

폴리우레탄 膜의 透過特性에 관한 研究

鄭承永 · 李奎玆 · 金啓用

漢陽大學校 工業化學科

(1982년 12월 9일 접수, 1983년 2월 18일 심사완료)

요약 : 폴리우레탄 膜의 液體透過特性을 검토하기 위하여 메틸렌비스(4-페닐이소시아네이트)와 평균분자량이 다른 폴리에틸렌글리콜을 溶液重合하여 폴리에테르형 우레탄 膜을 製造하였으며 透過物質로는 特性이 서로 다른 7종의 알코올을 사용하였다. 透過實驗結果로부터 폴리우레탄 膜을 통한 물의 透過는 透過壓力 및 透過溫度가 상승함에 따라 Water flux, J_w (mol/cm².sec) 및 透過係數, K_w (mol/cm.sec.atm)는 增加되었으며 폴리에틸렌글리콜의 分子量이 커짐에 따라 J_w 및 K_w 도 增加되었다. 또한 水溶性알코올溶液의 溶質分離率, f (%)는 알코올의 Taft number, σ^* , 酸性度, Δv , cm⁻¹ 및 立體因子, E_s 가 커짐에 따라 t -부탄올 > sec-부탄올 > i -부탄올 > i -프로판올 > n -부탄올 > n -프로판올 > 에탄올 순으로 감소되었다. 膜의 우레탄基 및 에테르基와 알코올간의 水素結合이 透過에 영향을 미쳤으며 立體因子인 E_s 에 의한 영향은 알코올의 分子量이 커짐에 따라 增加되었으나 分子量이 같은 알코올에서는 分子內의 가지가 존재함에 따라 감소되었다.

1. 序 論

高分子 膜을 통해 物質이 透過되는 현상은 溶解-擴散-蒸發의 복합적인 메카니즘에 의해 일어나게 된다.

이 메카니즘에 영향을 미치는 因子는 透過壓力, 透過溫度, 膜의 材質인 高分子材料의 化學的 物理的 性質 및 透過物質의 特性 등 여러가지가 있다.

透過물질의 성질 즉 이온적성질, 입체구조 및 극성 등에 의해 膜과 透過물질 사이에 상호작용이 작용하게 되는데 이 상호작용은 물질투과에 영향을 미치게 된다.

Kesting과 Eberlin¹은 高分子內에 있는 작용기와 투과물질인 알코올 및 모노카르복실산의 極性과의 관계를 研究하여 膜을 통해 알코올이나 모노카르복실산이 透過될 때는 膜과 溶質사이에 水素結合이 작용한다고 하였다.

Helfgott와 Genetelli²는 셀룰로오스아세테이트 膜을 利用하여 特性이 서로 다른 알코올 및 酸類의 透過實驗에서 溶質의 立體特性이 物質透過에 영향을 미친다고 發表하였다.

또한 Sourirajan³⁻⁵은 多孔性 셀룰로오스아세테이트 膜 및 폴리이미드 膜을 利用한 研究에서 高分子材料와 透過物質사이에 作用하는 相互作用 관계를 發表한 바 있다.

폴리우레탄은 分子內에 우레탄基와 에테르基를 가지고 있어 極性を 띄는 高分子라는 사실이 North와 Reid¹⁰의 研究에 의해 입증된 바 있다.

本 研究에서는 폴리우레탄의 液體透過特性을 검토하기 위하여 메틸렌비스(4-페닐이소시아네이트, MDI)와 平均分子量이 서로 다른 폴리에틸렌글리콜(PEG)을 利用하여 폴리에테르형 우레탄을 合成하고 이를 製膜하여 얻은 膜을 利用하여 特性이 서로 다른 알코올류를 利用하여 透過特

성에 관한 실험을 실시하였다.

폴리우레탄膜과 알코올의 相互作用관계는 각 알코올의 Taft Number, σ^* 酸性度, $\Delta\nu_s$, cm^{-1} , 非極性度, $\Sigma_s(\text{H}_2\text{O})$, 立體因子, E_s 의 變化에 따른 溶質分離率의 變化를 검토하였으며 透過壓力 및 溫度에 따른 變化를 아울러 검토하였다.

2. 實 驗

本 實驗에서 使用한 試藥은 前報¹¹와 동일하게 精製하여 使用하였으며 폴리메테르形 우레탄의 合成은 Lyman¹²方法에 따라 合成하였다.

2.1 膜의 製造

重合體를 DMSO에 무게비로 15%되게 녹인 溶液을 製膜原液으로 使用하여 유리판위에 一定한 두께로 casting한 다음 80°C로 고정시킨 腔압오븐에서 일정時間동안 溶媒를 蒸發시켰다.

溶媒蒸發이 끝난 뒤 유리판을 물에 침지하여 膜을 유리판에서 分離한 후 腔압오븐에서 1日間 乾燥하여 使用하였다. 膜의 두께는 20 μm 이었다.

2.2 透過實驗

透過裝置는 前報¹³와 同一한 batch式 透過裝置를 使用하여 實驗하였다.

透過壓力는 200psi, 300psi, 400psi 및 500psi로 透過溫度는 20°C, 30°C 40°C 및 50°C로 각각 變化시키면서 測定하였다.

2.3 透過原液과 透過液의 分析

물에 에탄올 0.51g-mol/l, n-프로판올 및 iso-프로판올을 0.48g-mol/l n-부탄올, iso-부탄올 sec-부탄올 및 tert-부탄올은 0.32g-mol/l로 희석한 溶液을 透過原液으로 使用하였으며 透過原液中的 알코올류의 濃도와 膜을 透過한 溶液中的 알코올 濃度 측정은 Porapak Q를 충전한 칼럼을 사용, gas-chromatograph Varian-3700, CDS-III data system를 사용하여 측정하였다.

3. 結果 및 考察

3.1 Water flux에 미치는 透過壓力 및 透過溫度의 영향

Water flux, J_w (mol/cm²·sec)는 다음과 같은

式을 이용하여 계산하였다.

$$J_w = \frac{M}{A \cdot T} \dots\dots\dots(1)$$

여기에서 M 은 透過된 물의 물량이며 A 는 膜의 有效面積(cm²), T 는 透過時間(sec)이다.

壓力을 200psi, 300psi, 400psi 및 500psi로 變化시키면서 PU-200, PU-400 및 PU-600膜의 water flux, J_w (mol/cm²·sec)의 變化를 測定한 結果를 Fig. 1에 나타내었다.

透過溫度는 20°C로 一定하게 하였다. 透過壓力이 높아짐에 따라 J_w 는 직선적으로 다소 增加되었으며 膜內的 soft segment의 양이 많아질수록 J_w 도 증가됨을 알 수 있다. 즉, PU-200膜의 경우 200psi에서의 Water flux는 1.18×10^{-5} mol/cm²·sec이며 500psi에서는 1.36×10^{-5} mol/cm²·sec이다. 또 300psi에서의 PU-200膜의 J_w 는 1.22×10^{-5} mol/cm²·sec이며 PU-400膜은 1.43×10^{-5} mol/cm²·sec, PU-600膜은 1.73×10^{-5} mol/cm²·sec로 증가 됨을 알 수 있다.

폴리우레탄의 폴리메테르 즉, PEG의 부분은 soft segment 부분으로 非結晶領域이며 이소시아네이트부분 즉, MDI부분은 hard segment 부분이다. 따라서 PEG의 分子量이 200, 400 및 600으로 증가됨에 따라 非結晶領域이 증가되고 그 결과 water flux가 증가된 것이라 생각된다.

400psi의 일정한 壓力下에서 透過溫度를 變化시키면서 膜의 J_w 를 測定한 結果는 Fig. 2와 같다.

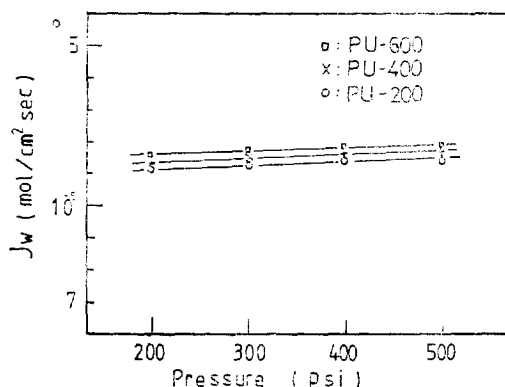


Fig. 1. Water flux of PU-200, PU-400, and PU-600 as a function of pressure at 20°C.

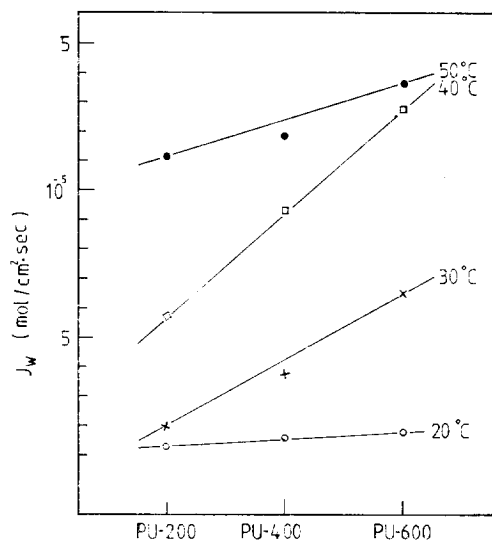


Fig. 2. Water flux of PU-200, PU-400, and PU-600 as a function of temperature at 400psi.

透過溫度가 높아짐에 따라 J_w 도 증가하며, PU-200膜의 경우는 40°C에서 50°C 사이에 PU-400膜의 경우에는 30°C에서 40°C 사이에서 J_w 가 크게 증가됨을 알 수 있다.

이는 膜에 존재하는 soft segment가 透過溫度가 높아짐에 따라 분자쇄의 열진동에 의해 형성되는 공간을 통해 물의 이동이 용이하게 되기 때문에 溫度의 증가에 따라 J_w 가 증가된 것¹⁴이라 생각된다.

3.2 K_w 와 透過壓力 및 透過溫度의 관계

膜을 통한 물의 透過가 정상상태에서는 물에 작용하는 壓力이 일정하게 됨으로 時間에는 영향을 받지 않게된다. 이때 透過를 일으키는 힘을 F_w (g-cm/sec². mol)이라고 하면 F_w ¹⁵는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$F_w = -\bar{V}_w(dp/dx) = f_{wm}U_w \quad \dots\dots\dots(2)$$

여기에서 U_w 는 물의 선속도(cm/sec)이며 f_{wm} 은 膜內에서의 물과의 마찰계수(g/sec·mol), $\bar{V}_w$ 는 물의 molar volume, dp/dx 는 압력구배이다. Water flux, J_w 는 물의 선속도 U_w 와 膜內에서의 물의 濃度 $\bar{C}_w$ (mol/cm³)의 곱이므로

$$J_w = (\bar{C}_w\bar{V}_w/f_{wm}) \times (-dp/dx) \quad \dots\dots\dots(3)$$

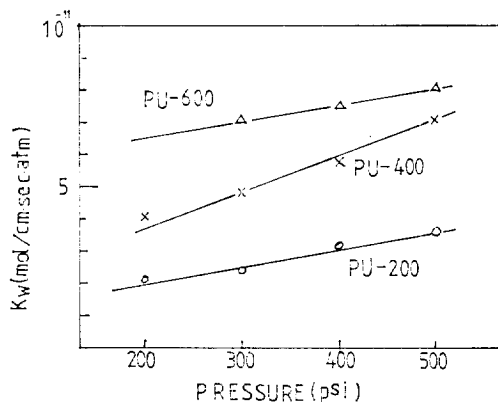


Fig. 3. Permeability coefficient of PU-200, PU-400, and PU-600 as a function of pressure at 30°C.

로 나타낼 수가 있다.

만약, 壓力구배 ($-dp/dx$)가 어디에서나 일정하다고 하면 膜에 작용하는 全壓力은 $\Delta p/\Delta x$ 가 되며

$$\bar{C}_w = C_w S_w$$

가 된다.

따라서

$$J_w = (S_w/f_{wm}) (\Delta p/\Delta x) = K_w (\Delta p/\Delta x) \quad \dots\dots\dots(4)$$

로 나타낼 수가 있다.

여기에서 S_w 는 膜과 물과의 partition coefficient이며 C_w 는 공급원액중의 물의 농도, K_w 는 透過係數, Δx 는 膜의 두께(cm)이다.

30°C의 일정한 溫度下에서 壓力變化에 따른 K_w (mol/cm·sec·atm)의 變化는 Fig. 3와 같다.

壓力이 높아짐에 따라 K_w 도 증가됨을 알 수 있으며, PU-600>PU-400>PU-200膜의 순으로 K_w 가 감소됨을 알 수 있다.

Fig. 4는 300psi의 일정압력下에서 透過溫度를 20°C에서 50°C로 變化시키면서 測定한 PU-200, PU-400 및 PU-600의 K_w 를 나타낸 것이다.

透過溫度가 상승됨에 따라 K_w 도 증가됨을 알 수 있다. 즉, PU-400膜의 경우 20°C에서의 K_w 는 7.76×10^{-13} mol/cm·sec·atm이며 30°C, 40°C, 및 50°C의 K_w 는 각각 1.36×10^{-12} , 4.8×10^{-12} , 및 8.72×10^{-12} mol/cm·sec·atm으로 溫度가 올라

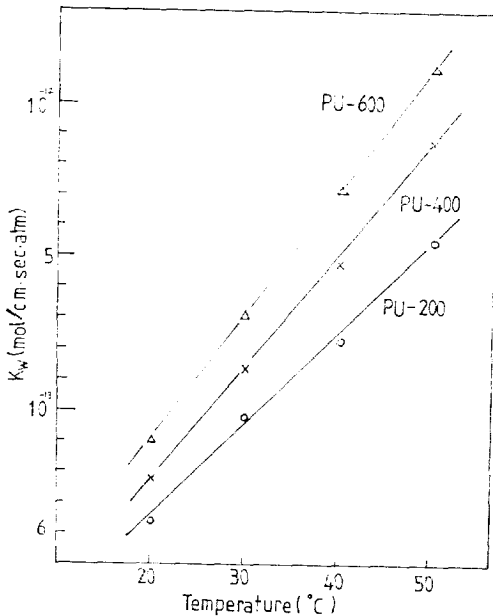


Fig. 4. Permeability coefficient of PU-200, PU-400, and PU-600 as a function of temperature at 300psi.

감에 따라 K_w 가 증가됨을 알 수 있다.

또 soft segment 증가에 따른 K_w 는 30°C의 경우 PU-200膜은 9.8×10^{-13} , PU-400膜은 1.37×10^{-12} , PU-600膜은 3.12×10^{-12} mol/cm·sec·atm으로 soft segment가 많아짐에 따라 K_w 도 증가되었음을 알 수 있다.

Fig. 5는 400psi에서의 K_w 와透過溫도의逆數와의 관계를 Arrhenius式에 의해서 플로트한 것이다.

그림에서 K_w 는透過溫도와와의 관계가 직선관계에 있으므로 이 기울기로부터透過活性化에너지 E_p (kcal/mol)를 구할 수 있다.

PU-200, PU-400, 및 PU-600의 각壓力下에서의透過活性化에너지 E_p 는 Table 1에 나타내었다.

물의 점성계수로부터 계산된 모세관을 통한透過活性化에너지 E_p 는 4kcal/mol¹⁶이다. 따라서, 폴리우레탄膜을 통한 물의 투과는 PU-200의 경우에는 400psi이상에서 PU-400의 경우에는 300psi에서, PU-600의 경우에는 500psi에서非結晶領域의 분자운동에 의해形成되는 공간을

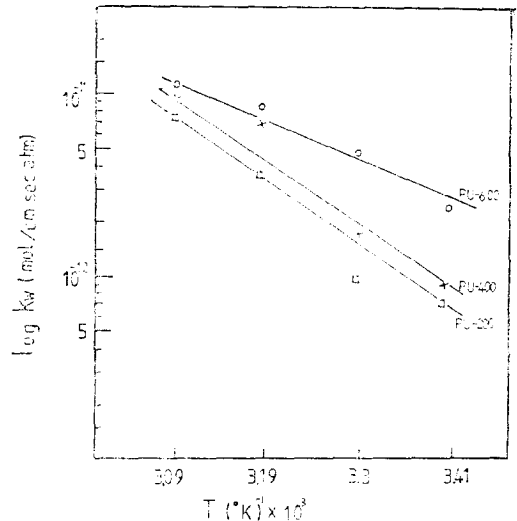


Fig. 5. Arrhenius plots of permeability coefficient of PU-200, PU-400, and PU-600 at 400 psi.

Table 1. Activation Energy of Permeation Through Polyurethane Membranes (Kcal/mol)

SAMPLE \ PRESSURE	PRESSURE			
	200PSI	300PSI	400PSI	500PSI
P U-200	3.20	3.49	4.06	4.78
P U-400	3.58	4.97	4.15	6.89
P U-600	2.67	3.29	3.10	8.33

통해 Viscous flux형태로 투과됨을 알 수 있다.

3.3 水溶性溶質의 分離

폴리우레탄膜을 통한 水溶性알코올류의透過特性을 검토하기 위하여特性이 서로 다른 7종의 알코올을 사용하였다.

本實驗에서 사용한 알코올의特性은 Table 2와 같다.

Table 2에서 Taft number σ^* 는 알코올의極性(Polarity)을 나타내는 값이며酸性度 ΔV_s , cm⁻¹는 알코올을 에테르溶液중에서測定한 IR-스펙트럼의 3000cm⁻¹와 3500cm⁻¹에서 나타나는 -OH基의 신축진동을 정량적으로測定한 값으로 알코올의 水素結合能力의 척도가 되는 값이다. Σ_s 는 알코올의非極性因子이며 E_s 는立體因子로 알코올의 치환기에 의한立體效果를 나타내는 값

이다.

공급原液중의 알코올의 濃度는 $0.518\text{g}\cdot\text{mol}/l \sim 0.32\text{g}\cdot\text{mol}/l$ 이며 透過原液중의 알코올의 濃度는 gas chromatograph를 使用하여 分析하였다.

용질분리율 $f(\%)$ 는 다음식을 使用하여 계산하였다.

$$f = \frac{N_f - N_r}{N_f} \times 100 \quad \dots\dots\dots(5)$$

N_f 는 공급原液중의 알코올의 濃度이며 N_r 은 透過液중의 알코올의 濃度이다.

Fig. 6은 폴리우레탄膜의 용질분리율과 알코올의 Taft number와의 관계를 200psi 20°C에서 測定한 結果이다.

Table 2. Properties of Alcohols

SOLUTE	Mol. wt.	σ^*	ΔV_{sc}^* m^{-1}	$\Sigma^s(\text{H}_2\text{O})$	E_s^d
H ₂ O	18.0	0.49	—	—	—
C ₂ H ₅ OH	46.1	-0.1	143	257	-0.07
n-C ₃ H ₇ OH	60.1	-0.115	141	390	-0.36
i-C ₃ H ₇ OH	60.1	-0.19	135	366	-0.7
n-C ₄ H ₉ OH	74.1	-0.13	145	526	-0.39
i-C ₄ H ₉ OH	74.1	-0.2	140	509	-0.93
S-C ₄ H ₉ OH	74.1	-0.21	137	485	-1.13
t-C ₄ H ₉ OH	74.1	-0.3	123	459	-1.54

a : Taft Number

b : Acidity

c : Non-polar parameter

d : Steric parameter

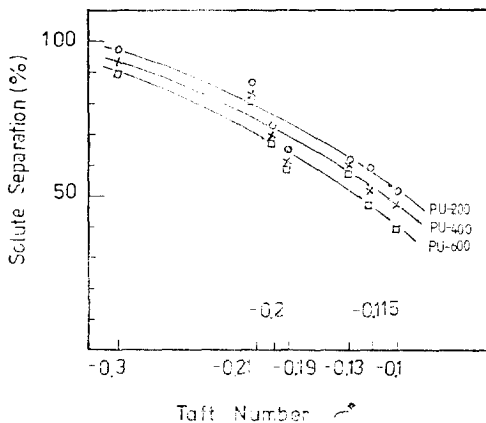


Fig. 6. Solute separation of PU-200, PU-400, and PU-600 as a function of taft number at 200psi, 20°C.

그림에서 알코올의 σ^* 가 增加됨에 따라 溶質分離率 $f(\%)$ 는 t -부탄올 $>$ s -부탄올 $>$ i -프로판올 $>$ i -부탄올 $>$ n -부탄올 $>$ n -프로판올 $>$ 에 탄올 순으로 감소됨을 알 수 있다.

Fig. 7은 알코올의 酸性도와 溶質分離率과의 관계를 200psi, 20°C에서 測定한 結果이다.

Fig. 6과 7에서 알코올의 σ^* 및 ΔV_s cm^{-1} 값이 커짐에 따라 알코올의 分離率은 감소되었음을 알 수 있다.

Taft number는 分子의 치환기에 의해 나타나는 極性效果로 Taft¹⁷에 의해 다음과 같이 정의되었다.

$$\log\left(\frac{k}{k_0}\right) = \sigma^* \cdot \rho^* + \delta^* \cdot E_s \quad \dots\dots\dots(6)$$

여기에서 k, k_0 는 分子가수분해에 의한 해리상수이며 σ^* 는 Taft number, E_s 는 立體因子, ρ^* 및 δ^* 는 비례상수이다. 式에서 σ^* 가 커지게 되면 proton-donating power가 커지게 되어 水素結合能力이 커지며 용질배제율은 감소하게 된다.

酸性度 ΔV_s cm^{-1} 은 알코올의 -OH基를 기준으로 하여 測定된 것으로 -OH基의 水素結合形成能力을 나타내는 값이며 σ^* 와 ΔV_s cm^{-1} 와의 관계는 모두 알코올의 極性效果를 나타내는 값이다. 즉 σ^* 가 증가하면 ΔV_s cm^{-1} 도 증가하며 따라서 알코올의 水素結合能力도 커지게 된다.

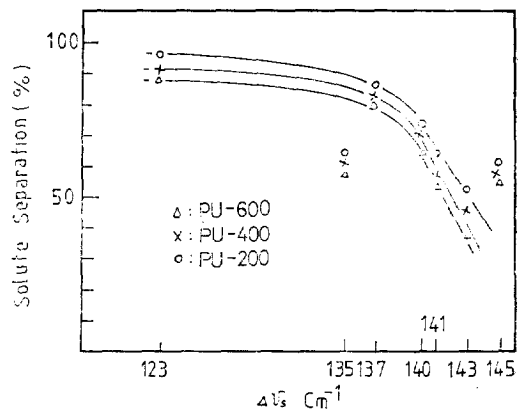


Fig. 7. Solute separation of PU-200, PU-400, and PU-600 as a function of the acidity at 200psi, 20°C.

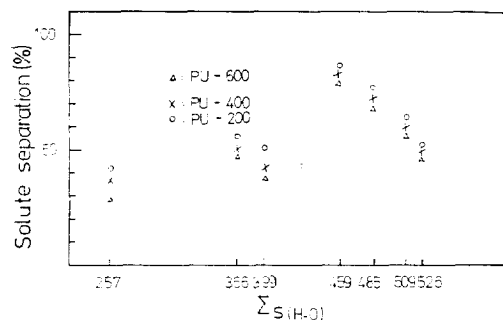


Fig. 8. Solute separation of PU-200, PU-400, and PU-600 as a function of non-polar parameter.

폴리우레탄은 우레탄基($\begin{array}{c} \text{N} \\ | \\ -\text{H}-\text{C}-\text{O}- \\ || \\ \text{O} \end{array}$) 및 에테르基($\text{C}-\text{O}-\text{C}$)를 가지고 있어 極性的의 피게 된다. 이 極性基와 알코올의 極性基인 $-\text{OH}$ 기사이에 수소결합을 형성하여 용질이 膜의 표면에 존재하게 된다.

따라서 알코올의 σ^* 및 ΔV_s , cm^{-1} 가 커지게 되면 용질의 透過量이 증가되어 分離率은 감소된 것이라 생각된다.

비극성인자 $\Sigma_s(\text{H}_2\text{O})$ 는 물의 비극성도를 0으로 하여 측정한 값으로 알코올의 疎水性度 또는 비극성도를 나타낸다. 이 값은 알코올의 물에 대한 용해도나 그 알코올의 구조에 의해 결정된다.

Fig. 8은 PU-200, 400, 600膜을 利用하여 200 psi, 20°C 에서 測定한 알코올의 $\Sigma_s(\text{H}_2\text{O})$ 와 溶質分離率과의 관계를 나타낸 것이다.

알코올의 分子量이 커짐에 따라 $\Sigma_s(\text{H}_2\text{O})$ 값이 증가되며 그림에서와 같이 溶質의 分離率도 증가된다. 반면 같은 분자량의 알코올의 경우에는 그 구조의 변화에 따라 $t \rightarrow \text{sec} \rightarrow \text{iso} \rightarrow n$ 순으로 용질의 分離率이 감소되었다.

Fig. 9는 알코올의 立體效果를 나타내는 立體因子 E_s 와 $f(\%)$ 와의 관계를 나타낸 것이다.

E_s 알코올의 구조적인 효과가 極性に 미치는 영향을 나타내는 값이다. 즉, 구조적인 효과와 極性과의 관계는 Taft式 (6)에서와 같이 비례의 관계가 있어 E_s 가 감소되면 σ^* 도 감소되어 알코올의 水素結合形成能力이 감소된다.

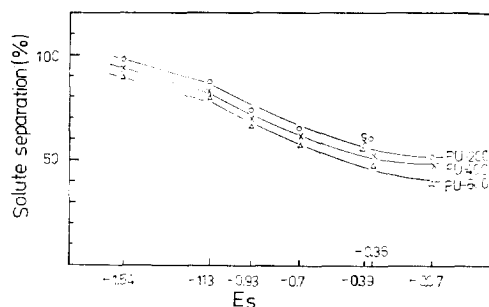


Fig. 9. Solute separation of PU-200, PU-400, and PU-600 as a function of steric parameter at 200psi and 20°C .

따라서 Fig. 9에서 알코올의 E_s 가 감소됨에 따라 溶質分離率은 에탄올 $< n$ -프로판올 $< n$ -부탄올 $< \text{iso}$ -프로판올 $< \text{iso}$ -부탄올 $< \text{sec}$ -부탄올 $< t$ -부탄올 순으로 증가되었다.

4. 結 論

이상의 實驗結果로부터 폴리우레탄膜을 통한 물의 透過는 透過壓力 및 透過溫度가 상승함에 따라 Water flux, J_w ($\text{mo}'/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$) 및 透過係數 K_w ($\text{mol}/\text{cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{atm}$)는 증가되었으며 PEG의 分子量이 커짐에 따라 J_w 및 K_w 도 증가되었다.

또한 水溶性알코올溶液의 溶質分離率은 알코올의 σ^* , ΔV_s , cm^{-1} 및 E_s 가 커짐에 따라 t -부탄올 $> \text{sec}$ -부탄올 $< \text{iso}$ -부탄올 $> \text{iso}$ -프로판올 $> n$ -부탄올 $> n$ -프로판올 $> \text{에탄올}$ 순으로 감소되었다.

폴리우레탄膜을 통한 알코올의 透過에는 膜에 존재하는 우레탄基 및 에테르基와 알코올간의 水素結合에 의한 영향을 받았음을 알 수 있었으며 알코올의 $E_s(\text{H}_2\text{O})$ 에 의한 영향은 分子量이 커짐에 따라 증가되었고 같은 分子量의 알코올에서는 分子內의 가지가 존재함에 따라 감소되었음을 알 수 있었다.

References

1. R.E. Kesting and J. Ebering, *J. Appl. Polym. Sci.*, **10**, 961 (1966).
2. T. Helfgott and E.J. Genetelli, ACS Division of Water and Waste Chemistry, Chicago

- Meeting 1970, 7, 96 (1983)
3. S. Sourirajan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **15**, 2905 (1971).
 4. S. Sourirajan, *ibid* **16**, 1663 (1972).
 5. S. Sourirajan, *ibid* **17**, 1043 (1973).
 6. S. Sourirajan, *ibid* **17**, 3661 (1973).
 7. S. Sourirajan, *ibid* **17**, 3683 (1973).
 8. S. Sourirajan, *ibid* **18**, 2829 (1974).
 9. S. Sourirajan, *ibid* **18**, 3671 (1974).
 10. A.N. North and J.C. Reid, *European Polym. J.*, **5**, 565 (1969).
 11. K.Y. Kim and K.H. Lee, *Polymer (Korea)*, **7**, 96 (1983).
 12. D.J. Lyman, *J. Polym. Sci.*, **45**, 49 (1960).
 13. K.Y. Kim and K.H. Lee, *Polymer (Korea)*, **5**, 362 (1981).
 14. 岩崎博四, 高分子論文集, **34** 785 (1977).
 15. K.S. Spiegler, *Trans. Faraday. Sci.*, **54**, 1508 (1958).
 16. R.A. Horne, "Water and Aqueous Solutions, Wiely, New York, 1972
 17. R.W. Taft, "Steric Effect in Organic Chemistry," M.S. Newman, ed., Wiely, New York, 1956, pp. 556—675

Permeation Characteristics of Polyurethane Membranes

Seung-Young Jung, Kyu-Hyen Lee and Kea-Yong Kim

Dept. of Industrial Chemistry College of Engineering Han Yang University Seoul 133, Korea

(Received December 9, 1982, Accepted February 18, 1983)

Abstract : The permeation experiments of polyetherurethane membranes were studied by using 7 different alcohols in aqueous solution. The results indicated that water flux, J_w (mol/cm²·sec) and hydraulic permeability coefficient, K_w (mol/cm·sec·atm) were increased with temperature, pressure and molecular weight of polyethylene glycol. Separation of solute alcohol were decreased with increasing the Taft number, σ^* , acidity, ΔV_s cm⁻¹, and steric parameter, E_s of alcohol, in the order, *t*-butanol > sec-butanol > iso-butanol > iso-propanol > *n*-butanol > *n*-propanol > ethanol. It was also shown that the relative hydrogen-bonding ability of the solute affected the preferential sorption of solute at the membrane surface. The effect of non-polar parameter, $\sum_i (H_2O)$ on alcohol separations increased with increasing molecular weight of alcohol and decreased in the order *t*- > sec- > iso- > *n*-, when the molecular weight was same.