

Poly(HEMA)/Poly(AA) 친수/친수성 IPN막의 합성 및 투과증발특성

전 은 진 · 김 성 철

한국과학기술원 화학공학과

(1990년 4월 12일 접수)

Synthesis and Permeabilities of Poly(HEMA)/Poly(AA) Hydrophilic/Hydrophilic IPN Membranes

Eun Jin Jeon and Sung Chul Kim

Dept. of Chemical Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology

P. O. Box 150 Chongyangni, Seoul 130-650, Korea

(Received April 12, 1990)

요 약 : 친수성분인 2-hydroxyethyl methacrylate(HEMA)와 acrylic acid(AA)를 사용하여 T_g 와 친수도를 변화시키며 단계중합법으로 IPN막을 제조하였다. T_g 와 친수도는 HEMA와 소수성분인 butyl acrylate(BA), methyl methacrylate(MMA)의 비를 조절하며 공중합시켜 변화시켰다. 제조한 막의 T_g 는 DSC로 측정하였다. 물/에탄올 혼합액에 대한 투과증발실험을 하여 T_g 와 친수도가 선택도와 투과도에 미치는 영향을 조사하였다. 팽윤비와 투과율은 친수도가 증가함에 따라 증가했으나 T_g 는 크게 영향을 미치지 않았다. 제조한 막은 모두 물을 선택투과하였고 T_g 가 증가하면 선택도도 커졌다. 친수/친수 IPN막을 제조하여 투과율을 높일 수 있었다.

Abstract : Hydrophilic poly(HEMA) and hydrophilic poly(AA) interpenetrating polymer network (IPN) membranes were prepared by sequential polymerization method. The poly(AA) networks were prepared by polymerizing and crosslinking AA in the presence of precrosslinked poly(HEMA) networks of varying T_g and hydrophilicity. T_g was varied by copolymerizing with butyl acrylate(BA), methyl metacrylate(MMA) mixture and the hydrophilicity was controlled by varying the HEMA and BA/MMA ratio. The T_g of the membrane was measured by DSC. The pervaporation of water/ethanol mixture was carried out and the permselectivity was investigated to evaluate the effect of the hydrophilicity and the T_g of the membrane. The swelling ratio and pervaporation rate increased with increasing hydrophilicity but showed no effect of T_g . The separation factor of water (in all ranges of feed concentration, water permeated preferentially through these membranes) increased with T_g . The hydrophilic/hydrophilic IPN membrane was found to enhance the pervaporation rate and mechanical properties.

서 론

막은 두 유체 사이에 존재하는 물리적 장벽으로 정의되며¹ 물질이나 에너지의 전달을 제한하는 역할을 한다. 막의 이러한 성질은 오래전부터 식품의 포장등에 이용되어 왔고, 최근에는 막분리공정이 에너지절약과 열에 의한 유독성 부산물 생성문제의 해결, 열에 약한 물질의 분리 등의 장점을 가지고 있어 공업적으로 중요한 위치를 차지하게 되었다.

투과증발(pervaporation)이란 액체혼합물에 사용되는 막분리 공정이다.² 원료인 액체혼합물은 막의 한쪽면과 접촉되어 있고 막의 반대편에서 진공을 걸면 투과물은 기체상태로 투과되어 나온다. 이 공정은 공비혼합물이나 비등점이 비슷한 액체혼합물 등 재래의 분리방법으로 분리하기 어려운 경우에 주로 사용된다. 생물자원으로부터 생성된 에탄올은 약 5%의 수용액 상태로 존재하는데 이를 증류하여 순수한 에탄올로 농축하는데는 많은 에너지가 필요하게 된다. 따라서 이 분리공정을 에너지가 적게 드는 투과증발공정으로 대체하려는 연구가 최근 세계각국에서 많이 시도되고 있다.

막을 통해 물질이 분리되는 것은 물질들이 막을 통해 전달되는 속도가 서로 다르기 때문이다.³ 전달 속도는 물질이 막에 어느 정도 용해되는가와 얼마나 빨리 확산되는가에 영향을 받는다. 따라서 어느 한 성분을 선택적으로 분리하려면 그 성분과 친화력이 있는 물질로 막을 제조하면 된다. 그러나 친화력이 너무 크면 가소화효과⁴ 일어나 선택도가 오히려 떨어지고 막의 강도도 약해진다. 그러므로 막의 친화력의 정도를 적절히 조절하는 것이 중요한데 이를 위해 고분자 공중합체, 고분자 블렌드 등 여러가지 고분자 복합재료의 이용이 연구되고 있다.⁵ 고분자 복합재료를 만드는 방법중 IPN(interpenetrating polymer network)을 제조하는 방법이 있다. IPN이란 두가지 이상의 가교된 고분자가 서로 얽혀 영구히 결합된 고분자구조이다. 만드는 방법은 한개의 가교구조를 먼저 만들고 다른 성분을 흡수시켜 다시 중합시키는 단계중합(sequential IPN)과 중합이 서로

영향을 미치지 않는 두가지 물질을 혼합하여 동시에 중합하는 동시중합(simultaneous IPN)이 있다.⁶ IPN은 저 분자량 상태에서 혼합되고 중합이 가교와 동시에 일어나므로 상분리가 적고 상호침투에 의해서 물리적인 가교밀도가 증가하므로 인장강도, 충격강도, 열적성질 등이 좋아진다.

본 연구에서는 친수/친수성 IPN막을 친수도와 T_g 를 변화시키며 제조하여 물/에탄올 혼합액에서의 투과증발특성을 조사하였다. 친수성물질인 poly(HEMA)와 poly(AA)을 기본물질로 하고 친수도와 T_g 를 변화시키기 위해 소수성물질인 MMA, BA를 사용하였다.

실 험

재 료

실험에 사용한 시약을 Table 1에 정리하였다. 모노머는 모두 중합억지제와 수분을 제거한 뒤 감압증류하여 사용하였다.⁷ 다른 시약들은 정제하지 않고 사용하였다.

막의 제조

단계중합법을 이용하여, 먼저 일차구조를 제조하고 이를 이용 IPN막을 제조하였다. 평균 가교분자량은 8000이 되도록 하였다.

제조한 일차구조를 Table 2에 정리하였다. 친수도

Table 1. Materials

Designation	Description	Source	Grade
HEMA	2-Hydroxyethyl methacrylate	Tokyo Kasei Kogyo Co.	E.P.
BA	<i>n</i> -buthyl acrylate	Aldrich Chem. Co.	E.P.
MMA	Methyl methacrylate	Aldrich Chem. Co.	E.P.
AA	Acrylic acid	Kanto Chem. Co.	E.P.
EGDMA	Ethylene glycol dimethacrylate	Tokyo Kasei Kogyo Co.	G.R.
BPO	Benzoyl peroxide	Aldrich Chem. Co.	E.P.

Table 2. T_g and Hydrophilicity of the First Network (HEMA : MMA : BA)

T_g	High	Hydrophilicity Medium	Low
High	10 : 0 : 0	6 : 4 : 0	2 : 8 : 0
Low		6 : 0 : 4	2 : 4 : 4

와 T_g 를 변화시키기 위해 HEMA에 MMA와 BA를 혼합하였다. 모노머의 혼합액에 가교제(EGDMA)와 개시제(BPO)를 다시 혼합한 후 유리판에 casting하여 막을 제조하였다. 폴리에스터 필름을 사용하여 두께조절과 밀봉을 함께 하였다. (BPO 1 wt %) 중합은 80°C oven에서 21시간 100°C oven에서 3시간 진행시킨 후 건조상태로 이형하였다.

IPN은 다음과 같이 제조하였다. 먼저 제조한 일차구조에 AA, EGDMA, BPO의 혼합액을 흡수시켰다. 흡수되는 양은 시간으로 조절하였다. 반응은 60°C에서 21시간 80°C에서 3시간 시켰다.

2차막의 함량(%) =

$$\frac{\text{IPN막의 무게} - \text{1차막의 무게}}{\text{IPN막의 무게}} \times 100$$

팽윤비의 측정

제조한 막을 40°C에서 물/에탄올 혼합용액에 평형상태에 이를때까지 팽윤시켜 팽윤비를 측정하였다.

팽윤비(%) =

$$\frac{\text{팽윤시료의 무게} - \text{건조시료의 무게}}{\text{건조시료의 무게}} \times 100$$

투과증발실험

투과증발장치는 stainless steel로 만들었는데 사용된 공급액의 부피는 약 110ml, 공급액과 접촉하는 막의 면적은 15.9cm²이었다. 막은 sintered stainless disk와 여과지 위에 놓아 지지하였다. 공급액을 셀에 채운 후 자석식교반기로 교반하여 농도분극현상을 방지하였다. 투과장치는 40°C의 항온조에 넣어 온도를 일정하게 유지시켰고 0.1torr 이하의 진공을 걸어 기체상태로 나오는 투과물이 액체질소를 채운 trap에 응축되도록 하였다. 투과액의 무게는 trap에

응축된 용액의 무게를 측정하여 구했고 조성은 Gas Chromatography (HP 5880A, Column-Porapak Q, 10ft)를 이용하여 구했다.

막의 선택투과성은 투과율 P(pervaporation rate)와 분리도 α_w (separation factor)로 측정하였다. 투과되는 용액의 양은 막의 두께에 반비례하므로 투과율 P는 다음과 같이 정의된다.

$$P = \frac{W \times l}{A \times t}$$

W는 투과액의 무게, l은 투과실험 후 막의 두께, A는 막의 면적, t는 투과시간이다.

물이 선택적으로 투과하므로 물에 대한 분리도를 구하였는데, 그것은 다음과 같이 정의된다.

$$\alpha_w = \frac{P_w/P_E}{F_w/F_E}$$

W는 물, E는 에탄올, P는 투과액, F는 공급액이다.

막내의 용액조성

선택적 용해가 어느 정도 선택적 투과에 기여하고 있는지를 밝히기 위해 제조한 막이 함유하고 있는 액체혼합물의 조성을 다음 실험을 통해 결정했다. 먼저 막을 액체혼합물에 팽윤시켜 평형상태에 도달하게 한 후 막의 표면에 있는 액체를 여과지로 닦고 flask에 넣었다. 그리고 플라스크는 100°C의 항온조에서 가열하면서 진공을 0.5torr 정도 걸어, 막내의 용액이 액체질소로 냉각되고 있는 trap에 모이도록 하였다. 응축된 액체의 조성은 GC로 측정하였다.

열적성질

제조한 막의 열적성질을 DSC(Differential Scanning Calorimetry, Dupont 910)로 측정하였다. 측정된 시편은 상온에서 48시간 진공건조시킨 후 사용하였으며 모든 시편에 동일한 열적이력(thermal history)을 주기 위하여 시편을 먼저 5°C/min의 속도로 상온에서 200°C까지 가열하고 이것을 다시 20°C/min으로 200°C에서 -100°C까지 냉각시킨 후 -100°C에서 200°C까지 5°C/min로 가열하면서 thermogram을

얻었다. 이 thermogram을 해석하면 T_g 를 알 수 있다.

시료의 약호

제조한 막의 조성을 나타내기 위해 다음 방법을 사용하였다. 숫자는 조성을 나타내고 H는 HEMA, M는 MMA, A는 AA를 뜻한다. 예를 들어 (H6M4B0)50/A50은 1차구조가 HEMA 60wt%, MMA 40wt%, BA 0wt%로 되어있고 1차구조 50wt%, 2차구조 50wt%로 이루어진 막이다.

결과 및 고찰

열적 성질

DSC를 사용하여 제조한 막의 T_g 를 구하여 Table 3에 나타내었다. poly(HEMA), poly(MMA), poly(BA), poly(AA)의 경우 각각 110°C, 115°C, -40°C, 120°C에서 T_g 를 보였다. 이 결과를 이용하여 Fox 관계식으로⁸ (H10M0B0), (H6M4B0), (H2M8B0)는 각각 110°C, 111°C, 113°C, (H6M0B4), (H2M4B4)는 31°C, 33°C에서 T_g 를 보임을 예측하였다.

일반적으로 IPN은 구성하고 있는 가교구조의 T_g 를 모두 나타내는데 상호침투 때문에 각 T_g 는 서로 접근한다. (H20M0B0)56/A44, (H6M4B0)48/A52, (H2M8B0)42/A58의 경우 구성하고 있는 일차구조와 poly(AA)의 T_g 가 서로 비슷하므로 T_g 가 하나로 나타났다. 이 T_g 는 두 T_g 의 중간값을 가지며 전이영

역이 넓어졌다. (H6M0B4)33/A67, (H2M4B4)42/A58의 경우 각 구조의 T_g 가 다르므로 2개의 T_g 가 나타났다. 이것으로 IPN이 상분리가 되어있음을 예측할 수 있다.

팽윤비

제조한 막의 물과 에탄올에 대한 팽윤비를 Fig. 1과 Fig. 2에 나타내었다. 1차구조막의 성분중 소수성분인 BA나 MMA보다 친수성분인 HEMA의 함량이 커지면 물과 에탄올 모두에 대해 팽윤비가 증가하였다. 이로서 HEMA가 다른 성분보다 물, 에탄올 두 성분 모두에 더 잘 팽윤됨을 알 수 있다.

MMA대신 BA가 첨가되어 막이 유연해진 경우, 물에 대한 팽윤비는 거의 비슷하였으나 에탄올에 대해서는 20~30% 정도 증가하였다. 이것으로 BA와 MMA가 물에 대해서는 거의 비슷하게 팽윤되나 에탄올에 대해서는 BA가 훨씬 많이 팽윤됨을 예측할 수 있다. 그러므로 물을 선택적으로 분리하려면 BA가 포함되어 유연한 경우 보다 MMA가 포함되어 딱딱한 경우가 훨씬 유리하다.

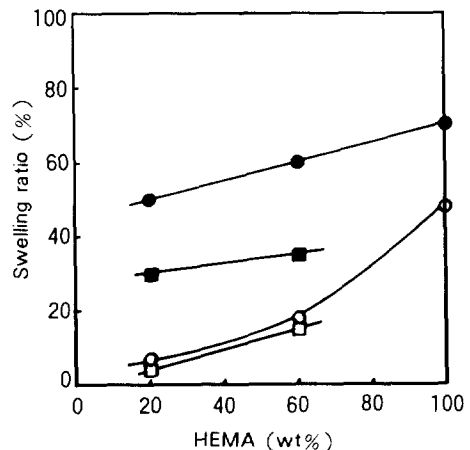


Fig. 1. Relation between swelling ratio of membrane in water and HEMA content in membrane : (○) first network membrane of high T_g , (□) first network membrane of low T_g , (●) IPN membrane of high T_g , (H2M8B0)42/A58, (H6M4B0)48/A52, (H10M0B0)56/A44, (■) IPN membrane of low T_g , (H2M4B4)42/A58, (H6M0B4)33/A67).

Table 3. T_g of Membrane

Membrane	T_g
(H10M0B0)	90°C
(H10M0B0)56/A44	120°C
(H6M4B0)	90°C
(H6M4B0)48/A52	98°C
(H2M8B0)	90°C
(H2M8B0)42/A58	95°C
(H6M0B4)	35°C
(H6M0B4)33/AA67	T_g low : 30°C, T_g high : 97°C
(H2M4B4)	20°C
(H2M4B4)42/A58	T_g low : 24°C, T_g high : 80°C

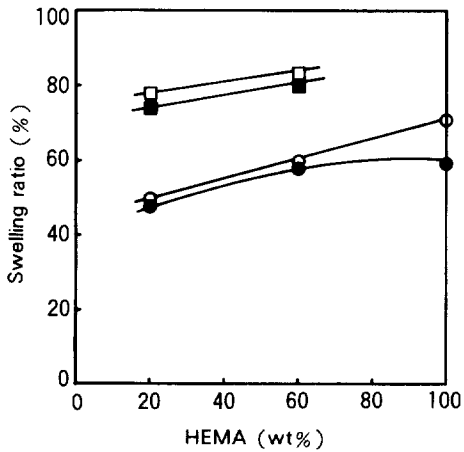


Fig. 2. Relation between swelling ratio of membrane in EtOH and HEMA content in membrane, (○) first network membrane of high T_g , (□) first network membrane of low T_g , (●) IPN membrane of high T_g , (H2M8B0)42/A58, (H6M4B0)48/A52, (H10M0B0)56/A44, (■) IPN membrane of low T_g , (H2M4B4)42/A58, (H6M0B4)33/A67).

IPN이 되면 일차구조막 보다 물에 대한 팽윤비는 크게 증가하지만 에탄올에 대한 팽윤비는 거의 같거나 약간 감소했다. 이것은 AA가 다른 성분들에 비해 물에 더 많이 팽윤됨을 보여준다.

에탄올 농도를 변화시키며 팽윤비를 측정한 결과 모두 중간 농도에서 최대값을 가졌다. 이 이유는 막의 성분 중 물에 상대적으로 더 친한 부분과 에탄올에 더 친한 부분이 공존하여 순수한 물과 에탄올에 대해서는 각각의 성분이 비교적 선택적으로 팽윤되거나 혼합물에 대해서는 둘다 많이 팽윤되기 때문이다. 또한 팽윤이 많이 될수록 가소화 효과로 인해 팽윤이 더욱 커진다(Fig. 3)

선택적 흡수

용해-확산 이론에⁹ 의하면 투과증발에서의 투과율은 용해도와 확산계수의 곱에 비례한다. 따라서 혼합용액중 확산계수가 큰 성분이 막에 선택적으로 용해하면 선택도가 커진다. 막의 선택적 용해는 막 내의 용액조성과 공급액에서의 용액조성의 차로 나타낼 수 있다. Fig. 4에 공급액 조성 에탄올 60%에

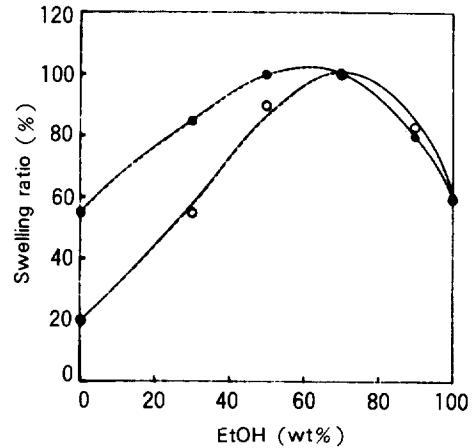


Fig. 3. Relation between swelling ratio and EtOH conc. : (○) (H6M4B0), (●) (H6M4B0)48/A52).

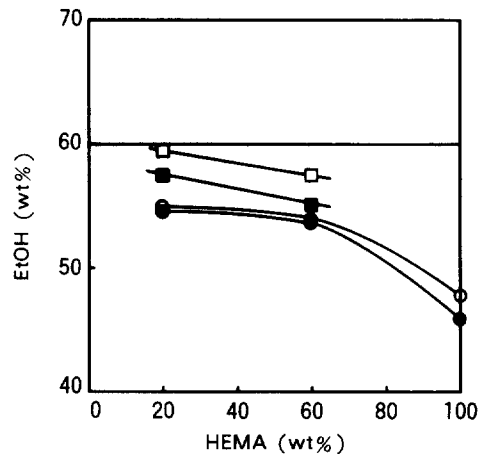


Fig. 4. Relation between EtOH concentration in the membrane and HEMA content in membrane; feed concentration: EtOH 60wt%; (○) first network membrane of high T_g , (□) first network membrane of low T_g , (●) IPN membrane of high T_g , (H2M8B0)42/A58, (H6M4B0)48/A52, (H10M0B0)56/A44, (■) IPN membrane of low T_g , (H2M4B4)42/A58, (H6M0B4)33/A67).

서의 막내의 용액 조성을 나타내었다. 팽윤비에서 나타난 바와 같이 1차구조막의 성분중 HEMA의 양이 많을수록 물이 선택적으로 흡수되었고, MMA 대신 BA가 포함된 경우 에탄올의 흡수가 증가하였다.

또 IPN이 되면 물의 선택적 흡수가 더욱 증가하였다. 이 결과는 팽윤비에서의 결과와 잘 일치하였다.

투과증발 특성

Fig. 5에서 Fig. 9에 실험에 사용한 막들의 투과증발특성을 나타내었다. 공급액의 에탄올 농도 변화

에 따른 투과율의 변화경향은 팽윤비의 변화경향과 모두 비슷하였다. HEMA와 MMA로 이루어진 일차막의 경우 HEMA의 함량이 많을수록 에탄올 농도가 낮은 공급액(0~70 wt%)에 대해서는 투과율이 컸으며 에탄올 농도가 높은 공급액(70~100 wt%)에

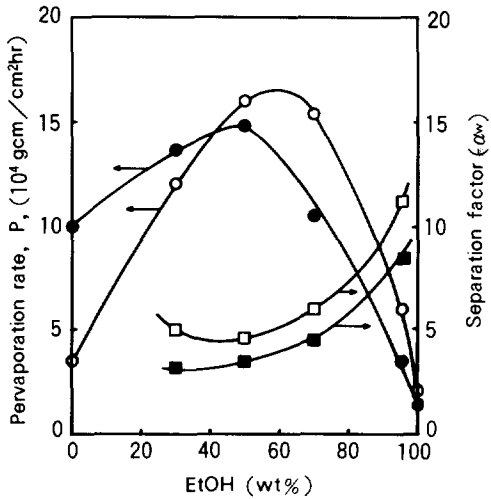


Fig. 5. Pervaporation rate and separation factor vs. EtOH concentration in the feed : (○, □) (H10M0B0), (●, ■) (H10M0B0)56/A44).

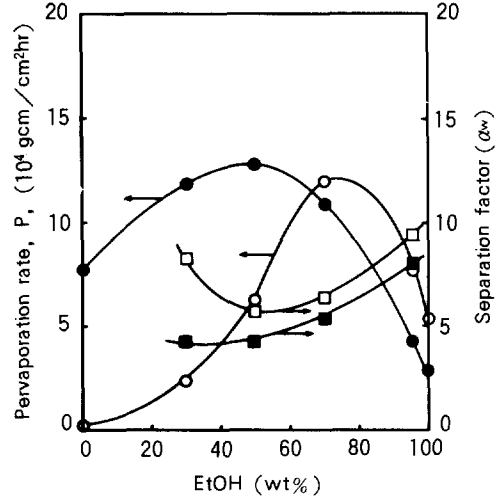


Fig. 7. Pervaporation rate and separation factor vs. EtOH concentration in the feed : (○, □) (H2M8B0), (●, ■) (H2M8B0)42/A58).

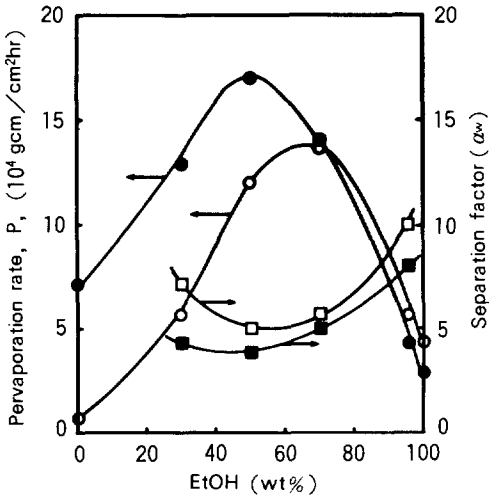


Fig. 6. Pervaporation rate and separation factor vs. EtOH concentration in the feed : (○, □) (H6M4B0), (●, ■) (H6M4B0)48/A52).

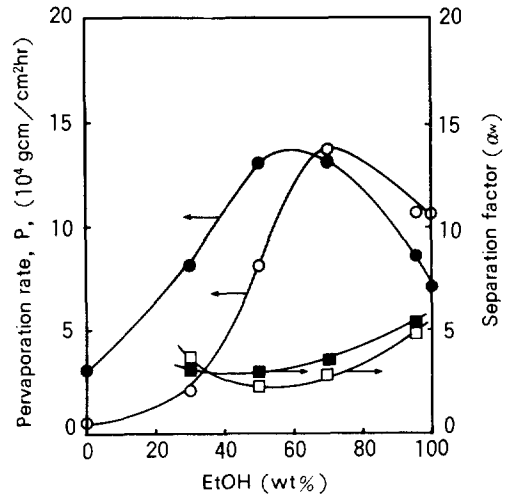


Fig. 8. Pervaporation rate and separation factor vs. EtOH concentration in the feed : (○, □) (H6M0B4), (●, ■) (H6M0B4)33/A67).

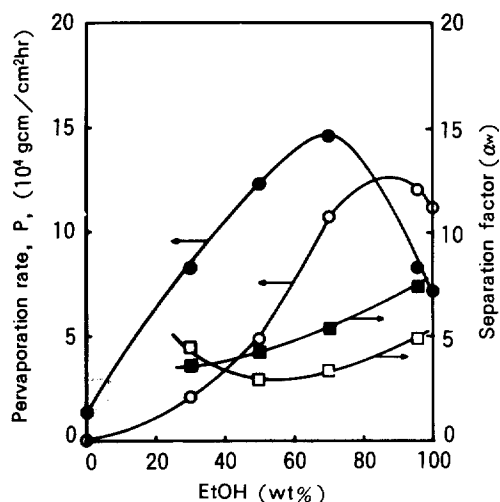


Fig. 9. Pervaporation rate and separation factor vs. EtOH concentration in the feed : (○, □) (H2M4B4), (●, ■) (H2M4B4)42/A58).

서는 투과율이 작았다. 에탄올 농도의 변화에 대한 선택도의 변화는 투과율의 변화와 반대의 경향을 보였다. BA가 첨가되어 유연한 막의 경우도 비슷한 경향을 보였으나 투과율의 최고점이 에탄올 쪽으로 이동하였으며 에탄올의 투과가 증가하였다. 따라서 선택도도 전반적으로 감소하였다.

제조한 IPN막의 투과증발특성은 다음과 같다. 모든 일차구조막이 IPN막이 되면 순수한 물에 대한 투과율은 크게 증가하였으나 순수한 에탄올에 대해서는 약간 감소하였다. 이것은 앞의 팽윤비의 결과에서 본 바와 같이 AA가 포함되어 막의 물에 대한 친화도가 훨씬 증가했기 때문이다. 투과증발에서는 팽윤이 너무 많이 되어 가소화 효과가 커지면 투과율은 커지지만 이로 인해 선택도는 감소한다. 팽윤의 정도는 막의 성분의 친수도 등으로 조절할 수도 있고 가교밀도로 조절할 수도 있다. IPN의 경우 일반적인 가교고분자보다 물리적인 팽윤의 억제에 더 일어난다. 그러므로 친수/친수성 IPN막을 이용하여 친수도와 팽윤도를 적절히 조절할 수 있다. 일차구조막이 HEMA와 MMA로 이루어져 막이 딱딱한 경우는 IPN막이 되면 물에 대한 투과율이 약간 증가하였으나, 팽윤이 너무 커서 선택도는 약간 감소하였다.

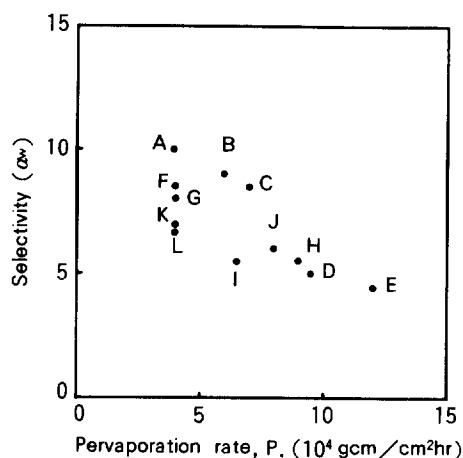


Fig. 10. Performance of membranes : (A) (H10M0B0), (B) (H6M4B0), (C) (H2M8B0) (D) (H6M0B4), (E) (H2M4B4), (F) (H10M0B0) 76/A24, (G) (H10M0B0)56/A44, (H) (H6M0B4)33/A67, (I) (H6M0B4)21/A79, (J) (H1M0B0)42/A58, (K) (H6M4B0)48/A52, (L) (H2M8B0)42/A58).

일차막에 BA가 포함된 IPN막은 투과율은 크게 증가하였고 선택도도 증가하였다. 이 IPN막들은 1차구조가 연속상 2차구조가 분산상의 형태로 상분리가 되어 있고 물질의 투과는 이 두 영역에서 다 일어나게 되는데 HEMA와 MMA로 된 영역은 AA영역 보다 선택도가 높아 IPN막이 되면 1차구조막 보다 선택도가 낮아지고 BA가 함유된 영역은 AA영역 보다 선택도가 낮아 IPN막이 되면 1차구조막 보다 선택도가 높아진다.

막의 성능

막의 성능을 알아보기 위하여 에탄올농도 95.6 wt% (공비조성)에서의 투과율과 선택도를 Fig. 10에 나타내었다. 그림의 오른쪽 위에 위치하는 막일수록 좋은 성능을 나타내지만 실제의 막은 투과율이 크면 선택도가 작고 선택도가 크면 투과율이 작다. 제조된 막 중에서는 T_g 가 높은 일차막의 성능이 비교적 좋았다. T_g 가 높은 막은 선택성이 좋은 반면 투과율이 낮았고 T_g 가 낮은 막은 투과율은 좋은 반면 선택성이 낮았다.

결 론

이 결과를 요약하면 다음과 같다.

1) DSC로 T_g 를 측정한 결과 일차가교막의 경우 BA의 함량에 따라 T_g 가 변했다. IPN이 되면 각 구조의 T_g 가 모두 나타났는데 상호침투효과에 의해 이 두 T_g 는 서로 접근하였다.

2) (a) 친수성분의 함량이 클수록 물/에탄올 혼합 용액에 팽윤이 많이 일어났으며, BA가 포함되면 물이 많은 용액에 대한 팽윤은 약간 감소했고, 에탄올이 많은 용액에 대한 팽윤은 증가하였다. IPN이 되면 물에 대한 팽윤은 증가했고 에탄올에 대한 팽윤은 감소하였다.

(b) 투과율의 변화형태는 팽윤비의 변화형태와 거의 일치하였다. T_g 가 높은 막은 T_g 가 낮은 막에 비해 물의 투과율은 증가하였지만 에탄올의 투과율은 작았다. IPN이 되면 물의 투과율이 크게 증가하였다.

(c) 선택도는 T_g 가 높은 일차막은 5~11, T_g 가 낮은 일차막은 3~5로 T_g 가 높은 일차막이 높았다. 같은 막에서는 에탄올 농도의 변화에 대해 선택도는 투과율과 반대의 경향을 보였다. IPN막이 형성되면 T_g 가 높은 막은 선택도가 4~8로 감소했고, T_g 가 낮은 막은 4~7로 증가하였다.

(d) 공급액의 조성에 따라 친수/친수성 IPN막을

가교도와 친수도를 적절히 조절하여 제조하면 우수한 투과율을 갖는 투과증발막을 제조할 수 있다.

참 고 문 헌

1. D. R. Paul and S. Neuman, "Polymer Blends", Academic Press, New York, 1978.
2. S. Yoshimasu, H. Nomura, K. Komiya, J. Terada, T. Okano, and I. Shinohara, 日本化學會誌2 (1981).
3. D. R. Lloyd, "Materials Science of Synthetic Membranes", A. C. S. Washington D. C., 1985.
4. M. Yashikawa, T. Yukoshi, and K. Sanui, *J. Polym. Sci.*, **22**, 473 (1984).
5. B. J. Schmitt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **18**, 273 (1978).
6. L. H. Sperling, "Interpenetrating Polymer Networks and Related Materials", Plenum Press, New York and London, 1978.
7. D. D. Perin and W. L. F. Armargo, "Purification of Laboratory Chemicals", Pergamon Press, New York, 1988.
8. T. G. Fox, *Bull. Am. Phys. Soc.* (2), **1**, 123 (1956).
9. M. H. V. Mulder and C. A. Smolders, *J. Membrane Sci.*, **17**, 289 (1984).