가 약간씩 높아지는 경향을 나타냈는데 이는 막 자체의 소수성 및 친수성에 따른 용해도 결과가 아닌 DCM의 막 내 수차에 따른 평운상태에서 물이 DCM과 함께 막 내부로 수차된 결과이다. 즉 DCM의 막에 대한 수차가 증가할수록 물의 수차도 역시 증가하는 것이라고 볼 수 있다. 그럼에도 불구하고, DCM의 수차도 증가는 물에 비해 월등히 그 비교 값인 수차선택도를 Fig. 4에서 보이는 바와 같이 살펴보면, 막에 대한 용해성 즉 SIDA의 함량이 증가할수록 수차선택도가 뚜렷이 증가하는 것을 확인할 수 있었으



(a)



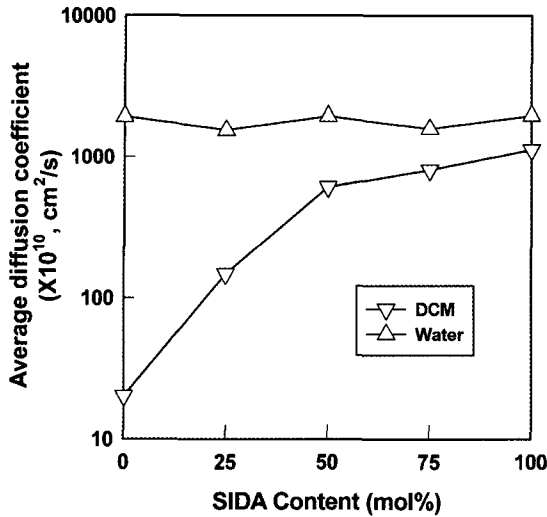
(b)

**Fig. 3.** Sorption properties of the polyimidesiloxane membranes; (a) degree of sorption; (b) sorption selectivity.

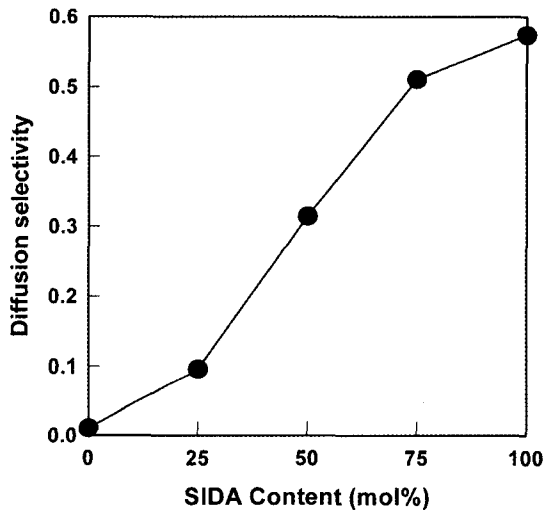
며, 물에 대한 DCM의 수차선택도가 모두 2000이 넘는 높은 값을 나타내어 본 DCM 수용액의 투과증발에 있어서 폴리이미드 실록산막의 잠재적인 효능이 큰 것으로 나타났다.

3.3. 확산특성

DCM과 물의 농도평균 확산계수 및 확산선택도를 Fig. 5와 6에 나타냈다. 그림에서 보면, 물의 경우는 SIDA/PFDAB 비율에 따른 변화가 거의 없으나, DCM의 경우는 SIDA의 함량이 증가할수록 확산계수가 크게 증가하는 경향을 보였다. 또한 PFDAB의 함량이 높을수록 물의 확산계수가 DCM에 비해 매우 큰 것을 확인할 수 있었으며, 반대로 SIDA의 함량이 커질수록 DCM과



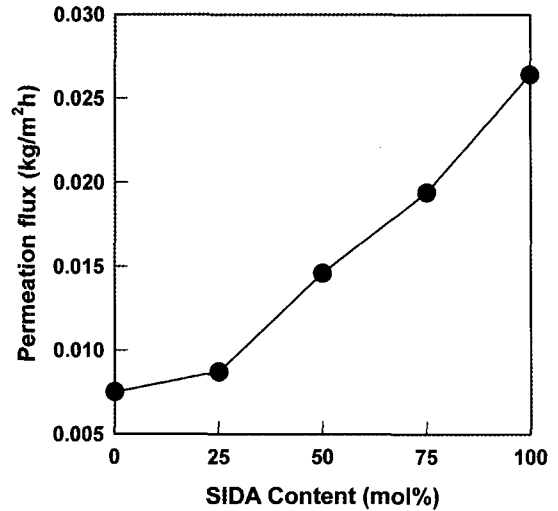
(a)



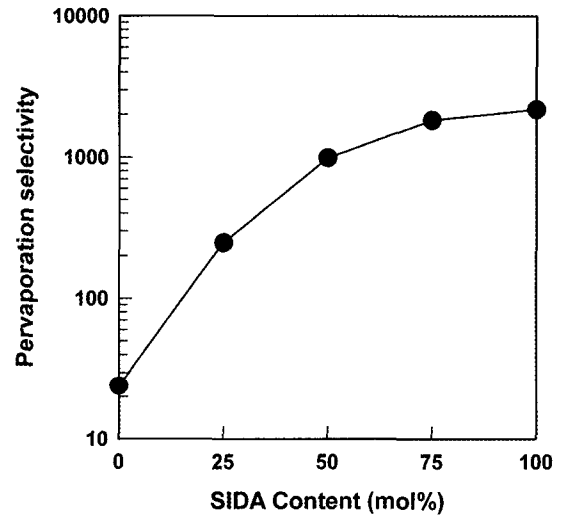
(b)

Fig. 4. Diffusion properties of the polyimidesiloxane membranes; (a) average diffusion coefficient; (b) diffusion selectivity.

물간의 확산 차이가 줄어드는 것을 알 수 있었다. 이러한 확산계수의 차이는 분자의 크기에 의해서 좌우되는데, 특히 PFDAB의 함량이 높은 경우는 막의 대부분의 구조가 유리상으로 고정되어 있어 분자의 크기가 상대적으로 큰 DCM의 확산이 물에 비해 더 장애를 받게 된다. 그러나 SIDA의 함량이 늘어날수록 Si-O의 자유로운 회전에 따라 폴리이미드막은 더 유연해지고 자유부피가 커지게 되어 DCM의 확산이 크게 증가하게 된다[18]. 반면 분자의 크기가 작은 물의 경우는 이런 막의 자유부피 크기에 대한 영향이 상대적으로 적으며, 막의 소수성의 증가와 소수성 용매인 DCM이 막 내 중



(a)



(b)

Fig. 5. Permeation properties of the polyimidesiloxane membranes; (a) permeation flux; (b) permeation selectivity.

가에 따라 확산이 제어되는 경향을 띠는 것으로 해석된다. 이와 같은 이유로 인해 물에 대한 DCM의 확산선택도는 SIDA 함량의 증가에 따라 0.01에서 0.57로 증가하게 된다.

### 3.4. 투과특성

Fig. 7과 8에 본 실험에서 사용된 폴리이미드막의 0.05 wt% DCM 수용액에 대한 투과플럭스와 투과선택도를 나타냈다. 그림에서 보이는 바와 같이, 모든 폴리이미드막이 DCM 선택적인 경향을 보이며 percolation point가 발견되지 않아 DCM이 소량 포함된 수용액에

서 DCM 제거에 매우 효율적인 것으로 판명되었다. 투과플럭스의 경우는 SIDA/PFDAB의 비율이 커짐에 따라 0.0075 kg/m<sup>2</sup>h에서 0.026 kg/m<sup>2</sup>h로 증가하였으며, 투과선택도는 24에서 2180으로 크게 증가하였다. 이는 앞에서 설명한 바와 같이 SIDA의 함량이 증가함에 따라 막의 소수성과 DCM에 대한 용해도 그리고 자유부피가 증가하기 때문이다.

#### 4. 결 론

본 실험에서는 폴리실록산에 과불소알킬기를 가진 방향족 화합물을 적용한 불소계 폴리실록산이미드막을 제조하여 VOCs의 일종인 dichloromethane (DCM)을 물로부터 상온에서 투과증발 분리하여 보았다. 이로부터 폴리실록산 즉, SIDA의 함량이 많을수록 막의 자유부피, 소수성 및 DCM에 대한 용해도가 커지는 것을 확인하였다. 이에 따른 결과로써 DCM의 수차도, 수차선택도, 확산계수, 확산선택도가 증가하여 궁극적으로는 투과플럭스와 투과선택도가 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 또한 기존의 실록산-이미드 공중합체에서 흔히 관찰되었던 percolation point가 관찰되지 않아 DCM 수용액에 대한 투과증발막으로서의 큰 가능성을 확인할 수 있었다.

#### 참 고 문 헌

1. J. L. Humphrey, "Separation processes: playing a critical role", *Chem. Eng. Prog.*, **91**, 31 (1995).
2. H. L. Fleming, "Consider membrane pervaporation", *Chem. Eng. Prog.*, **88**, 46 (1992).
3. 이용택, 심은영, 안효성, "ZSM-5 제올라이트 분리막에 의한 3가 염소화합물의 투과증발 분리", *멤브레인*, **16**, 159 (2006).
4. T. Urugami, H. Yamada, and T. Miyata, "Removal of dilute volatile organic compounds in water through graft copolymer membranes consisting of poly(alkylmethacrylate) and poly(dimethylsiloxane) by pervaporation and their membrane morphology", *J. Membr. Sci.*, **187**, 255 (2001).
5. M. Peng, L. M. Vane, and S. X. Liu, "Recent advances in VOCs removal from water by pervapora-

- tion", *J. Hazard. Mater.*, **B98**, 69 (2003).
6. M. Bennett, B. J. Brisdon, R. England, and R. W. Field, "Performance of PDMS and organofunctionalised PDMS membranes for the pervaporative recovery of organics from aqueous streams", *J. Membr. Sci.*, **137**, 63 (1997).
7. S. Q. Zhang, A. E. Fouda, and T. Matsuura, "A study of pervaporation of aqueous benzyl alcohol solution by polydimethylsiloxane membrane", *J. Membr. Sci.*, **70**, 249 (1992).
8. H. O. E. Karson and G. Tragardh, "Pervaporation of dilute organic-waters mixtures. A literature review on modelling studies and applications to aroma compound recovery", *J. Membr. Sci.*, **76**, 121 (1993).
9. M. V. Chandak, Y. S. Lin, W. Ji, and R. J. Higgins, "Sorption and diffusion of volatile organic compounds in polydimethylsiloxane membranes", *J. Appl. Polym. Sci.*, **67**, 165 (1998).
10. E. I. Akiyama, Y. Takamura, and Y. Nagase, "Studies on silicone-grafted copolyimides, 3. Synthesis of soluble polyimide/polydimethylsiloxane graft copolymer and application to separation membrane", *Makromol. Chem.*, **193**, 1509 (1992).
11. Y. Nagase, S. Mori, M. Egawa, and K. Matsui, "Preparation of polyimide/polydimethylsiloxane graft copolymer and its permeabilities for gases and liquids", *Makromol. Chem.*, **191**, 2413 (1990).
12. S. A. Stern and R. Vaidyanathan, "Structure/permeability relationships of silicon-containing polyimides", *J. Membr. Sci.*, **49**, 1 (1990).
13. T. Nakagawa, T. Nishimura, and A. Higuchi, "Morphology and gas permeability in copolyimides containing polydimethylsiloxane block", *J. Membr. Sci.*, **206**, 149 (2002).
14. J. Schauer, P. Sysel, V. Marousek, Z. Pientka, J. Pokorny, and M. Bleha, "Pervaporation and gas separation membranes made from polyimide/polydimethylsiloxane block copolymer", *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 1333 (1996).
15. B. J. Chang, Y. H. Chang, D. K. Kim, J. H. Kim,

- and S. B. Lee, "New copolyimide membranes for the pervaporation of trichloroethylene from water", *J. Membr. Sci.*, **248**, 99 (2005).
16. R. R. E. Kirk and D. F. Othmer, *Encyclopedia of chemical technology*, fourthed., John Wiley & Sons, New York (1991).
17. A. Heintz, H. Funke, and R. N. Lichtenthaler, Chapter 6, Sorption and diffusion in pervaporation membranes and R. Y. M. Huang, J. W. Rhim, Separation characteristics of pervaporation membrane separation process, Chapter 2, in: R. Y. M. Huang (Ed.), *Pervaporation membrane separation processes*, Elsevier, Amsterdam, pp. 111-180 (1990).
18. K. Okamoto, A. Butsuen, S. Tsuru, S. Nishioka, K. Tanaka, H. Kita, and S. Asakawa, "Pervaporation of water-ethanol mixtures through polydimethylsiloxane block-copolymer membranes", *Polym, J.*, **19**, 747 (1987).