

PU/PMMA IPN 고분자막의 투과증발 특성에 대한 EGDMA 함량의 영향

이미자 · 김형순* · 김완영†

전북대학교 공업화학과, *서남대학교 화학공학과
(1998년 5월 28일 접수)

Effect of EGDMA Content on Pervaporation Characteristics of PU/PMMA IPN Polymer Membrane

Mi Ja Lee, Hyung Soon Kim*, and Wan Young Kim†

School of Chemical Engineering & Technology, College of Eng., Chonbuk National University, Chonju 561-756, Korea

*Department of Chemical Eng., Seonam University, Namwon 590-711, Korea

†e-mail: lmj@che.chonbuk.ac.kr

(Received May 28, 1998)

요약: EGDMA로 가교 결합된 PMMA와 PU IPN막을 합성하고 벤젠과 사이클로헥산 혼합 용액에 대한 팽윤 실험과 투과증발 분리 특성을 알아보았다. 인장실험 결과 EGDMA 함량이 10 wt%에서 최대값을 나타내었고 밀도는 EGDMA 함량이 10 wt% 이상에서 감소하였다. DEA에 의한 막들의 전기적 특성을 조사하여 막들의 유리 전이 변화를 알아본 결과 합성한 막들은 두 개의 완전한 유리 전이를 나타내었으며, EGDMA의 함량이 증가할수록 두개의 T_g 는 서로 가까워졌다. 모든 막들은 벤젠/사이클로헥산 혼합 용액 중 벤젠에 대한 선택성을 나타내었으며, 유입 액의 벤젠 농도가 증가할수록 투과 속도는 증가하였다. 벤젠/사이클로헥산 혼합 용액에서 막의 팽윤은 가교 결합제의 함량이 증가할수록 감소하였다. 그 결과 벤젠에 대한 선택성은 증가하였고, 특히 15 wt%의 EGDMA로 가교 결합된 막의 경우 저농도 벤젠 용액에서 높은 선택성을 나타내었다.

ABSTRACT: Interpenetrating polymer network (IPN) membranes of polyurethane (PU) and polymethylmethacrylate (PMMA) cross linked with ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA) were prepared and characterized with respect to swelling behavior and pervaporation for the benzene/cyclohexane mixtures through these membranes. In the result of tensile test, the membrane cross-linked with 10 wt% EGDMA showed the maximum tensile strength. The density was decreased when the content of EGDMA was more than 10 wt%. The electrical properties of the IPN membranes were also investigated by DEA. The PU/PMMA IPN membranes showed two broad glass transitions where the T_g values approached each other with increasing EGDMA contents. All of the membranes exhibited high selectivities of benzene in the benzene/cyclohexane mixtures and the permeabilities of benzene increased with the concentration of benzene in the feed solutions. The swelling behaviors of membranes were depressed with the increasing contents of the crosslinking agent. This result in benzene/cyclohexane mixture leads to the increase of the selectivity for benzene. In particular, the membrane cross-linked with 15 wt% EGDMA showed excellent benzene selectivities in low concentration of benzene.

Keywords: interpenetrating polymer network, polyurethane, polymethylmethacrylate, pervaporation.

서 론

벤젠과 사이클로헥산의 분리는 공업적으로 매우 중요하다. 사이클로헥산의 생성 반응은 벤젠에 Ni나 Pt 촉매를 이용한 수소 첨가 반응에 의하여 이루어지며 미반응한 벤젠이 생성물 중에 남게 된다. 그러므로 정제과정에서 미반응물로 존재하는 벤젠을 분리해야 하지만 벤젠과 사이클로헥산은 등비 혼합물이기 때문에 일반적인 증류 방법으로 분리하는 데는 어려움이 있다. 여러 가지 막분리 공정 중에서 투과 증발은 막을 통한 상대적인 휘발성 대신에 투과 속도의 차이로 분리가 이루어지며, 공비점이 없는 특징 등으로 인하여 벤젠/사이클로헥산과 같은 등비 혼합물의 분리에 가장 유용한 막분리 공정이라 할 수 있다.^{1,2} 투과 증발은 상 변화가 액체에서 기체로 이루어지므로 다른 막 공정들과는 다르다. 투과 공정은 막 표면에서 액체 중의 한 일정 성분에 대한 선택적 흡착이 이루어지고 막을 통한 분자 확산에 의한 전달과 막 표면에 있는 성분들의 증기압보다 낮은 부분압에 의한 투과 측에서의 증발 공정으로 이루어진다. 즉, 투과 증발에 있어서 투과도와 선택도는 고분자 막에서의 투과 성분에 대한 친화성과 확산 속도의 차이로 이루어지게 된다. 그러므로 투과 물질의 분자 크기에 의한 확산 선택성이 낮거나 무시할 정도일 경우 선택도는 막의 용해 선택성에 의해 좌우된다. 막이 높은 용해 선택성을 갖기 위해서는 유기 혼합물 중 한 성분에 대해서는 높은 친화성을 가지고 다른 한 성분에 대해서는 낮은 친화성을 가져야 한다. 그러나 친화성이 너무 클 경우에는 막의 심각한 팽윤을 초래하게 되고 그 결과 막의 강도와 선택성을 떨어뜨리게 된다.³⁻⁷ 따라서 막의 용해 선택성을 높이고 팽윤을 억제할 수 있는 연구들이 보고되고 있다. Lee 등은 poly(vinyl alcohol)/poly(allyl amine) blend 막을 이용하여 벤젠/사이클로헥산을 분리하였고 Okamoto 등은 polyimide 구조를 갖는 hydrophobic copolymer 막들이 유기 용매에 대하여 좋은 내구성을 갖는다고 보고하였으며, Asaeda 등은 silica 막의 pore에 dimethylaminoethyl methacrylate gel로 가교 결합된 composite 막을 통한 벤젠/사이클로헥산 혼합 용액의 분리 시 고분자 겔의 가교 결합 길이에 대한 영향을 보고하는 등 많은 연구가 이루어졌다.⁸⁻¹⁰ 특히,

블렌드의 하나인 IPN(interpenetrating polymer network)은 한 고분자 구조의 사슬이 다른 고분자의 사슬과 화학적 결합 없이 서로 영구적으로 얽혀 있는 상태로 불용불용의 성질을 가진다. 또한 조성 고분자 간의 network entanglement를 형성하기 때문에 고분자 블렌드에 비하여 상분리가 크게 억제되고, 상호 침투에 의해 물리적 가교 밀도가 증가하므로 열적 성질과 기계적 성질 및 상용성의 증가를 얻을 수 있다. 또한 재질의 물성이나 투과도 등의 조절이 용이하므로 고분자막의 설계 시 좋은 연구 개발 대상이 되고 있다. 최근에는 poly(2-hydroxyethylmethacrylate)/poly(acrylic acid), polyurethane (PU)/polystyrene IPN 막을 이용하여 물과 에탄올을 선택적으로 분리하기 위한 진공투석용 막이 연구되었다. 기체 분리막으로는 Chen 등에 의해 연구된 바¹¹⁻¹⁴ 있으나 IPN 막을 이용한 유기 액체 혼합물의 투과증발 분리에 대한 연구는 아직 미흡한 실정이며 아직까지는 막 분리 공정에 사용하고자 연구되어진 분리막들이 내열성, 내약품성 및 내구성 등의 문제점과 분리의 효율성 면에서 개선할 점을 가지고 있으므로 좋은 물성과 고효율, 고기능을 갖는 고분자막을 개발하려는 방향으로 연구가 이루어지고 있다.

본 연구에서는 벤젠/사이클로헥산 혼합 용매 분리 시 벤젠에 대하여 높은 선택성과 투과 특성 및 충분한 기계적 강도를 나타내는 고분자막을 제조하고자 한다. 이를 위해 고무상인 PU와 유리상이며 벤젠에 대하여 친화성이 좋은 PMMA를 구성 성분으로 갖는 PU/PMMA IPN 고분자막을 제조하고 이들의 투과증발 분리 특성과 물성을 조사하고자 한다. 이미 보고한 바와 같이 고무상인 PU 함량이 증가하면 분리 시 자유 부피를 증가시키기 때문에 확산 속도가 증가하였으며 PMMA 함량이 증가하면 벤젠에 대한 친화성이 증가하므로 흡착 선택성을 가지게 된다. 그러므로 brittle한 현상 때문에 막 형성이 어려운 PMMA에 PU를 IPN 구조로 도입함으로써 막을 용이하게 형성할 수 있었다. 상분리에 의하여 블렌드하기 어려운 함량에서도 블렌드가 가능하였으며 투과증발 분리 시 투과도도 증가하였다. 따라서 우수한 분리 특성을 나타낸 IPN3.753M73 고분자막에서 PMMA의 가교 결합제인 EGDMA의 함량이 IPN막의 모폴로지와 물성에 미치는 영향을 조사하고 투과

증발 거동과의 관계를 고찰하고자 한다.

실 험

PU/PMMA IPN막의 합성. 이소시아네이트를 말단으로 갖는 PU 프리폴리머는 이소시아네이트로 toluene diisocyanate (TDI)와 폴리올로 castor oil을 사용하여 45 °C에서 반응시켜 얻었다. 이때 PU 프리폴리머의 NCO/OH 몰 비는 3.75로 제조하였다. 반응물 중의 이소시아네이트양은 di-*n*-butylamine 적정법으로 측정하여 이론치에 이르도록 하였다. 먼저 단량체인 methylmethacrylate (MMA)와 가교제인 ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA), 라디칼 개시제인 benzoyl peroxide (BPO, 단량체에 대하여 1 wt%)를 혼합하여 BPO가 완전히 녹을 때까지 교반한다. PU 프리폴리머에 가교제인 trimethylol propane (TMP)을 첨가한 혼합액을 PU/PMMA 30 : 70 wt%에 해당하는 MMA/BPO/EGDMA용액과 혼합하여 교반한 후 진공으로 기포를 제거하였다. 이때 PU 프리폴리머의 0.02 wt%에 해당하는 T-12 (di-*n*-butyltin dilaurate) 촉매와 용매로 tetrahydrofuran (THF)을 사용하여 petridish에 캐스팅 하였다. 이를 진공건조기에 넣어 80 °C에서 24시간 120 °C에서 4시간동안 동시 중합하여 막을 제조하였다. 가교 결합의 영향을 알아보기 위하여 PMMA 가교제인 EGDMA의 함량을 3, 10, 15 wt%로 변화시켰으며, 제조된 막의 두께는 40~50 μm 이었다. 막 합성 시 각각 성분들의 함량비를 Table 1에 정리하였다.

분석 및 기기. 제조된 막의 합성 여부는 Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR, JASCO FT/IR-300E)를 사용하였으며, 모폴로지는 주사전자현미경 (scanning electron microscopy : SEM)을 이용하여 알아보았다. 막의 전기적 성질을 조사하기 위하여 DEA (dielectric analyzer : TA Instruments DEA 2970)를 사용하였다. 이때 시편은 25 × 25 mm의 크기로 ceramic parallel plate sensor에 올려놓고 5 °C/min의 속도로 상온에서부터 200 °C까지 1 Hz에서 10 KHz로 frequency를 변화시켜 측정하였다. 흡착 실험 시 막 내의 용액 조성은 H-nuclear magnetic resonance (NMR : JEOL-JMN EX, 400 MHz)

Table 1. Recipes of Different PU/PMMA IPN Membranes

sample code	content of PU (wt%)	NCO/OH ratio (mol)	content of PMMA (wt%)	content of EGDMA (wt%)
IPN3.753M73	30	3.75	70	3
IPN3.753M710	30	3.75	70	10
IPN3.753M715	30	3.75	70	15

를 사용하여 분석하였다.

인장 시험. Toyo Baldwin UTM-500을 사용해서 연신율과 인장 강도를 측정하였다. 시편은 ASTM D638-81의 규격에 준하여 폭 0.3 cm, 길이 1.5 cm의 dog bone형으로 만들어서 측정하였다. Cross-head speed는 3 cm/min, 측정 온도는 25 °C였으며 5개 시편을 사용하여 평균값을 구하였다.

팽윤도의 측정. 일정 크기의 건조된 IPN막들을 항온조에서 40 °C로 유지된 벤젠/사이클로헥산 혼합용액에 2일간 팽윤시키고 다음 식으로부터 팽윤도를 구하였다.

$$\text{팽윤도 (Swelling ratio)} = \frac{\text{팽윤된 막의 질량} - \text{건조된 막의 질량}}{\text{건조된 막의 질량}} \times 100$$

투과증발 실험. 투과증발 실험은 공급액을 정량 펌프로 원료 탱크와 투과 셀에 순환시켰으며, 투과 측의 진공도는 진공 펌프로 3 mbar를 유지하고 40 °C에서 실시하였다. 투과 속도는 투과량에 의하여 계산하였고 투과액의 조성은 refractometer (ATAGO 3T)를 이용하였다.¹⁵

$$\text{Separation factor } (\alpha_{\text{ben}}) = \frac{Y_{\text{benzene}}/Y_{\text{cyclohexane}}}{X_{\text{benzene}}/X_{\text{cyclohexane}}}$$

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

$$\text{Flux } (P) = \frac{W}{A \times t}$$

여기에서 W 는 투과량 (g)이며, A 는 막면적 (cm^2), t 는 투과 시간 (hr)을 나타낸다.

막 내의 용액 조성. 일정 크기의 합성한 막을 액체 혼합물에 팽윤시켜 평형 상태에 도달하게 하고 막의

표면을 여과지로 닦은 다음 NMR 시험용 재료 튜브의 CDCl_3 에 담그어 추출된 용액을 NMR로 분석하였다. 모든 분석은 3회 실시하였으며 추출 실험에 사용한 막을 IR로 분석한 결과 벤젠이나 사이클로헥산에 해당하는 피크가 존재하지 않았으며 이로써 막 내 혼합 용액의 추출이 완전히 이루어졌다고 판단하였다.

결과 및 고찰

막의 합성. PU프리폴리머와 PMMA로부터 합성된 IPN막의 FT-IR 스펙트라는 Fig. 1과 같다. PU프리폴리머의 FT-IR 스펙트라에서는 2270 cm^{-1} 에서 TDI말단에 있는 이소시아네이트 흡수 피크를 확인할 수 있었다. 그러나 PU프리폴리머와 PMMA에 의해 합성된 IPN 고분자막에서는 전에 보고된 바와^{16,17} 같이 IPN3.753M73막에서 2270 cm^{-1} 의 NCO흡수 피크가 소멸됨으로써 PU프리폴리머와 TMP의 가교반응이 이루어졌음을 확인할 수 있었다. 또한 PU프리폴리머의 경우 1734 cm^{-1} 에서 C=O 흡수 피크를 PMMA의 경우에는 1746 cm^{-1} 에서 에스테르기의 C=O 흡수 피크를 나타내었다. 1150 cm^{-1} 와 1448 cm^{-1} 에서 MMA나 EGDMA의 $=\text{CH}_2$ 이중결합이 포화되어 생성되는 $-\text{CH}_2-$ 의 twisting과 bending 피크가 관찰되었으며 MMA 이중결합 흡수 피크에 해당하는 965 cm^{-1} 흡수 피크의 소멸로부터 PMMA가 가교 결합되어 원하는 구조의 IPN막이 합성되었다고 판단하였다.

막의 전기적 성질. IPN고분자의 상용성은 각 고분자의 T_g 변화로 알아볼 수 있다. 고분자의 상용성이 증가함에 따라 각각의 T_g 는 보다 안쪽으로 shift되어 2개의 완전한 T_g 를 나타내고, 상용성이 아주 좋은 경우에는 각각의 T_g 범위 내에서 하나의 뚜렷한 T_g 를 나타낸다.¹⁸⁻²⁰ Fig. 2는 합성한 막들의 온도 변화에 따른 permittivity를 나타낸 것이다. 모든 막에서 PU와 PMMA 단일 성분의 T_g 인 48.7°C 와 154.96°C 보다는 안쪽으로 shift된 2개의 T_g 를 나타내었다. 이는 PU와 PMMA 두 개의 고분자 사이에 물리적으로 가교 결합된 상호 침투가 일어나 상용성이 증가하기 때문으로 생각된다. 또한 가교도가 증가함에 따라 이들 전이들이 서로 접근하는 것을 볼 수 있는데, 이는 가교제인 EGDMA가 PU와 PMMA 사이에 상

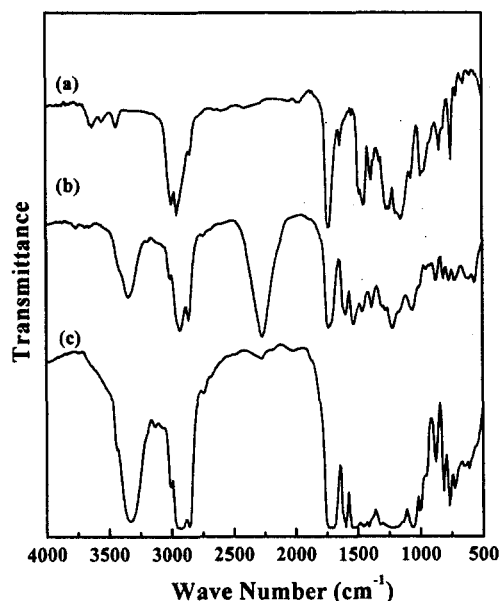


Figure 1. IR spectra of (a) PMMA, (b) PU prepolymer, and (c) IPN3.753M73.

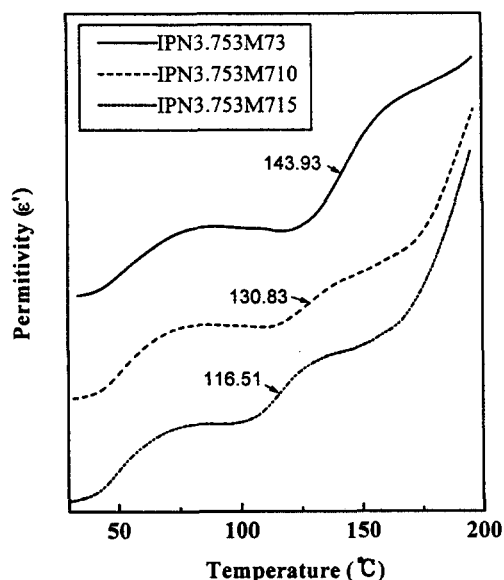


Figure 2. Dielectric permittivity (ϵ') vs. temperature for the PU/PMMA IPN membranes of different EGDMA content (freq. 1 Hz).

호 침투를 증가시켜 상용성을 향상시키기 때문으로 생각된다. 일반적으로 저온에서는 분자들이 동결되어

있고 쌍극자가 시료 내에서 정렬하지 못하므로 고분자의 permittivity의 크기는 매우 낮다. 같은 이유로 가교 밀도가 높은 고분자의 경우에도 매우 낮다. 본 실험의 경우 EGDMA의 함량이 증가함에 따라 ϵ' 은 감소하였으므로 가교 밀도가 증가하였음을 알 수 있다. 또한 15 wt% EGDMA의 경우에는 다른 막들에 비하여 PMMA의 유리 전이 온도가 크게 감소하였으며 ϵ' 은 10 wt%에 비하여 증가하였다. 이는 가교 밀도의 감소를 의미하는 것으로서 도입된 EGDMA가 전부 가교 결합을 형성하지 않고 일부 미반응물로 남게되어 유리 전이 온도와 가교 밀도가 감소하는 것으로 생각된다.²¹

막의 밀도와 인장 특성. EGDMA 함량에 따른 밀도와 인장 특성을 Table 2에 나타내었다. 실험 결과 EGDMA 함량이 증가함에 따라 밀도는 10 wt%까지는 거의 변화하지 않았으며 그 이상에서는 감소하였다. 인장 강도는 증가하였다가 15 wt%에서 감소하였으며 신율은 감소하였다가 증가하였다. 밀도는 10 wt%까지는 거의 변화가 없다가 그 이상에서 감소하였는데 인장 강도는 10 wt%의 경우 큰 증가를 보였고 이후에 급격한 감소를 나타내었다. 이로써 10 wt%까지는 상호침투에 의한 두 성분 고분자 사이의 얽힘이 증가함으로써 인장 강도의 증가를 나타내었으며 그 이상에서는 투입된 EGDMA 중 일부가 미반응물로 남게되어 가소제와 같은 효과를 나타내기 때문에 밀도와 인장 강도가 감소하는 것으로 생각된다.²²

막의 모폴로지. 일반적으로 IPN의 모폴로지는 IPN 조성 고분자의 상용성, 가교 밀도, 반응 속도나 합성 방법 및 조성에 따라 많은 영향을 받으며, 이들 모폴로지는 TEM, SEM, DSC 등으로 분석할 수 있다. 본 연구에서는 SEM을 이용하여 합성한 막들의 모폴로지를 조사하였다. Fig. 3은 합성한 막들의 단면 주사 전자 현미경 사진이다. 모든 막들은 PU연속상에 PMMA가 분산상으로 존재하였다. 일반적으로 IPN의 경우 상분리나 연속상과 분산상의 전이 등은 두 성분간의 상호침투 정도와 중합반응 속도에 의하여 이루어진다. 즉, PU와 같이 프리폴리머 상태로 반응에 참여하거나 반응 속도가 빠른 성분이 연속상을 형성하게 되고 다음에 이루어지는 성분이 분산상을 형성하게 된다.²³ 따라서 본 연구에서는 PMMA 함량이 70 wt%일지라도 반응 속도가 빠르고 프리폴

Table 2. Mechanical Properties and Density of PU/PMMA IPN Membranes

sample	tensile strength at break (Kgf/cm ²)	elongation (%) at break	density (g/cm ³)
3.753M73	694.087	36.021	1.3510
3.753M710	813.398	13.786	1.3429
3.753M715	486.824	39.482	1.2085

리머로 반응한 PU가 연속상을 형성하게 되고 PMMA가 분산상을 형성하게 된다. 실험 결과 PMMA가 80 wt% 이상에서 상전이가 일어나는 것으로 나타났다. 또한 EGDMA의 함량이 증가함에 따라 즉, 가교 결합도가 증가함에 따라 막의 상부에 존재하던 PMMA domain들의 크기는 감소하고 점차로 막 하부까지 고루 분포하였다. Solvent casting의 경우 solvent가 증발하면 고분자 농도가 점차 증가하게 되고 겔화가 일어나는데 막 상부가 하부에 비하여 solvent의 증발이 빨리 이루어지기 때문에 보통 조밀한 구조를 형성하게 된다. IPN3.753M73막의 경우 막 하부에서 반응 속도가 빠른 PU상의 겔화가 먼저 시작되고 solvent에 의하여 점도가 감소되기 때문에 PMMA상의 상분리가 좀더 진행되며 이렇게 상분리된 PMMA domain들이 solvent의 증발과 함께 상부로 확산된다. 또한 막 하부에서는 solvent의 증발이 서서히 이루어지기 때문에 solvent의 유적이 뚜렷하게 나타나지만 상부에서는 solvent의 증발이 빠르게 이루어져 좀더 조밀한 층을 형성하였다고 생각된다.²⁴ 일반적으로 분산상의 가교도 증가는 domain size에 영향을 미치지 않는데 반하여 본 연구에서는 가교제인 EGDMA 함량이 증가함에 따라 PMMA domain의 분산이 균일해지고 크기가 감소하였다. 이는 미반응 EGDMA가 가소제 역할을 하기 때문으로 생각되며 이러한 결과는 앞의 DEA분석 결과와 일치하였다.

막의 팽윤도. Fig. 4는 벤젠 농도에 따른 막의 팽윤도를 나타낸 것이다. 벤젠 농도가 증가함에 따라 막의 팽윤도는 증가하였으며, EGDMA의 함량이 증가함에 따라 팽윤도는 감소하였다. 이는 앞의 DEA결과에서도 알 수 있는 바와 같이 가교 결합도가 증가함에 따라 상호 침투에 의한 물리적 가교가 증가하여 막의 가교 밀도를 증가시키기 때문으로 생각된다. 그

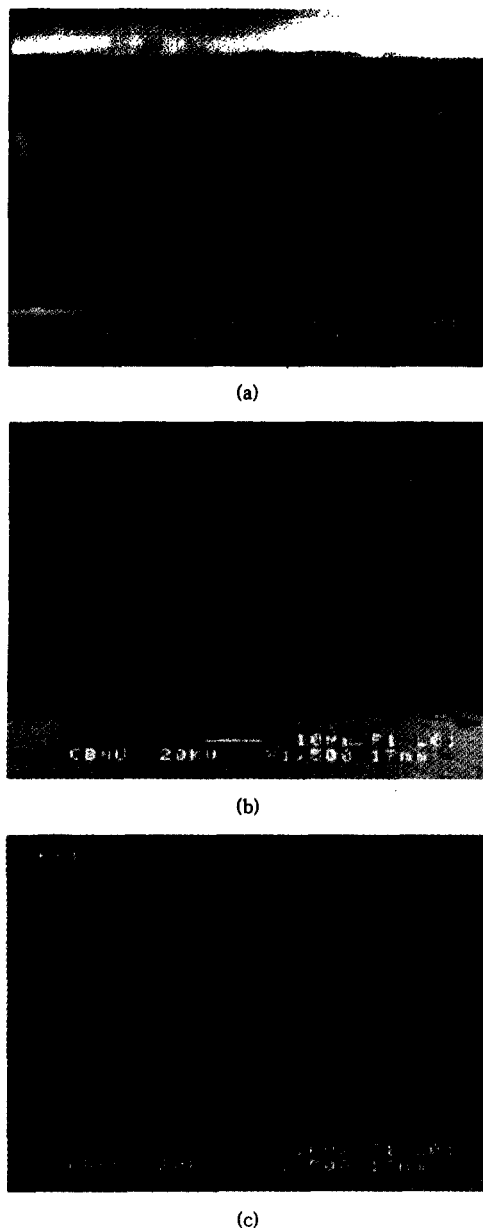


Figure 3. Scanning electron micrographs of fractured cross-section of PU/PMMA IPN membranes; (a) IPN3, 753M73, (b) IPN3, 753M710, and (c) IPN3, 753M715.

러나 고농도 벤젠 용액에서 EGDMA 함량이 15 wt% 일 때가 10 wt%에 비하여 팽윤도가 증가하였는데 이는 EGDMA가 결사슬에 2개의 ester group을 갖

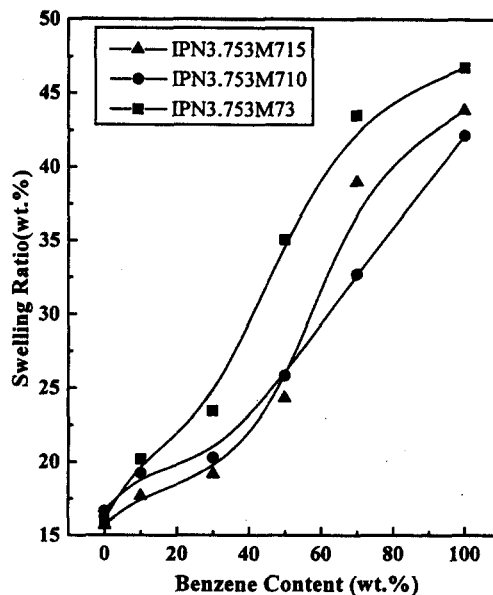


Figure 4. Dependence of the swelling ratio in the different benzene-cyclohexane mixtures for PU/PMMA IPN membranes at 40 °C.

는 더욱더 hydrophobic한 것으로 벤젠에 대하여 높은 친화성을 갖기 때문으로 생각된다.² 또한 앞에서 언급한 바와 같이 EGDMA가 전부 가교를 형성하지 않고 일부가 미반응 상태로 소위 내부 가소제로 작용하여 밀도와 인장 강도 등을 감소시키기 때문에 15 wt% 이상에서는 팽윤이 다시 증가한다고 생각된다.²²

막의 투과증발 분리 실험. 일반적으로 막들의 낮은 선택성은 이들 막들이 용매에서 큰 팽윤을 나타내기 때문이다. 그러므로 이들 막들의 팽윤을 억제함으로써 용매에 대한 높은 투과 선택성과 흡착 선택성을 기대할 수 있다. 팽윤을 억제하는 방법으로는 여러 가지가 있으나 그 중 가교 결합된 고분자들의 팽윤도는 가교 결합도가 증가함에 따라 감소한다고 알려져 있다.^{16,25} 따라서 본 실험에서는 가교 결합도가 고분자막의 투과와 분리에 미치는 영향을 알아보기 위하여 여러 가지 함량의 EGDMA를 포함하는 PU/PMMA IPN 고분자막을 제조하여 벤젠/사이클로헥산에 대한 투과증발 실험을 행하였다. Fig. 5와 6은 제조된 막들의 투과 속도와 선택도에 미치는 가교 결합도의 영향을 나타내었다. Fig. 5에서 벤젠 농도가 증가함

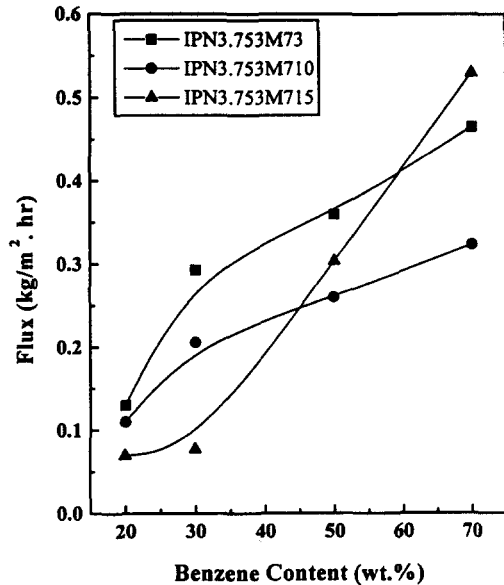


Figure 5. Dependence of the permeability on the benzene concentration for PU/PMMA IPN membranes at 40 °C.

에 따라 모든 막들의 투과 속도는 증가하였고 가교 결합체인 EGDMA의 함량이 증가함에 따라 투과 속도는 감소하였다. 이는 투과 증발이 물질의 선택적인 용해와 막 내부에서의 확산 모델로 이루어지기 때문으로 가교도가 증가함에 따라 팽윤은 감소하며, 이러한 팽윤 억제제는 막 내부에서의 확산 공정 중 투과 저항의 증가를 가져오게 되어 투과 속도는 감소하게 된다.² 또한 앞의 팽윤도 실험 결과와 마찬가지로 EGDMA 함량이 15 wt%인 경우에 고농도에서는 가교 결합도가 증가하여도 투과 속도가 증가하였다. 일반적으로 가소제의 첨가는 유리 전이를 감소시키며 확산 속도를 증가시킨다고 알려져 있다.²³ 본 실험의 경우 EGDMA 함량이 15 wt%에서 유리 전이는 감소하였고 투과 속도는 증가하였다. 이는 앞에서 설명한 바와 마찬가지로 미반응 EGDMA가 가소제로 작용하였기 때문에 유리 전이는 감소하고 투과 속도는 증가하는 것으로 사료된다. Fig. 6에서 벤젠 농도가 증가함에 따라 모든 막들의 선택도는 감소하였고 가교 결합체인 EGDMA의 함량이 증가함에 따라 선택도는 증가하였다. 벤젠 농도가 증가할수록 투과도가 증가하기 때문에 막 내부에서의 확산 선택성이 감소

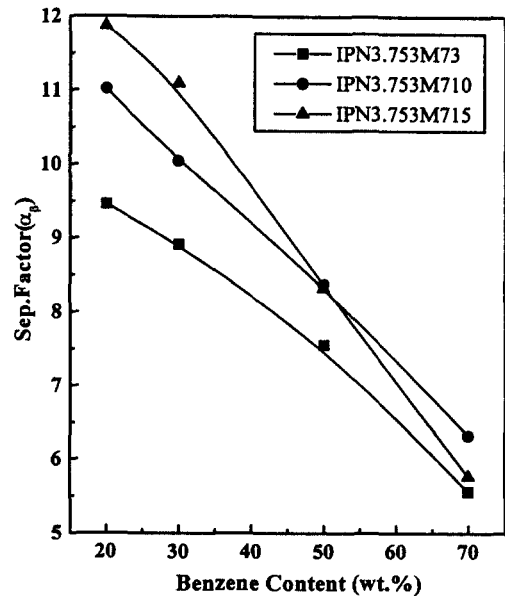


Figure 6. Dependence of the separation factor on the benzene concentration for PU/PMMA IPN membranes at 40 °C.

하고 증가된 팽윤에 의하여 흡착 선택성이 감소하는 등 투과 속도와 반비례하는 경향을 나타내었다.²⁴ EGDMA 함량이 증가함에 따라 선택성은 증가하였으며 특히 저농도 벤젠 용액에서 EGDMA의 함량 변화에 따라 뚜렷한 차이를 나타내었다. 이는 벤젠에 대하여 친화성이 있는 EGDMA 함량이 증가함으로써 흡착 선택성이 증가하기 때문에 높은 선택도를 나타낸다고 생각된다.

막 내의 용액 조성. Fig. 7은 IPN3.753M73막의 벤젠 농도에 따른 막 내의 벤젠 농도와 투과액에서의 용액 농도를 나타낸 것이다. 막 내 조성의 경우 저농도 벤젠 용액에서는 유입액에 비하여 높은 벤젠 농도를 나타내었고 벤젠 농도가 증가함에 따라 막 내의 벤젠 농도는 유입액에 비하여 약간 높은 농도를 나타내었다. 이러한 결과로부터 투과증발 메커니즘을 생각해보면 모든 막의 경우 막의 흡착 선택성과 확산 선택성이 동시에 작용하겠지만, 본 실험에서 합성한 IPN3.753M73막의 경우 30 wt% 이하 벤젠 용액에서는 유입액보다 막내 조성이 훨씬 높은 값을 나타내므로 막 분리 시 흡착 선택성의 영향이 크다고 생각할 수 있다. 또한 벤젠 농도가 30 wt% 이상에서는

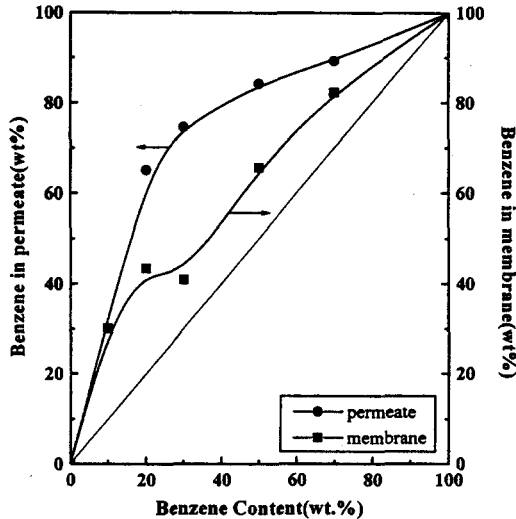


Figure 7. Relationship among the benzene concentrations in the feed solution, in the IPN3.753M73 membrane, and in the permeate.

막 내 조성이 낮은 값을 나타내므로 막의 흡착 선택성의 영향은 감소한다고 판단된다. 즉, 이미 알려진 바와 같이 팽윤의 증가에 의하여 고농도 벤젠 용액에서는 벤젠과 함께 사이클로헥산이 투과되어 흡착 선택성이 감소하기 때문에 막 전체의 벤젠에 대한 선택도는 감소한다고 생각된다. 이를 확인하기 위하여 막을 통한 확산 선택성 (diffusion selectivity)과 흡착 선택성 (sorption selectivity)을 알아보았다. 확산 선택성과 흡착 선택성은 다음 식으로 구하였다.^{1,2}

$$\text{Sorption selectivity } (\alpha_{\text{sorp, ben}}) = \frac{(M_{\text{ben}}/M_{\text{cyclo}})}{(F_{\text{ben}}/F_{\text{cyclo}})}$$

여기에서 F_{ben} , F_{cyclo} 은 유입액에서의 벤젠, 사이클로헥산의 질량 분율이고, M_{ben} , M_{cyclo} 은 막 내에서의 벤젠, 사이클로헥산의 질량 분율이다.

$$\text{Diffusion selectivity } (\alpha_{\text{diff, ben}}) = \alpha_{\text{ben}}/\alpha_{\text{sorp, ben}}$$

Fig. 8은 벤젠 농도에 따른 선택도, 확산 선택성과 흡착 선택성을 나타내었다. 선택도는 벤젠 농도가 증가함에 따라 감소하였다. 이는 앞에서 언급한 바와 같이 농도가 증가함에 따라 팽윤도의 증가로 막의 자

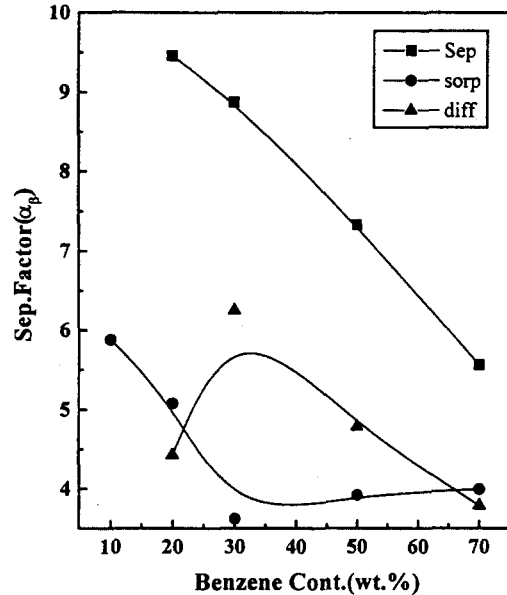


Figure 8. Dependence of the separation factor, the sorption and diffusion selectivity on the benzene concentration for IPN3.753M73 membrane at 40 °C.

유 부피를 증가시켜 투과도는 증가하지만 막의 선택도는 떨어지기 때문에 사료된다. 이와는 달리 막의 확산 선택도는 벤젠 농도가 증가함에 따라 증가하여 벤젠 농도가 30 wt%에서 최대값을 나타내었고 그 후 감소하였다. 또한 흡착 선택성은 벤젠 농도가 증가함에 따라 급격히 감소하여 벤젠 농도가 30 wt%에서 최소값을 나타내었고 그 이상에서는 미소한 상승을 나타내었다. 이러한 결과로부터 본 연구에서 합성한 막은 저농도에서는 막의 흡착 선택성이 분리에 주요 요인이 되고 벤젠 농도가 증가함에 따라 충분한 팽윤으로 벤젠뿐만 아니라 사이클로헥산이 함께 용해되기 때문에 흡착 선택성이 감소하게 되어 분리는 주로 확산 선택성에 의하여 이루어짐을 알 수 있다.

결론

본 연구에서 제조한 PU/PMMA IPN 고분자막은 PMMA의 벤젠에 대한 친화성으로 인하여 벤젠에 대하여 높은 투과 선택성을 나타내었고, 고농도보다는 저농도 벤젠 용액에서 상대적으로 높은 선택도를 나타내었다. 또한 EGDMA 함량이 증가함에 따라 T_g 가

서로 접근하는 상호 침투에 따른 상용성의 증가를 나타내었으며, 이는 SEM에 의한 모폴로지 분석 결과와 일치하였다. 막의 밀도는 EGDMA 함량이 10 wt% 이상에서 감소하였으며 IP3.753M710막의 경우 최대 인장 강도를 나타내었고 그 이상에서는 감소하였다. 이러한 결과로부터 EGDMA 함량이 10 wt%까지는 상호 침투에 의한 가교 밀도의 증가가 이루어짐을 알 수 있었으며 그 이상에서는 가교 결합도의 증가에 따라 물성이 향상되기는 미반응 EGDMA가 가소제와 같이 작용하여 유리 전이나 밀도 및 인장 강도 등은 감소하였다. 투과증발 시 EGDMA 함량이 증가함에 따라 상호 침투에 의한 가교 밀도의 증가 때문에 팽윤도는 감소하였다. 또한 팽윤의 역제가 자유 부피를 감소시키기 때문에 벤젠에 대한 투과 속도는 감소하였고 선택도는 증가하였으며, 특히 저농도 벤젠 용액에서의 선택도는 크게 증가하였다. 막 내 조성의 분석 결과에 따르면 저농도 벤젠 용액에서의 분리 막의 흡착 선택성에 의하여 이루어졌으며 벤젠 농도가 증가함에 따라 막 내부에서의 확산 선택성에 의하여 분리가 이루어지는 것으로 나타났다. 또한 EGDMA 함량 15 wt%인 막이 저농도에서 높은 벤젠 선택성을 나타내었는데 이는 벤젠에 대한 친화성이 좋은 EGDMA 함량이 증가함으로써 막의 흡착 선택성이 증가하기 때문으로 사료된다. 따라서 본 연구에서는 가교 결합도를 증가시킴으로써 상용성과 인장 강도를 증가시킬 수 있었으며 EGDMA가 벤젠 친화성을 나타내기 때문에 가교 결합에 의한 팽윤도 억제와 함께 흡착 선택성을 증가시키게 되어 분리 시 막의 선택도를 향상시킬 수 있었다.

감사의 글: 이 논문은 전북대학교 공업 기술 연구소 지원에 의해 이루어졌습니다.

참 고 문 헌

1. J. Hao, K. Tanaka, H. Kita, and K. Okamoto, *J. Membr. Sci.*, **132**, 97 (1997).
2. K. Inui, H. Okumura, T. Miyata, and T. Urugami, *J. Membr. Sci.*, **132**, 193 (1997).
3. F. Sun and E. Ruckenstein, *J. Membr. Sci.*, **99**, 273 (1995).
4. L. Fenneking, A. Heintz, and R. N. Lichtenthaler, *J. Membr. Sci.*, **115**, 162 (1996).
5. J. Hao, K. Tanaka, H. Kita, and K. Okamoto, *J. Membr. Sci.*, **132**, 97 (1997).
6. K. Inui, H. Okumura, T. Miyata, and T. Urugami, *J. Membr. Sci.*, **132**, 193 (1997).
7. H. R. Acharya, S. A. Stern, Z. Z. Liu, and I. Cabasso, *J. Membr. Sci.*, **37**, 205 (1988).
8. C. K. Park, B. Oh, M. J. Choi, and Y. M. Lee, *Polym. Bull.*, **33**, 591 (1994).
9. N. Tanihara, K. Tanaka, H. Kita, and K. Okamoto, *J. Membr. Sci.*, **95**, 161 (1994).
10. W. Y. Chiang and C. M. Hu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **43**, 2005 (1991).
11. S. A. Chen and H. L. Ju, *J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, 1105 (1980).
12. R. P. Seiber and H. L. Needles, *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 2187 (1975).
13. M. Patel and B. Suthar, *J. Polym. Sci.*, **25**, 2251 (1987).
14. T. Yamaguchi, S. I. Nakao, and S. Kimura, *Macromol.*, **24**, 5522 (1991).
15. C. Larchet, J. P. Brun, and M. Guillo, *J. Membr. Sci.*, **15**, 81 (1983).
16. M. J. Lee and W. Y. Kim, *Polymer*, **19**, 309 (1995).
17. M. J. Lee, B. H. Lim, and W. Y. Kim, *Polymer*, **19**, 3, 317 (1995).
18. G. J. Pratt and M. J. A. Smith, *Polym. International*, **43**, 137 (1997).
19. Y. Xue, Z. Chen, and H. L. Frisch, *J. Appl. Polym. Sci.*, **51**, 1835 (1994).
20. D. Parida, P. Nayak, D. K. Mishra, S. Lenka, P. L. Nayak, S. Mohanty, and K. K. Rao, *J. Appl. Polym. Sci.*, **56**, 1731 (1995).
21. V. Mishra, F. E. Du Prez, E. J. Goethals, and L. H. Sperling, *J. Appl. Polym. Sci.*, **58**, 347 (1995).
22. S. C. Kim, "Polymer Engineering I", Seoul, 1995.
23. D. Klempner, L. H. Sperling, and L. A. Utracki, "Interpenetrating Polymer Networks", New York, 1991.
24. P. M. Bungay, H. K. Lonsdale, and M. N. de Pinho, "Synthetic Membranes: Science, Engineering and Applications", p. 39/57, D. Reidel Publishing Co., Netherlands, 1983.
25. L. H. Sperling, D. A. Thomas, and V. Huelck, *Macromolecules*, **5**, 340 (1972).