

Polyurethane과 Polymethylacrylate 상호침투성막의 합성과 분리특성

이 미 자 · 임 복 한 · 김 완 영[†]

전북대학교 공업화학과
(1995년 2월 23일 접수)

Synthesis and Pervaporation Behavior of Polyurethane and Polymethylacrylate Interpenetrating Polymer Network Membrane

Mi Ja Lee, Bok Han Lim, and Wan Young Kim[†]

Dept. of Chemical Technology, College of Eng., Chonbuk National University, Chonju, 560-756, Korea
(Received February 23, 1995)

요 약 : PU/PMA IPN막과 블렌드 고분자막들을 합성하여 벤젠/헥산 혼합물의 분리특성을 알아 보았다. DSC와 SEM 실험결과 블렌드막에 비하여 PU/PMA IPN막이 완전한 T_g 와 좋은 상용성을 나타내었다. 막의 팽윤도와 투과속도는 벤젠/헥산 혼합용액에서 벤젠농도가 증가할수록 증가하였다. 또한 벤젠을 선택적으로 투과시키며, PU함량이 증가할수록 선택도는 증가하였다. 블렌드막들에 비하여 IPN막들이 낮은 팽윤도와 투과속도를 나타내었으나 IPN막들이 블렌드막들보다 높은 선택도를 나타내었다. 투과증발에 의한 벤젠/헥산 혼합용액의 분리능은 IPN막들이 블렌드막들보다 우수하였다.

Abstract : Polymeric membranes were prepared with interpenetrating polymer network (IPN) of polyurethane (PU) and polymethylacrylate (PMA) or blends of PU and PMA, followed by investigation of the separation characteristics for benzene/hexane mixtures. PU/PMA IPN membrane showed broad T_g and appeared to possess good miscibility in DSC and SEM compared with the blends. The swelling ratio and flux of the membranes increased as the concentration of benzene in benzene/hexane mixture was increased. It was observed that benzene permeated preferentially through the membranes and the separation factor increased as the PU content of the membranes was increased. It was found that the swelling ratio and flux of the IPN membranes were lower than those of the blend membranes for the feed solutions. The separation factor of the IPN membranes was higher than that of the blend membranes. The performance of IPN membranes for separation of the benzene/hexane mixture by pervaporation was proved to be superior to the blend membranes.

Keywords : polyurethane, polymethylacrylate, interpenetrating polymer network, glass transition temperature, separation factor, flux.

서 론

투과증발(pervaporation)이란 액체 혼합물에 사용되는 막분리공정이다. 원료인 액체 혼합물은 막의 한쪽 면과 접해 있고 막의 반대편에 진공을 걸면 투

과물은 기체 상태로 걸러나온다.¹ 막을 통해 물질이 분리되는 것은 물질들이 막을 통해 전달되는 속도가 다르기 때문이다. 전달 속도는 물질이 막에 어느정도 용해되는가와 얼마나 빨리 확산되는가에 영향을 받는다.²⁻⁴ 따라서 어느 한 성분을 선택적으로

분리하려면 그 성분과 친화력이 있는 물질로 막을 제조하면 된다. 그러나 친화력이 너무 크면 가소화 효과가 일어나서 오히려 선택도가 떨어지고 막의 강도도 약해진다. 그러므로 막의 친화력을 조절하는 것이 중요한데 이를 위해 고분자 공중합체, 고분자 블렌드 등 여러가지 고분자 복합 재료의 이용이 연구되고 있다.⁵⁻⁶

이러한 방법중 interpenetrating polymer networks (IPN)은 한 고분자구조의 사슬이 다른 고분자의 사슬과 화학적 결합 없이 서로 영구적으로 얽혀 있는 상태에서, 저 분자량 상태에서 혼합되고 중합이 가교와 동시에 일어나므로 조성 고분자간의 network entanglement로 인하여 고분자 블렌드에 비하여 상분리가 억제되고, 상호침투에 의해 물리적 가교밀도가 증가하므로 열적성질 및 인장강도 등이 좋아지고 불용의 성질을 가진다.⁷⁻⁸

일반적으로 고분자막을 통하여 막분리를 행할 경우에 공급용액에 의한 막의 팽윤이 일어나 기계적 물성과 선택도 등이 저하한다. 그래서 본 연구에서는 IPN구조의 상분리 억제와 불용의 성질을 이용하여 벤젠/헥산 혼합용액 분리 공정에 이용되는 막 재질의 팽윤에 따른 기계적 성능과 분리 성능의 저하를 개선하고자 하였다. 즉, IPN구조를 도입하여 유기 액체 혼합물 분리시 문제시되는 막의 팽윤에 의한 물성저하를 개선함으로써 우수한 폴리우레탄/폴리메틸아크릴레이트 IPN 분리막을 제조하고자 하였다. 본 연구에서는 폴리우레탄/폴리메틸아크릴레이트 IPN 고분자 분리막을 동시 중합법으로 합성하고 IR, DSC, SEM, 및 벤젠/헥산 혼합용액에서의 팽윤도와 투과증발 실험을 통하여 막의 성질을 조사하였다.

실 험

시 약. 폴리우레탄은 이소시아네이트로 공업용 2,4-톨루엔디이소시아네이트 (TDI, 동경화성공업)와 폴리올로 castor oil (Junsei Chemical Co. Ltd)을 사용하였으며 가교제로 트리메틸올프로판 (TMP,

Wako Pure Chemical In. LTD.)을 사용하였다. 폴리메틸아크릴레이트 (PMA)는 모노머로 메틸아크릴레이트 (MA, Junsei Chemical Co. Ltd)와 라디칼개시제로 벤조일퍼옥사이드 (BPO, Aldrich)를 가교제로 에틸렌글리콜디메타크릴레이트 (EGDMA, 동경화성공업)를 사용하였다. 또한 T-12 (di-n-butyltin dilaurate, 동경화성공업)를 촉매로 사용하였으며, 막 캐스팅시 용매로 테트라하이드로퓨란 (THF, TEDLA Com. INC)을 사용하였고, 모든 시약은 전처리 없이 1급 이상을 그대로 사용하였다.

분석 및 기기. IPN막의 합성 여부는 Perkin Elmer사의 적외선 분광분석기 (Model 683)를 사용하였으며, 몰폴로지는 Hitachi사의 주사전자현미경 (Scanning Electron Microscopy: SEM, X-650)을 이용하여 알아보았다. 또한 투과증발분리시 투과액의 조성은 기체크로마토그래피 (Gas Chromatography: GC, SIGMA 3B)로 정성, 정량분석하였다. 막의 열적성질은 Du Pont사의 열분석기 (Differential Scanning Calorimetry: DSC model 2000)를 사용하였으며, 모든 시편에 동일한 열적이력을 주기 위하여 시편을 20 °C/min의 속도로 상온에서 100 °C까지 가열하고 이것을 다시 100 °C에서 -80 °C까지 냉각시킨 후 -80 °C에서 120 °C까지 10 °C/min의 속도로 가열하면서 thermogram을 얻었다.

PU 프리폴리머의 합성. 이소시아네이트 말단기를 갖는 PU 프리폴리머는 이소시아네이트로 2,4-톨루엔디이소시아네이트 (TDI)와 폴리올로 castor oil을 사용하여 2:1 당량비로 45 °C에서 반응시켜 얻었다. 반응시간에 따라 일정 시간 간격으로 시료를 채취하여 di-n-butylamine 적정법으로 반응물중에 이소시아네이트양을 측정하여 잔류 이소시아네이트의 양이 이론치에 이르도록 하였다.

PU/PMA IPN막의 합성. 모노머인 MA, 가교제인 EGDMA (모노머에 대하여 1 wt%)와 라디칼개시제인 BPO (모노머에 대하여 0.5 wt%)를 혼합하여 BPO가 완전히 녹을 때까지 교반한다. PU 프리폴리머에 가교제인 트리메틸올프로판 (TMP, 2당량)을 첨가한 혼합액을 여러가지 조성비의 PU

/PMA에 해당하는 MA/BPO/EGDMA용액과 혼합하여 교반한 후 진공으로 기포를 제거 하였다. 이때 PU 프리폴리머의 0.02 wt%에 해당하는 T-12촉매와 용매로 THF를 넣어 혼합하였다. 준비된 혼합물을 막의 두께를 조절할 수 있도록 spacer를 붙인 유리판에 주형하여 막은 60℃에서 24시간동안, 120℃에서 4시간동안 동시중합하여 합성하였다. 건조기에서 꺼내어 서서히 냉각후 금형에서 제거하여 IPN막을 얻었다. 합성한 막은 약 70~80μm 이었다.

Linear PU/PMA 블렌드막의 합성. Linear PU/PMA 블렌드막의 합성은 PU/PMA IPN막의 합성 중 PU와 PMA의 가교제인 TMP와 EGDMA를 제외한 것으로 나머지는 위의 방법과 동일하게 하였다.

팽윤도의 측정. 건조된 IPN막을 일정한 크기(5×5 cm)로 잘라 25℃로 유지된 항온조에서 3일간 팽윤시키고 다음 식으로부터 팽윤도를 구하였다.

팽윤도(Swelling degree)=

$$\frac{\text{팽윤된 막의 질량} - \text{건조된 막의 질량}}{\text{건조된 막의 질량}} \times 100$$

투과증발 실험. 투과증발 실험은 공급액을 정량 펌프로 원료 탱크와 투과 셀에 순환시켰으며, 투과 측의 진공도는 진공 펌프로 13.3 Pa (0.1 mmHg)을 유지하고, 25℃에서 실시하였다. 투과 속도는 투과 질량에 의하여 계산하였으며, 투과액의 조성을 기체 크로마토그래피로 조사하였다.

$$\alpha_{ben} = \frac{Y_{benzene}/Y_{hexane}}{X_{benzene}/X_{hexane}}$$

여기에서 $X_{benzene}$, X_{hexane} , $Y_{benzene}$, Y_{hexane} 은 각각 공급액과 투과액에 있는 벤젠과 사이클로헥산의 질량 분율이다.

결과 및 고찰

막의 합성. Fig. 1은 폴리우레탄 프리폴리머, IPN

의 혼합물과 블렌드의 혼합물에 대한 IR 스펙트럼이다. 약 2270 cm⁻¹부근에서 폴리우레탄 프리폴리머의 NCO 피이크를 확인할 수 있으며, 965 cm⁻¹부근에서 MA의 C=C 이중결합 흡수 피이크를 볼 수 있다. Fig. 2와 Fig. 3은 PU/PMA IPN막과 블

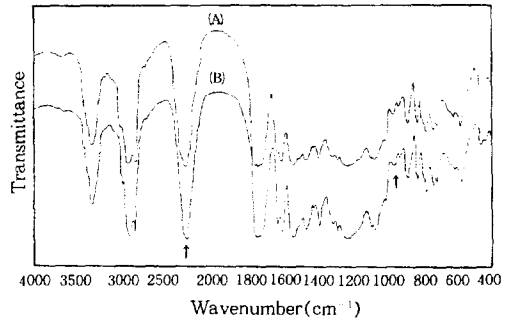


Fig. 1. IR spectra of PU/PMA mixture and prepolymer (A) PU/PMA mixture and (B) PU-prepolymer.

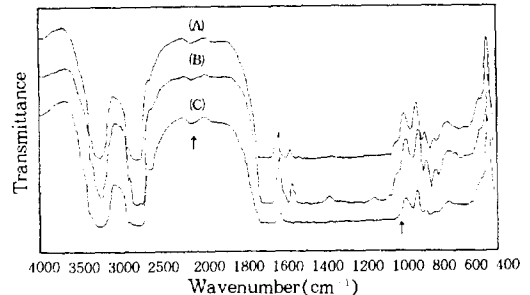


Fig. 2. IR spectra of synthesised PU/PMA IPN membranes: (A) IPN55, (B) IPN73, and (C) IPN91.

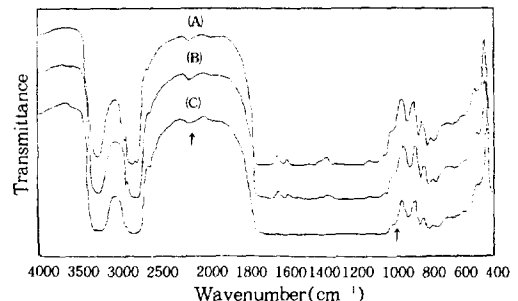


Fig. 3. IR spectra of synthesised PU/PMA blend membranes: (A) blend55, (B) blend73, and (C) blend91.

아크릴레이트 IPN막과 블렌드막의 반응이 진행된 후의 IR의 스펙트럼이다. 앞의 Fig. 1에서 볼 수 있었던 약 2270 cm^{-1} 부근에서의 NCO 피이크와 965 cm^{-1} 부근에서 MA의 C=C 이중결합 흡수 피이크가 소멸됨으로서 막의 합성 여부를 확인할 수 있었다.⁹

막의 열적성질. IPN의 경우 분산상의 입자가 큰 경우에는 상호침투가 일어난 정도에 따라 두개의 유리전이온도가 관찰되지만 안쪽으로 shift되며, 하나의 broad한 유리전이온도, 하나의 sharp한 유리전이온도가 나타나는 것으로 보고되고 있다.¹⁰⁻¹¹

Fig. 4와 Fig. 5는 PU/PMA IPN막과 블렌드막의 열적성질을 나타낸 것이다. 일반적으로 IPN

구조는 조성 고분자 사이의 가교 결합으로 블렌드보다 상분리가 억제되어 IPN의 유리전이온도가 조성 고분자 각각이 가지는 유리전이온도의 안쪽으로 이동하는 것으로 알려져 있다. 본 실험에서 PU/PMA IPN막의 유리전이온도는 블렌드물보다 유리전이온도가 뚜렷하게 안쪽으로 이동하지는 않았지만 broad한 유리전이온도를 나타냄으로서 블렌드보다 좋은 상용성을 나타내었다. 또한 폴리메틸아크릴레이트의 함량이 증가함에 따라 유리전이온도는 안쪽으로 shift되어 IPN55 (PU 50 wt%, PMA 50 wt%)막의 경우에는 IPN91 (PU 90 wt%, PMA 10 wt%)막보다 가까운 온도 범위에서 broad한 유리전이온도를 나타내었다.

막의 모폴로지. IPN의 모폴로지는 주로 조성 고분자의 상용성, 제조 방법 등에 의하여 영향을 받는다.¹²⁻¹³

지금까지 합성된 IPN의 경우 분산상의 크기가 수 마이크론 (μm)에서 완전히 균일한 상태까지 보고되고 있으며 이에 따라 상호 침투되는 성질이 다르다.¹⁴ 그러나, 대부분의 IPN은 일부 상분리가 일어나 불균일한 미세구조를 보이는 것으로 알려져 있다. 이러한 불균일한 미세구조는 IPN의 물리적 성질 및 기계적 물성에 미치는 영향이 크다.¹⁵

Fig. 6에는 MA의 가교제로서 EGDMA가 함유된 PU/PMA IPN막의 조성비에 따른 주사전자현미경 사진을 나타내었다. PU/PMA IPN막이 전 조성비에 걸쳐 domain의 크기가 작아서 혼화도가 좋을 수 있었으며 이는 막의 열적성질 및 팽윤도 결과와 일치하고 있음을 볼 수 있었다.

Fig. 7에는 폴리우레탄과 MA의 가교제를 사용하지 않고 합성한 PU/PMA 블렌드막의 조성비에 따른 주사전자현미경 사진을 나타내었다. 블렌드막의 경우에도 PU/PMA 블렌드막의 조성비가 90/10 일 경우에 domain의 크기가 가장 작아 이 조성비에서의 혼화도가 좋을 수 있었으며 IPN막이 블렌드막보다 조성 고분자끼리의 가교 결합으로 혼화성이 더 좋았으며 이는 DSC 결과나 팽윤도 결과와 일치하고 있음을 볼 수 있었다.

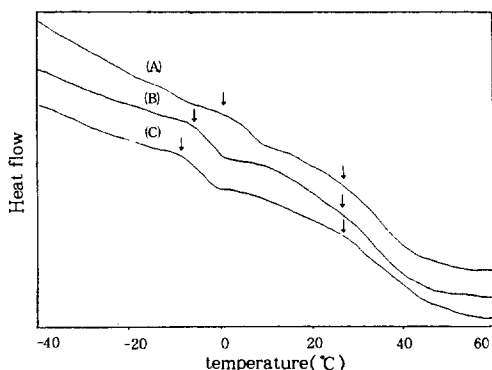


Fig. 4. DSC thermogram of synthesised PU/PMA IPN membranes: (A) IPN55, (B) IPN73, and (C) IPN91.

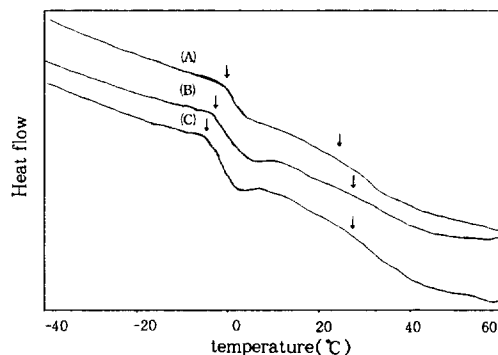


Fig. 5. DSC thermogram of synthesised PU/PMA blend membranes: (A) blend55, (B) blend73, and (C) blend91.

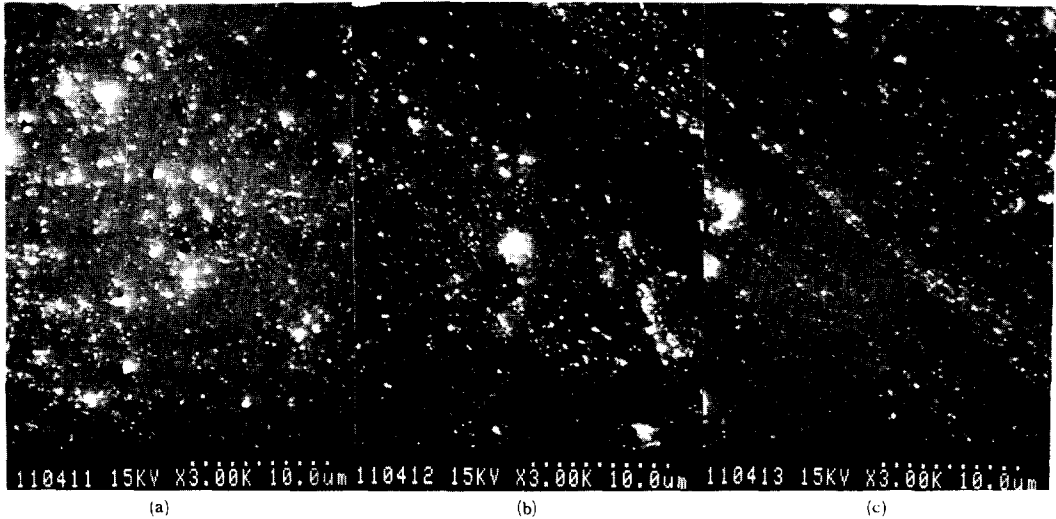


Fig. 6. Scanning electron micrographs of PU/PMA IPN membranes: (a) IPN55, (b) IPN73, and (c) IPN91.

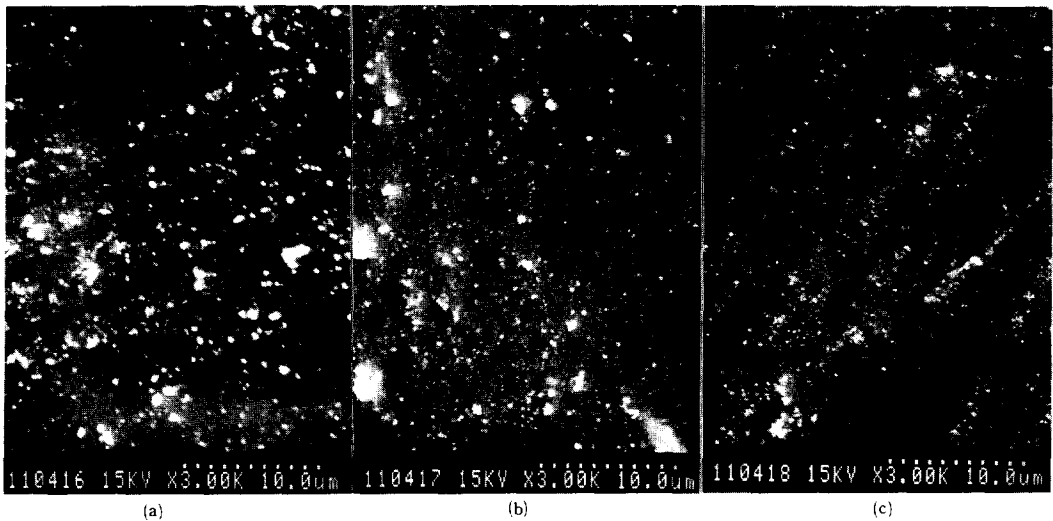


Fig. 7. Scanning electron micrographs of PU/PMA blend membranes: (a) blend55, (b) blend73, and (c) blend91.

합성막의 팽윤도. 일반적으로 막분리시에 일어나는 막의 팽윤은 투과증발에 있어서 막의 선택도와 투과속도에 큰 영향을 미친다. 본 연구에서는 조성비를 달리하여 합성한 PU/PMA IPN막과 블렌드막의 벤젠/헥산 혼합용액의 농도에 따른 팽윤도와 의 관계를 알아보았다.

Figs. 8과 9는 IPN막과 블렌드막의 벤젠/헥산

혼합용액에서의 벤젠농도에 따른 팽윤거동을 나타낸 것이다. 막의 조성비에 관계없이 합성한 IPN막과 블렌드막의 경우 모두 고농도의 벤젠에서 높은 팽윤도를 나타내었으며 폴리메틸아크릴레이트의 함량이 증가할 수록 팽윤도가 증가하였다. 이는 폴리메틸아크릴레이트가 헥산보다 벤젠에 대하여 더 높은 용해도를 나타내기 때문에 폴리메틸아크릴레

이트의 함량이 증가할 수록 팽윤도가 증가한다고 생각된다. 이와는 달리 폴리우레탄 함량이 증가할 경우에는 벤젠에 대한 용해도가 낮은 폴리우레탄이 연속상이 되어 폴리메틸아크릴레이트 domain이 벤젠에 팽윤되는것을 억제하기 때문에 낮은 팽윤도를 나타낸다고 생각된다. 그리고 Fig. 8과 Fig. 9에서 볼 수 있듯이 블렌드막이 IPN막보다 높은 팽윤

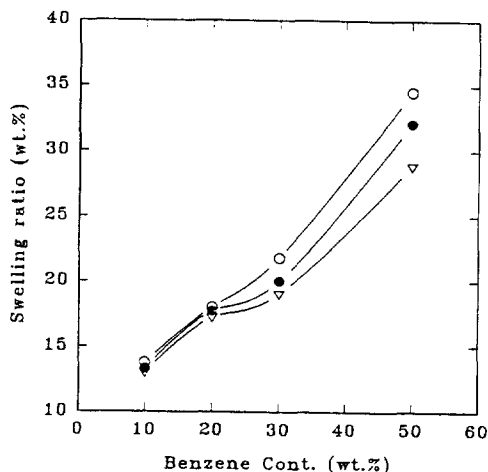


Fig. 8. Effect of feed composition on the swelling ratio of the PU/PMA IPN membranes: (○ : IPN55, ● : IPN73, and ▽ : IPN91).

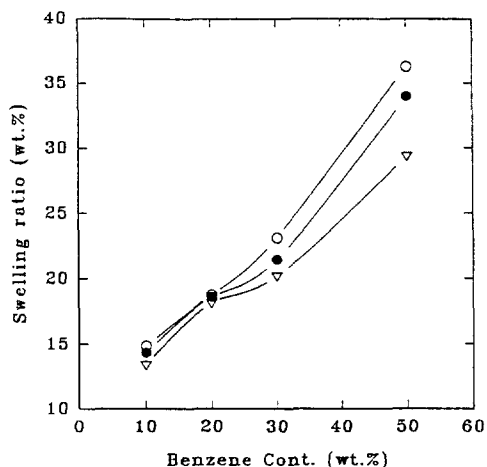


Fig. 9. Effect of feed composition on the swelling ratio of the PU/PMA blend membranes: (○ : blend 55, ● : blend 73, and ▽ : blend 91)

도를 나타내었다. 이러한 IPN막의 팽윤 억제 현상은 IPN막의 제조시 폴리우레탄과 폴리메틸아크릴레이트 network 사이에 발생한 interlocking에 의하여 물리적 가교도의 증가로 자유 부피가 감소하였기 때문으로 생각된다.

막의 선택도. 일반적으로 투과증발의 투과저동은 용해 확산모델을 따르는 것으로 알려져 있다.

Fig. 10과 Fig. 11은 합성한 IPN막과 블렌드막의 벤젠/헥산 혼합용액에 대한 선택도를 나타내는 것으로 모든 합성한 IPN막과 블렌드막은 저농도의 벤젠 용액에서 높은 선택도를 나타내었다. 선택도와 투과속도는 투과물질의 용해도와 깊은 관계가 있음이 이미 보고되어 왔다. 합성한 막들의 벤젠/헥산 투과증발시 PMA가 벤젠에 대해 좋은 용해도를 가지므로 벤젠농도가 감소할수록 팽윤비의 감소로 인하여 투과속도는 감소하고 막의 가소화 효과를 억제하여 선택도는 증가하는 등 이미 보고된 바와 같은 경향을 나타내었다.

또한 폴리우레탄의 함량이 증가함에 따라 벤젠에 대한 선택도가 증가하였으며 IPN막과 블렌드막 모두 폴리우레탄의 함량이 50 wt.%일 경우 가장 낮은 선택도를 나타내었다. 또한 IPN막의 경우가 블렌드막의 경우보다 벤젠에 대하여 높은 선택도를 나타내었다.

이는 막 합성시의 가교 상태와 사슬의 운동성에 의한 막 제조 후에 조성 고분자 사이에서의 혼화도 차이 때문으로 생각할 수 있다.

즉, IPN막의 경우는 폴리우레탄과 폴리메틸아크릴레이트가 가교되어 서로 얽힌 구조를 가지기 때문에 막의 합성시에 수반되는 상분리 억제 또는 중지시키는 효과로 인하여 혼화도가 증가하게 되고 따라서 IPN막이 블렌드막에 비하여 자유부피의 감소로 인하여 투과속도가 감소하기 때문에 좋은 선택도를 나타낸다고 생각된다. 블렌드막의 경우는 폴리우레탄과 폴리메틸아크릴레이트가 모두 선형 구조를 이루므로 사슬의 운동성이 좋아지며 가교 구조에 의한 상분리 억제 효과가 없어서 상분리가 충분히 진행되어 혼화도가 감소되기 때문으로 생각된다.

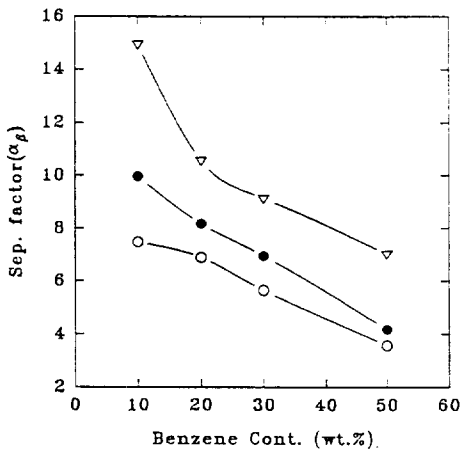


Fig. 10. Effect of feed composition on the separation factor through the PU/PMA IPN membranes: (○ : IPN55, ● : IPN73, and ▽ : IPN91)

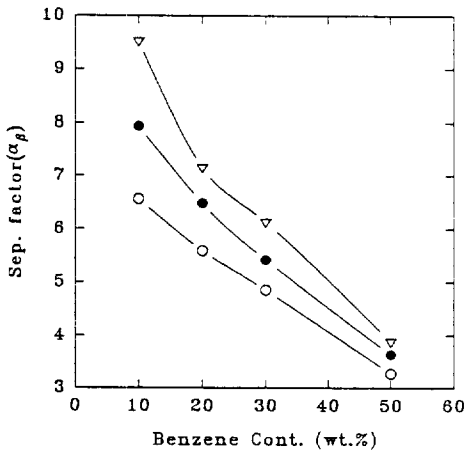


Fig. 11. Effect of feed composition on the separation factor through the PU/PMA blend membranes: (○ : blend55, ● : blend73, and ▽ : blend91)

막의 투과속도. 앞의 팽윤도 실험 결과 제조한 IPN막과 블렌드막이 벤젠에 대한 선택성이 있을 것이라고 예상할 수 있었다.

Fig. 12와 Fig. 13은 합성한 IPN막과 블렌드막의 벤젠/헥산 혼합용액에서 벤젠농도 증가에 따른 투과속도를 나타낸 것이다. 벤젠 용액의 농도가 증가함에 따라 합성한 막을 통한 투과속도는 증가하여

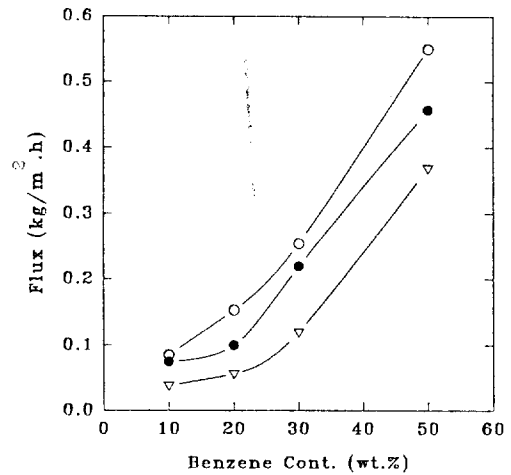


Fig. 12. Effect of feed composition on the flux of the PU/PMA IPN membranes: (○ : IPN55, ● : IPN73, and ▽ : IPN91)

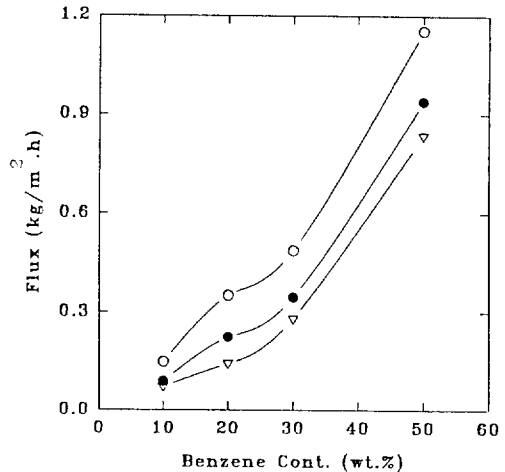


Fig. 13. Effect of feed composition on the flux of the PU/PMA blend membranes: (○ : blend55, ● : blend73, and ▽ : blend91)

앞의 팽윤거동과 유사한 경향을 나타내었다.¹⁶ 이는 투과증발이 용해 확산모델을 따르므로 막을 통하여 물질의 선택적 용해 확산이 이루어져 팽윤비가 최대가 되는 경우에는 확산속도도 최대가 되기 때문으로 생각된다. 또한 폴리우레탄의 함량이 증가함에 따라 투과속도는 감소하였으며 IPN막의 경우가 블렌드막에 비하여 낮은 투과속도를 나타내었다.

결 론

폴리우레탄/폴리메틸아크릴레이트 IPN막의 유리전이온도가 블렌드막의 유리전이온도보다 broad하였으며 블렌드막에 비하여 분자 수준의 균일한 분산을 나타내어 좋은 혼화성을 나타내었다. 막을 구성하는 고분자의 조성비 변화에 따른 IPN막의 팽윤도와 투과속도는 폴리메틸아크릴레이트의 함량이 증가함에 따라 증가하였으며 블렌드막에 비하여 IPN막이 낮은 팽윤도와 낮은 투과속도를 나타내었다.

합성한 모든 IPN막은 벤젠/헥산 혼합용액에서 벤젠에 대한 선택성을 나타내었으며 IPN막의 경우가 블렌드막의 경우보다 높은 선택도를 나타내었다.

합성한 모든 IPN막은 고농도보다 저농도의 벤젠/헥산 혼합용액에서 높은 선택도를 나타내었으며, 폴리우레탄의 함량이 90 wt.%일 때 가장 높은 선택도를 나타내었다.

IPN 구조를 도입한 PU/PMA막은 블렌드막에 비하여 벤젠에 대하여 우수한 선택도를 나타내었으며, 다른 유기 혼합 용매 분리에도 우수한 성능을 나타낼 것으로 기대된다.

참 고 문 헌

1. R. E. Kesting, "Synthetic Polymeric Membranes", McGraw-Hill, N. Y., 1971.
2. T. Iwatsubo, T. Masuoka, and Mizoguchi, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. phys.*, **32**, 1 (1993).
3. R. Y. M. Huang, "Pervaporation Membrane Separation Processes", Elsevier Science Publishers, B.V., 1991.
4. R. Rautenbach and R. Albrecht, "Membrane Process", John Wiley & Sons Ltd., 1989.
5. E. J. Jeon and S. C. Kim, *Polymer(Korea)*, **14**, 6 (1990).
6. P. Patel, N. Challard, J. Cuny, and J. Neel, *J. Memb. Sci.*, **1**, 271 (1976).
7. E. F. Cassidy, "Topologically Interpenetrating Polymeric Networks", U. M. I., Michigan, 1992.
8. B. K. Dutta and S. K. Sikdar, *AIChE. J.*, **37**, 4 (1991).
9. H. L. Frisch, Peiguang Zhou, K. C. Frisch, X. H. Xiao, M. W. Huang, and H. Ghiradella, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **29**, 1031 (1991).
10. J. H. Lee and S. C. Kim, *Macromolecules*, **19**, 644 (1986).
11. P. Zhou, H. L. Frisch, L. Rogovina, L. Makarova, A. Zhdanov, and N. Sergeienko, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **31**, 2481 (1993).
12. "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", 2nd Ed., Wiley Interscience, New York, 1986.
13. P. Patel, T. Shah, and B. Suthar, *J. Appl. Polym. Sci.*, **40**, 1037 (1990).
14. S. Singh and H. L. Frisch, *Macromolecules*, **23**, 375 (1990).
15. Y. Xue and H. L. Frisch, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **31**, 2165 (1993).
16. T. Urugami, T. Morikawa, and H. Okuno, *Polymer*, **30**, 1117 (1989).